



HAL
open science

Étude thermodynamique d'un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion

Imen Ben Attouche Sfaxi

► **To cite this version:**

Imen Ben Attouche Sfaxi. Étude thermodynamique d'un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion. Génie des procédés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0038 . pastel-00656829

HAL Id: pastel-00656829

<https://pastel.hal.science/pastel-00656829>

Submitted on 5 Jan 2012

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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris
Spécialité " Génie des Procédés "

présentée et soutenue publiquement par

Imen BEN ATTOUCHE SFAXI

le 13 juillet 2011

Étude thermodynamique d'un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion

Directeur de thèse : **Dominique RICHON**

Co-encadrement de la thèse : **Rafael LUGO & Amir H. MOHAMMADI**

Jury

Jean-Noël JAUBERT
Didier DALMAZZONE
Jacques JOSE
Jean- Michel HERRI
Dominique RICHON
Amir H. MOHAMMADI
Rafael LUGO

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

MINES ParisTech
Laboratoire de Thermodynamique et des Équilibres entre Phases
Centre Énergétique et Procédés

École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 35 rue Saint-honoré
77305 Fontainebleau Cedex - France

**T
H
È
S
E**

*D*édicaces

A ma mère,

A Anne et Jean-François Marin,

Remerciements

En préface de ce rapport, je souhaite adresser mes vifs remerciements à M. Dominique Richon de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et d'être aujourd'hui Doctorante de cette prestigieuse École, l'École des Mines de Paris.

Je remercie les membres de ce jury de thèse, Messieurs : Jean-Noël Jaubert, Didier Dalmazzone, Jacques Jose et Jean-Michel Herry, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un remerciement particulier et une grande reconnaissance envers Mme Véronique Ruffier-Meray et M. Pascal Mougin, chefs du département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire à IFP Energies nouvelles, de m'avoir accueillie dans le département et d'avoir veillé à ce que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions.

Je sais que c'est le tour d'une personne, envers qui les mots m'échappent pour lui dire merci ! Il s'agit de mon promoteur de thèse Rafael Lugo qui a suivi de près mon travail et qui m'a guidé tout au long de ce chemin. Merci Rafael pour ton aide très précieuse et ta patience. Merci pour ta bonne humeur et ton assistance qui n'ont jamais connu de faille. Je te suis très reconnaissante pour tout ce que tu m'as appris. Tu feras certes une très belle carrière dans la recherche, mais, un conseil d'une amie, évite d'essayer de remonter le moral à toute personne qui te semble en avoir besoin !

J'adresse mes vifs remerciements à Amir Mohammadi pour son encadrement et ses précieux conseils. Je te remercie Amir pour tes encouragements à chaque fois que le moral me lâchait.

Je remercie vivement Mme Dominique Blondeau pour son aide précieuse et son accueil chaleureux à chaque fois que je me rends à Fontainebleau.

Une grande reconnaissance envers Jean-Charles de-Hemptinne, qui n'a jamais hésité à répondre à mes questions en thermo avec le sourire. J'ai beaucoup appris de toi Jean-Charles, et grâce à toi, je me suis retrouvée sur les bancs de l'école, à suivre ton cours avec intérêt et admiration.

J'adresse mes vifs remerciements à Anne Siquin, qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et qui a mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin pour mon travail expérimental.

J'ai eu également le plaisir de travailler avec Christian Prioux et Alexandre Scondo qui n'hésitaient pas à m'apporter leur aide, surtout quand la force physique masculine s'impose pour réaliser les expérimentations haute pression.

J'ai été formée sur le plan technique, la première année de ma thèse par Sophie Dutarte qui m'a appris l'abc de l'expérimentation. Merci Sophie pour ta patience, ta présence et ton amitié qui m'est très chère.

Un grand Merci à Isabelle Brunella et Isabelle Durand pour leur grande contribution dans le travail expérimental. Merci les Isabelle (s) pour votre soutien et votre sympathie, c'était vraiment un plaisir de travailler avec vous.

Une mention particulière à Meriem Jehl qui apporte à tous les membres du département une assistance sans égal. Merci Meriem pour ton attention, tes conseils et toutes les bonnes pâtisseries pour les quelles les gourmands de la thermo sont tombés en addiction.

Une pensée émue aux filles, Angela Di Lella, Aurélie Wender, Justyna Rozmus et Catherine Lefebvre avec qui j'ai partagé mes joies et mes peines. Merci les filles pour votre amitié sincère, vos encouragements et votre assistance sans limites. Merci pour les bons moments que nous avons passés ensemble, sans oublier les anniversaires et les "gastro" que nous avons célébrés !

Un grand merci à Annabelle Pina, avec qui j'ai partagé le même bureau et qui m'était d'une compagnie très agréable. A vrai dire, j'avais du mal à travailler quand elle prenait ses congés. Merci beaucoup Annabelle pour tes conseils et ton coaching, ils me serviront pour toujours.

C'est le tour des garçons gourmands et malfaiteurs : Christophe Féjean, Stephane Betoulle et Nicolas Ferrando. Je vous remercie pour votre sympathie les garçons, le café du matin et tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Je n'ai aucun doute que mes gâteaux tunisiens et moi (bien sûr) allons beaucoup vous manquer.

Je tiens à remercier vivement Pascale Lecetre, qui a été pour moi une sincère confidente, qui m'a beaucoup assistée et qui m'a appris l'art de la sophrologie.

J'ai une tendre pensée pour mes amies Jihane Gaber, Malika Mellouki et Leila Heidari qui ont été toujours présentes et qui m'ont encouragée tout au long de ce chemin.

Je remercie les membres de ma chorale Takht Attourath, et tout particulièrement Abderrahaman Kazzoul, Ilham Benharrat, Issam Abdessamad et Rachida Amchar pour les moments de bonheur que j'ai passés avec vous. Je retrouvais avec vous chaque dimanche, le bonheur de chanter dans une ambiance chaleureuse et familiale.

Je remercie vivement les familles Marin, Couvrat et Bnoui pour leur assistance, leur encouragement et leur présence. Je ne me suis pas sentie un instant, loin de ma famille et de mon pays, grâce à vous. Je savais que je pouvais à tout moment venir frapper à votre porte et que l'accueil serait sans aucun doute très chaleureux.

Là vient le tour de tout ce que j'ai de plus cher au monde : ma mère. Maman chérie, je te remercie de m'avoir soutenu depuis la maternelle jusqu'au doctorat. Je me souviens, comme si c'était hier, de la peine que tu éprouvais à me laisser au jardin d'enfants, sachant que je vais te réclamer toute la journée ! et de la peine que tu as eue en me voyant partir loin de toi, pour faire ma thèse. Je te remercie maman pour ta patience et ton sacrifice. Je te remercie pour ton assistance et ton grand amour.

Étude thermodynamique d'un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion

RÉSUMÉ :

La sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO₂, fait à l'heure actuelle l'objet de travaux visant à mettre au point un procédé de captage du CO₂ des fumées de combustion. Cette valorisation des hydrates fait partie des procédés de captage dits de "3^{ème} génération", qui dans un contexte de transition énergétique, viennent apporter des solutions aux inconvénients associés aux procédés de 1^{ère} génération (amines). L'objectif de ce travail de thèse est de proposer une étude des équilibres thermodynamiques associés à ce type de procédé. Le volet expérimental porte sur la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ en présence de promoteurs (Tetrahydrofurane, Bromure de tetrabutyl et Fluorure de tetrabutyl). Les données produites ainsi que les données de la littérature ont permis la validation du modèle développé. Le modèle proposé est construit autour de l'équation CPA (Cubic Plus Association) pour la modélisation des phases fluides et de l'approche de van der Waals et Platteeuw pour traiter la phase hydrate.

Mots clés : sélectivité, hydrates, captage du CO₂, des fumées de combustion, mesure des conditions d'équilibre, promoteurs, modèle, CPA, van der Waals et Platteeuw

Thermodynamics of a post combustion hydrate-based carbon dioxide capture process

ABSTRACT :

Hydrates selectivity towards carbon dioxide is offering a promising route for carbon dioxide removal from flue gases. Hydrate-based CO₂ capture process could substitute amine facilities widely implemented in gas treatment plants but suffering from oxidative degradation problems and high energy demand. In the framework of this thesis, we focus on phase equilibria that are involved in such process. Experimental dissociation conditions for clathrate hydrates of carbon dioxide and nitrogen, in the presence of some promoting molecules (Tetrahydrofuran, Tetrabutyl ammonium bromide and Tetrabutyl ammonium Fluoride) are reported in the experimental section of this work. The data generated in this work along with literature data are compared to the model predictions. The developed model is based on the Cubic Plus Association (CPA) equation of state (EoS) for fluid phases combined to the van der Waals and Platteeuw's theory for the hydrate phase.

Keywords : Hydrates, selectivity, carbon dioxide removal, flue gases, phase equilibria, promoting molecules, model, (CPA) equation of state, van der Waals and Platteeuw

Table des matières

1	INTRODUCTION.....	7
2	CONTEXTE & OBJECTIFS.....	9
2.1	CONTEXTE.....	9
2.2	LE CAPTAGE DU CO ₂ EN POSTCOMBUSTION	13
2.3	LE PROCÉDÉ AMINE	14
2.4	PROCÉDÉ DE CAPTAGE PAR FORMATION D'HYDRATES.....	16
2.4.1	PRINCIPE.....	16
2.4.2	LE PROCÉDÉ ENVISAGÉ	18
2.5	UNE NOUVELLE GÉNÉRATION DE PROCÉDÉS	20
2.6	OBJECTIFS.....	25
3	REVUE DES DONNÉES D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	27
3.1	GÉNÉRALITÉS	27
3.2	IMPACT INDUSTRIEL DES HYDRATES.....	30
3.3	CONDITIONS D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE: ÉTAT DE L'ART.....	32
3.3.1	HYDRATES DE CO ₂	34
3.3.2	HYDRATES DE N ₂	35
3.3.3	HYDRATES MIXTES DE CO ₂ /N ₂	36
3.4	CONDITIONS OPÉRATOIRES, NOTION DE FORCE MOTRICE	37
3.5	LES PROMOTEURS D'HYDRATE : CAPTAGE PAR FORMATION D'HYDRATE À PRESSION MODÉRÉE.....	39
3.5.1	LE THF ET AUTRES ÉTHERS CYCLIQUES	40
3.5.2	LES PROMOTEURS DE TYPE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES	45
3.6	LIMITATIONS LIÉES À L'AJOUT DES PROMOTEURS	52
3.6.1	BAISSE DE SÉLECTIVITÉ DU PROCÉDÉ	52
3.6.2	LIMITATION DUE À LA CONCENTRATION.....	53
3.6.3	LIMITATION CINÉTIQUE.....	54
3.6.4	LES ALCOOLS : PROMOTEURS DE SII, INHIBITEURS DE SI	55
3.7	MESURE DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE DES HYDRATES DE GAZ.....	56
3.7.1	MÉTHODE CELLULE	56
3.7.2	MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES	58
3.8	QUANTIFICATION DE L'ENTHALPIE DE DISSOCIATION DES HYDRATES.....	61
3.8.1	PAR CALORIMÉTRIE.....	61
3.8.2	MÉTHODES DIRECTES DE MESURE D'ENTHALPIE.....	63
4	TRAVAIL EXPÉRIMENTAL.....	64
4.1	DESCRIPTION DES ÉQUIPEMENTS	64
4.1.1	LA CELLULE T314	65

4.1.2	CALORIMÈTRE BT-215.....	67
4.1.3	LA CELLULE HYDRATE DE BOUE (HDB), CF. FIGURE 45.....	71
4.1.4	MICRO DSC VII.....	72
4.2	MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	72
4.3	MESURE DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE D'HYDRATES DE CO₂/N₂ EN PRÉSENCE DE TBAB	80
4.4	MESURE DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE D'HYDRATES DE CO₂/N₂ EN PRÉSENCE DE TBAF	86
4.5	CALORIMÉTRIE.....	89
4.5.1	VALIDATION CORPS PURS.....	89
4.5.2	VALIDATION SUR LE BINAIRE EAU – THF.....	91
4.6	APPLICATION DE LA CALORIMÉTRIE DANS LA MESURES DES CONDITIONS D'ÉQUILIBRES DES HYDRATES.....	94

5 MODÉLISATION..... 98

5.1	MODÉLISATION DES PHASES FLUIDES.....	101
5.1.1	APPROCHE CLASSIQUE.....	101
5.1.2	CUBIC PLUS ASSOCIATION CPA : PRISE EN COMPTE DE L'ASSOCIATION.....	104
5.2	MODÉLISATION DE LA PHASE HYDRATE.....	106
5.2.1	CALCUL DE LA CONSTANTE DE LANGMUIR.....	107
5.2.2	POTENTIEL THERMODYNAMIQUE ET FUGACITÉ DE L'EAU DANS L'HYDRATE VIDE.....	108
5.3	PARAMÉTRAGE DU MODÈLE CPA.....	110
5.3.1	SOLUBILITÉ DES GAZ DANS L'EAU.....	112
5.3.2	SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LE THF.....	114
5.3.3	LE BINAIRE EAU – THF : PRISE EN COMPTE DE L'ASSOCIATION CROISÉE.....	115
5.3.4	ÉVALUATION SUR DES TERNAIRES.....	121
5.4	PARAMÉTRAGE DU MODÈLE HYDRATE ET CALCUL DES COURBES D'ÉQUILIBRE "HYDRATE – LIQUIDE – VAPEUR" D'HYDRATES SIMPLES.....	122
5.4.1	PARAMÉTRAGE DU CO ₂	124
5.4.2	PARAMÉTRAGE DU N ₂	126
5.4.3	PARAMÉTRAGE DU CH ₄	128
5.5	CALCUL D'ÉQUILIBRES D'HYDRATES MIXTES DE CO₂/N₂.....	130
5.5.1	CALCUL DES DONNÉES DE FAN <i>ET AL.</i> (1999).....	131
5.5.2	CONFRONTATION DU MODÈLE AVEC LES DONNÉES DE V. BELANDRIA.....	132
5.5.3	CONFRONTATION DU MODÈLE AVEC LES DONNÉES DE KANG <i>ET AL.</i> (2001).....	134
5.6	CALCUL D'ÉQUILIBRES D'HYDRATES MIXTES DE CO₂/CH₄.....	138
5.7	CALCUL D'ÉQUILIBRES D'HYDRATES MIXTES DE CO₂/N₂ ET DE CH₄ EN PRÉSENCE DE PROMOTEUR.....	139
5.7.1	PARAMÉTRAGE DU THF.....	140
5.7.2	CALCULS DES COURBES D'ÉQUILIBRES D'HYDRATES DE CO ₂ /N ₂ /THF.....	142
5.7.3	CALCULS DES COURBES D'ÉQUILIBRES D'HYDRATES DE CH ₄ /THF.....	147

6 CONCLUSIONS & PERSPECTIVES..... 148

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 151

1 Introduction

En raison d'une demande d'énergie qui ne cesse de croître et de l'utilisation intensive des énergies fossiles, nous assistons à une augmentation sans précédent des émissions de CO₂. Ce dernier, agissant comme "un vitrage qui équipe une serre agricole" (Rojey, 2008), est considéré comme l'un des principaux gaz à effet de serre. L'existence d'un lien étroit entre l'augmentation des émissions de CO₂ associées aux activités humaines et l'élévation de la température de la terre semble établie. Les effets du réchauffement climatique sont aujourd'hui bien connus et documentés. On peut mentionner par exemple la fonte des glaciers et l'augmentation du niveau des mers. D'autres effets, plus néfastes, sont à craindre sur le moyen et le long terme.

Face à cette situation alarmante, une transition énergétique est indispensable. Elle consiste à substituer les combustibles fossiles par des énergies renouvelables. Il est évident que les effets de la conception d'un nouveau système énergétique ne seront toutefois perçus qu'à très long terme, et qu'il faut donc mettre en place des moyens techniques qui permettent une réduction immédiate des émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Parmi les solutions proposées, on incite à investir dans le domaine du captage et du stockage géologique du CO₂ issu des fumées de combustion. A ce jour, une technique consistant à effectuer un lavage aux amines, essentiellement basée sur les procédés de traitement du gaz naturel, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et est actuellement en phase d'industrialisation. Ce procédé, dit de 1^{ère} génération, a l'inconvénient d'être grand consommateur d'énergie et est de ce fait loin d'être adapté à la transition énergétique. Les activités de recherche scientifique et industrielle s'orientent déjà vers des procédés de 2^{ème} génération, voire 3^{ème} génération.

Les travaux en cours à IFP Energies nouvelles (IFPEN) sur les solutions de 2^{ème} et 3^{ème} génération s'articulent autour du captage de CO₂ dans les fumées de postcombustion, contenant du CO₂ fortement dilué dans du diazote. La valorisation des hydrates clathrates comme support pour le captage du CO₂ fait partie des procédés de 3^{ème} génération. Il s'agit de structures cristallines formées par des molécules d'eau entourant des molécules hôtes. Des travaux récents ont montré que les hydrates présentaient une sélectivité intéressante pour séparer le CO₂ des fumées de postcombustion.

Les conditions opératoires d'un tel procédé sont plutôt sévères (hautes pressions, basses températures), mais il est possible d'utiliser des additifs promoteurs d'hydrates. Ces molécules permettent de déplacer les équilibres thermodynamiques vers des conditions moins sévères en termes de température et pression. Afin d'aboutir à un procédé optimisé, il est nécessaire de bien connaître le comportement thermodynamique et cinétique des hydrates de CO₂ ainsi que l'effet des promoteurs sur les équilibres thermodynamiques et les énergies mises en jeu.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les équilibres thermodynamiques associés au procédé de séparation par formation d'hydrates, appliqué aux fumées de post-combustion (présence de N₂ et O₂). Notre étude s'articule autour de deux grands axes : 1) un axe *expérimental*, dont le but est d'acquérir des données d'équilibre originales en présence de promoteurs thermodynamiques, et 2) un axe *modélisation* visant à proposer des outils de calcul thermodynamique permettant de restituer les équilibres et prenant en compte le rôle joué par les promoteurs.

Le **chapitre 2** du rapport présente le contexte, la problématique et les objectifs de ce travail. Les chapitres suivants s'articulent autour de la démarche mise en œuvre en vue d'atteindre ces objectifs. Ainsi, le **chapitre 3** constitue un inventaire complet des données thermodynamiques disponibles pour les hydrates de CO₂/N₂ en présence d'additifs promoteurs. Nous y abordons aussi un état de l'art des techniques expérimentales adoptées pour mesurer ces équilibres. Sur la base des éléments présentés dans ce chapitre, un programme de mesure d'équilibres de phase a été établi et mené à bien sur des équipements adaptés. Une synthèse de ce travail expérimental et une confrontation avec les données disponibles dans la littérature sont proposées dans le **chapitre 4**. Enfin le **chapitre 5** traite de la modélisation des équilibres thermodynamiques des hydrates en présence de molécules promotrices. L'approche utilisée ici est basée sur l'utilisation de l'équation d'état *Cubic Plus Association* (CPA) couplée au modèle de van der Waals et Platteeuw. La confrontation de ce modèle avec les données disponibles et nos mesures est satisfaisante.

2 Contexte & Objectifs

2.1 Contexte

Le réchauffement du globe terrestre est incontestablement de nos jours un sujet d'actualité, faisant l'objet de nombreux débats et d'une multitude d'axes de recherche. Les experts climatiques s'accordent à penser que les gaz à effet de serre (GES) sont les principaux responsables dans ce bouleversement de l'écosystème (*GIEC, 2007*). Le CO₂ est considéré comme le principal gaz à effet de serre au vu de sa durée de vie dans l'atmosphère, estimée à plus d'une centaine d'années. La forte croissance des émissions de CO₂ dans l'atmosphère est en lien direct avec une consommation mondiale sans précédent des combustibles fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) depuis la fin du XII^{ème} siècle.

"L'essentiel de l'élévation de la température moyenne du globe observée depuis le milieu du XX^{ème} siècle est très probablement attribuée à la hausse des concentrations de GES anthropiques".

"La cause première de la hausse de la concentration de CO₂ est l'utilisation de combustibles fossiles" ... qui "gardent une place prépondérante parmi les sources d'énergie jusqu'en 2030 et au delà."

"Une anticipation d'une hausse de 40 à 110 % des émissions de CO₂ dues à la consommation d'énergie au cours de cette période".

Extraits du rapport de synthèse du GIEC, 2007

Les industries lourdes, principalement les centrales thermiques et les cimenteries, sont responsables de près du tiers de ces émissions ([Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie ADEME](#)).

Les prévisions quant à l'avenir de cette situation sont alarmantes si aucune mesure n'est prise. La consommation énergétique mondiale pourrait doubler d'ici 2050 ([Figueroa et al., 2008.](#)) Face à cette situation, le protocole de Kyoto a été adopté. Cet accord a pour objectif de réduire les émissions des GES de **5,2 %** entre 2008 et 2012 par rapport aux pourcentages enregistrés en 1990.

La situation décrite ci-dessus constitue le principal moteur pour une transition énergétique qui prône le recours aux énergies renouvelables et non carbonées. Néanmoins, il est évident que les effets d'une révolution du système énergétique ne seraient perceptibles qu'à long terme et que s'affranchir du jour au lendemain de l'utilisation des énergies fossiles est inconcevable. Dans l'éventail des solutions à court et moyen terme, l'une des voies ayant retenu l'intérêt des industriels, des chercheurs et des pouvoirs publics consiste à capter le CO₂ émis puis de le transporter vers un site de stockage, tout en respectant notre engagement vis-à-vis d'une transition énergétique durable. Le transport peut se faire par bateau ou *via* des pipelines, une étape de compression ou de liquéfaction étant nécessaire au préalable. Il existe à ce jour trois types de formes géologiques pour stocker le CO₂, à savoir les aquifères salins profonds, les veines de charbon non exploitables et l'injection dans des réservoirs d'hydrocarbures déplétés ([Herzog et Golomb, 2004](#)). La figure 1 illustre très schématiquement la chaîne de captage, transport et stockage du CO₂ (*CO₂ Capture and Storage* ou CCS en anglais).

La chaîne captage, transport puis stockage du CO₂ peut conduire, d'après des études menées à IFP Énergies nouvelles, à une réduction de 90 % des émissions de CO₂.

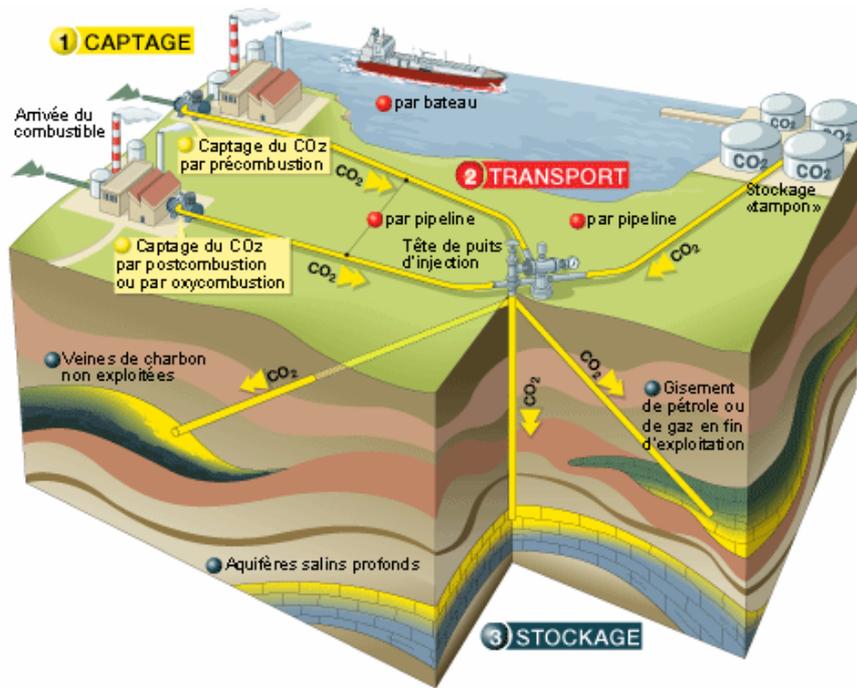


Figure 1. La chaîne captage, transport et stockage du CO₂ (<http://www.total.com>)

Nous pouvons constater sur la figure 1 qu'il existe 3 variantes de captage, connues sous les termes de *précombustion*, *postcombustion* et d'*oxycombustion*. Le choix d'une méthode repose sur la nature de l'installation industrielle (nouvelle ou existante), la composition des fumées à traiter et la nature du combustible. Ces voies de captage sont amplement abordées dans la littérature (Wang *et al.*, 2010, Kaaniche *et al.*, 2010, Davison., 2007), nous nous contentons de les décrire succinctement. Le schéma donné en figure 2 constitue une synthèse de cet exposé.

La précombustion

Cette méthode consiste à convertir le combustible fossile en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) puis, à effectuer une réaction dite de shift pour transformer le CO en CO_2 . Le mélange de gaz obtenu $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ est facile à séparer du fait que la concentration en CO_2 est de l'ordre 40 % (Linga *et al.*, 2007). Le niveau de pression à l'entrée de l'unité de captage est, d'après Lee *et al.*, 2010 compris entre 2,5 et 5 MPa. Nous obtenons à l'aval de l'étape de captage deux flux distincts concentrés en CO_2 et en H_2 . L'hydrogène ainsi produit sert à la génération d'électricité.

L'oxycombustion

Il s'agit d'une autre variante de captage, encore au stade de démonstration. *L'oxycombustion* constitue une méthode prometteuse, permettant de produire des flux de combustion très concentrés en CO_2 (supérieur à 90–95 %, [Beaudeau, 2006](#)). Pour ce faire, la combustion est réalisée en présence d'oxygène pur et non pas d'air. La principale difficulté réside dans la séparation de l'oxygène de l'air.

La postcombustion

Cette troisième technique, aussi bien maîtrisée que répandue, consiste à capter le CO_2 des fumées de combustion constituées par de l'azote, de l'oxygène et notamment du CO_2 . Les technologies de postcombustion viennent apporter une solution à des unités industrielles déjà existantes, ce qui représente un avantage non négligeable. C'est sur ce mode de captage que porte le présent travail, il fera l'objet de la prochaine section. Nous détaillerons les principaux éléments caractérisant ce type de procédé, en termes de composition de la charge, des niveaux de température et pression en sortie d'unité. Les avantages ainsi que les inconvénients liés à un tel procédé seront également abordés.

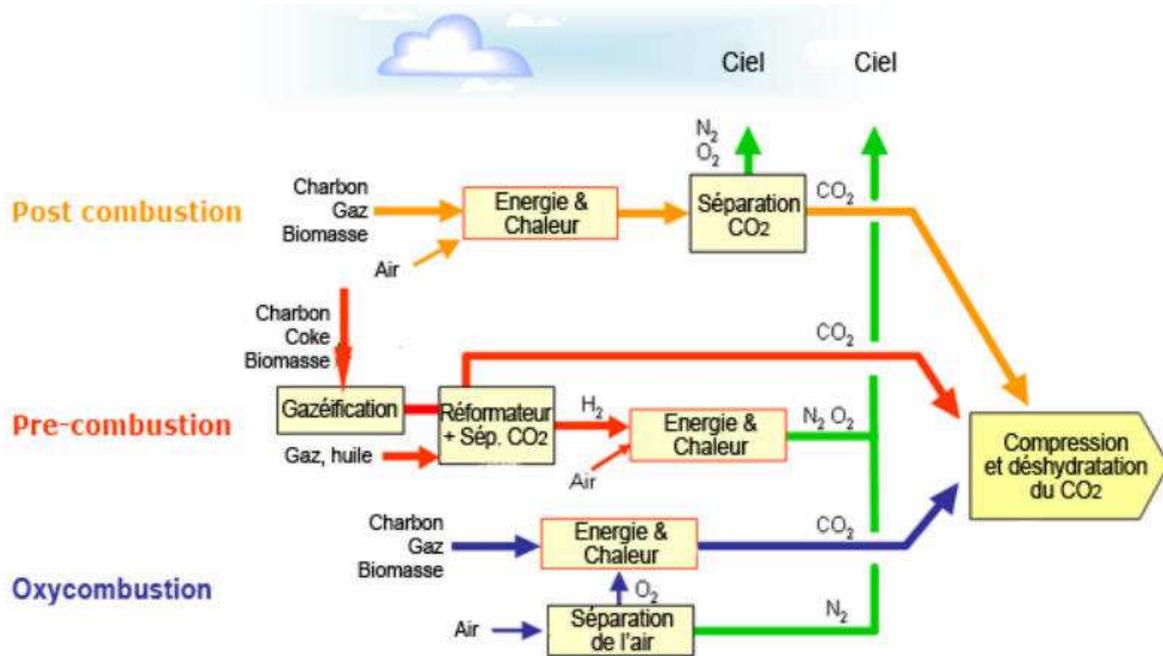


Figure 2. Les trois voies de captage du CO_2

2.2 Le captage du CO₂ en postcombustion

Nous présentons dans cette partie un état de l'art des technologies de captage du CO₂ en postcombustion dont l'industrialisation est la plus avancée. Le lavage aux amines sera abordé en premier, car il s'agit d'un procédé type quasiment mature et très répandu, notamment dans le domaine de traitement de gaz. Nous verrons que certains inconvénients majeurs pénalisent ce procédé, dit de 1^{ère} génération, ce qui a incité au développement de procédés novateurs de 2^{ème} et 3^{ème} générations. Le captage de CO₂ par formation d'hydrates fait partie des technologies nouvelles, ayant fait l'objet de plusieurs brevets et publications. Une description exhaustive de ce procédé sera donnée dans cette section. Sur la base de cette présentation et des besoins scientifiques et industriels identifiés, nous formulerons les objectifs que nous nous sommes fixés pour ce travail de thèse. Ces objectifs seront explicités à la fin de ce chapitre.

Les technologies de captage de CO₂ en postcombustion sont particulièrement adaptées aux sources grandes émettrices de CO₂, telles que les centrales électriques, les cimenteries ou les raffineries. Les centrales électriques sont à elles seules responsables de plus de 40 % des émissions de CO₂ chaque année, dans le monde ([Agence Nationale de l'Énergie](#)). Outre le coût d'investissement lié à la technologie elle-même, le procédé de captage est grand consommateur d'énergie. D'après [Chakma et al., 1995](#), le rendement d'une centrale thermique équipée d'une technologie de captage peut diminuer jusqu'à 38 %. Le captage à lui seul, compte pour 75 % du coût total de la chaîne Captage Stockage du CO₂ (CSC) ([Feron et Hendriks, 2005](#)). Une autre difficulté liée au procédé de captage en postcombustion réside dans le fait que les fumées de postcombustion sont diluées dans l'azote, leur composition en CO₂ varie selon certains auteurs ([Adeyemo et al., 2010](#), [Linga et al., 2007](#)) de 5 à 15 % mol. Les teneurs en O₂ ne dépassent pas les 5 % mol. Une caractéristique des fumées de postcombustion, est qu'elles sont émises à des conditions de température et pression voisines de 70 °C et 0,1 MPa. Le captage en postcombustion demeure le mode de captage le plus industrialisé, présentant l'avantage de pouvoir être mis en place dans les installations existantes. Il peut donc être intégré à toute unité dans le cadre d'un *revamping*. Une technologie très bien maîtrisée consiste à extraire le CO₂ des fumées de postcombustion par un solvant chimique. Ce solvant est une solution aqueuse d'amine, d'où l'appellation de "lavage aux amines" donnée à ce type de procédé.

2.3 Le procédé Amine

Ce procédé est directement inspiré par les techniques de traitement des gaz acides. Dans les grandes unités de traitement de gaz naturel, il est souvent nécessaire d'éliminer les gaz acides CO_2 et H_2S du flux gazeux après déshydratation et élimination des particules solides. Le lavage aux amines, une technologie très répandue, permet de réduire la teneur de ces gaz à de très faibles concentrations. Le principe de ce procédé consiste à faire réagir l'effluent gazeux avec une solution aqueuse d'amine. Les amines utilisées appartiennent à la classe des *alcanolamines*. Leur structure est caractérisée par la présence d'un groupement hydroxyle (OH) favorisant leur solubilité dans l'eau et d'une fonction amine (N) apportant l'alcalinité nécessaire à l'absorption des gaz acides. Ces amines peuvent être primaires (**Méthyléthanolamine ou MEA**), secondaires (**Diéthanolamine ou DEA**) ou tertiaires (**Méthyl-diéthanolamine ou MDEA**), leurs molécules sont schématisées ci-dessous (cf. figure 3):

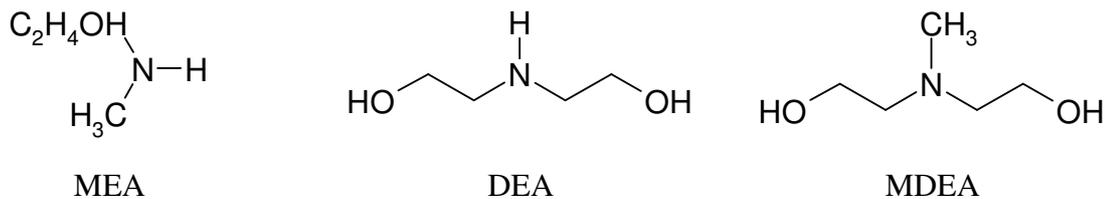


Figure 3. Principales alcanolamines utilisées dans le traitement des gaz acides et les procédés de captage du CO_2

Les réactions de l'amine avec les gaz CO_2 et H_2S sont de type acido-basique. Nous détaillons ci-dessous les schémas de réaction :

➤ Avec le H_2S (instantanée)



➤ Avec le CO_2 :

Type acide – base (**lente**):





Type Carbamate : (**rapide**)



Carbamate

Outre les équipements auxiliaires, le procédé se compose essentiellement d'une colonne d'absorption et d'une colonne de régénération (cf. figure 4). La solution aqueuse d'amine et le gaz « riche » en CO₂ sont alimentés à contre-courant au niveau de la première tour. Nous récupérons en tête de colonne le gaz traité, l'amine chargée est conduite du fond de l'absorbeur vers la colonne de régénération où elle est séparée du CO₂ par un apport de chaleur. L'étape de régénération est connue pour être énergivore. La température mesurée au niveau de la colonne de régénération est de l'ordre de 120 °C (Cousins *et al.*, 2011).

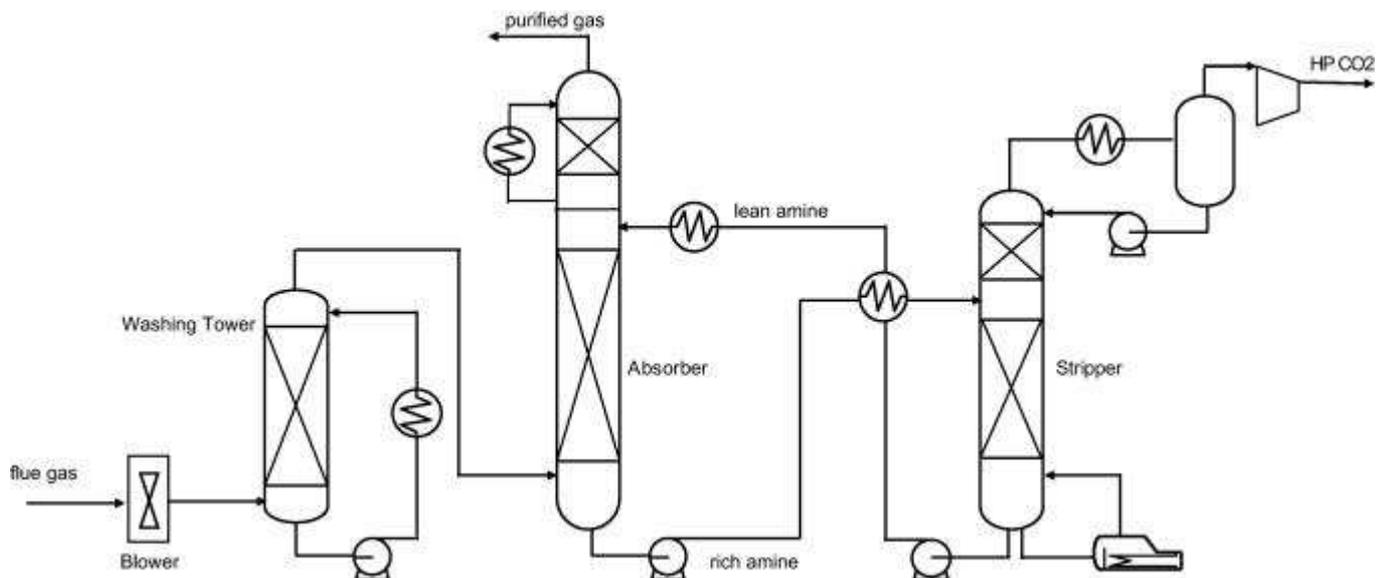


Figure 4. Procédé d'absorption chimique, Raynal L. *et al.* (2011)

Il a été démontré qu'à ces conditions de température et en présence d'oxygène, l'amine se dégrade en sels thermiquement stables, principaux agents de corrosion. Outre la conséquence directe de perte de solvant, la dégradation de l'amine est à l'origine de phénomènes de moussage et d'encrassement, conduisant au vieillissement et à la perte d'efficacité des équipements. Tous les aspects précédemment cités ont orienté la recherche vers le développement de procédés novateurs moins consommateurs d'énergie. On peut mentionner par exemple :

- L'absorption par une solution aqueuse d'ammoniaque (Dave *et al.*, 2009)
- Séparation cryogénique (Wang *et al.*, 2010)
- Le captage par formation d'hydrates

Cette dernière voie consiste à piéger les molécules de CO₂ dans des structures cristallines appelées hydrates clathrates. Nous détaillons dans la section qui suit le principe de ce procédé.

2.4 Procédé de captage par formation d'hydrates

2.4.1 Principe

La conception de procédés novateurs permettant à la fois un captage efficace du CO₂ à partir de fumées de postcombustion et respectueux vis-à-vis de l'environnement, constitue l'objet des travaux de plusieurs équipes de recherche. L'une des voies ayant fait l'objet de plusieurs brevets et publications, consiste à capter le CO₂ sous forme d'hydrates clathrates. Il s'agit de structures cristallines formées par des molécules d'eau entourant des molécules d'un (ou plusieurs) gaz (Sloan, 1998). Nous leur donnerons au chapitre 3 une définition plus complète. Les hydrates sont stables à haute pression et basse température. La figure 5 illustre l'organisation des molécules d'eau et de gaz dans un hydrate de méthane.

Par analogie au procédé amine présenté plus haut, un procédé de captage par formation d'hydrates se déroule en deux grandes étapes essentielles (cf. Figure 6) :

- Une étape de formation, conduite à basse température et haute pression où les fumées en sortie de l'unité sont mises en contact avec de l'eau dans "un absorbeur". L'eau cristallise en piégeant les molécules gazeuses, pour donner naissance à des hydrates de gaz.
- Une étape de dissociation analogue à l'étape de régénération du procédé amine, où le gaz piégé sera libéré par diminution de la pression et/ou élévation de la température.

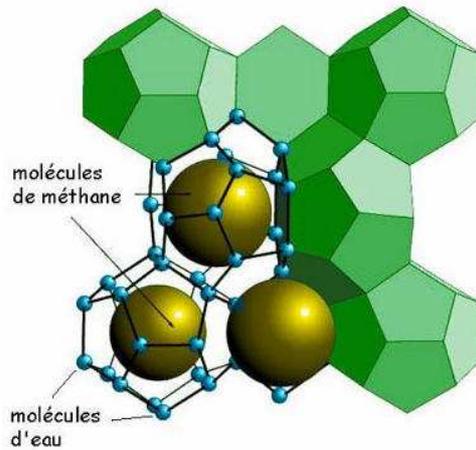


Figure 5. Organisation des molécules d'eau et de gaz dans l'hydrate de méthane

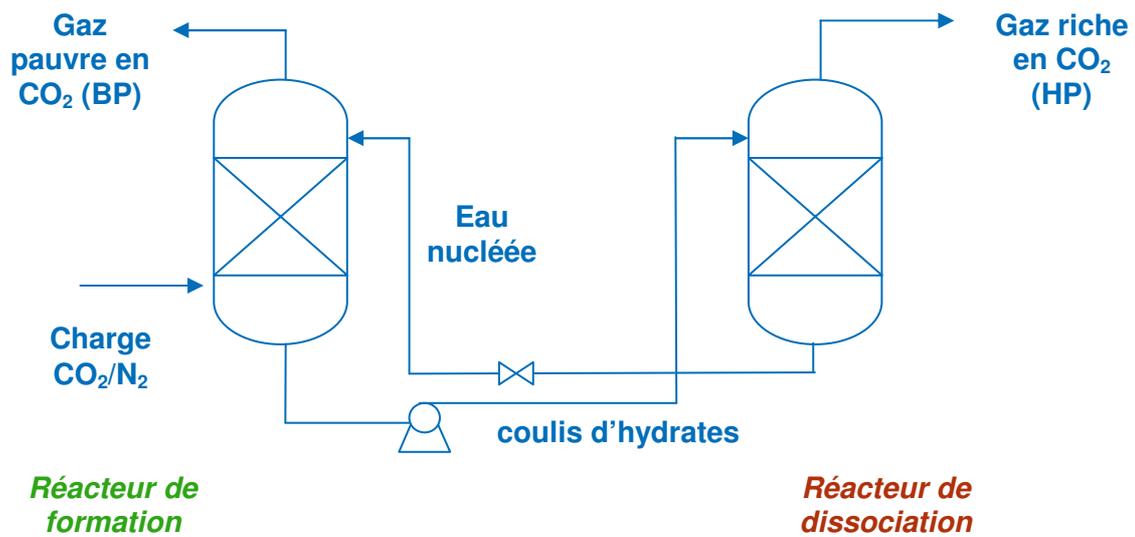


Figure 6. Schéma simplifié d'un procédé de captage par formation d'hydrates

L'efficacité du procédé se mesure par le pourcentage de CO_2 dans le gaz libéré à l'issue de cette étape de dissociation, ce qui correspond à la quantité de CO_2 piégée par la phase hydrate. Les autres molécules présentes dans les fumées de postcombustion (N_2 et O_2 principalement), prennent aussi part dans le processus de piégeage ou enclathration.

Le principe d'un procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates repose sur la sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO₂, i.e. piégeage préférentiel des molécules de CO₂ par rapport aux autres molécules présentes dans la charge à traiter. Les fumées de postcombustion, généralement émises à P_{atm} doivent être comprimées à une pression d'une dizaine de bars, afin d'assurer la faisabilité de l'étape de formation. Les coûts relatifs à cette étape de compression viennent alourdir la facture énergétique du procédé, qui perd dans ce cas de sa viabilité économique (Linga *et al.*, 2007). Une famille d'additifs chimiques, dits promoteurs d'hydrates, vient apporter une solution à ce problème. En effet, ajoutées à la phase aqueuse, ces espèces permettent de rendre les conditions de formation des hydrates moins sévères. Les hydrates se forment alors à des pressions plus faibles et/ou des températures plus élevées et le coût relatif à l'étape de formation est ainsi amoindri. La régénération peut être conduite sous pression, afin de permettre au CO₂ capté de suivre son parcours vers le transport et enfin le stockage dans les formations géologiques appropriées. Dans ce qui suit, nous présentons un état de l'art sur les travaux menés à ce jour en vue de développer un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates. Nous insisterons en particulier sur les conditions opératoires du procédé afin de mettre en exergue le rôle des molécules promotrices. Le rendement du procédé en termes de pourcentage de CO₂ capté, sera également abordé.

2.4.2 Le procédé envisagé

Par analogie avec la distillation, où la séparation se fait par une succession d'équilibres liquide-vapeur au niveau d'un certain nombre de plateaux, un procédé de séparation par formation d'hydrates peut faire appel à plus d'une étape de formation/dissociation, améliorant ainsi d'étage en étage, le niveau de purification de la charge à traiter. A chaque étage, un équilibre "hydrate-liquide-vapeur" (H-L-V) s'établit et la phase hydrate s'enrichit en CO₂. Un tel procédé a été proposé par Linga *et al.*, 2007, où est couplée la séparation par formation d'hydrates à la séparation membranaire (cf. Figure 7). Le tableau 1 donne pour chaque étage, la composition de la charge, la pression d'équilibre ainsi que la pression du procédé.

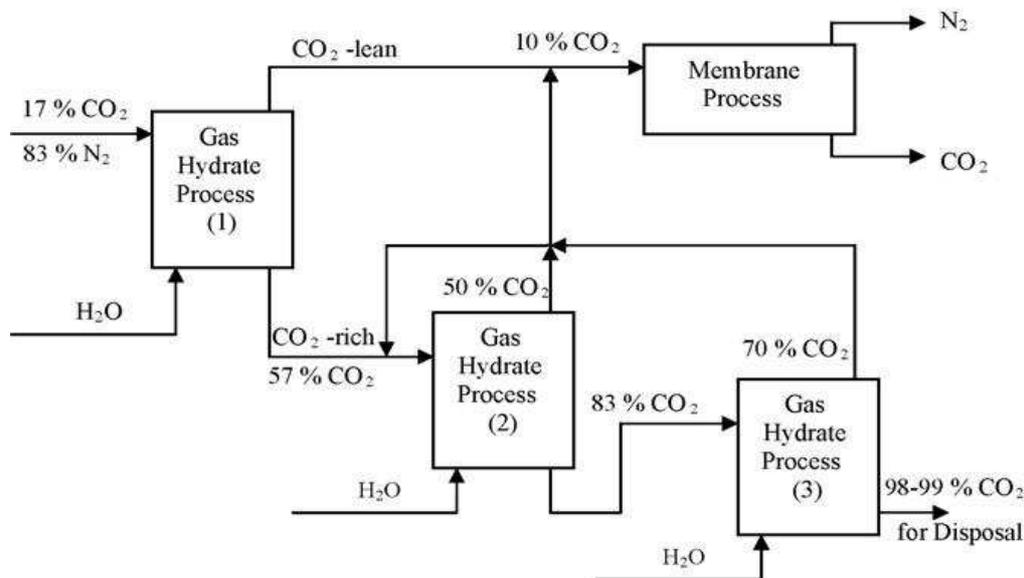


Figure 7. Procédé de captage de CO₂ en postcombustion, [Linga et al., 2007](#)

Tableau 1. Conditions opératoires du procédé

T = 273,7 K	% mol CO ₂	P _{eq} (MPa) ¹	P _{op} (MPa)
étage 1	17	7,7	10
étage 2	57	2,4	5
étage 3	83	1,6	2,5

De l'étage 1 à l'étage 3, l'alimentation se concentre en CO₂ faisant baisser la pression d'équilibre de formation d'hydrates. A l'examen du tableau 1, on constate que le procédé proposé par l'auteur est loin d'être économique. Les pressions requises sont très élevées, notamment au niveau du premier étage. Rappelons qu'à la sortie d'une centrale thermique, les fumées de combustion sont à des conditions de température et pression voisines de **343 K** et **0,1 MPa** ([Linga et al., 2007](#)). La compression de la charge à une pression de 10 MPa (1^{er} étage), requiert la mise en place, en amont du procédé de captage, d'un système de compression composé d'au moins 4 étages de compression selon l'auteur. La consommation énergétique à ce niveau, est estimée à 75 % du rendement global de la centrale. Ce chiffre

remet en cause l'intérêt d'un procédé de captage de CO₂ basé sur la formation d'hydrates, bien que le pourcentage de pureté en CO₂ atteint en aval du dernier étage de séparation soit plutôt satisfaisant (99 %).

2.5 Une nouvelle génération de procédés

Le recours aux promoteurs d'hydrates est à l'origine de l'apparition d'une nouvelle génération de procédés à pression modérée. On trouve dans le travail de [Linga *et al.* \(2007\)](#) et celui de [Kang et Lee \(2000\)](#), deux conceptions différentes d'un tel procédé, l'effet promoteur étant assuré par le tétrahydrofurane (THF). Le tableau 2 donne pour chaque étage la composition de la charge ainsi que les conditions opératoires. La concentration de THF est exprimée en % mol dans la phase aqueuse. La dernière ligne du tableau donne le pourcentage de CO₂ à la sortie de l'unité de captage.

Tableau 2. Conditions opératoires et rendements de procédés de captage de CO₂ proposés dans la littérature

Étage N°	Procédé Linga <i>et al.</i> (2007) Cf. figure 8			Procédé Kang <i>et al.</i> (2000) Cf. figure 9		
	% mol CO ₂ dans la charge	<i>p</i> / MPa	<i>T</i> / K	% mol CO ₂ dans la charge	<i>p</i> / MPa	<i>T</i> / K
1	16,9 + 1%THF	2,5	273,75	17%CO ₂ + 1%THF	1,65	280
2	38 + 1%THF	2,5	273,75	34,71	3,87	274
3	70 + 1%THF	2,5	273,75	89,34	2,87	274
% CO ₂	94			99		

¹ P_{eq} et P_{op} sont respectivement la pression d'équilibre (lue sur la courbe d'équilibre) et la pression opératoire du procédé

Étant donné que la compression des fumées de combustion de la pression atmosphérique à une centaine de bars consomme 75 % de la production d'une centrale thermique de 500 MW (Linga *et al.*, 2007), l'ajout du THF au niveau du premier étage du procédé ne semble pas être facultatif ; c'est d'ailleurs le point commun entre les deux procédés. Linga *et al.*, 2007 parviennent à réduire la consommation énergétique au niveau du 1^{er} étage à 53 %. En adoptant la même concentration de THF (1% mol), mais en opérant à une pression plus faible (1,65 MPa), ce pourcentage est réduit à 48 % dans le procédé proposé par Kang et Lee, 2000. Selon Kang et Lee (2000), restreindre l'ajout du promoteur au 1^{er} étage est en faveur de l'obtention d'un taux de récupération de CO₂ plus élevé.

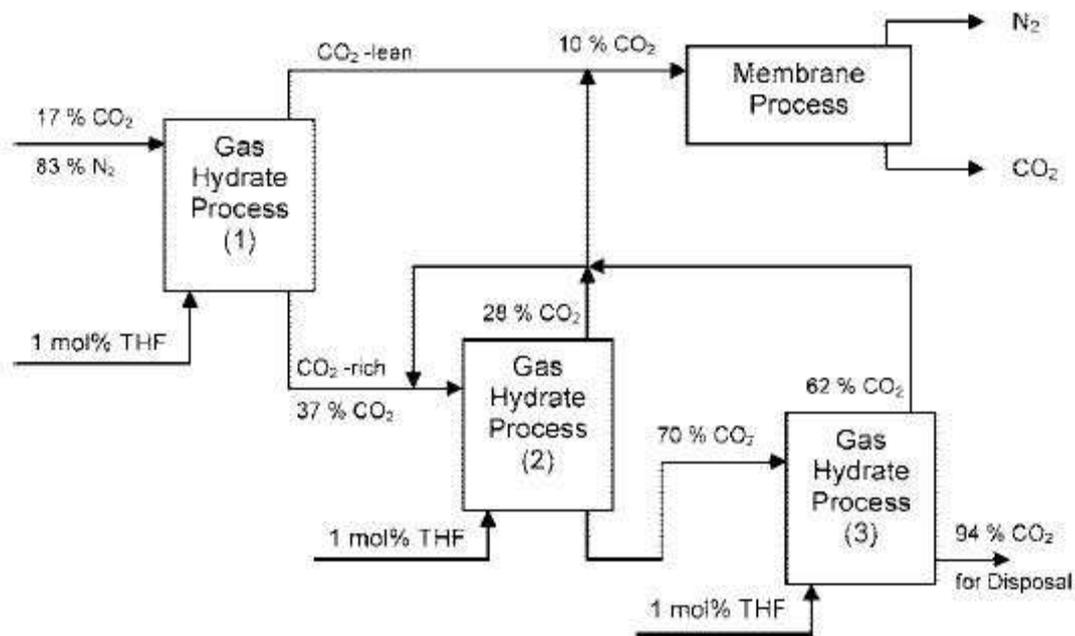
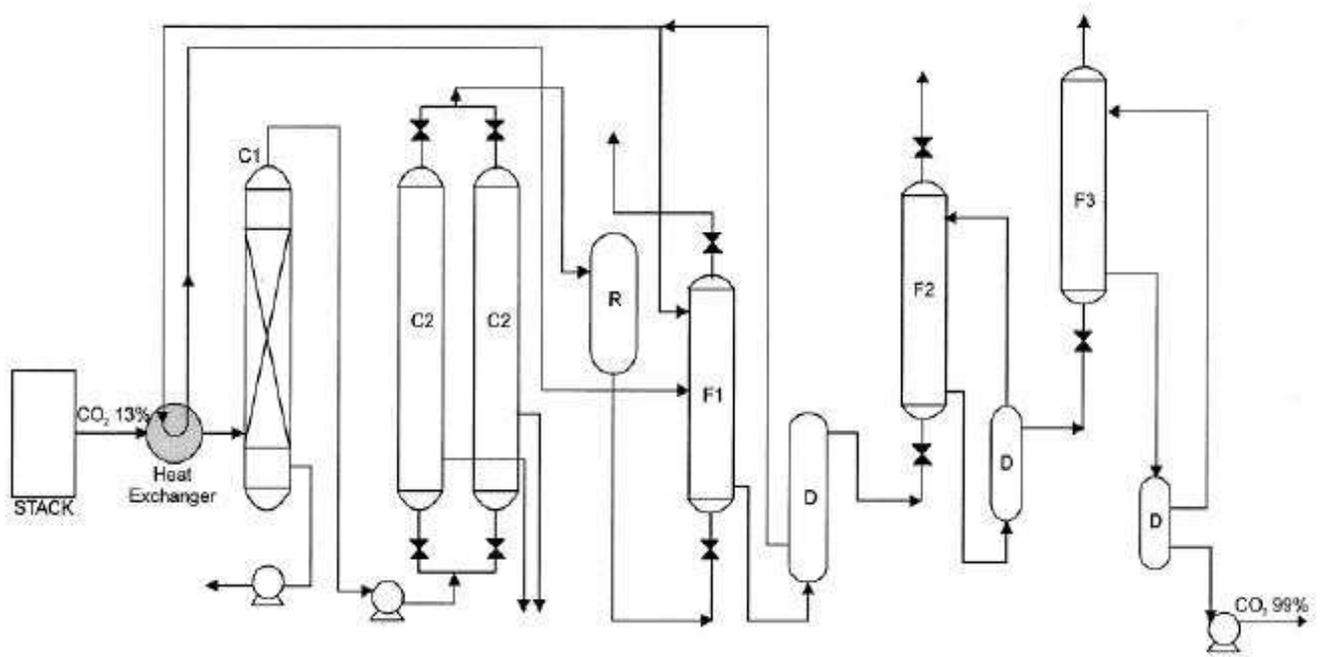


Figure 8. Procédé de captage du CO₂ à pression modérée, selon Linga *et al.*, 2007



C1=precipitator, C2=condenser, D=dissociator, R=reservoir, F1=1st hydrator with 1 mole % THF
 F2 and F3=2nd and 3rd hydrator

Figure 9. Procédé de captage du CO₂ à pression modérée, selon Kang *et* Lee, (2000)

L'examen des diagrammes P - x représentés en figure 10, permet de rendre compte du fait que l'enrichissement de la phase hydrate en CO_2 est plus important en absence de THF. Les molécules de THF viennent certes adoucir les conditions opératoires du procédé, mais elles le font au détriment du piégeage du CO_2 . En participant à la formation d'hydrates, elles vont se loger dans les cages prévues pour les molécules de CO_2 . La conséquence est que moins de CO_2 est capté, ce qui rend le procédé moins sélectif. En suivant le raisonnement de [Kang et Lee \(2000\)](#), on peut envisager la conception d'un procédé de captage de CO_2 en postcombustion à deux étages, le pourcentage de pureté obtenu est proche de 90 %.

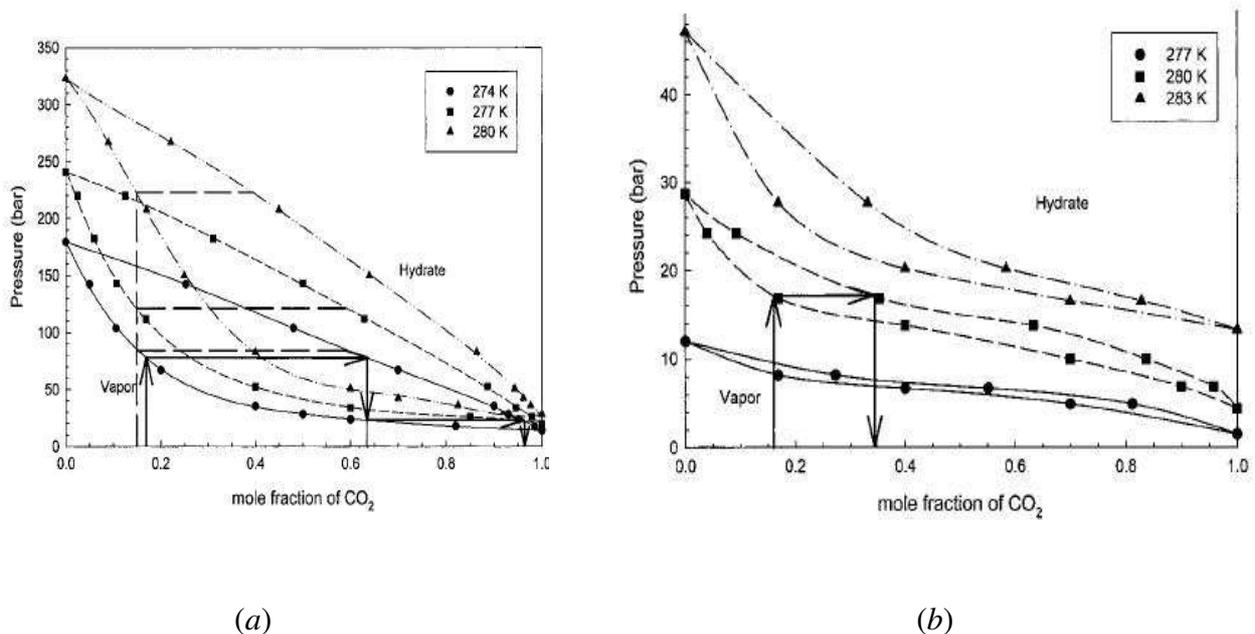


Figure 10. Diagrammes P - x relatifs à la formation d'hydrates de (CO_2 17% mol / N_2)
 (a): sans THF, (b) en présence de THF (1% mol), [Kang et Lee, 2000](#)

Plus récemment, [Fan et al., 2009](#) ont proposé un procédé de captage du CO_2 des fumées de postcombustion dont l'efficacité énergétique repose sur le recours à un nouveau type de promoteur, le TBAF (fluorure de tétrabutyl ammonium). En effet, l'ajout de cette molécule à de faibles quantités (de l'ordre de 0,3 % mol dans l'eau), engendre un déplacement notable de l'équilibre thermodynamique vers des pressions plus basses et des températures plus élevées. Le procédé de captage est ainsi réalisable à des pressions n'excédant pas les **2 MPa**, à une température de **277,65 °C**. La sélectivité que présentent les hydrates de cette molécule vis-à-vis du CO_2 est favorable à l'obtention d'un pourcentage de pureté en CO_2 supérieur à 90 % en aval du procédé. A la différence d'un procédé utilisant du THF, ce rendement est atteignable

en seulement deux étages de formation/dissociation (c.f. Figure 11), ce qui réduit fortement les coûts de la séparation.

La quantité de travaux ayant porté sur les hydrates de TBAF ou d'autres composés analogues est modeste, ce qui incite à approfondir les études d'équilibre hydrate-liquide-vapeur en présence de cette molécule.

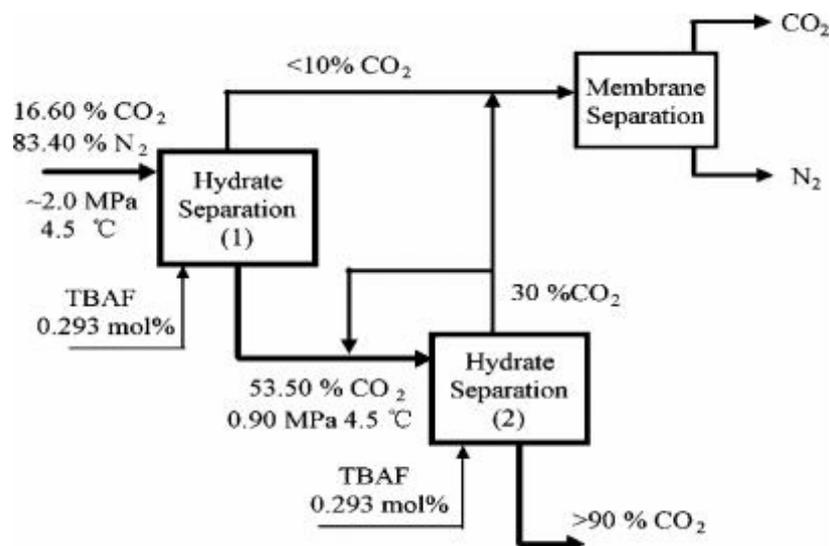


Figure 11. Procédé de captage du CO₂ des fumées de postcombustion par formation d'hydrates en présence de TBAF (Fan *et al.*, 2009)

Dans tous les cas, on constate que les travaux réalisés à ce jour sur la viabilité des procédés de captage du CO₂ par formation d'hydrates sont généralement construits autour de calculs préliminaires basés sur les données thermodynamiques disponibles. Les travaux ayant mené une étude technico-économique complète du procédé avec une analyse de sensibilité des paramètres sont rares (Duc *et al.*, 2007). Une telle analyse nécessite la disponibilité de modèles fiables. Or, les processus de formation/ dissociation des hydrates sont complexes, et leur étude couvre des aspects cinétiques et thermodynamiques dont la modélisation est difficile.

2.6 Objectifs

La simulation des procédés de captage du CO₂ par formation d'hydrates en vue de leur dimensionnement ou leur optimisation repose en grande partie sur l'utilisation de modèles thermodynamiques adaptés auxquels on fait appel *via* des logiciels de simulation. Cependant, les simulateurs de procédés usuels, tels que *ASPEN Tech*, *PRO II* ou encore *Hysys* ne disposent pas de modèles permettant de traiter la phase hydrate dans les opérations unitaires (pompes, échangeurs, colonnes, ...). Généralement, l'utilisateur peut interfacer ces logiciels avec des modèles « maison » implémentés sous forme de codes respectant des règles d'interopérabilité (e.g. le standard CAPE-OPEN, les *User Added Subroutines* dans PRO/II). Il faudra cependant disposer d'un code permettant de restituer les équilibres thermodynamiques en présence d'hydrates, avec un paramétrage adapté pour l'eau, les gaz et les additifs concernés.

L'objectif du présent travail est double :

- D'une part, effectuer des acquisitions de données d'équilibre thermodynamique en présence d'hydrates pour les mélanges de gaz CO₂/N₂ susceptibles d'être rencontrés dans les fumées de postcombustion. De même, des acquisitions en présence d'additifs promoteurs sont nécessaires. Ces acquisitions sont faites à l'issue d'un inventaire des données thermodynamiques disponibles. Elles doivent aussi permettre de valider les données disponibles dans la littérature et d'améliorer notre compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant lors de la formation/dissociation des hydrates.

La mise au point d'un protocole expérimental permettant de mesurer les conditions d'équilibre de formation/dissociation d'hydrates de CO₂/N₂ en présence de promoteurs, a constitué notre motivation sur le plan expérimental. Ceci nous permettra de pallier le manque de données expérimentales constaté dans la littérature, notamment pour des systèmes mixtes de CO₂/N₂ en présence de promoteurs, et de valider ainsi le modèle thermodynamique développé.

- D'autre part, sur la base des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature ou obtenus dans ce travail, développer un modèle thermodynamique permettant de calculer les équilibres de phases ayant lieu dans les réacteurs de formation

et dissociation du procédé de captage basé sur les hydrates. Ce modèle doit être capable de :

- Prédire les conditions de formation et/ou dissociation des hydrates de CO₂/N₂ à différentes compositions
- Calculer le déplacement de l'équilibre suite à l'ajout de molécules promotrices
- Prévoir la composition des phases « hydrate » et « vapeur » présentes à l'équilibre thermodynamique

La mise au point d'un tel modèle, basé sur les données disponibles ou mesurées au cours de ce travail, doit permettre de :

- Chiffrer le rendement du procédé de captage par formation d'hydrates en termes de compositions de CO₂ dans la phase hydrate
- Déterminer le nombre d'étages de formation/dissociation nécessaires en fonction des spécifications
- Déterminer les conditions opératoires optimales en termes de température/pression
- Faire un choix de la molécule promotrice et de fixer sa teneur
- Estimer la consommation énergétique

Afin d'atteindre ces objectifs, notre démarche a été la suivante :

1. Nous avons réalisé un inventaire exhaustif et critique des données d'équilibre thermodynamiques disponibles, présenté au chapitre 3
2. Nous avons effectué des acquisitions de données d'équilibre pour valider les données disponibles ou bien les compléter lorsque des lacunes ont été identifiées. Ces acquisitions ont été effectuées sur la base d'outils et de protocoles validés. Ces éléments sont présentés au chapitre 4.
3. Enfin, au chapitre 5 nous présentons le travail de modélisation effectué en vue de restituer les équilibres de phase en présence d'hydrates. Ce travail utilise les résultats des deux étapes précédentes pour le paramétrage et/ou la validation des modèles implémentés.

3 Revue des données d'équilibre thermodynamique

3.1 Généralités

Les hydrates clathrates sont des structures cristallines, formées par des cages de molécules d'eau, piégeant des molécules hôtes (cf.

). La structure est stabilisée par les interactions de type liaison hydrogène ayant lieu entre les molécules d'eau et les interactions de type van der Waals mises en jeu entre l'eau et les molécules piégées (Sloan, 1998). Parmi les molécules hôtes figurent par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le dioxyde de carbone et le diazote. Le terme « clathrate » se rapporte au fait que les hydrates sont des composés d'insertion. Les hydrates clathrates sont non stœchiométriques, et sont stables à haute pression et basse température. Ces structures peuvent se former accidentellement dans les conduites pétrolières (forage, production, traitement des gaz,...), elles peuvent encore exister à l'état naturel constituant d'importantes réserves de méthane ; on les qualifie d'ailleurs de "glace combustible". La figure 13 vient appuyer cette appellation.

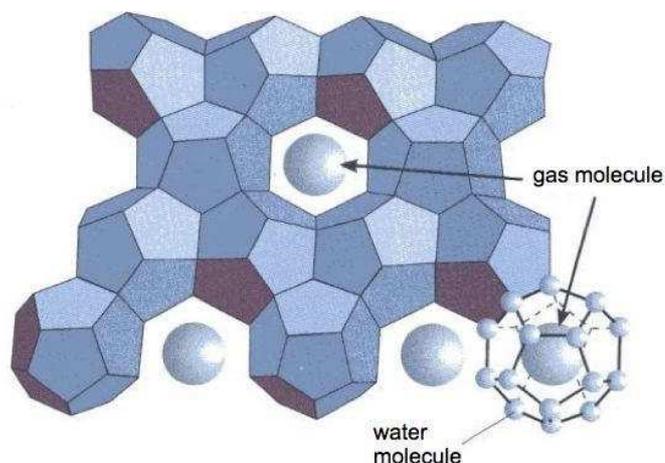


Figure 12. Organisation des molécules d'eau et de gaz dans l'hydrate (www.manicore.com)



Figure 13. Hydrate de méthane, dit aussi "glace combustible" (www.notre-planete.info)

L'analyse par les rayons X a permis d'identifier trois structures cristallines (Sloan, 1998) : la structure sI, la structure sII et la structure sH. Ces structures sont formées par des cavités qui peuvent être assimilées à des polyèdres (les sommets étant les molécules d'eau) caractérisés par le nombre de polygones à n côtés qui les constituent. Pour nommer ces cavités, on utilise généralement la notation de Jeffrey n^m (Sloan, 2007) qui se réfère à un polyèdre de m faces polygonales à n côtés. La maille élémentaire de la structure sI est formée de deux petites cavités (5^{12}) et six grandes cavités ($5^{12}6^2$). La structure sII est constituée de seize petites cavités (5^{12}) et huit grandes cavités ($5^{12}6^4$). Trois types de cavités forment la maille de la structure sH, à savoir trois cavités (5^{12}), deux cavités intermédiaires ($4^35^66^3$) et une grande cavité ($5^{12}6^8$). Les détails relatifs à la géométrie de chaque maille sont donnés en figure 14. Sloan fait remarquer que la majorité des molécules forment la structure sI ou sII, rares sont celles qui donnent des hydrates de type sH. La figure 15 donne sous forme d'échelle la structure obtenue ainsi que les pressions limites de stabilité des hydrates à 273,15 K selon le diamètre de la molécule hôte mise en jeu. La température, la pression et la composition du système gazeux sont les critères déterminants dans l'obtention de l'une ou l'autre de ces structures dans le cas de formation d'hydrates mixtes². Pour illustrer ce concept, prenons le cas des hydrates de CO₂, qui forment, selon l'échelle de Sloan, des hydrates de type sI.

² L'appellation hydrates mixtes s'applique à des hydrates formés à partir d'un mélange de gaz (contrairement aux hydrates simples).

L'ajout du tétrahydrofurane (THF) à très faible proportion (1% mol) entraîne une transition de structure vers sII (Marinhas *et al.*, 2007). Il est à noter que la structure sII, se formant à des conditions moins sévères de pression et température, est considérée comme étant plus stable. Ainsi, on peut considérer que toute molécule conduisant à la formation de cette structure comme étant *a priori* promotrice par opposition aux molécules formant la sI³. Le **tableau 3** regroupe les principales caractéristiques géométriques des structures sI et sII.

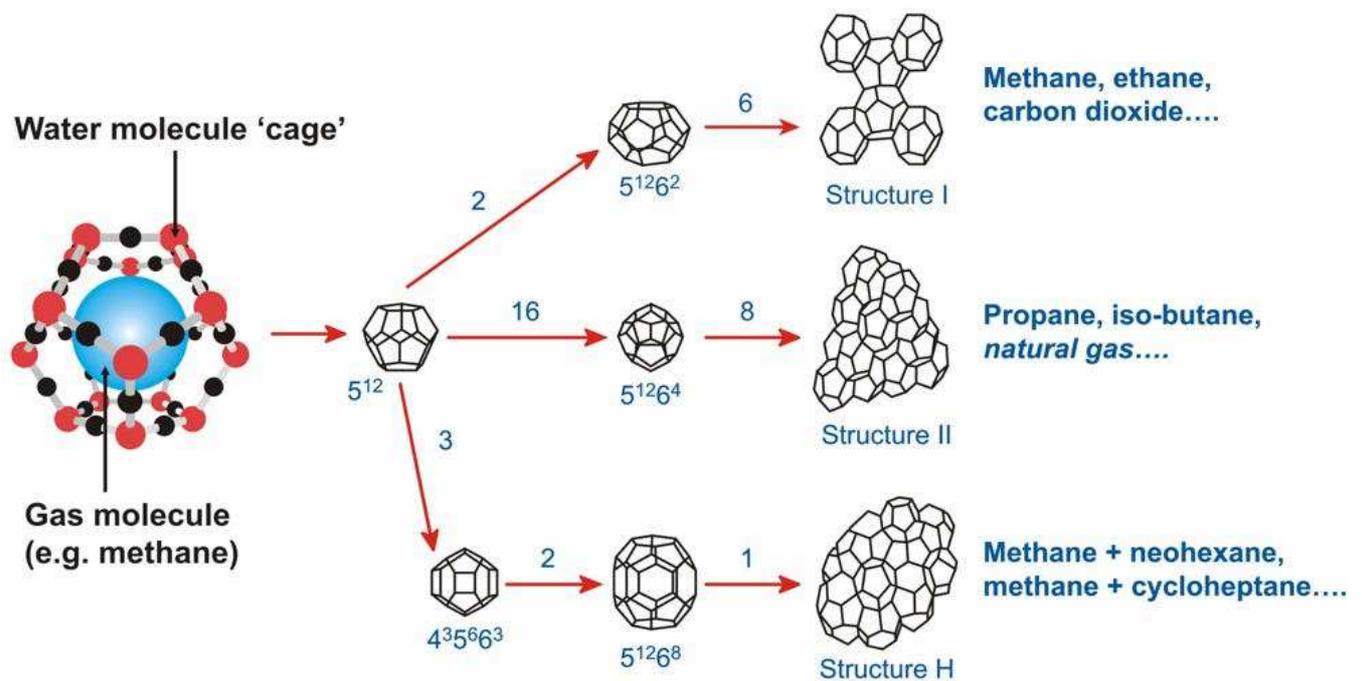


Figure 14. Structures cristallines des hydrates de gaz (Sloan, 2007)

³ Toutefois, certaines molécules telles que le N₂ n'obéissent pas à cette règle

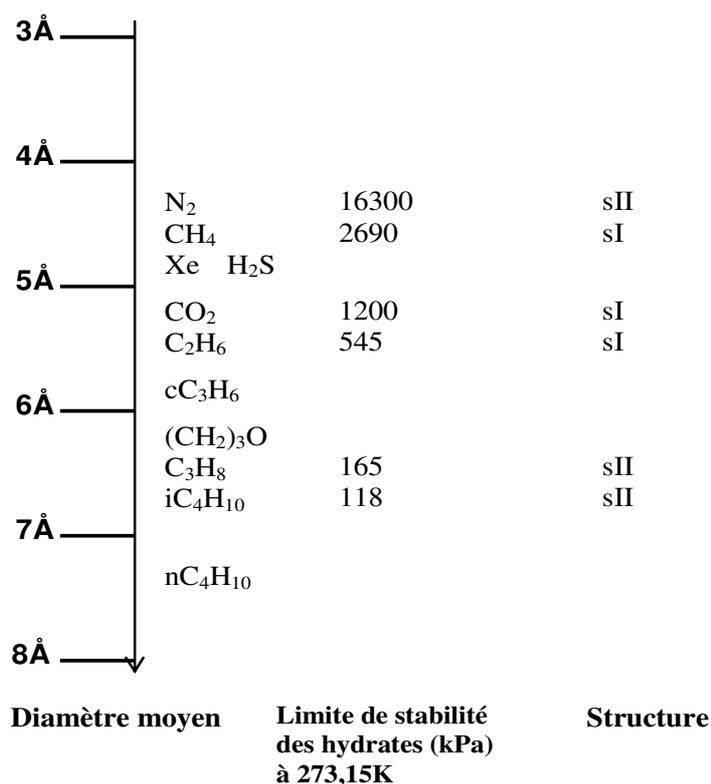


Figure 15. La structure selon l'échelle de Sloan (Sloan, 2007)

Tableau 3. Caractéristiques des structures sI et sII, d'après Sloan, 2007

Structure	sI		sII	
	Petite	Grande	Petite	Grande
Cavités				
Description ⁴	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
Nombre de cavités / Unité	2	6	16	8
Rayon moyen de la cavité, Å	3,95	4,33	3,91	4,73
Nombre de coordination	20	24	20	28

3.2 Impact industriel des hydrates

Dans la littérature, on distingue deux grands axes de recherche autour des hydrates. Le premier considère la formation de ces structures comme un des problèmes majeurs menaçant les unités de traitement de gaz naturel et celles de production pétrolière (Wu *et al.*, 2007). En effet toutes les conditions (basse température, haute pression et présence d'eau et de

⁴ La notation a^b correspond à des polyèdres ayant b faces possédant a côtés

molécules hôtes) sont réunies au niveau des conduites favorisant ainsi la prise en masse de blocs d'hydrates, ce qui conduit à leur bouchage et à des dommages irréversibles. Cet aspect est illustré par la photo donnée en figure 16.



Figure 16. Pipeline bouché par un bloc d'hydrate, (<http://methanol-recovery.com>)

C'est dans ce contexte qu'a été proposé l'ajout d'inhibiteurs dont l'action est de ralentir la croissance des cristaux en retardant le temps d'induction cf. [Lachance et al., 2009](#) (cas des inhibiteurs cinétiques comme le Polyvinylpyrrolidone PVP cf. [Lederhos et al., 1995](#)) ou de déplacer l'équilibre thermodynamique de formation vers des pressions plus élevées et/ou des températures plus faibles (inhibiteurs dits thermodynamiques, tels que le méthanol, le monoéthylène glycol, cf [Ng et al., 1985](#)). Une étude réalisée par [Huo et al., 2001](#) a porté sur une troisième méthode utilisée pour la prévention des blocages de pipelines. Elle consiste en une injection de surfactants permettant la formation des hydrates dans une émulsion eau dans l'huile. Cette solution ne s'oppose pas à la formation d'hydrates, mais elle les disperse dans la phase continue (huile). Les auteurs donnent à cette technique l'appellation de "*prévention de blocage de pipelines par anti-agglomération*".

D'autres équipes de recherche s'intéressent à l'intérêt que peuvent présenter les hydrates dans d'autres domaines : la réfrigération, le stockage, le transport de gaz naturel ou les procédés de séparation ([Chatti et al., 2005](#)). La valorisation des hydrates dans les procédés de séparation a fait l'objet de nombreux travaux. Nous citons:

- Ballard, 2002 : Séparation paraffine/oléfine (C_3/C_3)
- Zhang *et al.*, 2005 : Production d'éthylène par séparation (C_1/C_2)
- Donath, 1964, McCormack, 1996, Max et Robert, 1999 : Désalinisation par formation d'hydrates
- Linga *et al.*, 2007a, Linga *et al.*, 2007b, Kang *et al.*, 2000 : Captage du CO_2 en postcombustion

La sélectivité thermodynamique que présentent les hydrates vis-à-vis de certaines molécules ainsi que leur grande capacité de stockage (1 volume d'hydrate peut contenir jusqu'à 180 volumes de gaz dans les conditions normales) sont des atouts majeurs incitant à penser aux hydrates comme moyen de séparation.

3.3 Conditions d'équilibre thermodynamique : État de l'art

La conception d'un procédé de captage de CO_2 en postcombustion requiert une bonne connaissance des conditions de stabilité des hydrates de CO_2/N_2 . A chaque composition de la charge, il existe une zone de stabilité où les hydrates de gaz se forment. C'est dans cette zone que nous devons nous situer dans le réacteur de formation. Pour une composition donnée de la charge, une courbe dite "courbe d'équilibre", délimite les domaines de formation et de dissociation des hydrates de gaz simples ou mixtes, comme le montre très schématiquement la figure 17. La construction de cette courbe se fait à partir des points P , T mesurés à l'équilibre thermodynamique, P étant la pression d'équilibre de formation d'hydrates à une température T donnée. Nous trouvons dans la littérature une large palette de techniques expérimentales adoptées pour la mesure des conditions d'équilibre. L'essentiel de ces méthodes sera exposé plus loin dans ce chapitre.

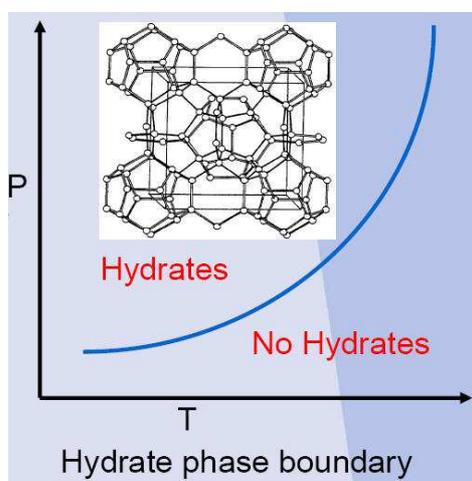


Figure 17. Courbe de dissociation, domaine de stabilité de l'hydrate

A la sortie des grandes installations industrielles, les fumées de postcombustion sont essentiellement composées de CO_2 , N_2 et O_2 aux proportions suivantes (Kang *et al.*, 2000), (Linga *et al.*, 2007b) :

- 15-20 % mol pour le CO_2 ;
- 5-9 % mol pour le dioxygène ;
- 70 – 80 % mol N_2 .

Si on se propose de rassembler les données d'équilibre thermodynamique relatives à la formation d'hydrates mixtes à partir de ces constituants on constate :

- L'absence de données d'équilibre pour des mélanges incluant le dioxygène. Les auteurs (Linga *et al.*, 2007 a), (Linga *et al.* 2007 b) et (Kang *et al.*, 2000) se justifient par le fait que N_2 et O_2 forment des hydrates à des conditions voisines.
- L'intérêt particulier porté au mélange CO_2 (17 % mol)/ N_2 . Cette composition a été qualifiée comme caractéristique des fumées de postcombustion Linga *et al.* (2007), Kang et Lee. (2000).
- Le manque de données pour des fumées dont la concentration en CO_2 est inférieure à 16,9 % mol.

Ces données d'équilibre représentées graphiquement sous la forme de $P = f(T)$, permettent d'obtenir les courbes de dissociation (cf. figure 17).

Nous allons présenter dans ce qui suit une revue exhaustive des données d'équilibre en présence d'hydrates des binaires CO_2 / eau (cf. Tableau 4), N_2 / eau (cf. Tableau 5), puis du ternaire CO_2 / N_2 / eau (cf. Tableau 6). Ces tableaux seront accompagnés des courbes de dissociation (Figure 18, Figure 19 et Figure 20). Celles-ci délimitent la présence des phases hydrate (H), aqueuse (L_W pour la phase aqueuse liquide) et vapeur (V). Notons qu'une quatrième phase liquide non aqueuse peut aussi se former dans le cas du CO_2 (L_{CO_2}). Les données en présence d'une phase aqueuse solide (formation de glace) ne font pas partie de cet inventaire.

3.3.1 Hydrates de CO₂

Tableau 4. Données d'équilibres L_w-H-V, L_w-H-L_{CO2} et H-L_{CO2}-V du binaire CO₂ + H₂O

Ref.	Nombre	Domaine T / K	Domaine P / MPa
L_w-H-V			
Deaton et al. (1946)	19	273,7 – 282,9	1,324 – 4,323
Unruh et al. (1949)	5	277,2 – 283,1	2,041 – 4,502
Larson et al. (1955)	36	271,8 – 283,2	1,048 – 4,502
Robinson et al. (1971)	7	273,9 – 283,3	1,379 – 4,468
Ng, H.-J. et al. (1985)	3	279,6 – 282,8	0,274 – 0,436
Vlahakis, et al. (1972)	44	271,6 – 283,2	0,104 – 0,450
Adisasmito et al. (1991)	9	274,3 – 282,9	0,142 – 0,437
L_w-H-L_{CO2}			
Takenouchi et al. (1965)	15	283,2 – 292,7	4,5 – 186,20
Ng, H.-J. et al. (1985)	6	282,9 – 283,9	5,03 – 14,36
H-L_{CO2}-V			
Vlahakis, et al. (1972)	56	263,0 – 288,0	2,644 – 5,076
Larson et al. (1955)	32	258,8 – 285,0	2,337 – 4,695

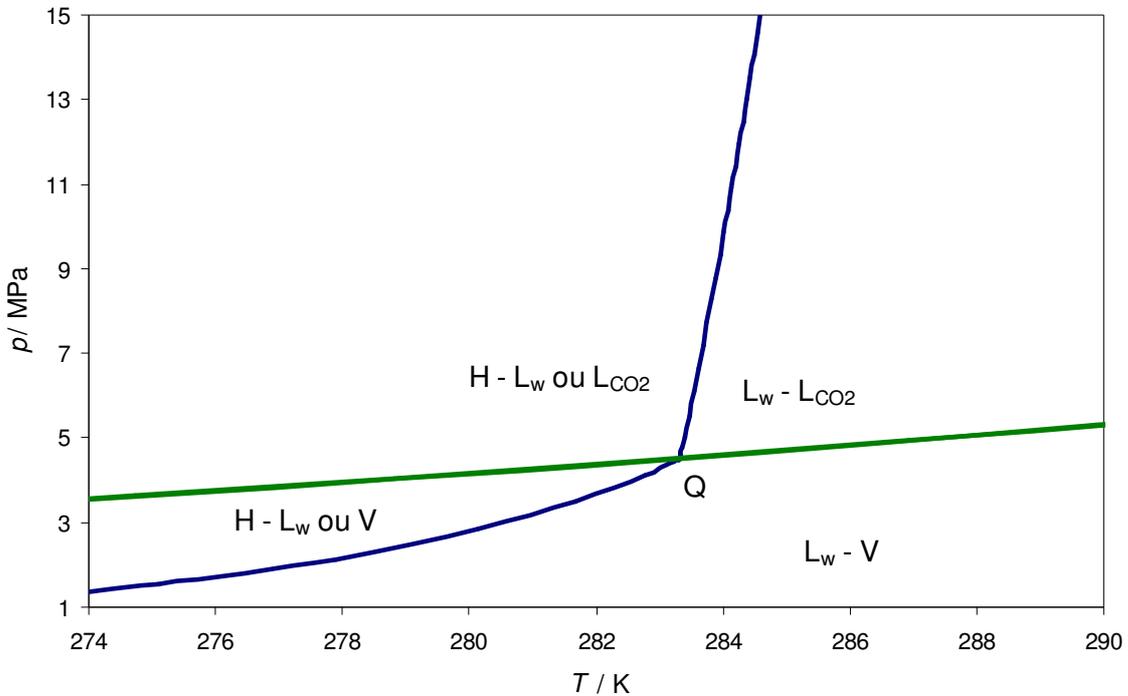


Figure 18. Courbe d'équilibre d'hydrate de CO₂, (tracée avec Multiflash)
L_w (eau liquide); L_{CO2} (CO₂ liquide); H (hydrate) et V (vapeur)
Q: Point quadruple

3.3.2 Hydrates de N₂

Tableau 5. Données d'équilibre L_w-H-V, binaire N₂ + H₂O

Ref.	Nombre	Domaine T / K	Domaine P / MPa
L_w-H-V			
van Cleeff <i>et al.</i> (1960)	37	272,0 – 291,0	14,48 – 95,86
Marchall, D.R. <i>et al.</i> (1964)	14	277,6 – 305,5	24,93 – 328,89
Jhaveri, J. <i>et al.</i> (1965)	8	273,2 – 281,1	16,27 – 35,16

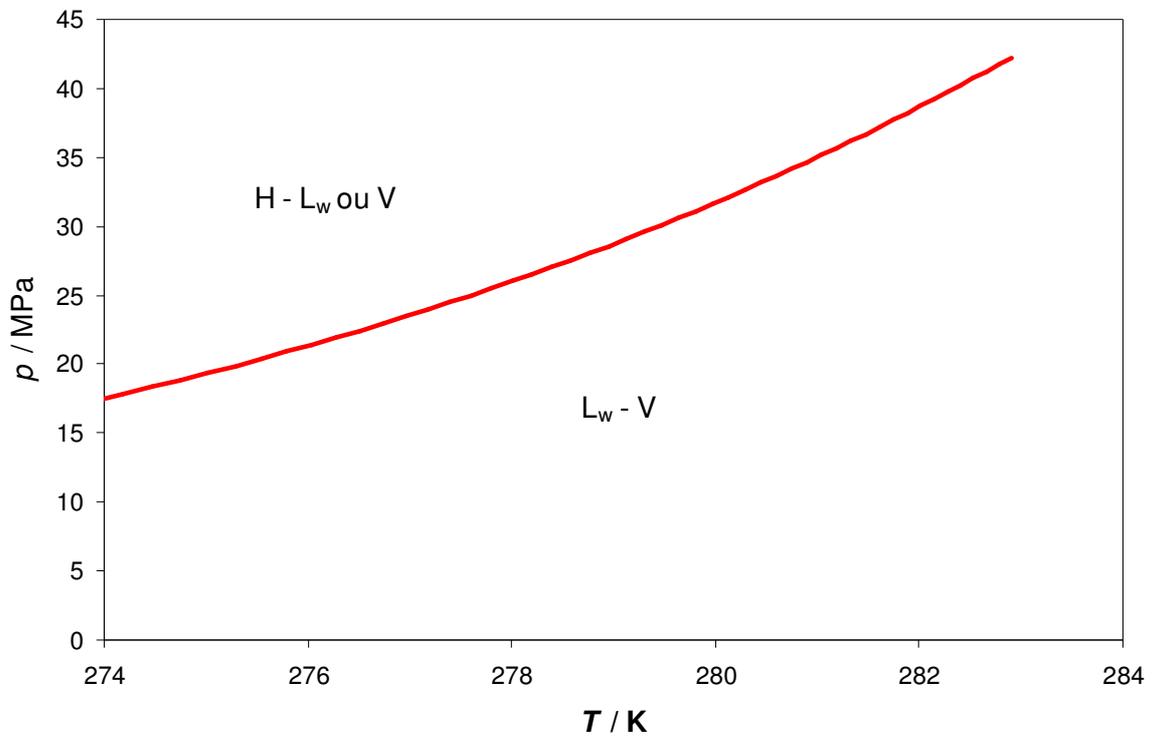


Figure 19. Courbe d'équilibre d'hydrate de N₂, (tracée avec Multiflash)
L_w (eau liquide); H (hydrate) et V (vapeur)

3.3.3 Hydrates mixtes de CO₂ / N₂

Tableau 6. Revue bibliographique des données d'équilibre thermodynamique de formation d'hydrates de CO₂/N₂ pour différentes compositions de CO₂

Author	Domaines de températures et pressions	Fraction molaire du CO ₂ dans la charge	Nombre de points de dissociation
Fan et Guo (1999)	273,1 – 280,2 K 1,22 – 3,09 MPa	0,9099 and 0,9652	9
Kang <i>et al.</i> (2001)	272,9 – 284,3 K 1,57 – 24,12 MPa	0,063 – 0,9659	28
Olsen <i>et al.</i> (1999)	273,4 – 281,9 K 1,986 – 9,550 MPa	0,162 – 0,7189	15
Linga <i>et al.</i> (2007)	273,7 K 1,6 – 7,7 MPa	0,169; 0,570; 0,830	3
Belandria <i>et al.</i> (submitted)	278,1-285,3 K 3,24-29,92 MPa	0,271-0,812	9

Concernant les hydrates mixtes de CO₂/N₂, rares sont les travaux qui ont adopté pour le CO₂ une concentration inférieure à 16,9 % mol, concentration caractéristique d'un procédé de captage de CO₂ en postcombustion. On peut mentionner par exemple Kang *et al.*, 2001 qui, dans une étude sur les équilibres de phase des hydrates de CO₂/N₂, ont couvert une large gamme de concentrations de CO₂ allant de 6,63 %mol à 96,59 % (cf. Figure 20).

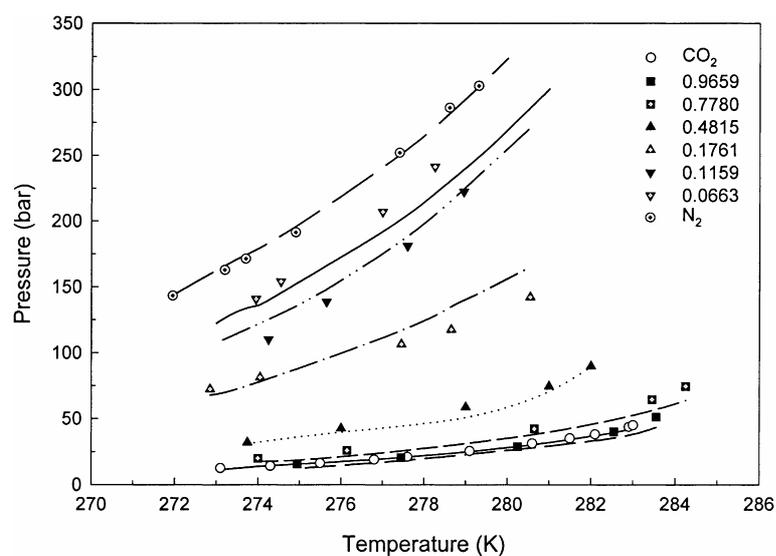


Figure 20. Courbes d'équilibre de formation d'hydrate de CO₂/N₂ (Kang *et al.*, 2001)

Le CO₂ forme incontestablement des hydrates de type I (Seo et Lee, 2004), (Shin *et al.*, 2009). La structure des hydrates de N₂ est un sujet qui prête à polémiques. La majorité des auteurs lui attribue une structure II (Sloan, 1998), Hendriks *et al.* 1996 sont plutôt en faveur d'une structure I. La structure cristalline des hydrates mixtes de CO₂/N₂ obtenue est, selon Kang *et al.* (2001) :

- sII pour des charges diluées en CO₂ (<15 % mol);
- sI pour des pourcentages molaires en CO₂ > 15 %.

L'évolution des conditions d'équilibre en fonction de la composition du mélange gazeux est rendue explicite par le traçage des courbes d'équilibre. L'examen de la figure 20 montre que le niveau de pression requis pour la formation des hydrates est d'autant plus faible que le pourcentage en CO₂ est élevé. Cette évolution est en faveur d'un procédé de captage avec une succession d'étapes de formation/dissociation. En effet, d'étage en étage, l'alimentation se concentre en CO₂ donnant lieu à des pressions opératoires de plus en plus faibles.

3.4 Conditions opératoires, notion de force motrice

Dans un procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates, les conditions opératoires de la colonne de formation doivent obligatoirement se situer dans la zone de stabilité des hydrates. Linga *et al.* (2007) définissent la force motrice F_m , comme étant l'écart entre la pression opératoire du procédé et la pression d'équilibre (point de la courbe). Cet écart doit être positif pour la pression ($P_{op} > P_{eq}$ ⁵), négatif pour la température. La formation d'hydrates ne se fera pas si la force motrice appliquée est faible. C'est ce qu'ont observé Linga *et al.* (2007) qui, en appliquant au système CO₂ 16,9 %mol/N₂ une F_m de 1,3 MPa à une température $T = 273,7$ K, n'ont pas observé de nucléation pendant 2 jours. Par ailleurs, se placer à des pressions très élevées par rapport à la pression d'équilibre n'est pas non plus recommandé. En effet, la sélectivité du système sera affectée, comme l'explique le même auteur dans une étude où il teste l'efficacité de son procédé de séparation à 10 et 11 MPa. La pression d'équilibre du système étudié à 273,15 K est 7,7 MPa. Les résultats d'analyse de la phase hydrate sont résumés dans le tableau 7. Une baisse de rendement, en termes de concentration de CO₂ dans la phase hydrate est constatée quand on passe d'une pression opératoire de 10 à 11 MPa. Ceci s'explique par le fait que les hydrates de N₂ se forment à des niveaux de pression plus élevés que les hydrates de CO₂. Ainsi, augmenter la pression opératoire conduit à enclathrer

⁵ P_{op} et P_{eq} sont respectivement la pression opératoire et la pression d'équilibre

davantage de molécules de N₂. Si en revanche on définit la force motrice à partir de la variable température, celle-ci doit être choisie de telle sorte que la température opératoire soit inférieure à la température d'équilibre. Cette variante est utilisée dans le procédé de [Kang et al., \(2001\)](#). Les auteurs, en opérant d'une manière isotherme, à 274, 277 et 280 K, constatent un meilleur rendement du procédé à la plus faible température (274 K). Descendre plus bas en température aurait exposé l'auteur au problème de formation de glace. Une conclusion quant à la sensibilité du procédé aux conditions opératoires peut être dressée à ce stade. Le rendement du procédé ainsi que sa consommation énergétique dépendent fortement des paramètres température et pression opératoires.

Tableau 7. Évolution de la composition de la phase hydrate en fonction de la pression, système CO₂/N₂, T= 273,15 K ([Linga et al., 2007](#))

	P = 9 MPa, Fm = 1,3 MPa	P = 10 MPa Fm = 2,3 MPa	P = 11 MPa Fm = 3,3 MPa
% CO ₂ mol hydrate	pas de nucléation	57,3	55,1

3.5 Les promoteurs d'hydrates : captage par formation d'hydrates à pression modérée

La littérature est abondante autour des composés promoteurs, qui en participant en tant que composés secondaires dans la formation des hydrates, adoucissent les conditions opératoires en déplaçant l'équilibre thermodynamique vers des pressions plus basses et/ou des températures plus élevées. Une grande variété de promoteurs d'hydrates existe, parmi eux le tétrahydrofurane (THF), appartenant à la famille d'éthers cycliques. Un autre groupe de composés chimiques est aussi réputé pour ses propriétés promotrices. Il s'agit des sels quaternaires d'ammonium comme le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) ou encore le fluorure de tétrabutylammonium (TBAF). Ces molécules sont schématisées en figure 21.

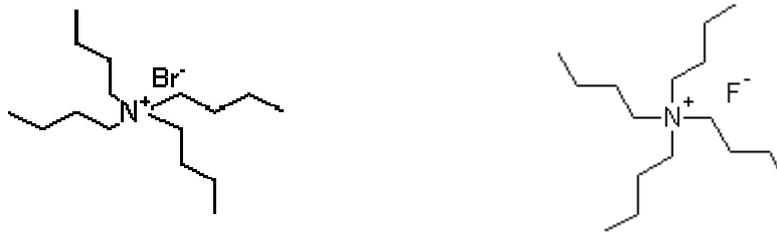


Figure 21. Molécules de sels d'ammoniums quaternaires : TBAB et TBAF

3.5.1 Le THF et autres éthers cycliques

La quantité stœchiométrique nécessaire à la formation d'hydrates de THF est de (1:17), ce qui correspond à une concentration de THF dans l'eau égale à 19,17 % massique (Marinhas *et al.*, 2007). L'hydrate formé se dissocie, selon Larsen *et al.*, 1998, à une température $T = 277,4$ K à pression atmosphérique. La structure cristalline des hydrates de THF est de type SII. La figure 22 montre l'organisation d'un tel édifice cristallin. Nous trouvons dans la littérature des données d'équilibre de type "liquide-vapeur", "liquide-liquide" et "solide-liquide" se rapportant au binaire eau-THF. Le cristallin de l'hydrate de thf

tableau 8 résume l'ensemble de ces données, en précisant pour chaque campagne de mesures, les domaines de pression et de température. Nous remarquons à l'examen de ce tableau que les données « liquide-liquide » se situent aux températures les plus élevées.

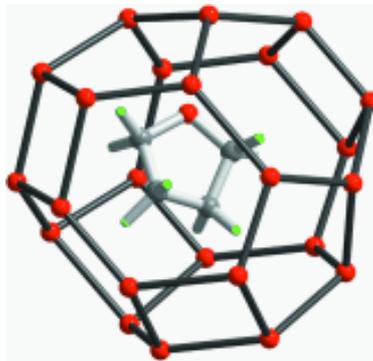


Figure 22. Réseau cristallin de l'hydrate de THF

Tableau 8. Données d'équilibres « solide-liquide », « liquide-liquide » et « liquide-vapeur » du binaire eau – THF

	Type	Nombre	Pressions / kPa	Températures / K
ELS ⁶	Hayduk <i>et al.</i> , 1973	9	-	165-276,5
	Delahaye <i>et al.</i> , 2006	29	-	271,8 – 277,8
ELL	Matous <i>et al.</i> , 1972	35	-	344-410
	Riesco <i>et al.</i> , 2005	82	483-6060	345-405
	Wallbruch <i>et al.</i> , 1995	51	1100-24700	345,7-407,6
ELV	Signer <i>et al.</i> , (1969)	21	3,16 – 21,60	298,15
	Treiner <i>et al.</i> , (1973)	22	31,16 – 235,85	343,15 – 363,15
	Pividal (1991)	21	2,33 – 18,82	293,15 – 323,15
	Matous, <i>et al.</i> , (1972)	34	40,42 – 120,10	323,15 – 343,15
	Shnitko <i>et al.</i> , (1968)	11	16,51 – 22,80	298,15

⁶ Ces équilibres solide-liquide concernent la glace et les hydrates de THF..

La figure 23 montre un diagramme de phase d'équilibre « liquide-liquide » du binaire eau – THF. Étant donné la démixtion eau-THF à partir de 350 K, on peut penser au risque de perte de promoteur au niveau de la colonne de régénération, où les températures sont les plus élevées. Ce risque est *a priori* négligeable en raison des quantités faibles de THF dans le procédé

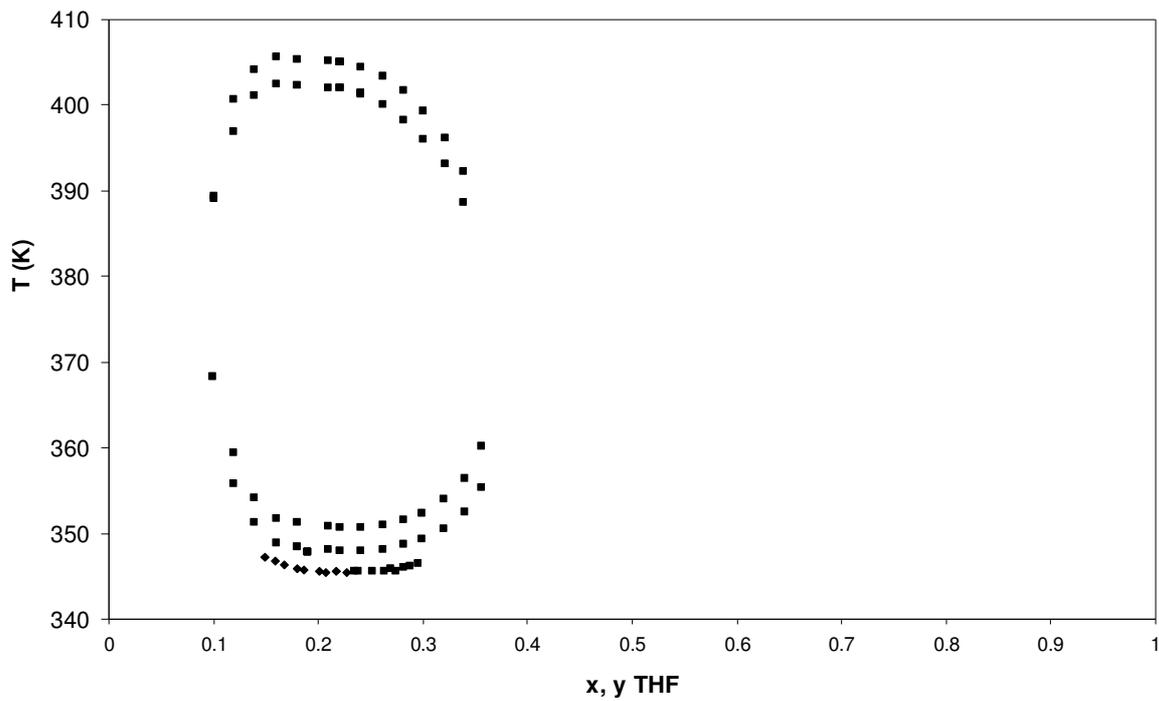


Figure 23. Diagramme d'équilibre "liquide – liquide" du binaire eau - THF

La construction du diagramme de phases « solide-liquide » du binaire eau – THF a été étudiée par [Delahaye et al. \(2006\)](#). Les auteurs ont eu recours à la calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) pour aboutir au tracé illustré en figure 24. Nous retrouvons sur ce graphique la quantité de THF correspondant à l'état de stœchiométrie, évoquée plus en avant (~ 19 % massique). Au delà de ce pourcentage, nous pouvons remarquer que l'hydrate de THF est la seule phase solide qui puisse exister.

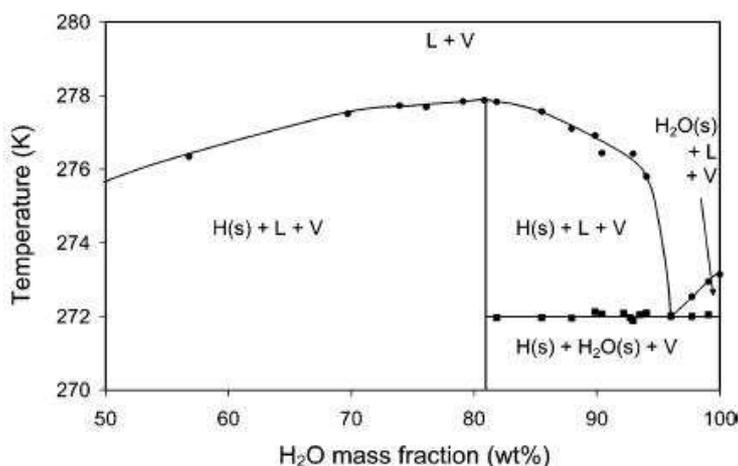


Figure 24. Diagramme de phase du binaire eau – THF ([Delahaye et al., 2006](#))

Le tableau 9 regroupe, pour les formateurs d'hydrates CO_2 , N_2 et méthane, quelques données d'équilibres en présence de THF. L'effet de cette molécule est remarquable sur l'évolution de la pression d'équilibre de formation d'hydrates simples et mixtes des espèces considérées, vers des valeurs plus faibles. L'ajout de ce promoteur à une concentration de 1,5 % mol dans l'eau rend la formation d'hydrates à partir du système (CO_2 16,9 % mol/ N_2) réalisable à pression atmosphérique pour une température de 274,25 K ([Linga et al., 2007](#)). Rappelons que les conditions d'équilibre initiales relatives à ce système sont $P = 0,7$ MPa, $T = 273,75$ K [[Linga et al. \(2007\)](#)]. L'étude du déplacement de l'équilibre thermodynamique de la formation d'hydrates de CO_2/N_2 en fonction de la composition du système et de la concentration du THF a constitué la motivation de l'équipe [Kang et al. \(2001\)](#). La figure 25 illustre le comportement de la pression dans les différents cas envisagés (indiqués dans la légende de la figure).

Tableau 9. État de l'art des données d'équilibres d'hydrates de CO₂, N₂ et CH₄ en présence de THF

Ref.	Gaz1/Gaz2	Concentration gaz1 (%mol)	Concentration THF (% mol dans l'eau)	Domaines T / K P / MPa
Sabil (2010)	CO ₂	100 %	1 -3 -5 et 7 %	279,9 - 291,51 0,26 – 4,40
Seo <i>et al.</i> (2001)	N ₂	100 %	1 % - 2 % - 3% et 5%	280,85 - 293,75 2,463 - 10,872
de Deugd (2001)	CH ₄	100 %	1,07-1,08 et 5 %	289,85 - 306,23 2,051 – 14,047
Kang <i>et al.</i> (2001)	CO ₂ /N ₂	17 et 30 %	1 et 3 %	274,85 - 295,45 0,2 - 12,905

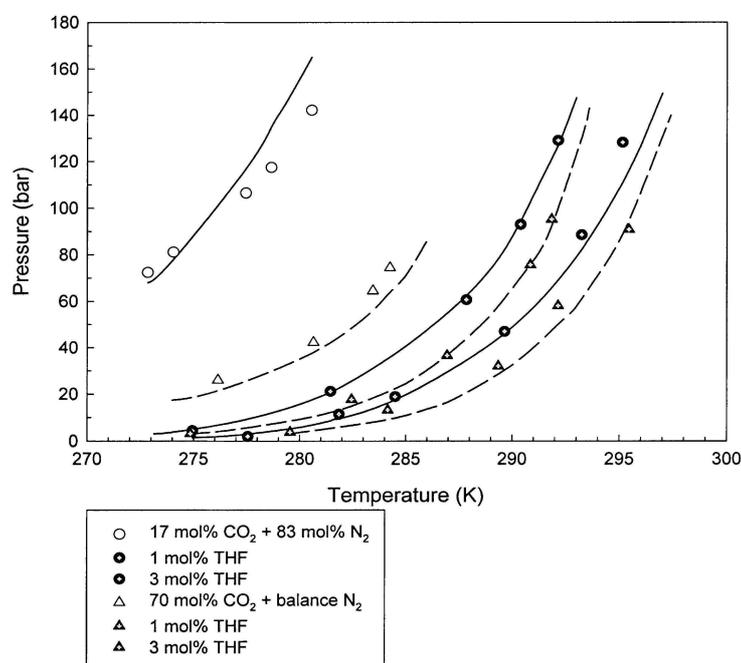


Figure 25. Déplacement des courbes d'équilibre hydrate-liquide-vapeur d'hydrates de CO₂/N₂ par ajout du THF (Kang *et al.*,2001)

Outre le THF, des molécules telles que le 1-4 dioxane, l'oxyde de propylène ou l'acétone présentent un effet promoteur intéressant. Elles possèdent toutes, selon une étude de Seo *et al.*, (2001), la faculté d'adoucir les conditions de formations d'hydrates à des degrés différents. Dans cette étude, l'auteur parvient à classer ces différentes molécules par ordre promoteur croissant. Les plus basses pressions sont obtenues avec le THF, et on lui attribue donc le pouvoir promoteur le plus élevé. Il est suivi de l'oxyde de propylène, puis du 1-4

dioxane et enfin de l'acétone. L'effet de ces molécules sur le déplacement de l'équilibre des hydrates de diazote est illustré à la **figure 26**.

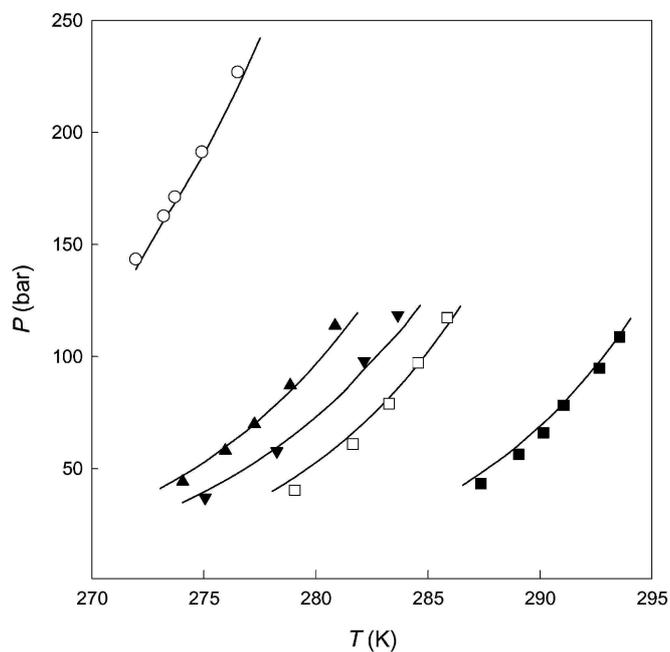


Figure 26. Comparaison du pouvoir promoteur du THF, du dioxane, de l'oxyde de propylène et de l'acétone sur le déplacement d'équilibre de formation d'hydrates de N₂ : (○) courbe d'équilibre de formation d'hydrates de N₂ sans promoteur, (▲) en présence d'acétone (3 % mol), (▼) en présence du 1-4 dioxane (3 % mol), (□) en présence d'oxyde de propylène (3 % mol), (■) en présence de THF (3 % mol), (Seo *et al.*, 2001)

3.5.2 Les promoteurs de type sels d'ammonium quaternaires

Toujours dans la même optique de la diminution de la pression d'équilibre de formation des hydrates, certains travaux proposent une autre molécule promotrice : le TBAB (bromure de tétrabutylammonium). Cette molécule, appartenant à la famille des sels quaternaires d'ammonium, est aussi un composé d'insertion. Plus généralement, dans le cas des molécules de type TBAX (X= Br, F,...), on parle plutôt de semi-clathrates. Cette appellation est due au fait que ce type de molécule ne se comporte pas seulement comme une molécule hôte, mais participe également à la création de l'édifice cristallin (liaison chimique avec les molécules de la cage), comme le montre la figure 27.

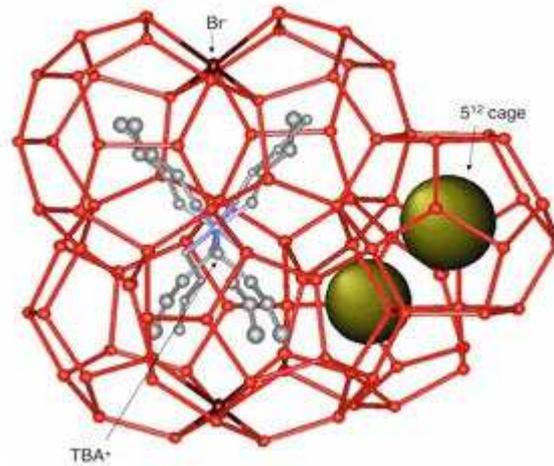


Figure 27. Semi-clathrates de TBAB : le promoteur participe dans la construction de la structure cristalline, (<http://hydrates.mines.edu>)

Darbouret *et al.*, (2005) et Oyama *et al.*, (2005) se sont intéressés à la mesure de températures de fusion d'hydrate de TBAB, à pression atmosphérique et pour différentes concentrations de TBAB. L'évolution de la température de fusion en fonction de la teneur en TBAB (cf. Figure 28) montre l'existence de deux types d'hydrates de TBAB (type A et type B).

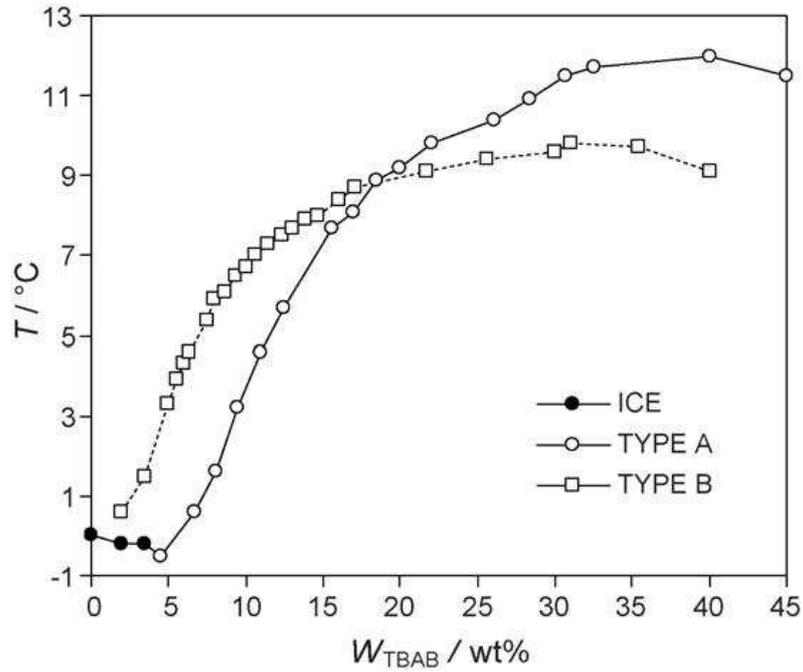


Figure 28. Domaines de stabilité des hydrates de TBAB à pression atmosphérique : mise en évidence des types A et B

Selon [Lin et al. \(2008\)](#), le TBAB et le THF ont des effets promoteurs voisins aux mêmes concentrations massiques, comme le montre la **figure 29**.

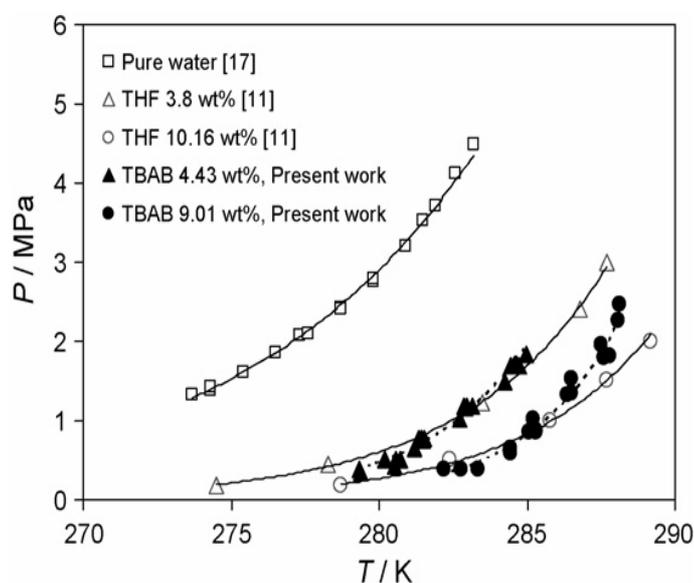


Figure 29 : THF et TBAB, effets promoteurs voisins sur l'équilibre de formation d'hydrates de CO₂ ([Lin et al., 2006](#))

D'autres molécules à effet promoteur sont le TBAF (fluorure de tétrabutylammonium) et le TBAC (chlorure de tétrabutyl ammonium), qui comme le TBAB, forment avec l'eau des semi-clathrates. Une étude comparative portant sur le pouvoir promoteur des molécules TBAB, TBAF et TBAC a été menée par [Li et al. \(2010\)](#). En ayant recours à la méthode isochore, l'équipe a pu mesurer les conditions d'équilibre de formation d'hydrates de CO₂ en présence de chacune de ces molécules de type TBAX. Les résultats de cette étude mettent en exergue le fort pouvoir promoteur du TBAF. Comme le montre la figure 30, les conditions d'équilibre de formation des hydrates de CO₂ en présence de TBAF, se situent vers les pressions les plus basses. L'effet promoteur du TBAC reste modeste par rapport à celui des molécules TBAB et TBAF. La mesure des conditions de formation d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ en présence de TBAB, a constitué la motivation des chercheurs [Duc et al., 2007](#) et [Deschamps et Dalmazzone, 2009](#). Les pourcentages en CO₂ adoptés par la première équipe sont 15,5 -19,2- 23,4- 21,5 % mol. Les résultats obtenus ont été schématisés sur un même diagramme P-T (cf. Figure 31).

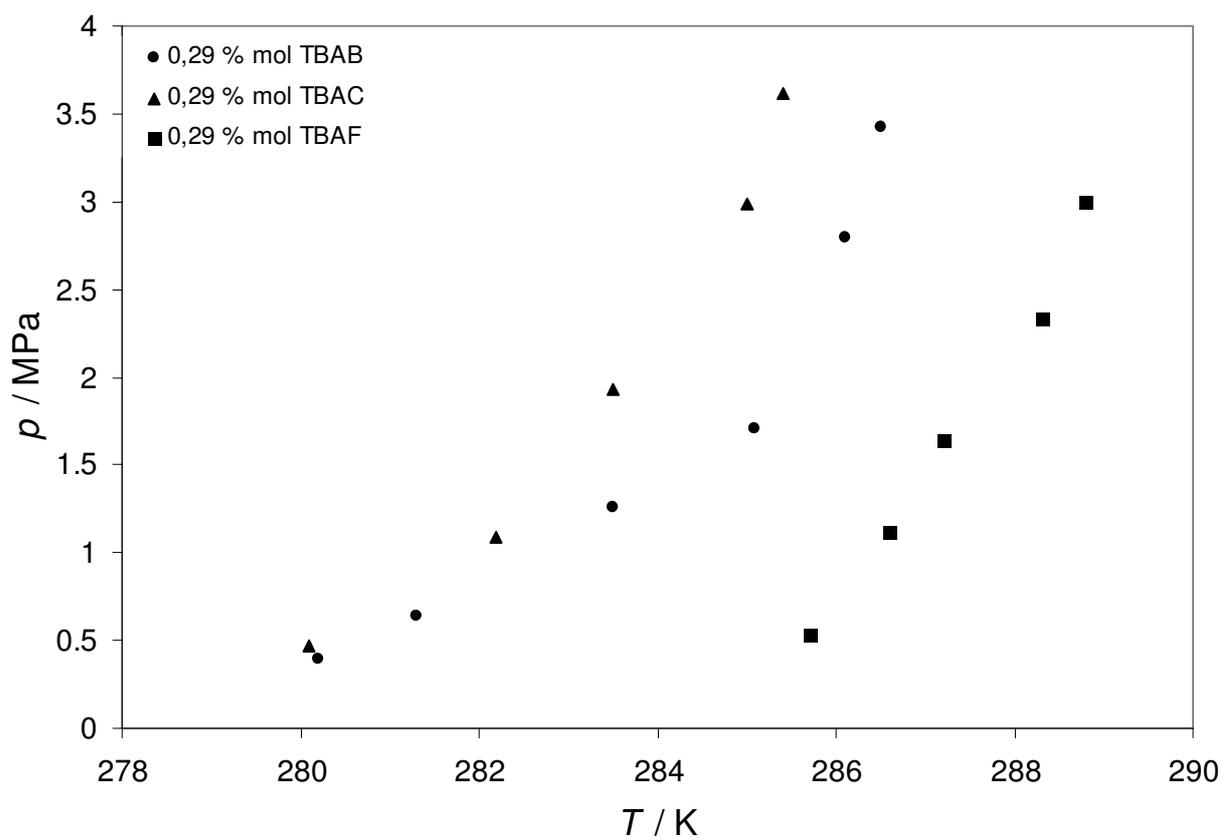


Figure 30. Étude comparative du pouvoir promoteur des molécules TBAB, TBAC et TBAF sur l'équilibre de formation des hydrates de CO₂

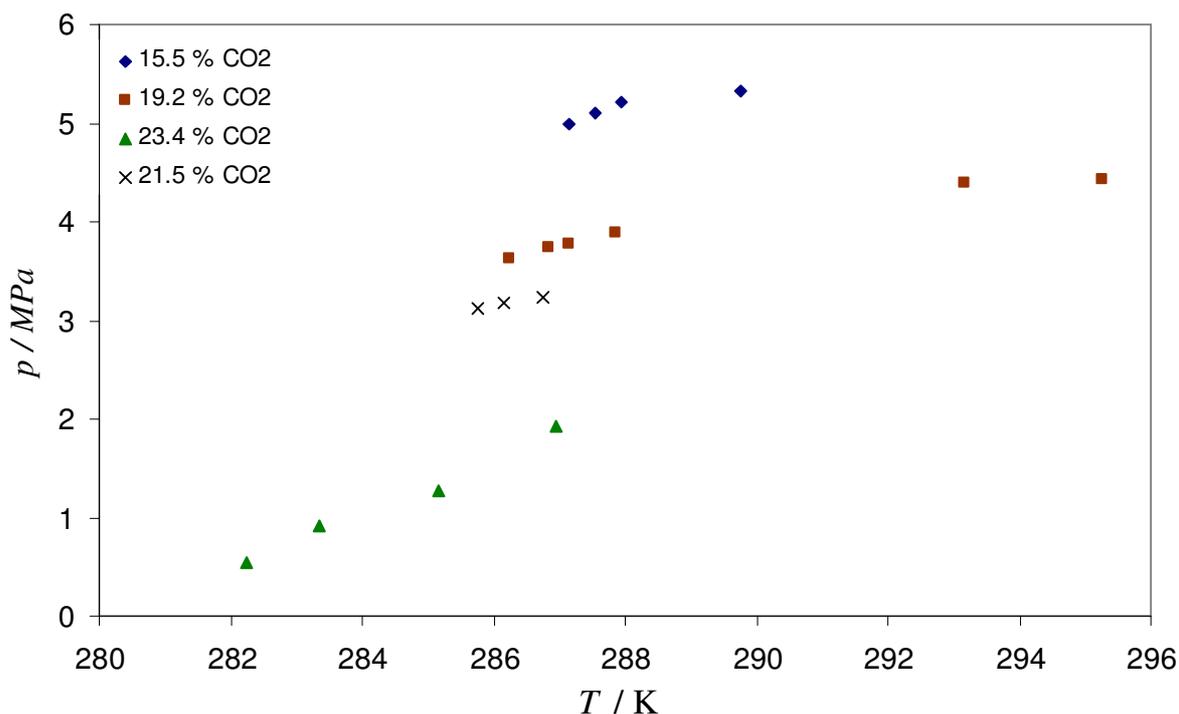


Figure 31. Mesure de l'équilibre thermodynamique de formation d'hydrates de CO_2/N_2 en présence de TBAB (5 % massique), à différentes compositions de CO_2 :
Données de [Duc et al., 2007](#)

Les 4 courbes correspondant aux différentes compositions devraient avoir théoriquement des pentes similaires, ce qui est loin d'être le cas. En outre, pour certaines compositions, on ne peut pas parler de "courbes" d'équilibre, étant donné le faible intervalle de pression sur lequel a porté la mesure des températures de dissociation (e.g. données associées à la charge de 21,5 % mol de CO_2).

[Deschamps et Dalmazzone \(2009\)](#) en ayant recours à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ont pu déterminer les températures de dissociation d'hydrates de CO_2/N_2 en présence de TBAB (40 % massique). La gamme de pression couverte s'étend de 2,9 à 9,18 MPa, le gaz d'étude est à 24,9 % mol en CO_2 . Nous avons choisi de schématiser, sur un même graphique, les données de [Deschamps et Dalmazzone \(2009\)](#), ainsi que celles de [Duc et al. \(2007\)](#) pour une concentration de CO_2 égale à 23,4 % mol. L'examen de la Figure 32 montre une incohérence des données mise en évidence par des pentes très différentes.

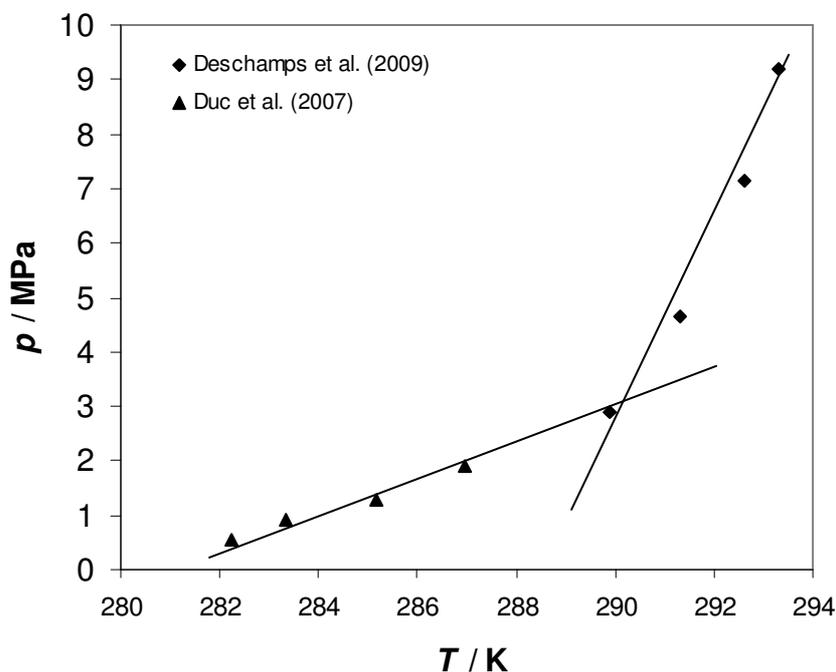


Figure 32. Données d'équilibre d'hydrates de CO₂/N₂ en présence de TBAB: confrontation entre (Deschamps et Dalmazzone, 2009) et (Duc *et al.*, 2007)

D'après les travaux de Fan *et al.* (2009), le recours au TBAF est en faveur d'un procédé plus sélectif vis-à-vis du CO₂ par rapport à un procédé qui utiliserait du TBAB. En effet, à une pression de 2,46 MPa et une température de 277,65 K, l'auteur parvient à récupérer une phase hydrate à 56% mol en CO₂ à partir d'une charge à 16,6 % mol. La concentration maximale en CO₂ qu'a pu obtenir l'auteur en utilisant le TBAB est de 36,5 %. Cette concentration correspond à une pression de 4,06 MPa et une température de 277,65 K.

La forte sélectivité vis-à-vis du CO₂ en présence de TBAF est, selon les auteurs, due à l'abondance des cages 5¹²6² dans le réseau cristallin des hydrates de TBAF. La molécule de CO₂ de diamètre plus grand que celle de N₂, a plus de facilité à occuper les larges cages de l'édifice cristallin. Le tableau 10 présente un inventaire des données d'équilibres d'hydrates de CO₂, N₂ et CH₄ en présence d'additifs promoteurs de type sels d'ammonium quaternaires TBAB et TBAF.

Tableau 10. État de l'art des données d'équilibre d'hydrates de CO₂, N₂ et CH₄ en présence de TBAB et TBAF

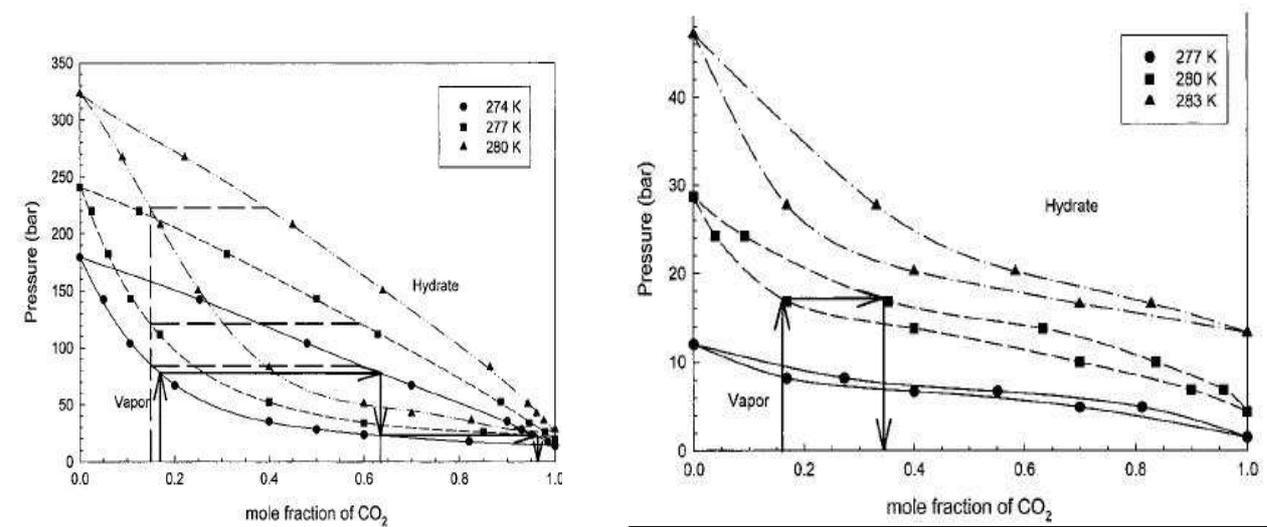
Ref.	Gaz1/Gaz2	Concentration gaz1 (%mol)	Concentration TBAB (% massique ⁷)	Domaines T / K P / MPa
CO₂ / eau / TBAB				
Arjmandi <i>et al.</i> (2007)	CO ₂	100 %	10 et 42,7	285,55 – 291,15 1,248 – 4,09
Deschamps et Dalmazzone (2009)	CO ₂	100 %	4	286,5 – 288,6 0,83 – 2,25
Li <i>et al.</i> (2010)	CO ₂	100 %	0,293 et 0,617 % mol	280,2 – 288,8 0,40 – 3,21
Duc <i>et al.</i> (2007)	CO ₂	100 %	0,29 – 0,61 – 3,6 et 9,4 % mol	279,3 – 286,2 0,273 – 0,986
N₂ / eau / TBAB				
Arjmandi <i>et al.</i> (2007)	N ₂	100 %	10	285,15 – 292,95 4,688 – 33,503
Deschamps et Dalmazzone (2009)	N ₂	100 %	4	286,0 – 291,6 6,27 – 20,5
Duc <i>et al.</i> (2007)	N ₂	100 %	0,29 et 0,61 % mol	279,3 – 284 0,664 – 2,9
CH₄ / eau / TBAB				
Mohammadi et Richon (2010)	CH ₄	100 %	5	283,6 – 291,1 1,31 – 11,08
Arjmandi <i>et al.</i> (2007)	CH ₄	100 %	5 -10-20 et 30 %	287,15 – 298,15 1,421- 41,369
CO₂ / N₂ / eau / TBAB				
Deschamps et Dalmazzone (2009)	CO ₂ / N ₂	24,9 %	4	289,9 – 293,3 2,91 – 9,18
Duc <i>et al.</i> (2007)	CO ₂ / N ₂	15,5 – 19,2 – 21,5 et 23,4 %	0,29 % mol	282,25 - 295,25 0,55 – 5,32
CH₄ / CO₂ / eau / TBAB				
Paricaud (2011)	CO ₂ /CH ₄	60 %	5-10 et 20	286,73 – 293,00 2,828 – 6,540
Paricaud (2011)	CO ₂ /CH ₄	40 %	5-10 et 20	286,26 – 292,59 2,972 – 6,370
Deschamps et Dalmazzone (2009)	CO ₂ / CH ₄	50 %	4	290,9 – 292,4 1,14 – 3,20
CO₂ / eau / TBAX				
Li <i>et al.</i> (2010)	CO ₂	100 %	0,293 % mol TBAC	280,1 0,47
			0,617 % mol TBAC	282,2 – 289,2 1,09 – 3,77
			0,293 % mol TBAF	285,7 – 288,8 0,53 – 3,00
			0,617 % mol TBAF	290,8 – 293,5 0,54 – 2,33

⁷ si non indiqué

3.6 Limitations liées à l'ajout des promoteurs

3.6.1 Baisse de sélectivité du procédé

Il est très important de mentionner que les promoteurs d'hydrates sont avant tout des molécules hôtes qui, aux conditions $T-p$ adéquates, forment des hydrates avec l'eau. Prenons l'exemple du TBAB qui donne, en présence d'eau, des semi-clathrates à pression atmosphérique aux alentours de 278 K. Le THF et le 1-4 dioxane forment plutôt des hydrates de type sII (Kang *et al.*, 2001). Il est évident que la composition des hydrates formés à partir d'un système gaz + eau sera de 100 % en gaz formateur. Ceci n'est pas vrai en présence de promoteur qui va concurrencer les constituants du système gazeux dans l'occupation des cages du réseau cristallin, il sera même privilégié du fait de sa présence dans la phase aqueuse (Delahaye *et al.*, 2006). Considérons par exemple le système CO₂ (16,9 % mol)/N₂, qui soumis à une pression de 10 MPa et une température de 273,15 K, forme des hydrates dont la composition en CO₂ est de l'ordre de 57,3 % (Linga *et al.*, 2007). L'ajout de THF (1 % mol) au même système diminue le pourcentage de CO₂ dans la phase hydrate à 35 % (Kang *et al.*, 2000). Le recours aux molécules promotrices permet certes d'adoucir les conditions opératoires, mais nuit à la sélectivité de la phase hydrate vis-à-vis du gaz que l'on désire récupérer. Ces mêmes auteurs ont mis en évidence cette baisse de sélectivité au moyen de diagrammes $P-x$ (cf. **Error! Reference source not found.**) et l'expriment par une diminution de l'écart de concentration du CO₂ entre la phase gaz initiale et la phase hydrate : un écart important est témoin du bon déroulement de la séparation.



(a) Diagrammes P-x relatifs à la formation d'hydrates de (CO₂ 17 % mol /N₂) aux isothermes (274, 277 et 280 K).

(b) Diagrammes P-x relatifs à la formation d'hydrates de (CO₂ 17 % mol/N₂/THF 1%mol) aux isothermes (277, 280 et 283 K).

Figure 33. Diagrammes Px

3.6.2 Limitation due à la concentration

Linga *et al.*, 2007 constatent que l'effet promoteur s'accroît en augmentant la concentration du THF dans la phase aqueuse de 0,5 à 1,5 % mol dans le système CO₂ (16,9) %mol / N₂. Par ailleurs Kang *et al.*, 2000 obtiennent les plus faibles pressions d'équilibre à la plus grande concentration de THF (3 % mol dans l'eau) pour leurs deux systèmes d'étude (CO₂ / N₂) à 17 % et 70 % mol en CO₂. Le comportement linéaire de la pression d'équilibre en fonction de la concentration du promoteur s'arrête selon certains (Kang *et al.*, 2001) et (Delahaye *et al.*, 2006) à une valeur de concentration optimale au-delà de laquelle l'action promotrice s'inverse en une action inhibitrice et l'équilibre thermodynamique se déplace vers des pressions plus élevées. Pour les promoteurs qui forment avec l'eau des hydrates de type sII, tels que le THF et le 1-4 dioxane, cette concentration optimale est égale à 5,6 % mol- 6 % mol dans l'eau (Kang *et al.*, 2000), elle correspond au rapport (1:17) relatif à une formation stœchiométrique d'hydrates de type sII, en supposant que ces molécules n'occupent que les grandes cages de la

maille cristalline. Dans une étude thermo économique d'un procédé de captage du CO₂, [Duc et al. \(2007\)](#) constatent que l'ajout du TBAB en tant que molécule promotrice aux concentrations 4,96 et 65,04 % massique, conduit au déplacement de l'équilibre thermodynamique vers la même pression de 0,8 MPa à T = 284 K (P sans additif = 14,366 MPa). Sur la base d'un tel constat, l'auteur conclut que l'augmentation de la concentration du TBAB est sans effet sur la pression d'équilibre, voire inutile. Au contraire, [Lin et al. \(2008\)](#) notent une amplification de l'effet promoteur du TBAB sur la formation d'hydrates de CO₂, dans la gamme de concentration (4,43-9,01 % massique). Les valeurs des pressions d'équilibre obtenues, sont de 1,715, 0,84 et 0,58 MPa à T≈284 K aux concentrations 4,4, 7, et 9 % massique. En ajoutant le TBAB à des teneurs plus élevées, la pression d'équilibre continue de décroître jusqu'à ce qu'elle atteigne une pression minimale correspondant à un ajout égal à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation d'hydrates de TBAB. Au-delà de cette concentration seuil, la pression d'équilibre prend le chemin inverse. Ce fait peut expliquer, selon [Lin et al. \(2008\)](#), l'insensibilité de la pression observée chez [Duc et al.\(2007\)](#), à l'ajout du TBAB à une concentration de l'ordre de 65 % massique, concentration supérieure en l'occurrence à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation d'hydrates de TBAB (40 % massique pour des hydrates de type A et de 32 % massique pour ceux de type B).

3.6.3 Limitation cinétique

[Linga et al., 2007](#), dans une étude cinétique de formation d'hydrates de CO₂/N₂, mesurent à *T-p* constantes, le nombre de moles de gaz consommés dans la formation d'hydrates, en fonction du temps. L'équipe s'intéresse principalement aux variables temps d'induction et vitesse de formation des hydrates. Les systèmes d'étude sont les suivants :

- CO₂ (16,9%mol)/N₂.
- CO₂ (16,9%mol)/N₂ + THF (1 %mol) dans l'eau.

En se référant à la figure 34, on constate que bien que l'ajout du THF conduit à une induction presque instantanée (sans THF, temps d'induction⁸ = 16,3 min), il entraîne une baisse de la vitesse de formation (R_f)⁹ des hydrates.

⁸ Le temps d'induction marque le début de la cristallisation ("Onset")

⁹ La vitesse de formation R_f est donnée par la pente de la droite cinétique durant les 20 minutes qui suivent l'induction

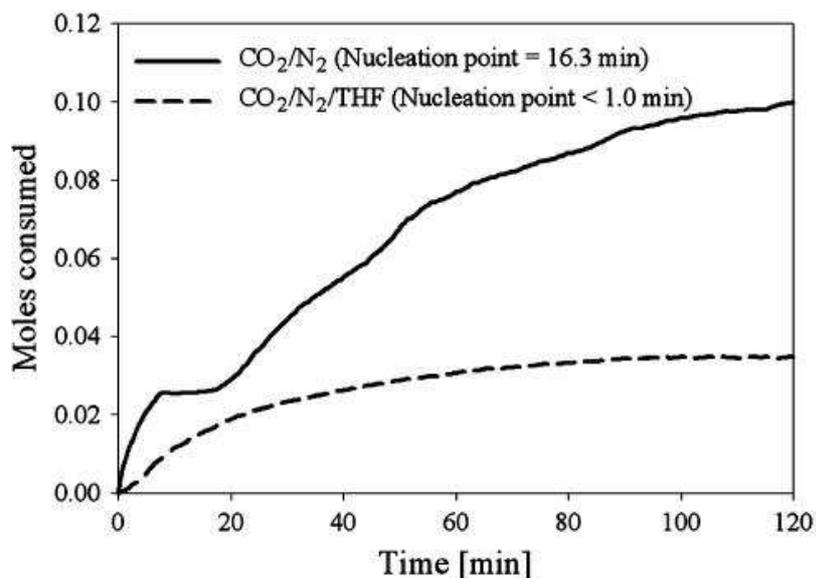


Figure 34 . Influence du THF sur la cinétique de la formation d'hydrates

3.6.4 Les alcools : promoteurs de SII, inhibiteurs de SI

Il est d'usage d'avoir recours aux alcools dans le but de prévenir la formation des hydrates. [Maekawa \(2008\)](#) découvre dans le propanol un pouvoir promoteur qui, bien que faible, mérite d'être évoqué. L'auteur signale que cette action promotrice n'est observée qu'à des concentrations en 2-propanol > 3 % massique, la structure de l'hydrate mixte obtenue est sII. A des concentrations < 2 % massique où la structure formée est sI, l'alcool joue une action inhibitrice. Selon la température, les plus faibles pressions sont obtenues pour des concentrations situées entre 12 et 16,4 % massique. L'auteur fait remarquer que ces concentrations correspondent à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation des hydrates de 2-propanol de structure II.

De même, l'ajout du 1-propanol à des concentrations supérieures à 3-5 % massique, fait déplacer l'équilibre thermodynamique de formation d'hydrates de méthane vers des pressions plus basses. A l'examen de la figure 35, on peut aussi constater que le pouvoir promoteur du 1-propanol n'est perçu qu'à des températures supérieures à 282 K.

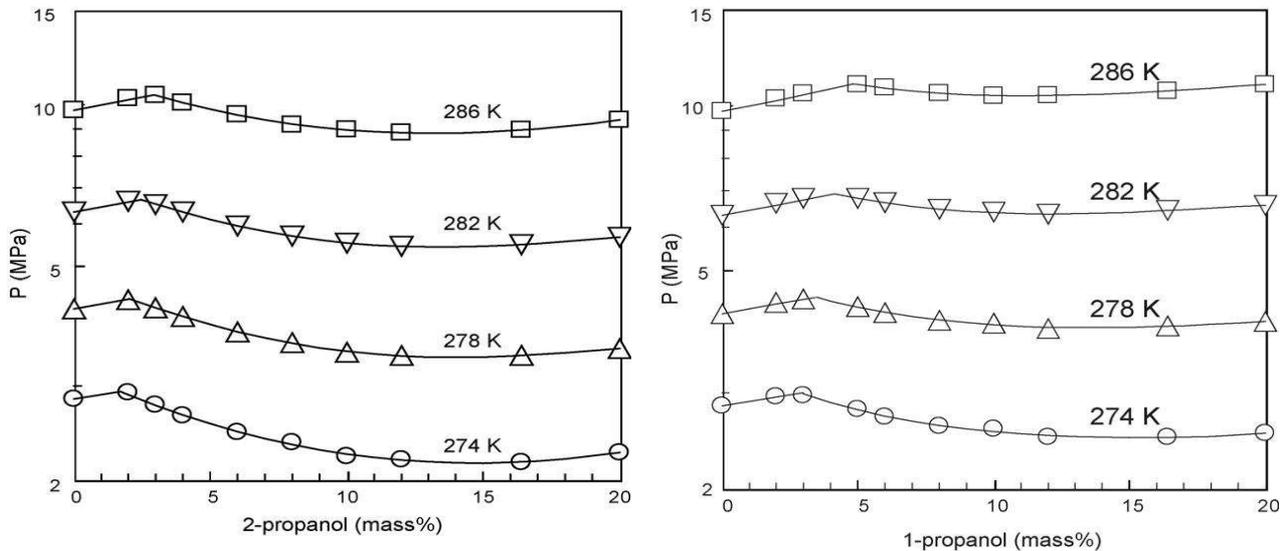


Figure 35. Effets du 2-propanol et du 1-propanol sur la pression d'équilibre du système (méthane + eau), [Maekawa \(2008\)](#)

3.7 Mesure des conditions d'équilibre des hydrates de gaz

Il existe derrière ces données d'équilibre différentes techniques expérimentales, réalisées pour la plupart dans des cellules Haute Pression (HP) en mode statique. Certains expérimentateurs ont plutôt recours à la calorimétrie, technique permettant à la fois de déterminer la température de dissociation des hydrates à une pression de gaz donnée ainsi que la quantité de chaleur liée à la dissociation. Nous exposerons dans ce qui suit un état de l'art de ces méthodes expérimentales, en commençant par les techniques "cellule". L'application de la calorimétrie dans la caractérisation des hydrates sera abordée par la suite. Notre exposé sera accompagné de tracés et figures tirés de la littérature.

3.7.1 Méthode Cellule

Une cellule-type est nécessairement équipée d'un système d'agitation assurant la mise en contact de la phase gaz avec la phase aqueuse. L'alimentation de la cellule en gaz et en solution aqueuse est rendue possible grâce à des tubings connectés aux différents piquages de la cellule. Des sondes de température et des capteurs de pression sont connectés à la cellule. Un système d'acquisition permet à l'expérimentateur de suivre en temps réel les paramètres critiques de la manipulation, à savoir la pression, la température, le volume (cas de cellules à piston), etc. Certaines cellules sont équipées de hublots en saphir, ce qui offre au

manipulateur la possibilité de détecter le début de nucléation et d'avoir une image des différentes phases de l'expérience.

Il existe deux grandes variantes de protocole permettant la mesure des conditions d'équilibre en cellule:

- Une première méthode visuelle conduite à température constante, dite "Isothermal Pressure Search Method".
- Une seconde, conduite plutôt à volume constant, d'où l'appellation de "technique isochore".

Certains auteurs ont eu recours à la première méthode ([Kumar et al.,2006](#)), dont le principe se base sur la détection visuelle de l'équilibre thermodynamique suite à une succession de cycles de formation/dissociation à température constante. Certains lui attribuent d'ailleurs l'appellation de méthode "optique" ([Kharrat, 2004](#)). A une température donnée la pression correspondant à la coexistence des phases hydrate (H), vapeur (V) et liquide (L) à la fin de l'étape de dissociation, représente la pression d'équilibre du système.

Une deuxième variante des expériences de mesure d'équilibre thermodynamique est la méthode isochore. Elle consiste à faire subir à la charge (eau+gaz) un programme de température linéaire et d'enregistrer la variation de la pression (en gardant le volume constant). La figure 36 est un tracé typique d'un chemin P-T obtenu selon cette méthode. Le segment (P3-P1) illustre la réaction du système face à la descente brutale en température. Notons que cette étape de refroidissement est accompagnée d'une chute de pression. Le phénomène observé est un phénomène de surfusion où les hydrates se forment hors équilibre thermodynamique. Du fait que le piégeage du gaz a principalement lieu entre les points P1 et P2, la chute de pression à ce niveau est beaucoup plus importante (une trentaine de bars sur la figure 36). A partir du point P2, une phase de dissociation est initiée par chauffage du système à faible vitesse. Durant cette phase, le gaz piégé se libère faisant grimper la pression. Le point P3 indiquant la fin de la dissociation, marque une rupture de pente et un retour à la courbe P-T d'origine. Les coordonnées de P3 seront considérées comme les conditions d'équilibre thermodynamique. [Kharrat \(2004\)](#) recommande cette méthode du fait de sa précision. Le seul problème est le facteur temps du fait que la fiabilité de cette méthode repose sur une vitesse de chauffage lente (1 à 2 K /min) afin de respecter au mieux l'équilibre thermodynamique du système.

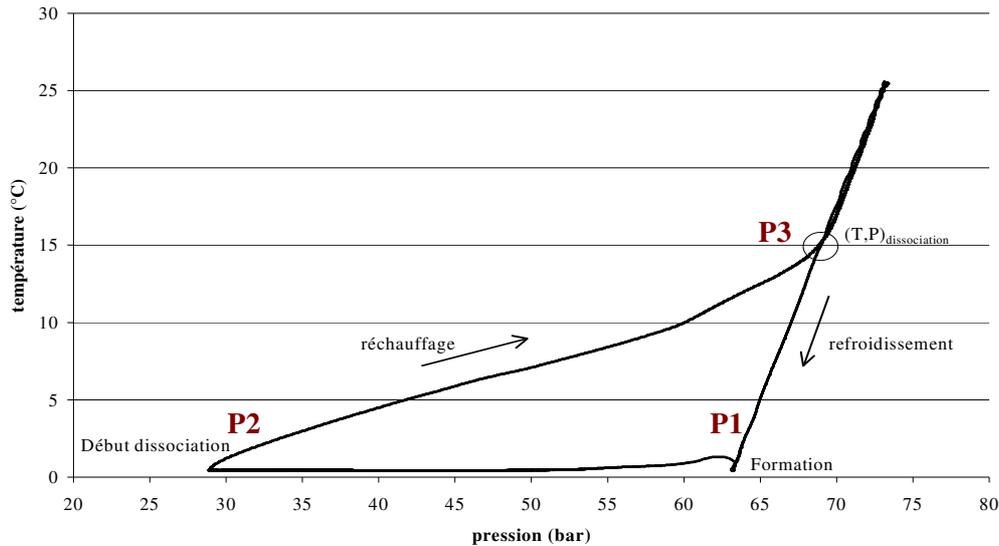


Figure 36. Détermination des conditions d'équilibre: Chemin P-T

3.7.2 Méthodes Calorimétriques

La calorimétrie, technique permettant la mesure du changement enthalpique lié à des transformations physiques ou chimiques, a trouvé son application dans le monde des hydrates. Très grossièrement, il s'agit de former les hydrates de gaz dans un premier temps en baissant la température, puis de les dissocier en les chauffant à faible vitesse. Le résultat de la manipulation est obtenu sous la forme d'un tracé, dit "thermogramme". La température correspondant à la dissociation des hydrates, ainsi que l'enthalpie de fusion sont déterminées à partir de ce tracé.

Kharrat (2004), explique dans sa thèse que le phénomène de cristallisation a lieu hors équilibre thermodynamique, à des températures plus basses que les températures prévues par l'équilibre thermodynamique ; c'est ce que l'on appelle la surfusion. A la phase retour, on chauffe les hydrates pour les dissocier. C'est une étape cruciale qui doit être conduite à très faible vitesse afin de garantir l'homogénéité thermique du système et de respecter au mieux l'équilibre thermodynamique. L'enregistrement obtenu se présente sous la forme d'un flux thermique tracé en fonction de la température, et est appelé *thermogramme*. Un exemple de thermogramme est donné en figure 37. Le comportement du flux thermique a généralement une forme « plate » en l'absence de phénomène thermique (e.g. changement de phase). Il se présente sous la forme d'un pic en cas de phénomène mettant en jeu l'absorption ou le dégagement de chaleur. L'aire du pic est alors proportionnelle à l'énergie mise en jeu. On

appelle ligne de base le comportement en l'absence de phénomène thermique. L'intersection de la tangente associée à la courbe du début du phénomène thermique avec la ligne de base permet de déterminer la température d'onset, qui correspond à la température caractéristique du début du phénomène étudié. L'aire sous le pic correspond alors à l'enthalpie associée à ce phénomène. La température de fusion d'un corps pur est déterminée par projection du point d'intersection entre la tangente au point d'inflexion et la ligne de base (cf. figure 37). Cette détermination est aisée, car la fusion d'un corps pur est un changement de phase du 1^{er} ordre, pour lesquels les pics obtenus sont droits (cf. figure 37).

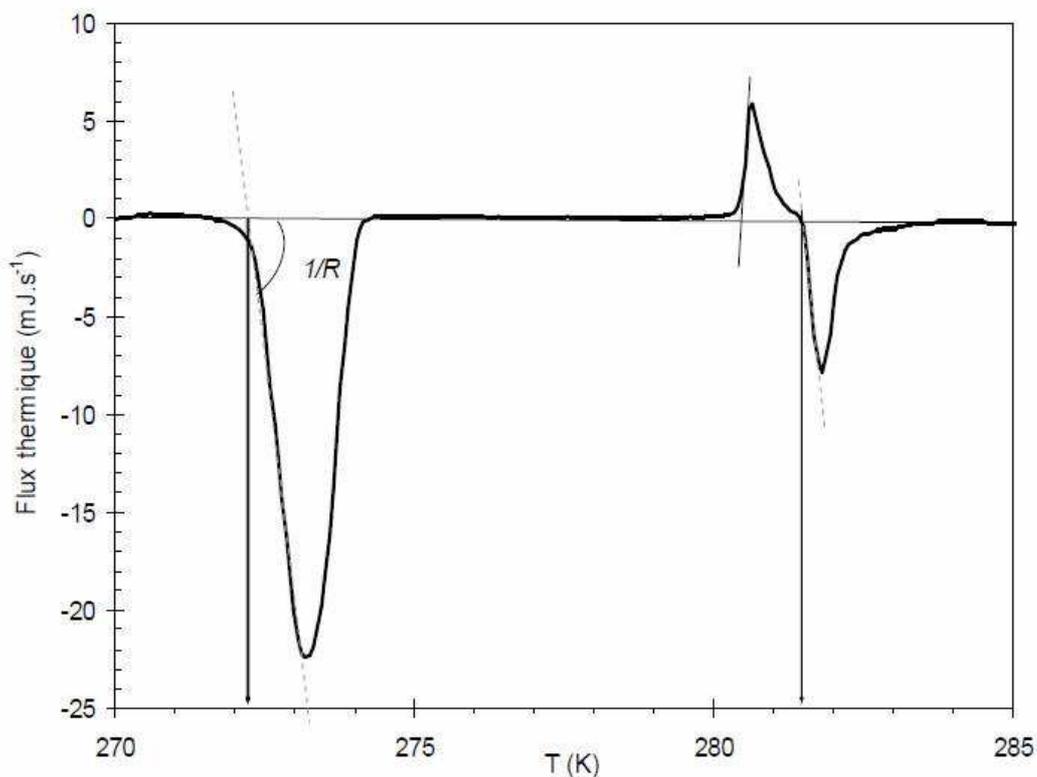


Figure 37. Thermogramme au réchauffement (0,15 K/min) après cristallisation complète de l'eau pure soumise à une pression de 6 MPa de méthane. Les traits interrompus indiquent la tangente au point d'inflexion des pics caractéristiques des transformations à température constante. Les flèches indiquent les températures correspondantes. R représente la résistance thermique entre le four et l'échantillon (Kharrat, 2004)

Dans le cas d'un mélange (exemple les hydrates = eau + gaz), le pic de dissociation obtenu n'est pas droit, ce qui rend difficile la détermination de la température de dissociation selon l'approche décrite précédemment. Dalmazzone *et al.* (2004) préconisent l'application de *la méthode des parallèles*. Le principe de cette méthode est de se référer à la pente du pic de dissociation d'un corps pur et de tracer une droite de même pente passant par le sommet du

pic de dissociation de l'hydrate de gaz en question. La cristallisation de l'eau en glace est un phénomène qui s'accompagne très souvent de la formation d'hydrates dans les cellules calorimétriques, sa pente de fusion peut être utilisée comme référence. La figure 38 explique schématiquement le principe de la *méthode des parallèles*.

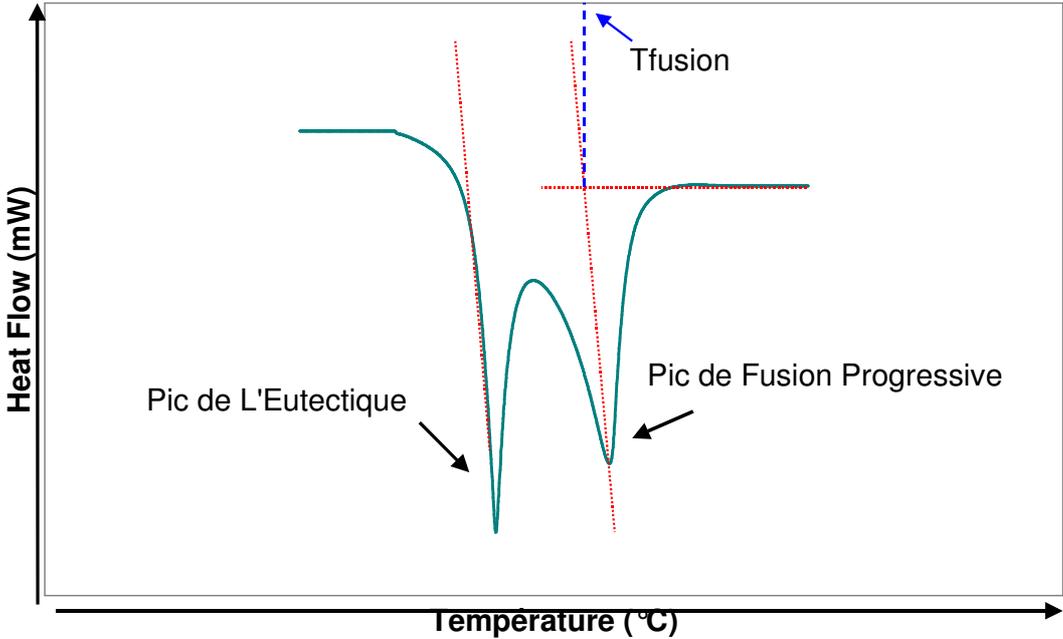


Figure 38. Principe de la méthode des parallèles

3.8 Quantification de l'enthalpie de dissociation des hydrates

3.8.1 Par calorimétrie

L'enthalpie de dissociation des hydrates est directement liée à la quantité d'énergie consommée à l'étape de régénération, dans le procédé de captage. Il s'agit donc d'un paramètre important dans la mesure où le procédé basé sur la formation d'hydrates est censé apporter une solution à la problématique de la consommation énergétique posée par les solutions d'amines lors de l'étape de régénération.

En général, l'enthalpie de dissociation est obtenue par intégration du pic de dissociation de l'hydrate. Toutefois, à basse température, la formation des hydrates est souvent concurrencée par celle de glace. L'eau a plus d'aisance à cristalliser en glace qu'à former des hydrates, surtout en absence d'agitation (cas de la calorimétrie). Nous imaginons d'ailleurs que, dans les cellules calorimétriques, la formation des hydrates a lieu juste à l'interface gaz/eau. Face à ce problème, certains (Marinhas *et al.*, 2006) adoptent la méthode de succession de plusieurs cycles thermiques afin de maximiser la conversion de l'eau en hydrates (90-97 %). A chaque cycle, l'échantillon est refroidi au-delà de la température de congélation puis réchauffé jusqu'à la température de fusion de la glace sans atteindre la température de dissociation de l'hydrate, de manière à faire disparaître progressivement la glace au profit de l'hydrate. Notons que la méthode des cycles thermiques n'est réalisable qu'en DSC, étant donné l'ampleur du temps d'analyse qu'elle nécessiterait en calorimétrie ordinaire. Un exemple de thermogramme obtenu par répétition de cycles thermiques est donné dans la figure 39.

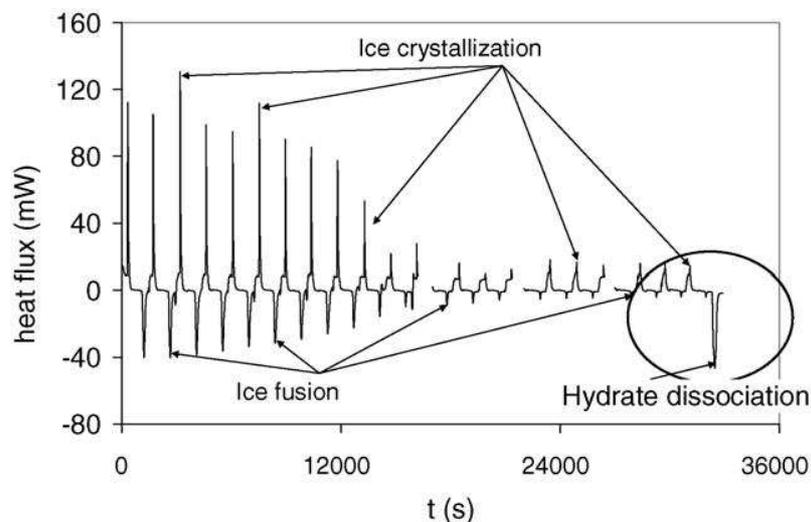


Figure 39. Cycles thermiques en DSC, (Marinhas *et al.*, 2006)

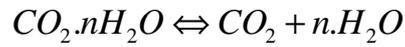
La présence de promoteurs d'hydrates peut aussi être gênante dans la détermination de l'enthalpie de dissociation par calorimétrie. En effet ces molécules initialement présentes dans la phase aqueuse, forment selon [Delahaye *et al.* \(2006\)](#), aisément des hydrates ce qui est loin d'être le cas des espèces gazeuses. Celles-ci avant d'être engagées dans la formation d'hydrates, doivent passer par une étape de diffusion de la phase gaz à la phase aqueuse. Ainsi une quantité importante de l'eau libre sera plutôt convertie dans la formation d'hydrates de la molécule promotrice que dans la formation d'hydrate à partir des constituants gazeux. Afin de contourner ce problème et d'obtenir des mesures calorimétriques correctes, les auteurs ont recours à la même méthode des cycles thermiques évoquée précédemment. L'influence de l'ajout de promoteurs (THF) sur l'enthalpie de dissociation a été aussi mise en évidence par [Kang *et al.* \(2001\)](#) ainsi que par [Delahaye *et al.* \(2006\)](#). Il a été conclu que l'enthalpie de dissociation fournit un bon indicateur de la structure cristalline obtenue. Elle est de l'ordre de 65 kJ/mol pour le système CO₂ (17-70 %) / N₂, elle passe au double suite à l'ajout de THF (selon les mêmes auteurs). Cette augmentation est due à la transition de structure de SI à SII. Des données sur les enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ sont disponibles dans le travail de [Kang *et al.* \(2001\)](#), celles-ci sont résumées dans le tableau 11.

Tableau 11. Enthalpies de dissociation d'hydrates de CO₂, N₂ et CO₂/N₂ à T = 273,65 K ([Kang *et al.*, 2001](#))

Gaz formateur	ΔH (kJ/mol)
CO ₂	65,22
N ₂	65,81
CO ₂ (17%)/N ₂	64,59
CO ₂ (70%)/N ₂	63,41
CO ₂ (17%)/N ₂ +1% THF	109,01
CO ₂ (17%)/N ₂ +3% THF	118,94
CO ₂ (70%)/N ₂ + 1% THF	107,18
CO ₂ (70%)/N ₂ + 3% THF	113,66

3.8.2 Méthodes directes de mesure d'enthalpie

L'enthalpie de dissociation correspond à la quantité de chaleur dégagée lors de la dissociation de la phase hydrate solide en eau et gaz formateur(s) selon la réaction suivante :



Dans le volet des méthodes directes, cette quantité de chaleur est déterminée par des équations : Clapeyron, Clausius Clapeyron ou encore par la relation empirique de [Holder *et al.* \(1988\)](#). La formulation de ces équations est donnée dans le tableau 12.

Tableau 12. Méthodes directes de calcul d'enthalpie

Equation	formulation	Principe	Ref.
Clapeyron	$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$	-Mesure de points d'équilibre (P,T). - Calcule de ΔV (P,T). - Détermination de ΔH	Anderson (2003)
Clausius Clapeyron	$\frac{dLnP}{dln(1/T)} = \frac{-\Delta H}{zR}$	Même principe que Clapeyron + néglige le volume molaire des phases	Kang <i>et al.</i>, 2001 Kumar <i>et al.</i>, 2006 Delahaye <i>et al.</i>, 2006
Relation empirique	$\Delta H = -4,18(c+dT)$	Calcul de ΔH à la pression d'équilibre en fonction de T	Holder <i>et al.</i>, 1988

Certains auteurs ([Anderson, 2003](#)), ([Dalmazzone et Lugo, 2008](#)) ont apporté quelques corrections à l'équation de Clapeyron afin de tenir compte de la solubilité du gaz dans le liquide. Il est important de signaler que la détermination de l'enthalpie de dissociation par application de l'équation de Clapeyron est restreinte aux hydrates simples ; elle donne selon [Dalmazzone et Lugo 2008](#), des précisions acceptables (1 à 5 %).

4 Travail expérimental

Le travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse vient pallier le manque de données d'équilibre constaté dans la littérature concernant le système CO_2 / N_2 en présence de promoteurs. La revue bibliographique réalisée dans le chapitre précédent a mis en évidence :

- L'existence de peu de données d'équilibre d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence de THF (Kang *et al.*, 2001).
- Seules deux références traitent des équilibres hydrate-liquide-vapeur du ternaire CO_2 / N_2 /eau en présence de TBAB (Deschamps et Dalmazzone, 2009), (Duc *et al.*, 2007).
- L'absence de données d'équilibre d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence de TBAF.

Les données de la littérature ainsi que les mesures produites dans le cadre de cette thèse serviront, comme nous le verrons dans le chapitre 5, à la validation du modèle thermodynamique développé, permettant le calcul d'équilibres de phases en présence d'hydrates. La première section de ce chapitre est consacrée à la description des équipements utilisés dans le cadre de ce travail. Cette section sera suivie par une description des méthodes expérimentales mises en œuvre. Enfin, nous aborderons la présentation des résultats obtenus.

4.1 Description des équipements

Le travail expérimental mené dans le cadre de cette thèse nous a conduits à utiliser différents équipements. Nous avons principalement utilisé une cellule haute pression (HP), dite **cellule T314** et un calorimètre Setaram de type **BT-215**. Nous avons eu recours plus ponctuellement, pour des raisons techniques, à deux autres appareils : une **micro DSC VII** et une autre cellule de mesure HP, baptisée **Hydrate de Boue (HDB)**, et généralement utilisée pour l'étude des hydrates de gaz dans les boues de forage. Ces derniers seront décrits d'une manière succincte dans ce chapitre, le lecteur intéressé peut se référer à l'annexe I. La raison de cette diversité d'équipements tient au fait que les travaux préliminaires de mise au point et de validation ont été effectués dans les deux derniers équipements (HDB et DSC VII), car les limitations en termes de pression maximale sont moins contraignantes que pour les deux autres équipements.

4.1.1 La cellule T314

Une vue d'ensemble de la cellule T314 est donnée en figure 40. La figure 41 montre un schéma simplifié de la cellule, permettant de rendre compte de la disposition des sondes de température, des capteurs de pression ainsi que de l'emplacement des différentes vannes.

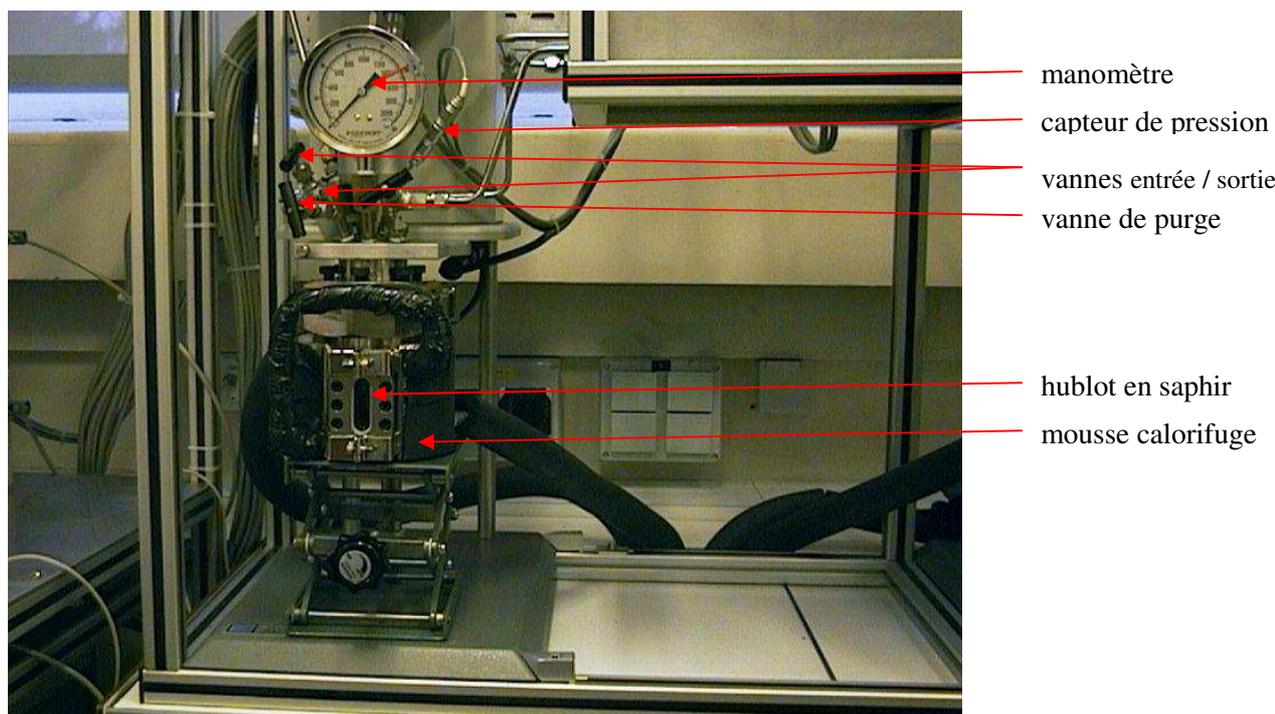


Figure 40. Vue d'ensemble de la cellule T314

Les principaux composants de cet équipement sont énumérés ci-dessous (cf. Figure 41) :

- Une cellule en inox de **300 ml** munie de deux hublots en saphir et équipée d'une double enveloppe dans laquelle un fluide réfrigérant circule pour réguler la température à l'intérieur du réacteur. Le contrôle de la température est assuré par un thermocryostat *HAAKE C35*. Le réacteur est calorifugé de façon à limiter au maximum les pertes thermiques au niveau des hublots.
- Un capteur de pression (P) de marque *KELLER/PA-21-100* mesure la pression dans le réacteur sur une gamme comprise entre **0 et 100 bars**.
- Une sonde *PT100 PROSENSOR* (T_s) pour mesurer la température de la solution.
- Une sonde *PT100 PROSENSOR* (T_c) pour mesurer la température du ciel gazeux.
- Un agitateur magnétique *PARR* muni d'une hélice à effet gazeux pour agiter la solution et améliorer le transfert de gaz du ciel vers la solution.

- Deux vannes (V_1 et V_2) permettent d'introduire ou d'évacuer le gaz dans la cellule
- La vanne (V_3) est une vanne d'entrée régulée
- Les vannes (V_5) et (V_6) sont des vannes du réacteur
- Une vanne de purge (V_4) est également prévue

Notons par ailleurs que la cellule dispose d'un régulateur de pression de type BROOKS 5866, utile pour des études de cinétique de réactions. En effet, ce régulateur de pression connecté à un débitmètre permet de suivre, au cours d'un fonctionnement en mode batch, le nombre de moles de gaz consommées en fonction du temps. Cette fonctionnalité n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail

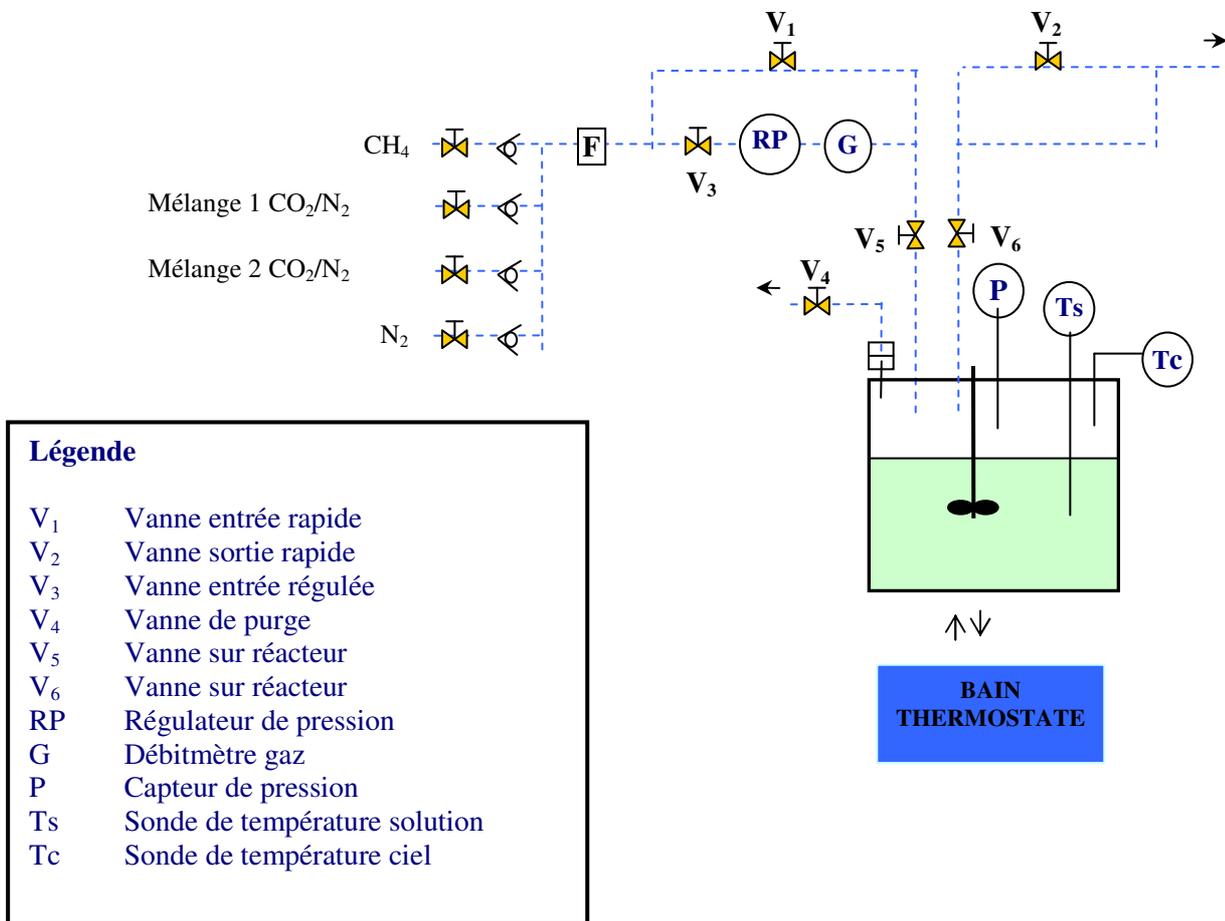


Figure 41. Schéma simplifié de la cellule T314

Étalonnage (Sondes de température et capteurs de pression)

Les deux sondes de température de type PT100 ainsi que le capteur de pression sont des capteurs critiques. Concernant la pression, la gamme d'étalonnage s'étend de **0 à 9 MPa**. Nous tolérons une incertitude sur la mesure corrigée de **(+/-) 0,05 MPa** maximum sur toute la gamme. Concernant les températures, l'étalonnage est réalisé pour une gamme de **268 à 298 K**. Une incertitude sur la mesure corrigée de **(+/-) 0,1 K** est acceptée. Avant chaque série de tests, la mesure de pression du capteur Keller est vérifiée par comparaison avec la mesure donnée par le régulateur de pression amont (RP). Ce test est réalisé à la pression de travail. L'écart toléré entre les 2 mesures est de 0,05 MPa. Pour les PT100, une vérification du zéro (glace fondante) est effectuée une fois par an. La tolérance entre les deux mesures est de 0,1 K.

<p>Incertitude sur la température mesurée = (+/-) 0,1 °C Incertitude sur la pression mesurée = (+/-) 0,5 bars</p>

4.1.2 Calorimètre BT-215

L'effet enthalpique associé à la dissociation des hydrates de gaz constitue une information précieuse dans l'étude thermodynamique du procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates et ce pour les raisons suivantes :

- Le coût énergétique associé à l'étape de dissociation des hydrates est directement proportionnel à l'enthalpie de fusion de ces cristaux.
- L'enthalpie de dissociation est une signature de la structure cristalline formée.

Les mesures calorimétriques fournissent par ailleurs un moyen complémentaire de mesure des conditions de dissociation des hydrates. Toutes ces informations sont tirées à partir du thermogramme obtenu à la fin d'un cycle thermique (cf. plus loin). La figure 42 présente un photo du calorimètre BT-215. Le fonctionnement du calorimètre repose sur le principe Calvet, selon lequel les deux cellules expérimentales sont placées dans un bloc calorimétrique imposant la température expérimentale, qui peut être fixe ou programmable.

Deux fluxmètres sensibles et symétriques constitués de thermocouples connectés en série, entourent les cellules expérimentales et relient thermiquement ces cellules au bloc calorimétrique.

Le signal électrique délivré est proportionnel aux échanges thermiques entre les cellules et le bloc calorimétrique. Un schéma détaillé de l'enceinte calorimétrique est donné en annexe II.



Figure 42. Vue d'ensemble du calorimètre BT-215

Le calorimètre dispose de deux cellules : 1) une cellule de référence, généralement vide et 2) une cellule de mesure contenant l'échantillon à analyser, qui peut être solide ou liquide. Ces cellules, de géométrie cylindrique, sont en Hastelloy C276, de volume interne égal à $12,5 \text{ cm}^3$. Leurs couvercles sont munis d'un système de filetage permettant de les connecter à des tiges, afin de permettre leur insertion dans les puits correspondants. Une photo prise de l'ensemble cellules et tiges, est donnée en figure 43.



Figure 43. Cellule de mesure et cellule de référence

L'application de la calorimétrie à l'étude des hydrates nécessite une mise en pression avec le gaz d'étude. Pour ce faire, un ensemble panneau gaz et cellules à circulation de gaz a été installé. Ces cellules, dites aussi *cellules* HP (Haute Pression), sont en Hastelloy C276, de volume égal à $8,5 \text{ cm}^3$. Le principe de fonctionnement de ce système est illustré en figure 44. Un système de tubes relie les cellules HP au panneau gaz, lequel est relié d'un côté au gaz d'étude (compartiment B) et de l'autre à une bouteille de diazote (compartiment A), nécessaire au déplacement du piston. Le remplissage des cellules (étude et référence) est géré par des vannes. Les indications (limite +, limite -) correspondent à la fin de course du piston. L'ouverture de la vanne *chargement* permet le remplissage du compartiment B en gaz d'étude à la pression de sortie de la bouteille. Cette pression est ramenée à la pression expérimentale par une mise en place d'une consigne de pression. Le système de vannes, tel qu'il est schématisé dans la figure 44, permet un fonctionnement en mode batch ou en mode fermé.

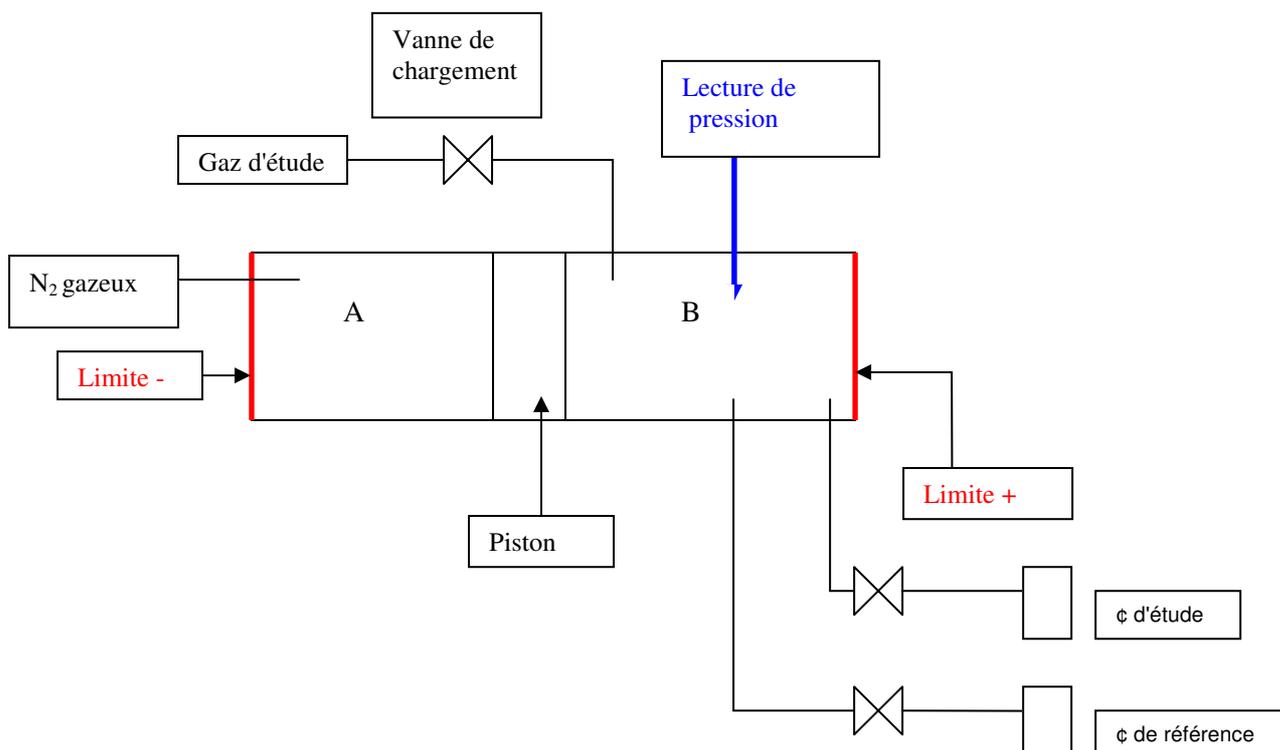


Figure 44. Schéma principe de fonctionnement du panneau gaz associé au BT-215

Étalonnage

L'étalonnage du calorimètre en température et en sensibilité (enthalpie) été réalisée par la société SETARAM. L'étalonnage en température repose sur la détermination de la température de fusion de corps purs, à la suite de cycles de refroidissement puis chauffage à faibles vitesses (0,1-0,3 et 0,5 K/min). Les corps purs utilisés sont l'eau, le dodécane et le naphthalène. Le logiciel *Setsoft* associé au BT-215, renvoie les constantes d'un polynôme en T (température), permettant de corriger les températures mesurées par rapport aux températures théoriques. Le principe est le même pour l'étalonnage en enthalpie, l'effet enthalpique est cependant délivré par un boîtier à effet Joule. Nous avons également procédé à l'étalonnage du capteur de pression dans la gamme 0-10 MPa. L'incertitude sur la pression affichée est de +/- 0,3 bar.

4.1.3 La cellule Hydrate de Boue (HDB), cf. Figure 45

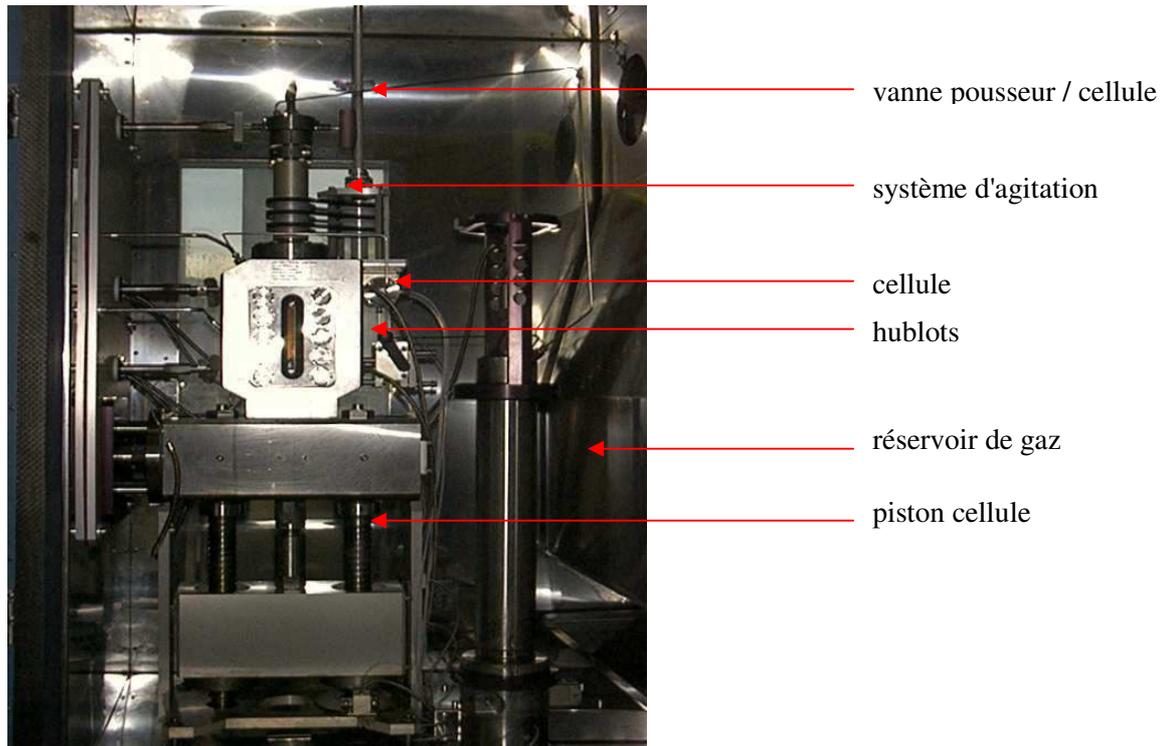


Figure 45. Cellule Hydrate de boue (HDB)

Il s'agit d'une cellule à piston sans mercure constituée des éléments suivants :

- Une cellule à piston, en Hastelloy 718 équipée d'un système d'agitation à vitesse variable, à pales perforées émulsionneuses.
- Un pousseur à piston qui joue le rôle de réservoir de gaz.
- Une enceinte thermostatée qui englobe le tout.

La cellule dispose d'un volume total variable à l'aide d'un piston de **176,4 à 242,3 cm³** (+/- 0.5 cm³). Le système d'agitation occupe un volume mort de l'ordre de **15 cm³**. Le pousseur est de géométrie cylindrique, son étalonnage a révélé **638 cm³** de volume variable de **0 à 638cm³** à l'aide d'un piston mobile mécaniquement.

4.1.4 Micro DSC VII

Il s'agit d'un calorimètre différentiel haute pression (HP) qui permet d'étudier les conditions de formation des hydrates en température et en pression. La micro DSC VII est composée des éléments suivants :

- Un calorimètre micro DSC SETARAM.
- Deux cellules haute pression en Hastelloy C276, de volume total égal à 0,33 ml
- Un cryostat JULABO F32.
- Un panneau gaz fabriqué par TOP-Industrie.
- Un PC d'acquisition et de traitement des données.

Étalonnage

L'étalonnage de cet appareil est réalisé une fois par an. Les corps purs utilisés pour l'étalonnage en température sont : le mercure, l'eau, le gallium, et le diphényléther. La vitesse de chauffe adoptée pour l'étalonnage est de 1 °C / min. Les incertitudes tolérées sont de :

0,5 °C pour la température 10 % pour l'enthalpie

4.2 Méthodes expérimentales

Notre objectif, sur le plan expérimental, est de mesurer les conditions d'équilibre thermodynamique d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂. Nous avons vu dans le chapitre précédent que deux voies expérimentales permettent la mesure des conditions d'équilibre de formation / dissociation d'hydrates en cellule. Nous avons opté pour la technique isochore qui, en plus d'être fiable, est une technique que nous pouvons mettre en œuvre sur nos équipements. On se propose, dans le cadre des mesures en cellule, de valider le protocole expérimental par production de données de dissociation d'hydrates de méthane. Nos mesures seront confrontées à celles de [Adisasmito et al., 1991](#).

Le protocole validé sera adopté pour la mesure de températures de dissociation d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de promoteurs de type :

- Éthers cycliques : THF.
- Sels d'ammonium quaternaires : TBAB et TBAF.

Nous avons à disposition la cellule HDB (cf. Figure 45) prévue pour des mesures de conditions d'équilibres d'hydrates de gaz (avec ou sans promoteurs). Le niveau de pression qu'on peut atteindre sur cet équipement est 70 MPa. Nous avons effectué des mesures de températures de dissociation d'hydrates de méthane, réalisées dans le cadre de l'étape de validation du protocole expérimental. Les mesures des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ en présence des molécules promotrices (THF, TBAB et TBAF) ont été réalisées dans la cellule T314, l'équipement HDB ayant été abandonné par la suite en raison de certains problèmes techniques majeurs. On se propose dans ce qui suit de :

- Décrire la procédure expérimentale adoptée dans la mesure des températures de dissociation d'hydrates de méthane (étape de validation). Ce protocole a également été appliqué pour la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ en présence de promoteurs dans la cellule T314.
- Présenter les résultats de l'étape de validation par confrontation avec des données de la littérature.
- Présenter nos données d'équilibres concernant les systèmes :
 - o CO₂ / N₂ en présence de THF ;
 - o CO₂ / N₂ en présence de TBAB ;
 - o CO₂ / N₂ en présence de TBAF.

Le deuxième volet du travail expérimental est une contribution dans la mise au point d'un protocole permettant :

- La mesure de températures de dissociation d'hydrates de gaz par calorimétrie (BT-215).
- La détermination de l'enthalpie de dissociation des hydrates et donc de la structure cristalline formée. Rappelons que l'enthalpie de dissociation constitue un bon indicateur de la structure du réseau cristallin obtenu.

Nous trouvons dans le chapitre 2, une description des différentes techniques expérimentales permettant la mesure des conditions de stabilité des hydrates de gaz. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes inspirés du protocole *isochore*, afin de mesurer la température de dissociation d'hydrates de CO₂/N₂ en présence de molécules promotrices. La mesure des conditions de stabilité d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ n'est pas envisageable en l'absence de ces additifs, surtout pour des mélanges de gaz de faibles concentrations de CO₂. Ces restrictions

sont dues à la limitation de la pression opératoire au sein de la cellule T314 à 100 bar. Au préalable, nous avons choisi de valider notre protocole par la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de méthane. Ce choix s'explique par le fait que les hydrates de méthane ont été largement abordés dans les travaux antérieurs ; leurs conditions d'équilibre sont aujourd'hui bien connues.

Déroulement d'un essai

La première étape consiste à purger les lignes de gaz ainsi que la cellule avec le gaz d'étude. Cette opération permet d'éliminer toute trace d'air ou de gaz contaminant. La solution aqueuse est introduite par un système de siphon. Notons qu'au préalable, nous devons faire le vide dans la cellule afin de faciliter l'écoulement de la solution aqueuse à travers les tubes de transfert. La mise sous pression de gaz se fait par simple ouverture de la vanne "entrée gaz rapide" pour la cellule T314 (cf. figure 41). Concernant la cellule HDB, le contact gaz / solution est initié par l'ouverture de la vanne reliant la cellule au réservoir de gaz (pousseur, cf. Figure 45).

Cette opération est suivie de la mise en marche de l'agitation (360 tour /min), l'acquisition des données est également activée. Le suivi des paramètres pression, température en fonction du temps permet de détecter l'état de saturation de la solution aqueuse en gaz. Cet état est en effet repéré par une stabilisation de la pression. Rappelons que la méthode isochore repose sur une succession de cycles de refroidissement/chauffage, au cours desquels les hydrates se forment et se dissocient. En raison du caractère aléatoire dont revêt l'étape de formation des hydrates, nous descendons assez bas en température, environ 10 °C plus bas que la température de dissociation estimée sans pour autant être dans des conditions favorables à la formation de glace. La consigne de température fixée pour la phase de refroidissement est de 268 K. Le domaine des pressions expérimentales s'étend de 2 à 9 MPa. La dissociation se fait par un retour à la température ambiante. Il est important de veiller à ce que la vitesse de chauffage soit suffisamment lente (1°C / h), afin d'approcher au mieux l'état d'équilibre thermodynamique.

Les points expérimentaux obtenus dans l'intervalle de pression 3 à 7 MPa sont regroupés dans le **tableau 13**. La courbe de dissociation qui leur correspond est tracée en figure 46. La courbe de dissociation expérimentale d'hydrates de méthane d'Adisasmito *et al.* (1991) est aussi tracée sur la même figure. La représentation des droites de Clapeyron sur la figure 47 nous a permis de chiffrer un écart de 2,5 % entre nos mesures et celles d'Adisasmito *et al.* (1991).

Tableau 13. Mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de méthane sur l'équipement HDB

T / K	P / MPa
278,9	4,5
278,7	4,4
278,0	4,1
281,2	5,9
282,0	6,4

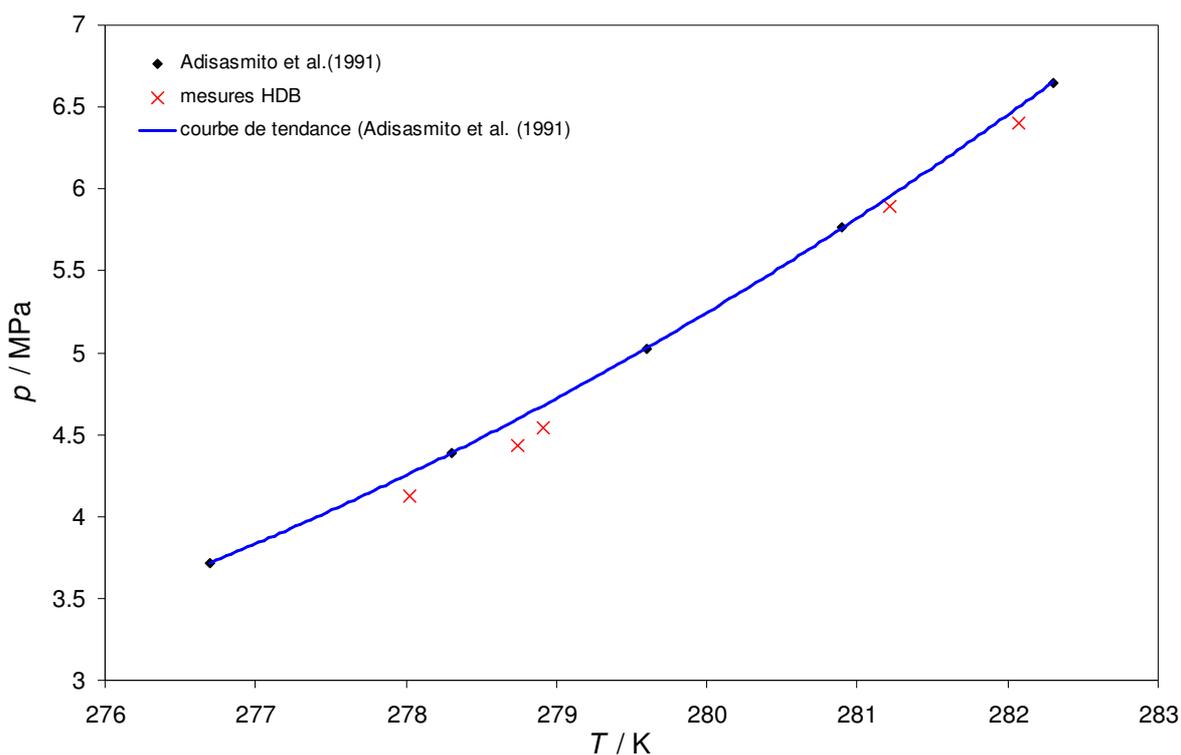


Figure 46. Courbe de dissociation expérimentale d'hydrates de méthane : Confrontation avec les données d'Adisasmito *et al.* (1991)

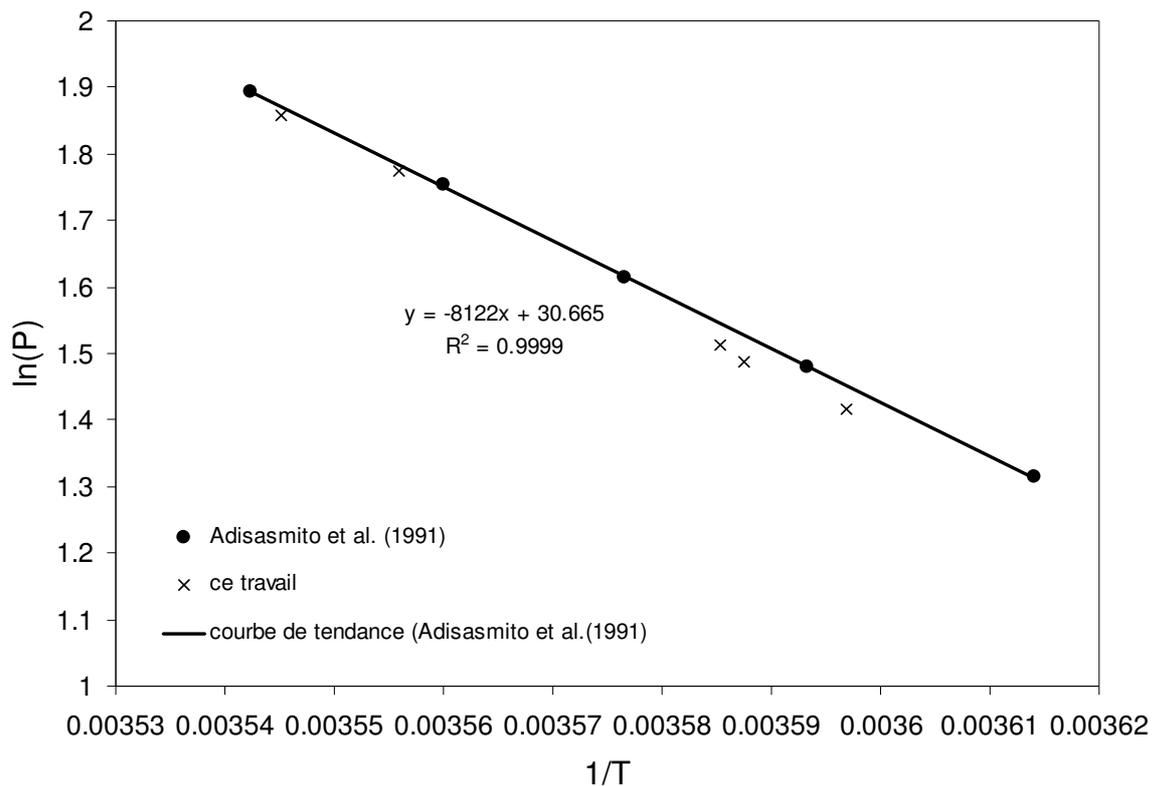


Figure 47. Représentation de Clapeyron des données expérimentales des hydrates de méthanes

Le système choisi pour la seconde étape de mise au point du protocole est constitué par un mélange CO_2/N_2 à 15 % mol de CO_2 et une solution aqueuse de THF à 3 % mol (dans l'eau). Ce choix est motivé par le fait qu'à ces concentrations, nous nous rapprochons des conditions d'un procédé de captage de CO_2 en postcombustion par formation d'hydrates. Nous trouvons dans le travail de [Kang et al. \(2001\)](#) des mesures d'équilibres "hydrate-liquide-vapeur" d'un système très proche ($\text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{THF}$ à 17 % mol de CO_2 et 3 % mol de THF dans l'eau). La confrontation de nos résultats expérimentaux avec les données de cette équipe a constitué une validation supplémentaire du protocole mis au point dans la cellule T314. Ce protocole sera adopté dans la génération de nouvelles données d'équilibre d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence d'autres types de promoteurs.

Le tracé donné en figure 48 illustre l'évolution de la température et de la pression en fonction du temps, durant une manipulation de mesure de la température de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ en présence de THF (15 % mol CO₂ et 3 % mol THF dans l'eau). Le suivi de ces paramètres permet de rendre compte du déroulement des différentes phases.

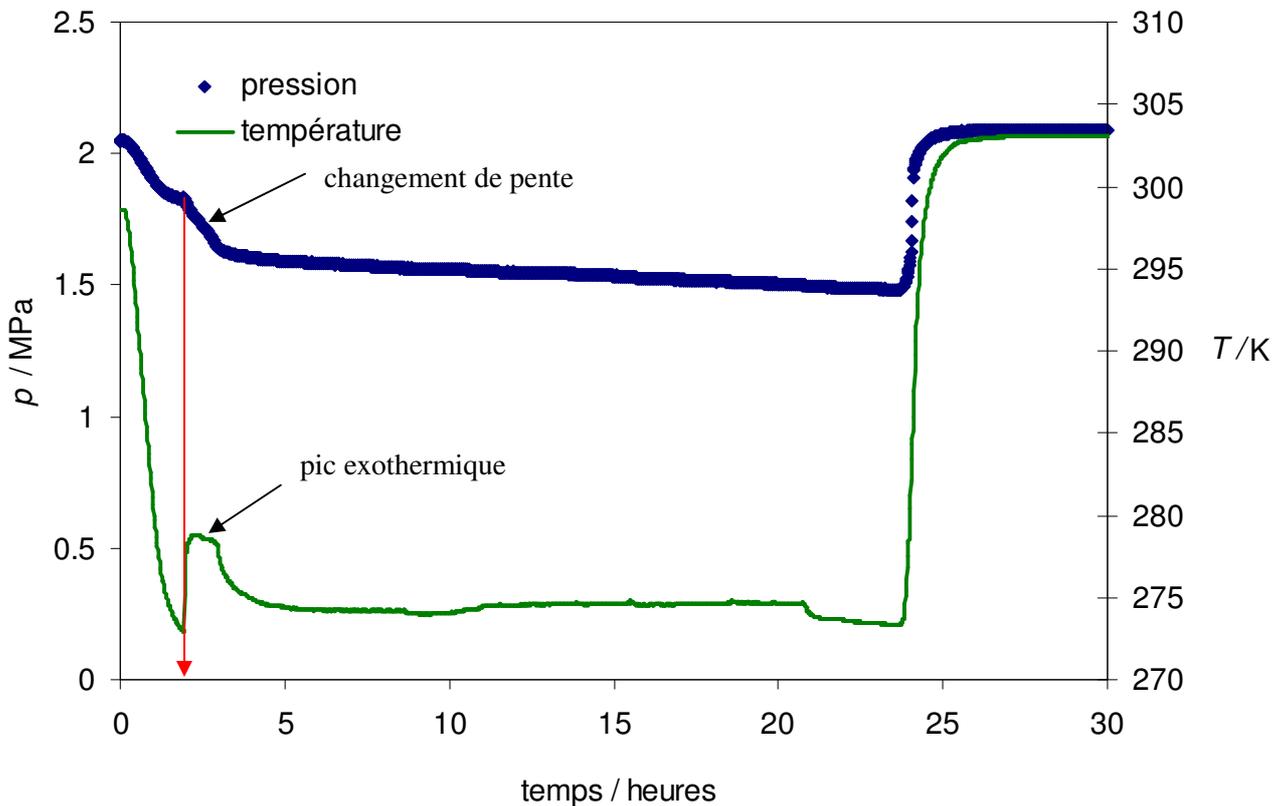


Figure 48. Suivi des paramètres pression et température pendant les cycles de formation / dissociation des hydrates

Pour des études de cinétique, ce type de tracé renseigne sur le temps de début de formation des hydrates, connu sous le terme de *temps de nucléation*. Ce point est facilement décelé par un pic exothermique survenant dans la phase de refroidissement (indiqué par une flèche sur la figure 48). Nous remarquons qu'une baisse de pression surgit au moment de la nucléation. Ceci s'explique par le fait qu'à partir du temps de nucléation, les molécules de gaz sont consommées par la formation des hydrates. Cette consommation de gaz est estimée à 0,2 MPa comme le montre ce graphique. Avant l'instant de nucléation, la chute de pression

observée est due au refroidissement. Pour l'étude des conditions d'équilibre thermodynamique, ce tracé est transformé en un diagramme PT (*pression, température*). Un exemple de ce graphique est donné à la figure 49.

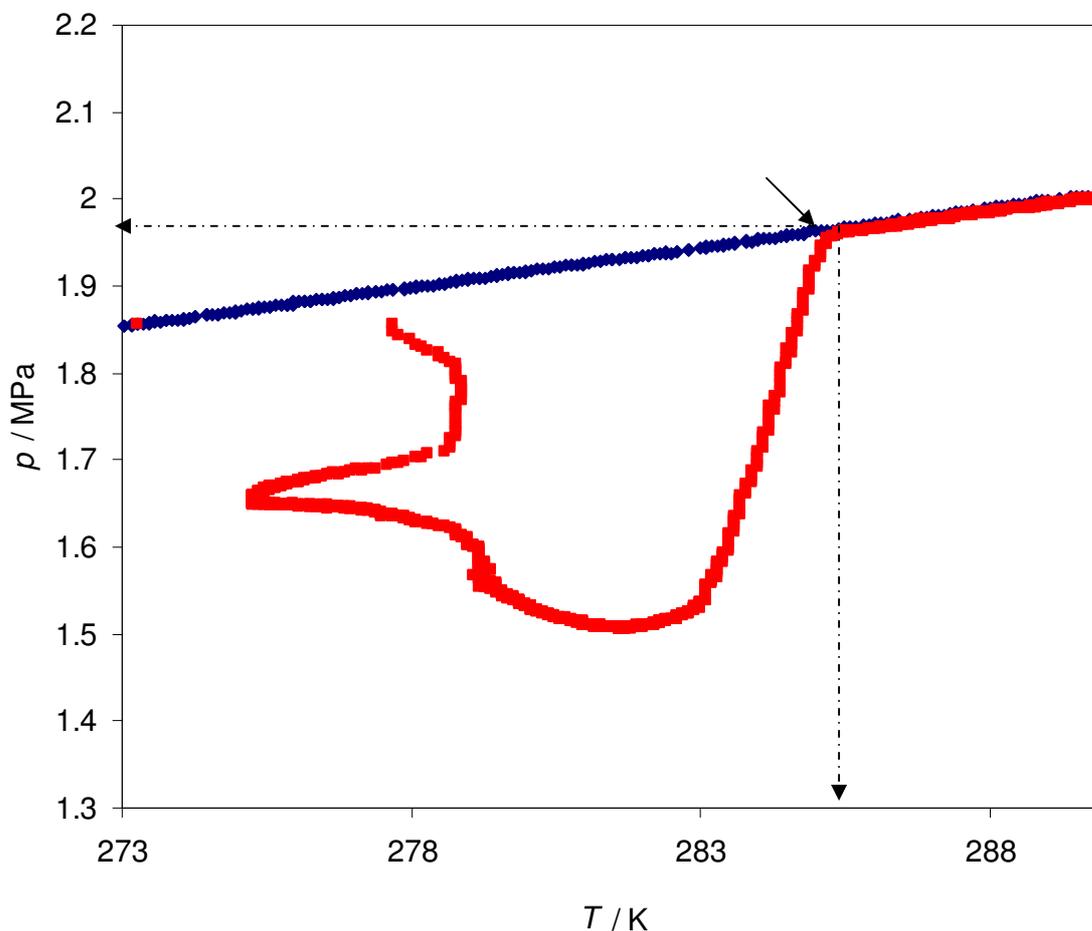


Figure 49. Tracé P, T

Nous identifions sur ce graphique la phase de formation des hydrates, correspondant à une chute brutale de la pression. La phase de dissociation est caractérisée par une montée de pression due à la libération du gaz piégé par l'édifice cristallin. Le point de croisement de la courbe de formation (bleue) avec la courbe de dissociation (rouge), constitue un point d'équilibre, dont les coordonnées correspondent aux conditions d'équilibre thermodynamique. Nous présentons dans le tableau 14 nos résultats de mesures des conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂/N₂/THF (15 % mol en CO₂, 3 % mol THF dans l'eau).

La courbe de dissociation expérimentale qui leur correspond est représentée en figure 50. Elle a été obtenue par multiplication des cycles de formation / dissociation à différentes pressions. Notons qu'à chaque pression expérimentale, nous programmons deux cycles identiques afin de nous assurer de la répétabilité de nos résultats expérimentaux. L'écart observé aux tests de répétabilité est de +/- 0,15 °C. La courbe de dissociation expérimentale de [Kang et al. \(2001\)](#) est tracée sur le même graphique. Un écart de 11 % a été chiffré entre nos mesures et celles de [Kang et al. \(2001\)](#). Le calcul de cet écart a été réalisé sur la courbe de Clapeyron comme le montre la figure 51.

Tableau 14. Mesures des conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de THF:
15 % mol CO₂ dans la phase gaz, 3 % mol de THF dans l'eau

T* / K	P** / MPa
293,5	7,8
291,5	5,9
285,8	2,0
290,6	5,0
285,2	1,9
288,9	3,9

*Incertitude sur la température = +/- 0,1 °C

**Incertitude sur la pression = +/- 0,5 bars

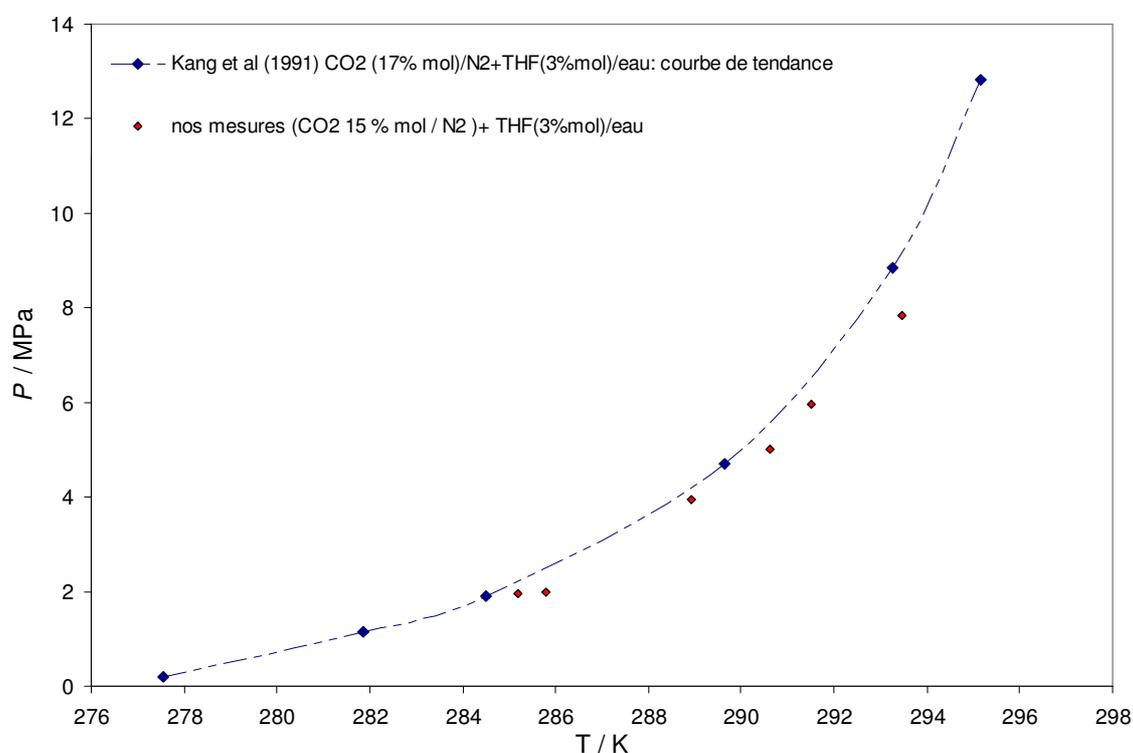


Figure 50. Courbe de dissociation des hydrates de CO₂ / N₂ / THF : Confrontation de nos mesures avec les données de [Kang et al. \(1991\)](#)

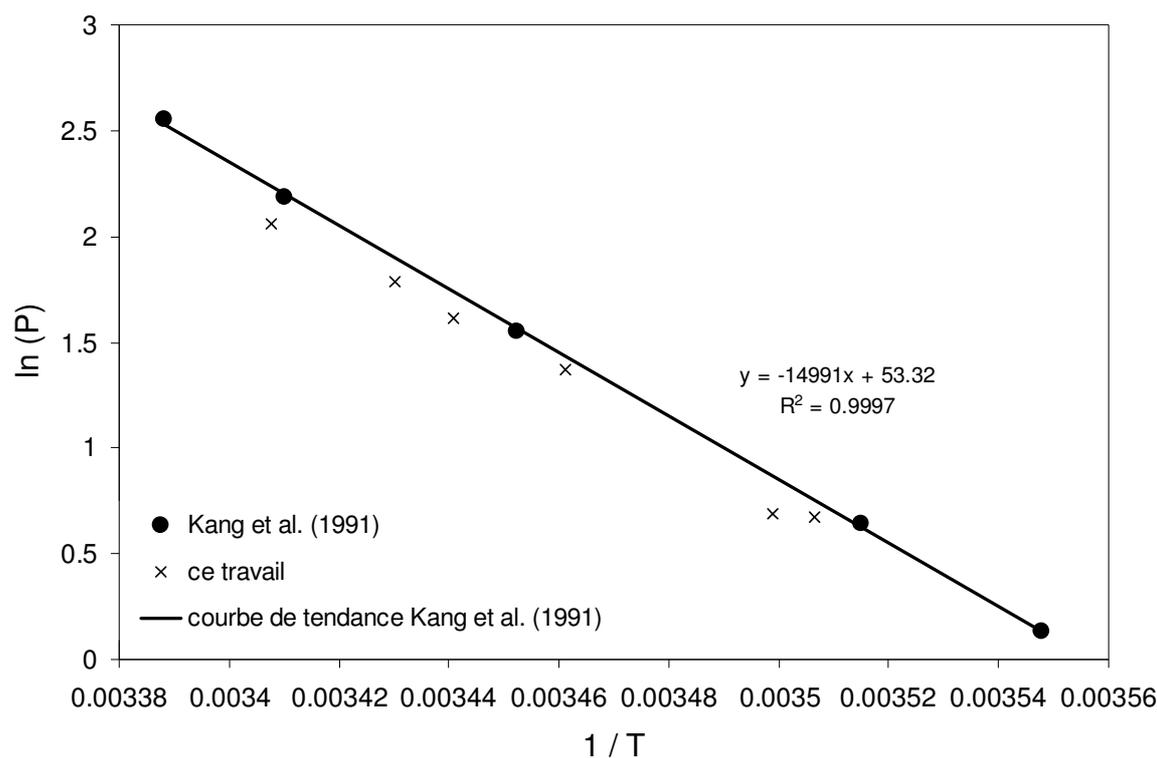


Figure 51. Calcul de l'écart entre les mesures de températures de dissociations d'hydrates mixtes CO₂ / N₂ / THF (15 % mol CO₂, 3 % mol THF dans l'eau) réalisées dans le cadre de ce travail et celles de [Kang et al. \(1991\)](#)

4.3 Mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de TBAB

Le TBAB représente un candidat intéressant en tant que composé promoteur dans un procédé de captage de CO₂ en post combustion. En effet, ajouté à de faibles quantités, le TBAB permet de rendre plus douces les conditions de formation des hydrates de CO₂ / N₂. De part sa non toxicité et s'agissant d'un sel, il présente l'avantage d'être non volatil. Le risque de perte de promoteur à l'étape de régénération, est donc négligeable.

Les avantages que présentent les sels d'ammonium quaternaires (TBAX) en général, ont fait que les équipes travaillant sur la valorisation des hydrates en tant que moyen de séparation, s'intéressent de plus en plus à ce type de molécules. Nous trouvons en effet dans la littérature des travaux portant sur la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates simples et mixtes en

présence des molécules TBAB, TBAC ou TBAF (cf. chapitre 2). Certaines équipes se sont intéressées à la mesure de la sélectivité des hydrates en présence de promoteurs de type TBAX. La quantité de données d'équilibre d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence de promoteurs de type TBAX, reste insuffisante pour paramétrer ou valider des modèles thermodynamiques. Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail de recherche, à la mesure des conditions d'équilibres des hydrates relatifs aux systèmes suivants :

- CO_2 / N_2 , 15 % mol CO_2 en présence de 5 % massique de TBAB dans l'eau
- CO_2 / N_2 , 15 % mol CO_2 en présence de 9 % massique de TBAB dans l'eau
- CO_2 / N_2 , 30 % mol CO_2 en présence de 5 % massique de TBAB dans l'eau

Un exemple de tracé de suivi de température et pression en fonction du temps obtenu, est représenté en figure 52. Il correspond à la phase de formation d'hydrates de $\text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{TBAB}$ aux proportions : 15 % mol CO_2 et 9 % massique de TBAB dans la phase aqueuse. Nous observons un début de formation à une température de 275 K. La consommation de gaz durant l'étape de formation reste faible, la diminution de pression observée n'excède pas les 0,3 MPa. Cette faible consommation de gaz observée aussi bien en présence de THF que de TBAB, peut traduire un faible taux de conversion de l'eau en hydrate. Il y aurait auquel cas, une grande quantité d'eau libre n'ayant pas participé à la formation des hydrates, un système d'agitation inapproprié peut être à l'origine d'un tel phénomène.

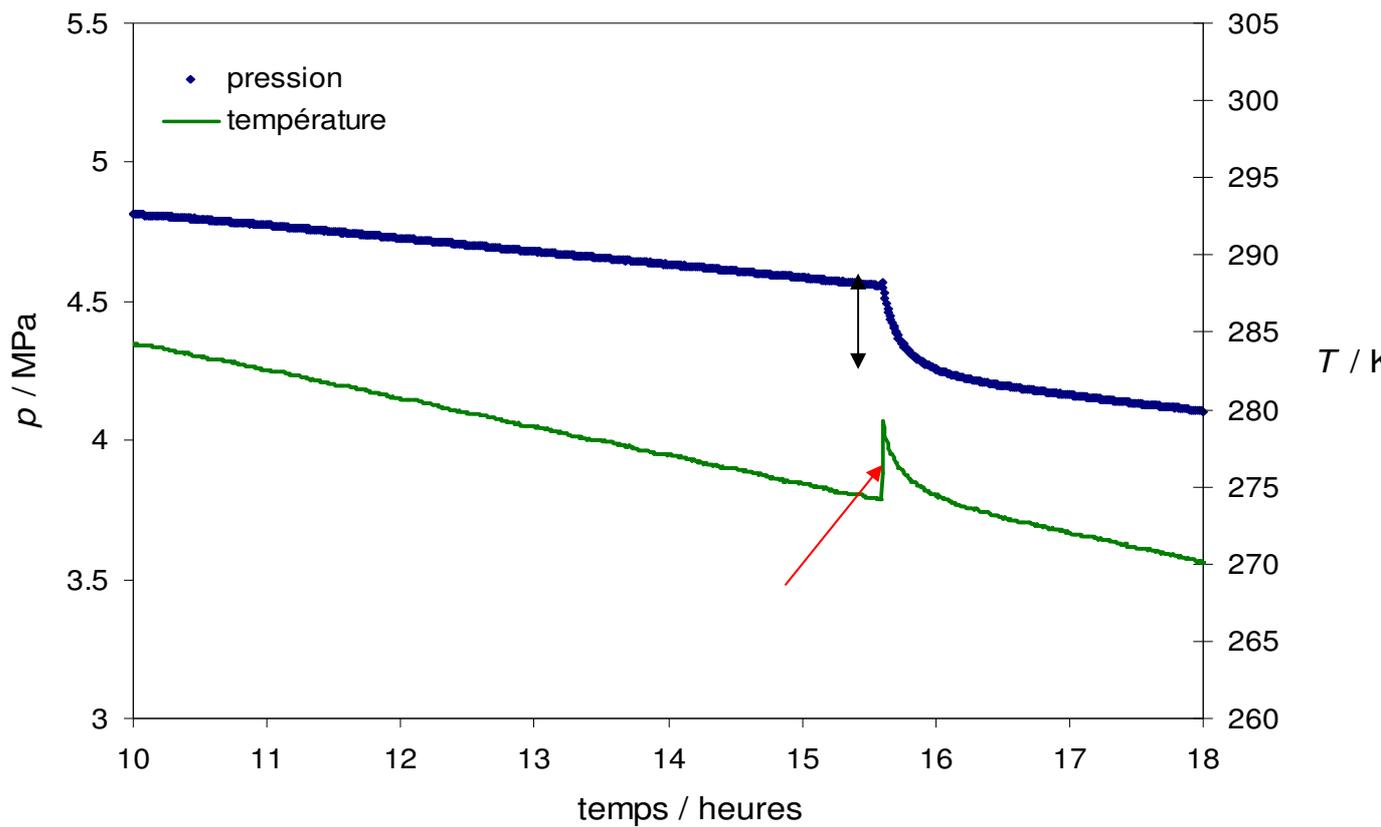


Figure 52. Évolution des paramètres P, T en fonction du temps pendant la phase de refroidissement, système $\text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{TBAB}$ (15 % mol CO_2 , 9 % mass TBAB)

Le **tableau 15** regroupe l'ensemble des données d'équilibre d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence de TBAB. Nous représentons dans la figure 53, les courbes de dissociation expérimentales obtenues ainsi que les données de [Deschamps et Dalmazzone \(2009\)](#). Notons que ces auteurs se sont intéressés à la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de CO_2 , N_2 , CO_2 / N_2 et $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ en présence de TBAB, par DSC. Nous nous penchons de plus près sur les données d'équilibre d'hydrates mixtes de CO_2 / N_2 , à 25 % mol CO_2 et en présence de TBAB (mass = 40 % mass), ces données sont représentées graphiquement sur la même figure.

Tableau 15. Données d'équilibre d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de TBAB

Auteur	Dalmazzone <i>et al</i> , (2009)		Ce travail					
			15		15		30	
% mol CO ₂ / N ₂	15		15		15		30	
% mass TBAB / eau	40		5		9		9	
	T / K	P / MPa	T / K	P / MPa	T / K	P / MPa	T / K	P / MPa
	289,9	2,91	281,0	1,90	284,6	3,26	286,1	3,82
	291,3	4,65	283,0	3,86	286,0	4,88	287,1	4,85
	292,6	7,13	284,2	5,77	287,0	6,26	287,8	5,91
	293,3	9,18	285,5	7,79	287,8	7,34	288,1	6,41

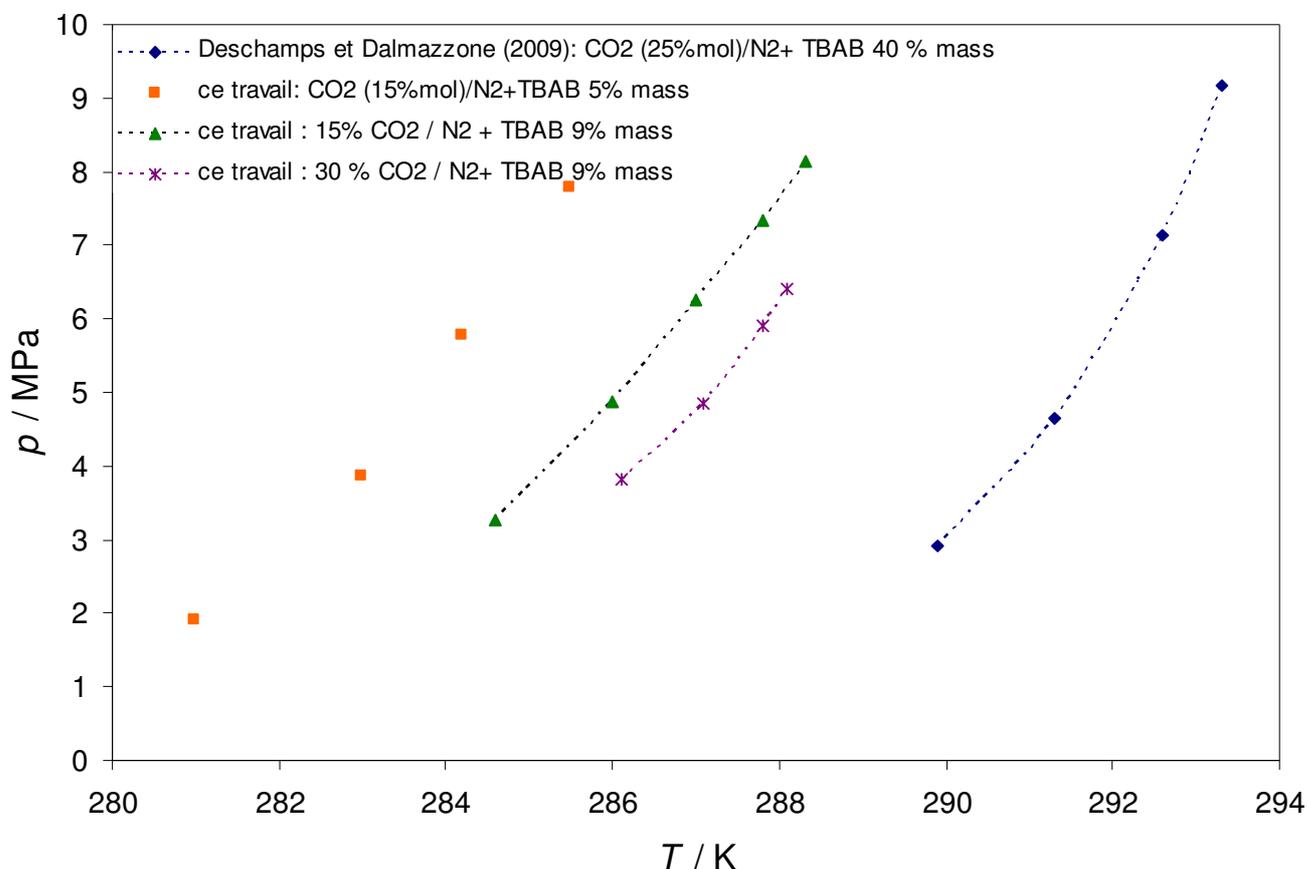


Figure 53. Courbes de dissociation d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de TBAB

A l'examen de ce graphique, nous constatons que les 4 courbes de dissociation expérimentales sont régies par des pentes très proches. Ceci reflète un bon accord entre nos données et celles de l'équipe de [Deschamps et Dalmazzone \(2009\)](#), en dépit de la différence entre les méthodes expérimentales adoptées. Cette similitude des pentes témoigne de la formation des mêmes

structures cristallines. Les quantités de chaleur nécessaires à la dissociation de ces hydrates sont très probablement proches, étant donné le lien étroit entre la structure cristalline formée et la grandeur *enthalpie de dissociation*. Celle-ci est de l'ordre de 360 J / g d'eau (Deschamps et Dalmazzone, 2009). L'examen des droites de Clapeyron tracées à partir de ces données expérimentales (cf. Figure 55), met en évidence cette similitude des pentes et renforce l'hypothèse de formation des mêmes structures cristallines.

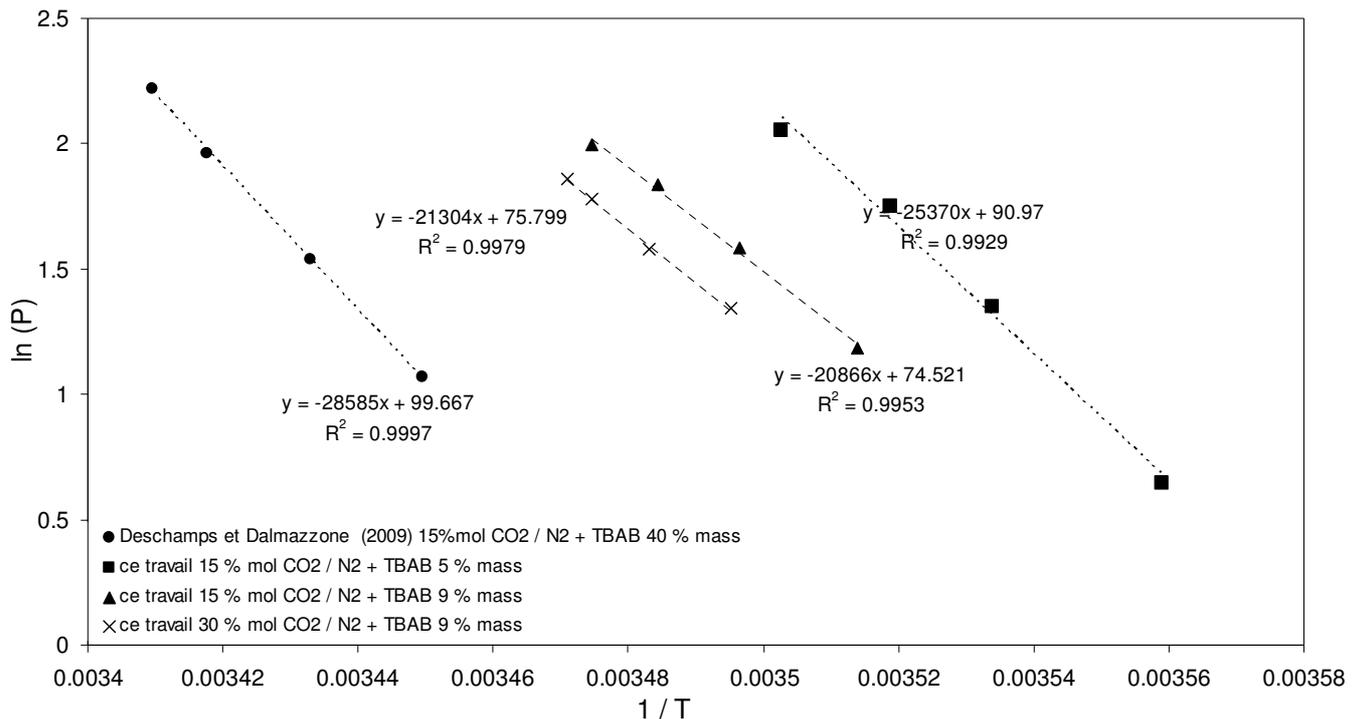


Figure 54. Courbes de Clapeyron tracées à partir des données expérimentales d'hydrates de CO₂/N₂ en présence de TBAB

Dans le cadre d'un travail de recherche portant sur le captage du CO₂ en postcombustion par la voie hydrates, Duc *et al.* (2007) publient des données d'équilibre de formation d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de 5 % massique de TBAB dans l'eau, les charges en CO₂ sont les suivantes : 15,50 – 19,20 – 23,4 et 21,50 % mol. Les courbes de dissociation expérimentales obtenues sont tracées à la figure 55. Nous y incluons notre série de mesures correspondant au système CO₂ / N₂ (15 % mol CO₂ + 9 % massique de TBAB dans l'eau).

Une forte divergence est observée entre les pentes des courbes de dissociation 23,4 % mol CO₂ (Duc *et al.*) et 15 % mol CO₂ (nos mesures). Cette divergence peut être due à une différence des structures obtenues. En ce qui concerne les données expérimentales relatives aux charges 15,50 – 19,20 et 21,50 % mol CO₂, nous ne pouvons pas parler de pentes, ni de courbes de dissociation étant donné le faible intervalle de pression adopté par les auteurs. Notons par ailleurs que les résultats de cette équipe ont été remis en cause par Lin *et al.* (2008). Ces résultats concernent des mesures de conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂ en présence de TBAB.

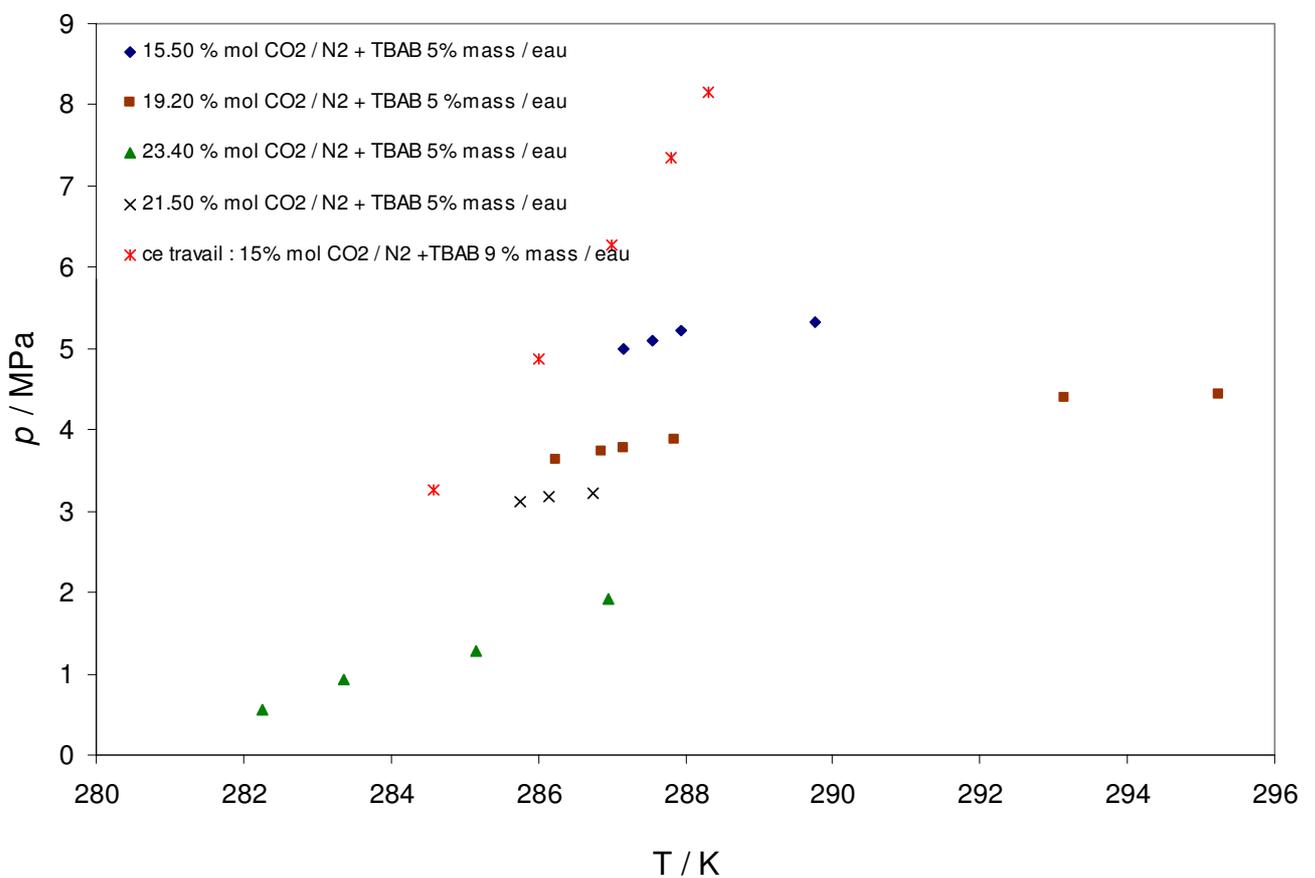


Figure 55. Courbe de dissociation des hydrates de CO₂/N₂/TBAB : Confrontation de nos mesures avec les données de Duc *et al.* (2007)

4.4 Mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂ / N₂ en présence de TBAF

Les travaux de recherche dans le domaine de valorisation des hydrates comme un moyen de captage du CO₂, se sont récemment intéressés au pouvoir promoteur de la molécule de TBAF. Une étude comparative des pouvoirs promoteurs des molécules TBAB, TBAC et TBAF, réalisée par [Lin et al. \(2010\)](#), fournit des données d'équilibres de formation d'hydrates de CO₂ en présence de TBAF. Ce travail de recherche a mis en évidence le fort pouvoir promoteur de ce promoteur en comparaison avec les autres sels d'ammonium quaternaires. La conception d'un procédé de captage de CO₂ en postcombustion, en présence de TBAF nécessite la connaissance des données d'équilibre de formation des hydrates mixtes de CO₂ / N₂, à différentes compositions de la charge et en présence d'une solution aqueuse de TBAF. Ce type de données ne figurant pas dans la littérature, nous nous sommes proposés dans le cadre ce travail de recherche de mesurer les températures de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ en présence de TBAF. La charge de gaz étudiée est de 30 % mol CO₂.

Le tracé PT présenté en figure 56 montre un cycle thermique comprenant une phase *aller* ou de refroidissement et une phase *retour*, de chauffage. Les deux courbes se rejoignent au point d'équilibre, comme indiqué sur cette même figure. La succession de cycles de formation / dissociation à différentes pressions allant de 2 à 7 MPa, nous a permis de tracer les courbes de dissociation d'hydrates de CO₂ (30 % mol) / N₂ en présence de TBAF, représentées dans la figure 57.

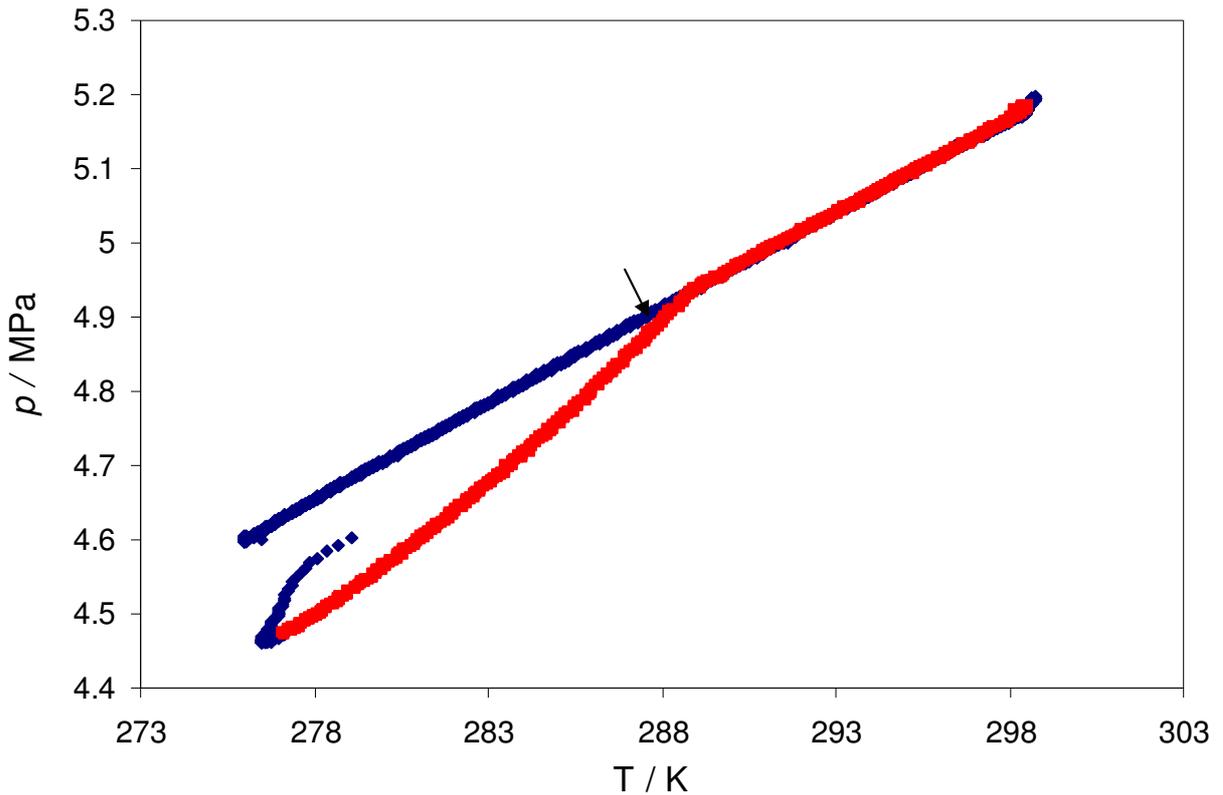


Figure 56: Tracé PT

Nous traçons à titre comparatif, sur ce même graphique, nos données d'équilibre relatives à la même charge, en présence de TBAB 9 % massique. L'examen de ces 3 courbes de dissociation met en évidence le fort pouvoir promoteur du TBAF. Le déplacement de l'équilibre thermodynamique vers des pressions plus faibles et des températures plus élevées, est plus prononcé qu'en présence de la même quantité de TBAB. Ce résultat est en accord avec celui de *lin et al.* (2010). Sachant que ces anions X^- (Cl, Br, F) prennent part dans la structure du réseau cristallin, des études plus approfondies méritent d'être réalisées afin d'expliquer le lien entre l'anion X^- et les conditions de formation des hydrates.

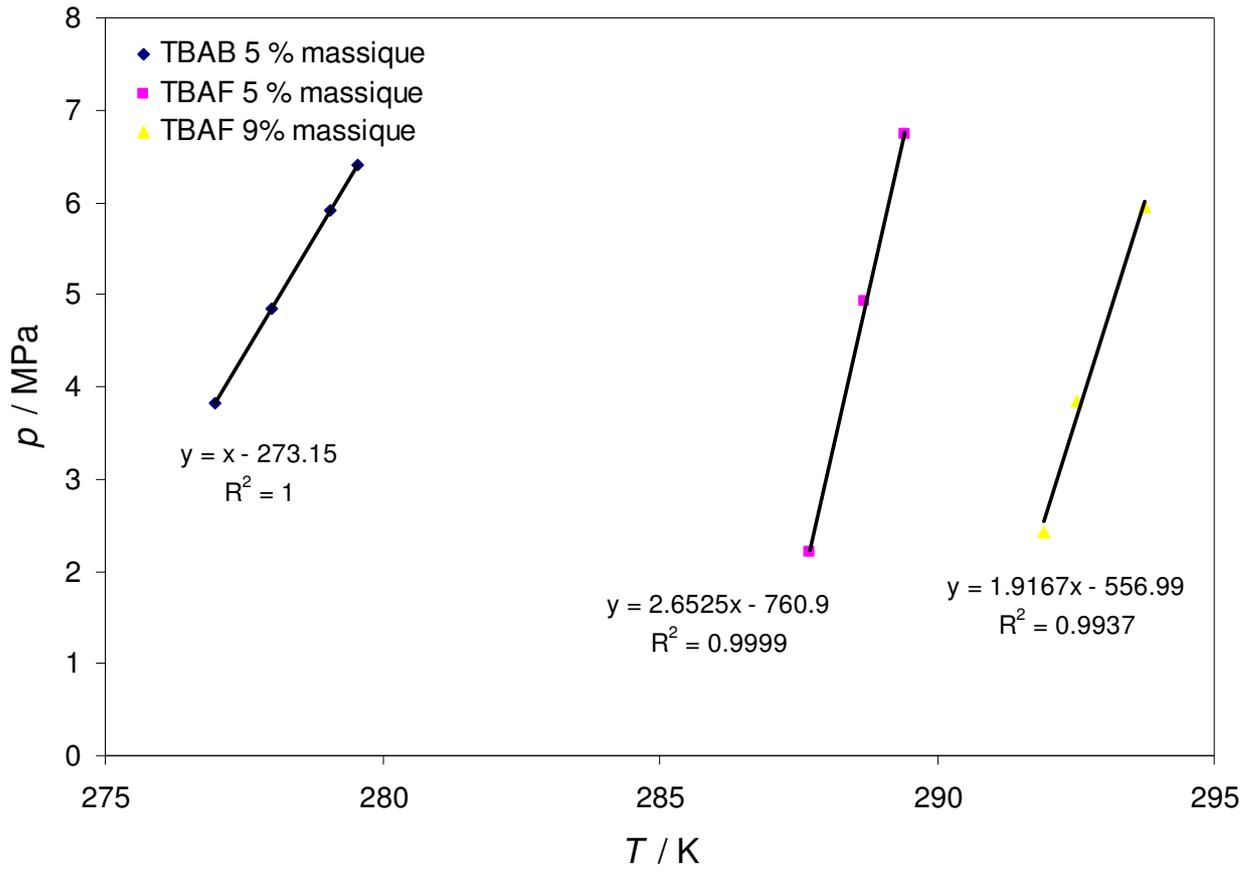


Figure 57. Courbes de dissociation d'hydrates de CO_2 / N_2 en présence de TBAF

4.5 Calorimétrie

4.5.1 Validation corps purs

L'étape de validation consiste à déterminer par calorimétrie, le couple (température, enthalpie de fusion) de corps purs et de les comparer aux valeurs théoriques disponibles dans la base de données de corps purs, *DIPPR*. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 16. Les écarts absolus en température de fusion et les écarts relatifs en enthalpie ont été chiffrés, leurs valeurs sont indiquées dans ce même tableau. Les températures mesurées seront donc corrigées par (+/- 0,2 °C), les enthalpies de réaction par (+/- 2,3 %). Nous reviendrons plus tard sur le principe de déroulement d'un essai calorimétrique et aussi sur l'exploitation des thermogrammes obtenus. Deux exemples des thermogrammes obtenus sont donnés aux Figure 58 et Figure 59, ils correspondent à la fusion de l'eau (glace) et du mercure respectivement.

Tableau 16. Mesures des températures et des enthalpies de fusion de corps purs par le calorimètre

BT-215

Échantillon	T théorique / °C	T mesurée / °C	Écart absolu / °C	ΔH théorique / J.g ⁻¹	ΔH mesurée / J.g ⁻¹	Écart relatif / %
Eau	0,01	0,1	0,1	333,00	349,00	5,0
Dodécane	-9,65	-9,3	0,3	214,35	211,41	1,4
Cyclohexane	6,54	6,8	0,3	32,56	30,90	5,0
Tetradécane	5,87	5,8	0,1	227,28	227,91	0,3
Mercure	-38,87	-39,0	0,1	11,47	11,97	4,0
Écarts moyens		0,17				2,3

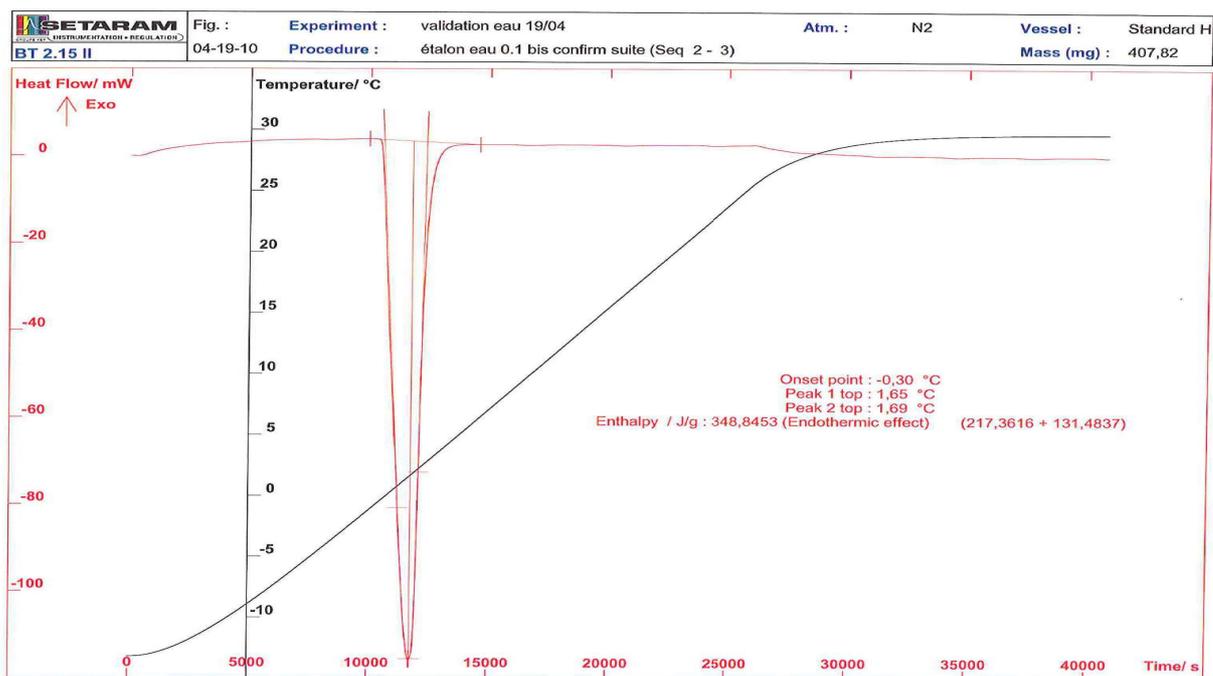


Figure 58. Thermogramme au réchauffement 0,1 ° C / min enregistré après cristallisation de l'eau pure

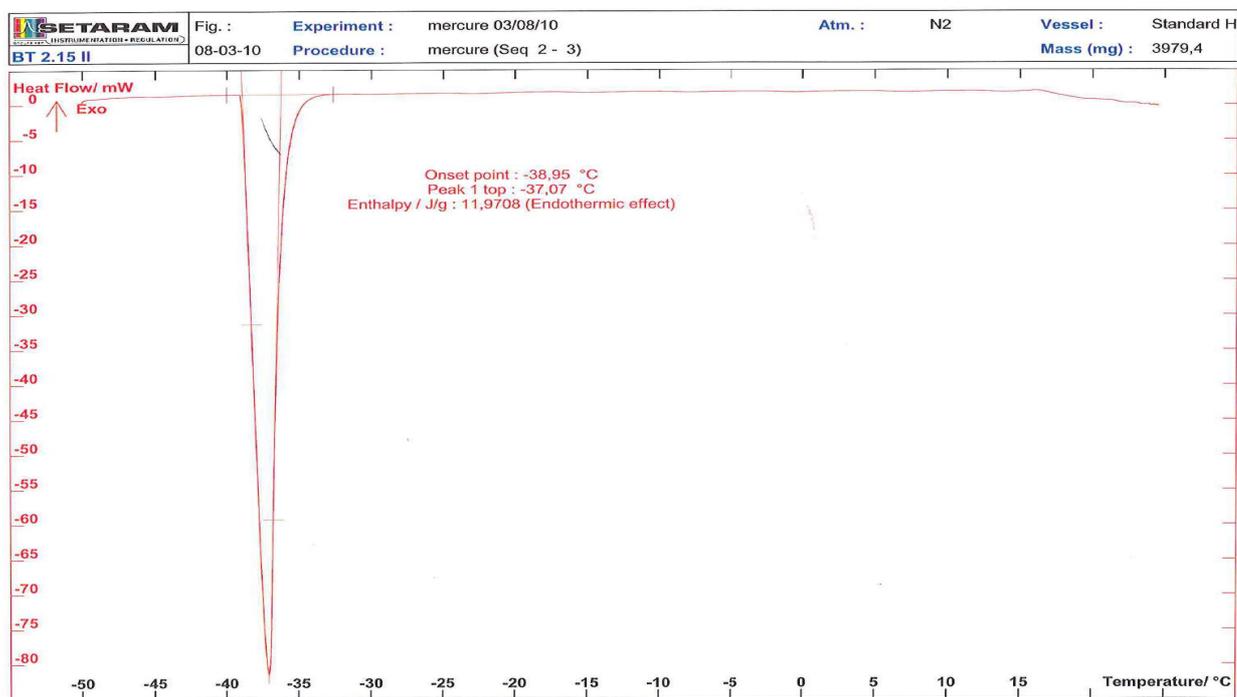


Figure 59. Thermogramme au réchauffement 0,1 ° C / min enregistré après cristallisation du mercure

4.5.2 Validation sur le binaire eau – THF

Rappelons que le principe de base d'une mesure calorimétrique tourne autour d'un ou plusieurs cycles thermiques constitués d'une étape de formation suivie d'une étape de chauffage conduite à faible vitesse. La détermination de température de changement de phase se fait à partir des pics retours (étape de chauffage) en raison du caractère aléatoire dont revêt la phase de formation. A titre de validation, on se propose de reproduire le diagramme de phase « solide-liquide » du binaire eau-THF représenté en Figure 60. Nous confronterons nos résultats expérimentaux avec ceux de [Delahaye *et al.* \(2006\)](#) obtenus par DSC.

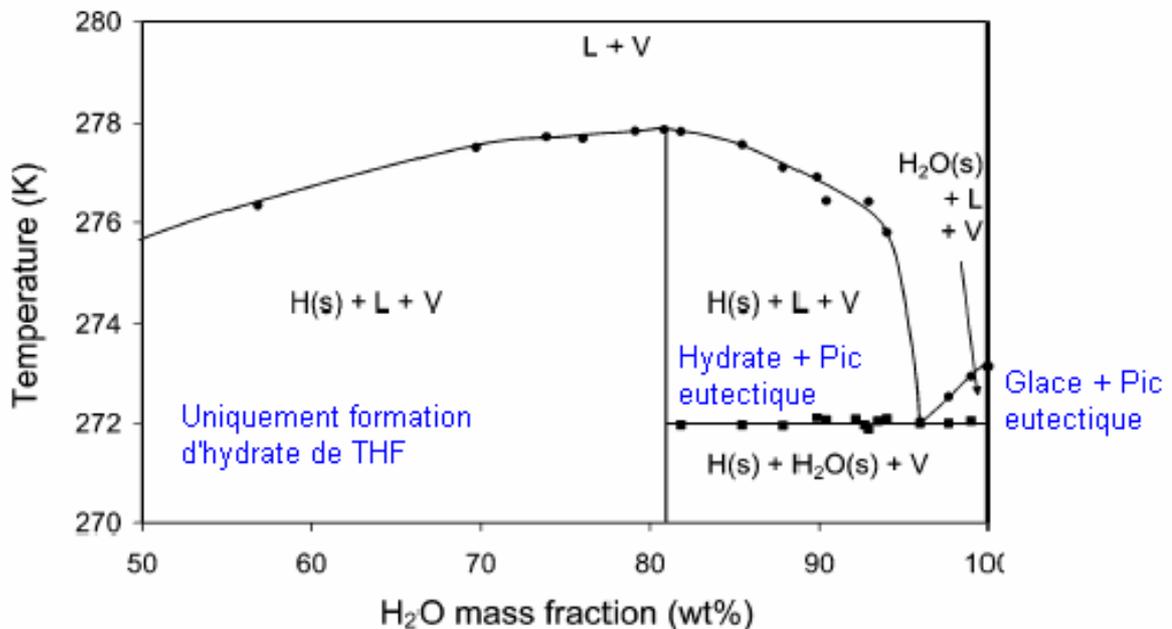


Figure 60. Diagramme de phase eau-THF obtenu par DSC
([Delahaye *et al.* 2006](#))

Selon la concentration du THF, il est possible d'obtenir un ou deux pics de dissociation (cf. Figure 62). A partir d'une concentration de THF dans l'eau, supérieure à la stœchiométrie (=19,17 % massique), toute l'eau est transformée en hydrate de THF. Un seul pic exothermique est alors obtenu, il correspond à la dissociation des hydrates de THF. En défaut de THF un deuxième pic apparaît. Il correspond selon la quantité de THF à la fusion de la glace ou de l'eutectique cf. thermogramme ([Figure 61](#)). Tous ces cas sont résumés à la figure 62.

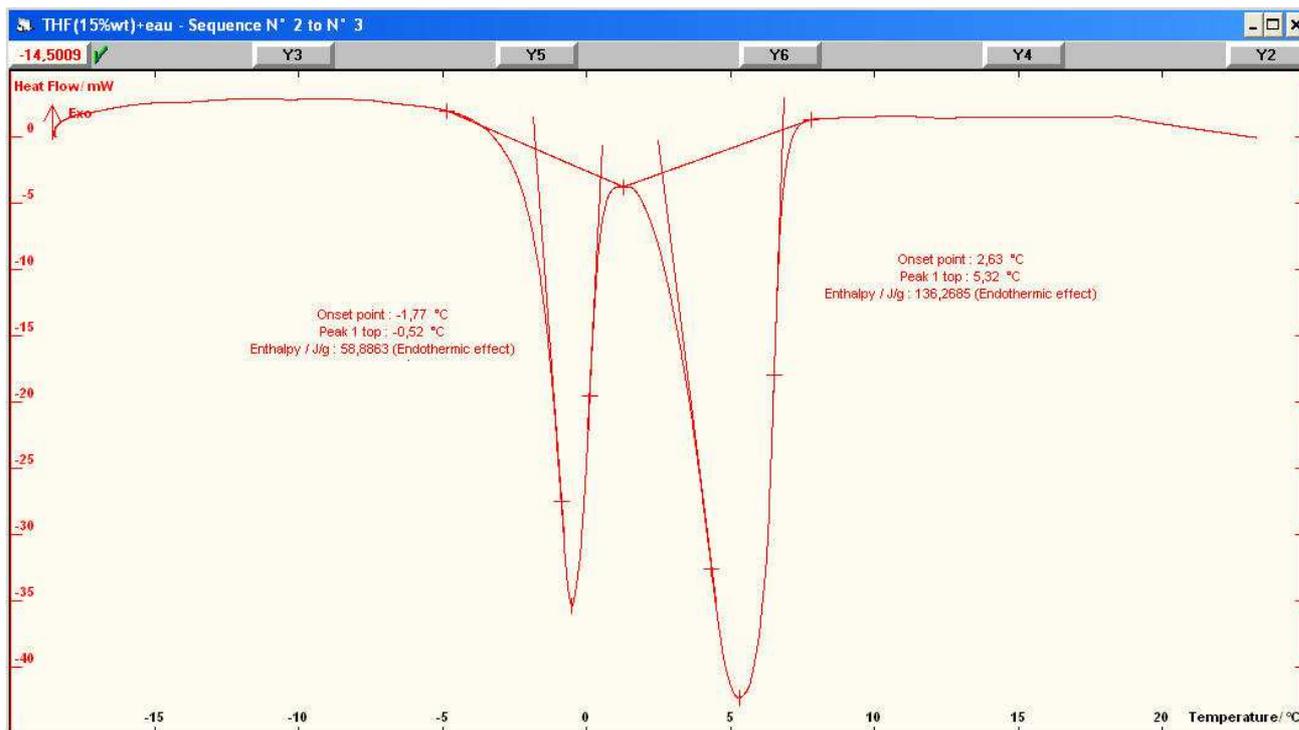


Figure 61. Thermogramme au réchauffement 0,1 ° C / min enregistré après cristallisation d'une solution eau – THF (15 % mass)

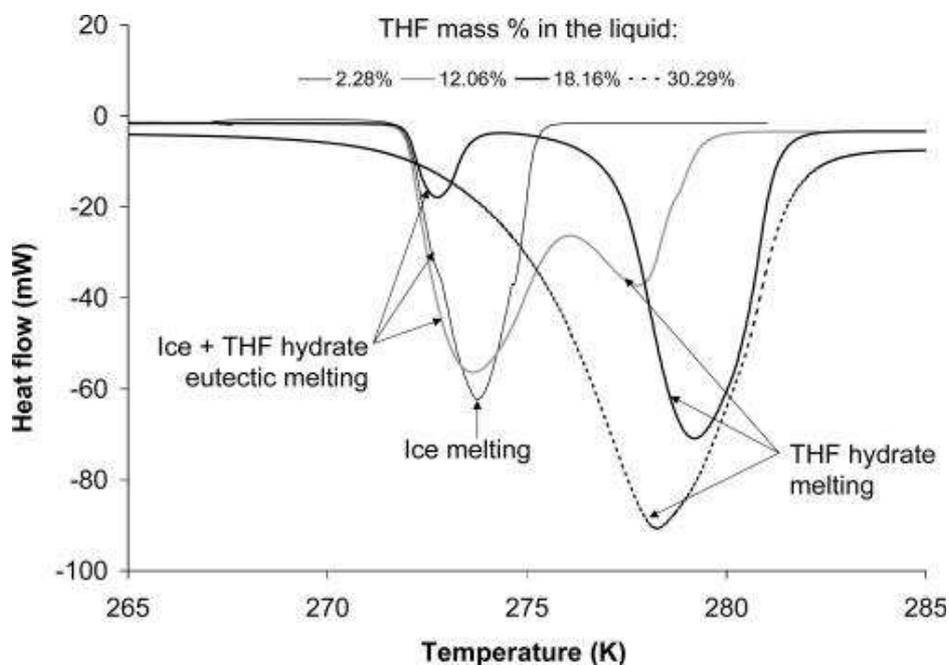


Figure 62. Changement de l'allure du thermogramme en fonction de la composition en THF, (Delahaye *et al.* 2006)

La figure 63 est une reprise du diagramme de phase isobare obtenu par Delahaye *et al.* (2006), nous y avons inclus nos mesures. La méthode des parallèles est appliquée pour la mesure des températures de dissociation. Le principe de cette méthode a été abordé dans le chapitre 2.

Un bon accord est obtenu entre nos points expérimentaux et les données de la littérature ; ce qui prouve la fiabilité de notre méthode.

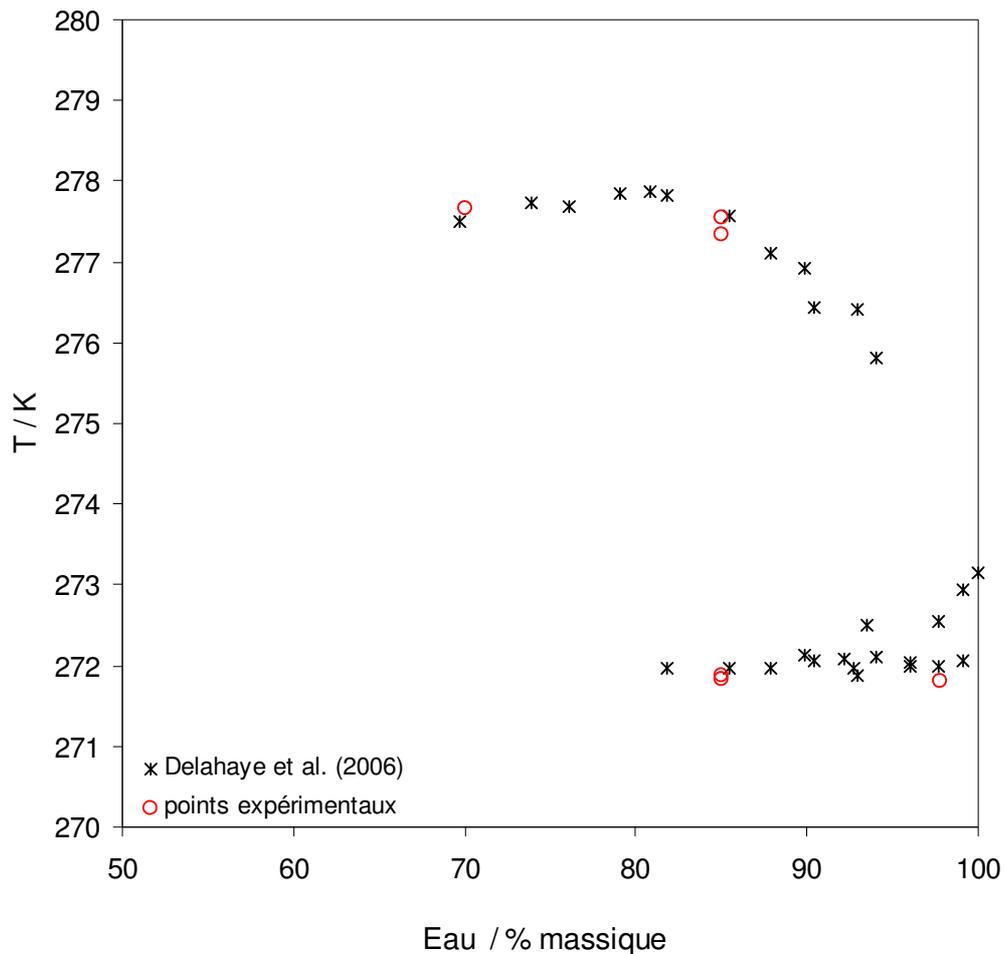


Figure 63. Diagramme de phase eau – THF : Confrontation de nos mesures calorimétriques avec celles de [Delahaye et al. \(2006\)](#)

Il n'a pas été possible de valider à ce stade l'effet enthalpique, car une forte présence de glace vient perturber la détermination de l'enthalpie de dissociation des hydrates. Ce problème est connu et certains auteurs ont proposé des solutions ([Marinhas et al., 2006](#)), comme la répétition de plusieurs cycles thermiques.

Toutefois, le BT-215 n'est pas adapté pour ce genre d'applications : une succession de cycles thermiques prendrait beaucoup de temps en DSC, les réserves en azote liquide ne subviennent pas au besoin de la manipulation.

4.6 Application de la calorimétrie dans la mesure des conditions d'équilibre des hydrates de gaz

La mise au point d'un protocole expérimental permettant la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates de gaz simples ou mixtes par calorimétrie, a constitué un de nos objectifs sur le plan expérimental. La calorimétrie reste en effet une technique avantageuse du fait de sa grande précision sur la température de fusion mesurée.

Pour certains hydrates de gaz mixtes, la structure cristalline peut changer en fonction du ratio $n_{\text{gaz}_1} / n_{\text{gaz}_2}$ (n étant le nombre de moles). La valeur de l'enthalpie de dissociation mesurée nous orientera vers le type de structure qui s'est formé. Il existe probablement des zones (intervalles de compositions) où nous assistons à une coexistence de structures, un phénomène dont la calorimétrie peut rendre compte au travers des thermogrammes qu'elle fournit. Nous présenterons dans ce qui suit nos résultats de mesures de températures de dissociation d'hydrates de méthane dans un premier temps. Ces mesures ont constitué notre moyen de validation du protocole expérimental mis au point, permettant la mesure des conditions d'équilibre des hydrates par calorimétrie. Notre choix s'est porté sur les hydrates de méthane étant donné l'abondance de données d'équilibre H-L-V relatives au binaire méthane-eau. La confrontation de nos mesures expérimentales avec celles de l'équipe de [Roo et al. \(1983\)](#) (cf. Figure 64), montre une bonne cohérence, prouvant ainsi la fiabilité du BT-215 dans la mesure de températures de dissociation des hydrates de gaz. La reproduction des données d'hydrates de méthane par calorimétrie n'est pas une finalité en soit, mais elle nous a permis de mettre au point un protocole expérimental de mesure de températures de dissociation d'hydrates par calorimétrie, et de le valider.

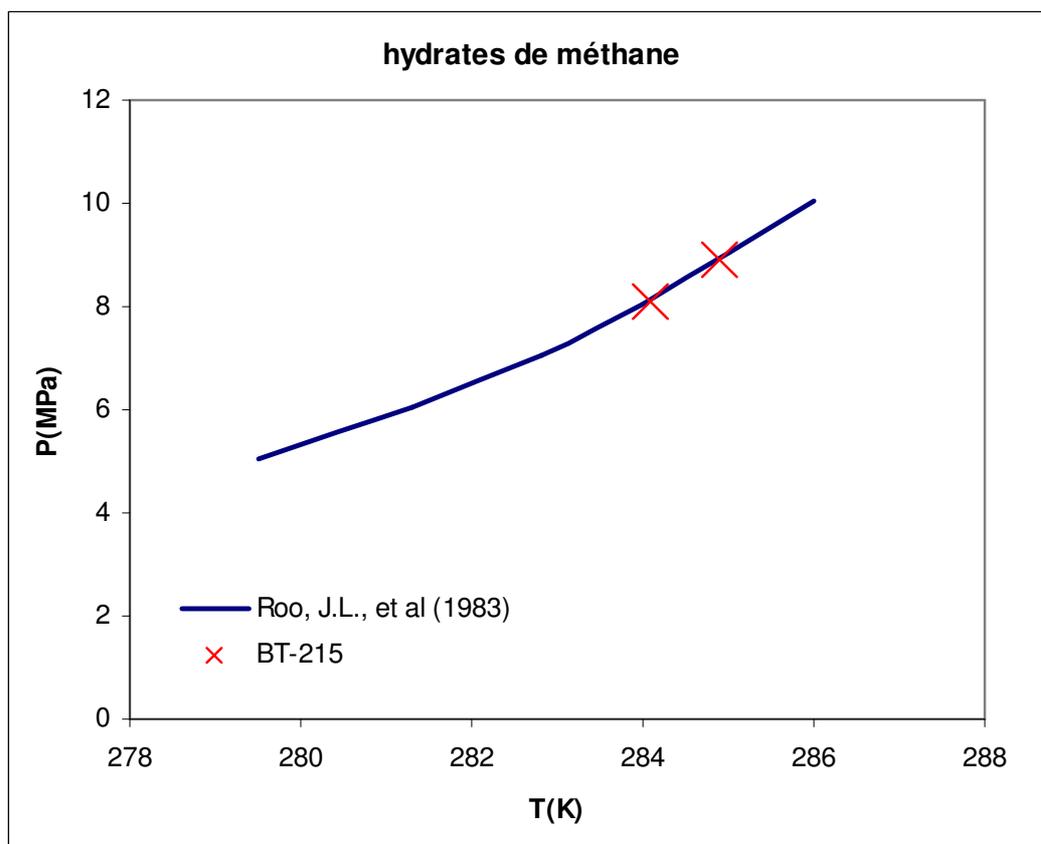


Figure 64. Mesures des conditions d'équilibre d'hydrates de méthane par le calorimètre BT-215 : confrontation avec les données de [Roo et al. 1983](#)

L'aspect de structure du réseau cristallin formé a constitué la préoccupation de plusieurs chercheurs, notamment quand il s'agit d'une possibilité de transition de structure. Ce phénomène est observé avec les hydrates de gaz mixtes dont la structure cristalline peut varier en fonction de la composition de la charge. Cette transition de structure s'applique, d'après quelques sources ([Kang et al., 2001](#)), au système CO_2 / N_2 . Il a été démontré qu'au voisinage de 15 % mol en CO_2 , un changement de structure a lieu. Nous assistons probablement à une transition de structure de SI à SII en allant dans le sens de concentrations croissantes en N_2 . Nous verrons plus loin, dans le chapitre *modélisation*, que l'hypothèse de formation de la seule structure SI ou SII, à partir du binaire CO_2 (17 % mol) / N_2 , aboutit à des résultats de calculs insatisfaisants. Nous avons donc formulé l'hypothèse de coexistence de deux phases hydrates, de structures SI et SII. Nous avons décidé d'examiner de plus près l'hydrate formé, par analyse calorimétrique. Pour cela nous avons réalisé des cycles de formation / dissociation à partir du mélange gazeux (15 % CO_2 / N_2) et d'eau. Nous avons

veillé, pour chaque cycle, à se trouver dans des conditions propices à la fusion de la glace et à la formation des hydrates, afin d'assurer un taux de conversion maximal de l'eau en hydrate. Le thermogramme obtenu en DSC est représentée à la **figure 65**. A l'examen de ce thermogramme, nous remarquons que deux pics de dissociation se chevauchent, un delta de 2 °C sépare les *onset* de ces pics. Le premier pic apparaît à une température de 2,5 °C, suivi du deuxième, à une température de 4,33 °C. A ces températures et à une pression de 92 bars en CO₂ / N₂, nous sommes loin des conditions de fusion de la glace. Nous attribuons donc le premier pic (2,52 °C) à la fusion des hydrates de type SI. Ceux de type SII, étant plus stables, se dissocient dans un deuxième temps, à 4,33 °C. Les auteurs Kang *et al.* (2001) se sont intéressés à la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ à 17 % mol en CO₂, la courbe de dissociation expérimentale est tracée sur la figure 66. Les températures de dissociation que nous avons mesurées en DSC au voisinage de 90 bars, représentées sous la forme de croix rouges sur ce même graphique, semblent cohérentes avec les données de la littérature. Ces résultats viennent appuyer la fiabilité de nos données et de celles de Kang *et al.* (2001), ils appuient par ailleurs l'hypothèse d'existence de plus d'une phase solide (sans compter la glace) à l'équilibre H- L- V du système CO₂ / N₂ (15-17 % mol CO₂), cet équilibre se décrirait plutôt comme étant un équilibre H_{SI} – H_{SII}-L-V.

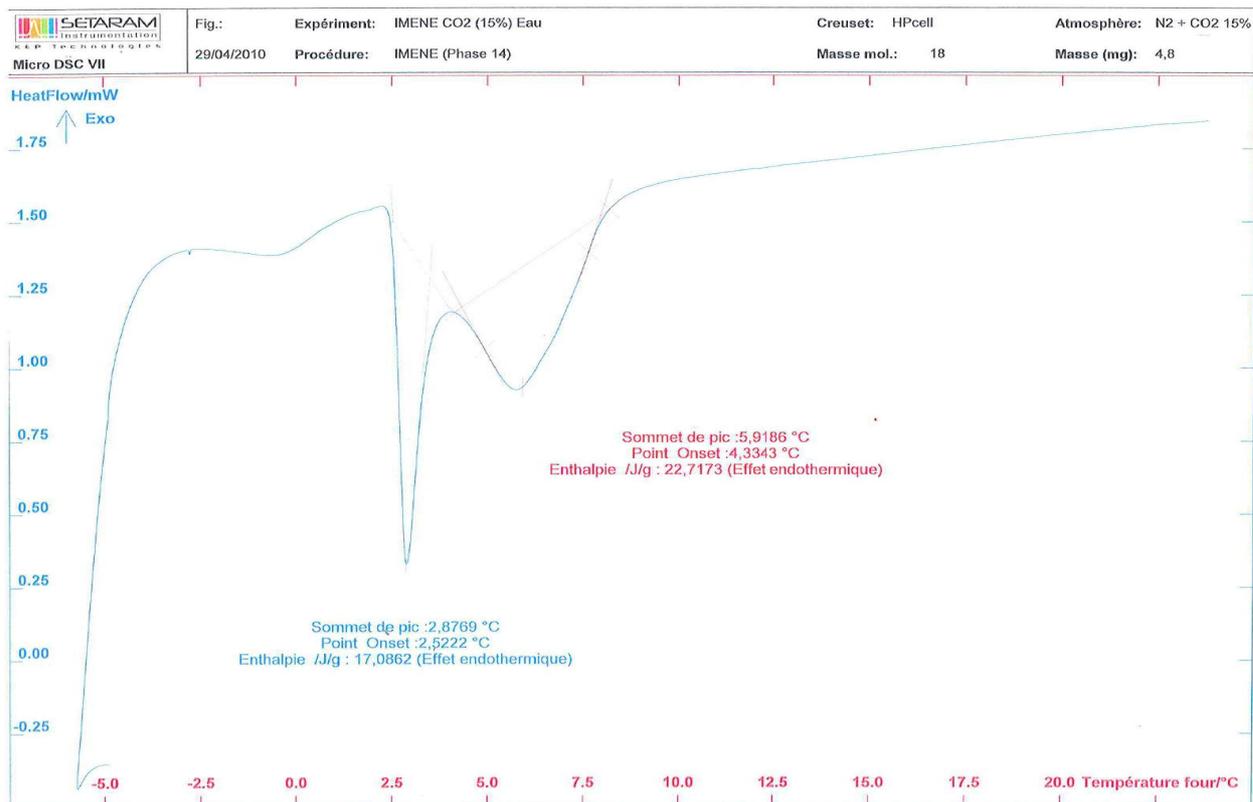


Figure 65. Mesures des conditions d'équilibre d'hydrates de CO_2/N_2 (15 % mol CO_2) par DSC, 9 MPa de CO_2 / N_2

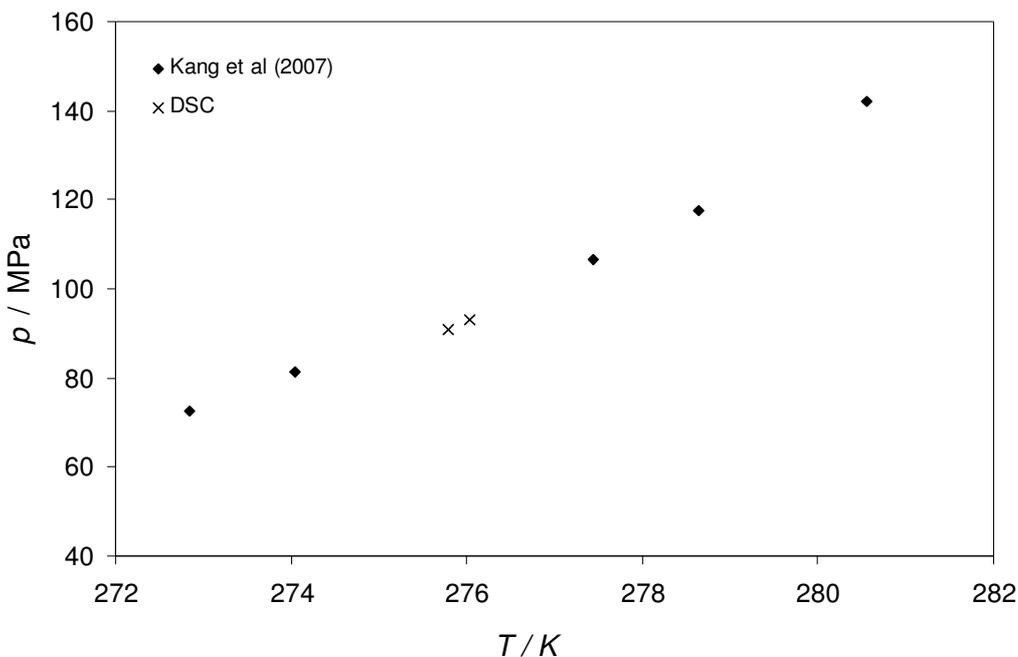


Figure 66. Confrontation des mesures des conditions d'équilibre d'hydrates CO_2/N_2 (15 % mol CO_2) par DSC avec les données de Kang *et al.*, 2007

5 Modélisation

Le rendement d'un procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates est fonction de bon nombre de paramètres tels que la composition de la charge à traiter et les conditions opératoires régissant la colonne de formation. Le recours aux promoteurs d'hydrates est indispensable afin d'assurer la viabilité économique du procédé.

La nature du promoteur ainsi que sa concentration affectent sensiblement la sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO₂. Le rendement du procédé de captage dépend essentiellement de la teneur en CO₂ de la phase hydrate. En effet, par analogie avec la distillation, où la séparation se fait par concentration de la phase vapeur (constituant le plus volatile), un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates repose sur l'enrichissement de la phase hydrate en CO₂ par rapport aux autres éléments présents dans les fumées de postcombustion (N₂, O₂,...). Selon les spécifications, en termes de pourcentage de pureté en CO₂ requis en aval du procédé de traitement, on peut envisager plus d'un étage de formation/dissociation.

A chaque étage n , un équilibre hydrate-vapeur s'établit à partir d'une alimentation ou charge de concentration $(z_{CO_2}, z_{N_2}, z_{O_2})$. Nous obtenons alors en tête de colonne une phase vapeur appauvrie en CO₂, de composition $(x_{CO_2}^V, x_{N_2}^V, x_{O_2}^V)$, où l'exposant v se rapporte à la phase vapeur. La phase solide formée est de composition $(x_{CO_2}^H, x_{N_2}^H, x_{O_2}^H)$, l'exposant H correspondant à la phase hydrate. Dans le cadre du présent travail, nous considérons le cas où la phase hydrate obtenue dans le réacteur de formation peut être véhiculée *via* un agent de transport, vers une colonne de régénération où elle sera dissociée en une phase gaz riche en CO₂ et une phase aqueuse réutilisable dans un autre cycle de formation. Des études portant sur la formation des hydrates dans des émulsions eau dans l'huile, ont alimenté notre réflexion quant à l'ajout d'un hydrocarbure dans la phase aqueuse. Auquel cas, la phase dispersée (= les gouttelettes d'eau) serait le siège de la formation d'hydrates. L'émulsion eau dans l'huile de départ se transforme alors en une suspension d'hydrates, transportable du réacteur de formation vers le réacteur de dissociation. Toutefois, dans le cadre de cette étude, nous n'intégrons pas cette problématique de transfert des hydrates de la colonne de formation vers

la colonne de dissociation. La phase gaz obtenue constituera l'alimentation de l'étage $(n+1)$. L'ajout du promoteur peut être restreint à la première étape de formation (cf. plus loin). Sa concentration dans la phase aqueuse x_p , ainsi que celle dans la phase hydrate x_p^H , viennent s'ajouter à la liste des variables du procédé. La figure 67 illustre très schématiquement le principe du procédé.

Il est convenu dans les travaux de recherche de [Linga *et al.* \(2007 a, b, c\)](#) et ceux de [Kang *et al.* \(2000\)](#) portant sur le captage de CO_2 en postcombustion par formation d'hydrates, que l'élément O_2 peut être assimilé au N_2 , étant donné que ces deux espèces forment des hydrates à des conditions similaires. En outre le pourcentage de O_2 , dans les fumées de combustion, ne dépasse pas les 5 %. Nous avons choisi de porter sur un même graphique deux séries de données d'équilibre H-L_w-V se rapportant aux binaires O_2 / eau ([Mohammadi *et al.*, 2003](#)) et N_2 / eau ([van Cleeff, A. *et al.*, 1960](#)), (cf. Figure 68). L'examen de ce graphique montre effectivement deux courbes de dissociation très voisines. Les fumées de combustion seront donc considérées comme un mélange de CO_2/N_2 , où la concentration de CO_2 varie de 5 à 17 % mol.

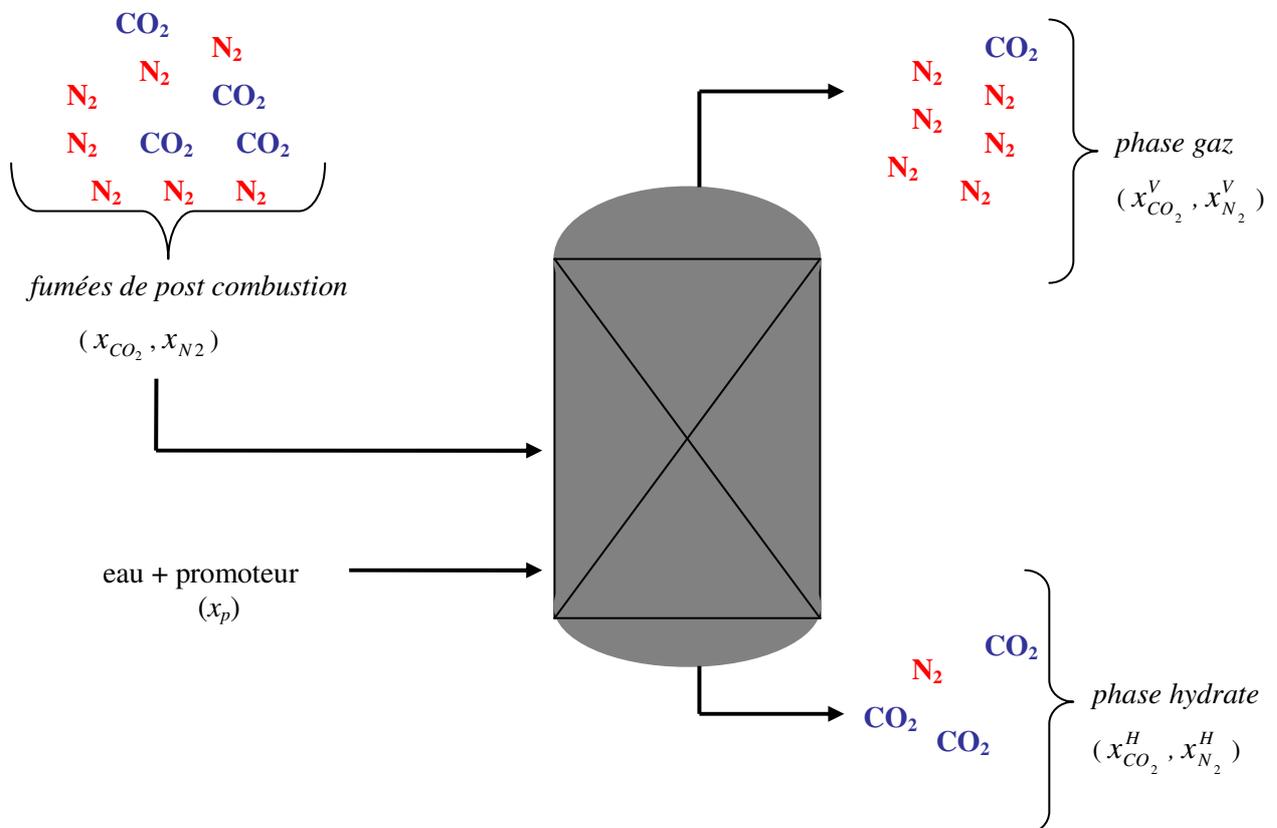


Figure 67. Principe d'un procédé de séparation par formation d'hydrates

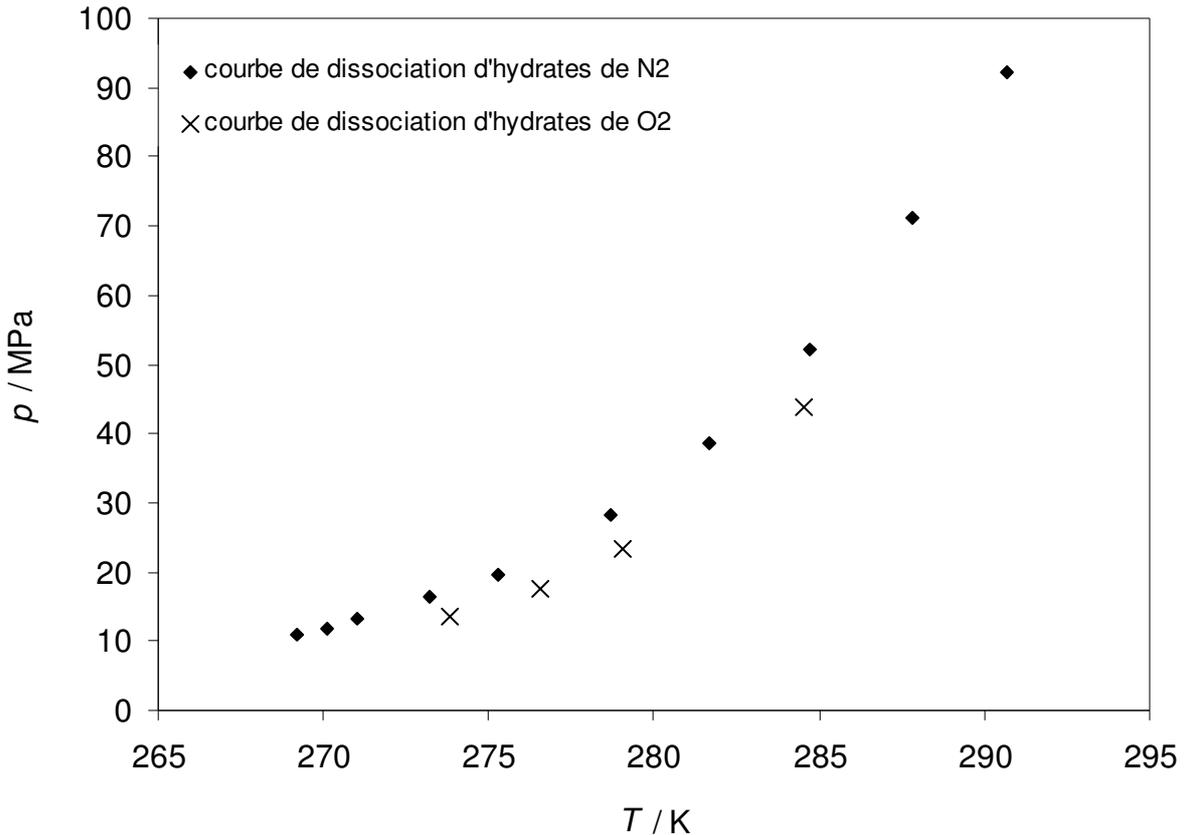


Figure 68. Courbes de dissociation expérimentales d'hydrates de O₂ (Mohammadi *et al.*, 2003) et N₂ (van Cleeff, A. *et al.*, 1960) : mise en évidence de la formation des hydrates de O₂ et de N₂ à des conditions voisines

Nous souhaitons clarifier à ce stade, que le procédé réel ne se trouve pas forcément dans un état d'équilibre thermodynamique. La simulation complète du procédé réel doit évidemment intégrer les aspects cinétiques et les phénomènes de transfert. Nous avons néanmoins figé les étapes de formation et de dissociation dans leurs états d'équilibre thermodynamique, pour la détermination des conditions opératoires du procédé.

La détermination de la composition des phases à l'équilibre repose sur la résolution d'un algorithme de *flash* (Vidal, 1997). Le principe d'un tel algorithme a été amplement détaillé dans le travail de Michelsen M. (1982). La mise en œuvre du flash nécessite que l'on dispose des fugacités des différentes espèces i constituant le système, dans toutes les phases présentes à l'équilibre thermodynamique, lequel est régi par l'égalité des températures et des pressions des différentes phases ainsi que par l'équation d'équifugacité (Eq. 1) :

$$f_i^{Aq} = f_i^V = f_i^H \quad (1)$$

Les exposants Aq , V et H représentent les phases aqueuse, vapeur et hydrate, respectivement. L'élément i peut être tout constituant des fumées de combustion, l'eau ou encore la molécule promotrice présente dans la phase aqueuse.

Nous allons décrire dans ce chapitre, les modèles thermodynamiques choisis pour le calcul des fugacités, i.e. les modèles ayant permis la prédiction des coefficients de partage des différentes espèces entre les phases présentes à l'équilibre thermodynamique. La modélisation des phases fluides (Aq et V) sera abordée en premier. Nous traiterons par la suite la modélisation de la phase hydrate. Le déplacement de l'équilibre thermodynamique, suite à l'ajout de promoteurs sera aussi pris en compte dans une étape ultérieure.

5.1 Modélisation des phases fluides

5.1.1 Approche classique

Les équilibres de phases "liquide-vapeur" sont généralement traités de deux façons différentes. Une première approche ϕ - ϕ ¹⁰, dite homogène où les phases présentes à l'équilibre sont représentées par la même équation d'état, généralement une cubique type Soave-Redlich-Kong (SRK) ou Peng-Robinson (PR). Cette notation ϕ - ϕ est à l'image de la symétrie dans le calcul du coefficient de fugacité, lequel est directement lié à la fugacité f_i .

L'équation d'état cubique SRK s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2)$$

où P est la pression (Pa), T la température (K), v le volume molaire (mol/m^3) et R la constante des gaz parfaits, égale à **8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹**. Les paramètres a et b sont dits respectivement, paramètre d'attraction et covolume. On a pour chaque corps pur i :

$$a_i(T) = 0,42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha(T) \quad (3)$$

¹⁰ ϕ : notation du coefficient de fugacité, directement lié à la fugacité. Le calcul de f et de ϕ à partir d'une équation d'état est abordé dans la plupart des ouvrages de base en thermodynamique des équilibres et ne sera pas développé ici.

$$b_i(T) = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (4)$$

T_{ci} et P_{ci} sont les coordonnées critiques du constituant i . $\alpha(T)$ est dite fonction de Soave. Pour plus de détails, le lecteur intéressé pourra se référer à la publication de Soave (Soave, 1972). Pour un mélange, a et b sont à déterminer *via* des règles de mélange. Classiquement, on utilise une règle de mélange quadratique pour déterminer le a et une moyenne arithmétique pour le b :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

et on a enfin la règle de combinaison :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (7)$$

x_i et x_j sont les fractions molaires des constituants i et j . k_{ij} est le coefficient d'interaction binaire entre les deux constituants.

Toutefois, ce type d'équation est mal adapté à la présence d'eau ou d'autres molécules polaires dans le système (Valderrama 2003). Cette difficulté est essentiellement liée aux fortes non idéalités des phases liquides comportant des composés polaires. Une deuxième approche ϕ - γ ¹¹, dite approche hétérogène, est plus adéquate à la modélisation des équilibres de phase en présence d'eau (Kalospiros, 1991; Gasem *et al.*, 1996). Les propriétés thermodynamiques de la phase aqueuse sont calculées à partir d'un modèle d'activité type NRTL (Non-Random Two Liquid model), UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical), etc (Sandler S., 1999). Néanmoins cette approche ϕ - γ présente l'inconvénient d'être discontinue au voisinage de la zone critique et nécessite l'ajustement d'un bon nombre de paramètres.

¹¹ γ : coefficient d'activité. Les modèles de coefficient d'activité permettent de restituer le comportement des phases présentant de fortes non idéalités, ce qui est souvent le cas des phases aqueuses.

Depuis une vingtaine d'années, des chercheurs ont travaillé sur de nouvelles équations d'état ayant des bases moléculaires plus solides et permettant de traiter toutes les phases fluides avec un seul et même modèle (approche homogène). C'est ainsi que la famille d'équations SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) a vu le jour. Ces équations comportent plusieurs termes permettant de tenir compte des différents types d'interactions moléculaires (dispersives, répulsives, polaires, associatives). Elles ont cependant quelques inconvénients majeurs :

- Leur diversité et leur complexité ont rendu leur transfert vers l'industrie difficile.
- Leur paramétrage est difficile à mettre en œuvre, contrairement aux équations d'état cubiques dont le paramétrage est aisé (grandeurs critiques et facteur acentrique).

Ces inconvénients et la recherche bibliographique nous conduisent vers une équation d'état résultant d'une cubique classique de type SRK et d'un terme associatif permettant de tenir compte des associations pouvant avoir lieu entre les molécules polaires. Il s'agit de l'équation *Cubic Plus Association* (CPA). Une association résulte d'un échange électronique entre deux molécules, l'une ayant un site donneur d'électrons, l'autre un site accepteur d'électrons. Le phénomène d'association peut avoir lieu entre deux molécules identiques, auquel cas cette molécule doit disposer d'un site électrophile et d'un autre nucléophile. Ce cas de figure s'applique à la molécule d'eau, une illustration est donnée à la figure 69.

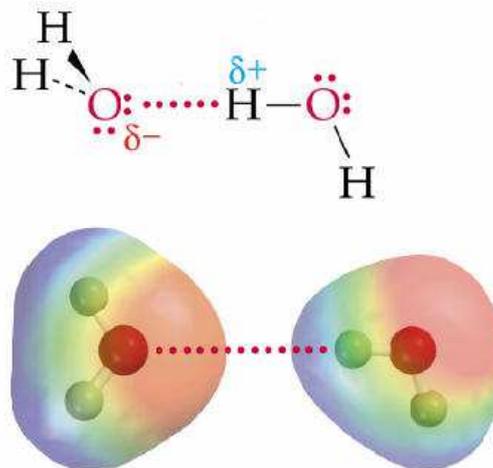


Figure 69. Auto-association de deux molécules d'eau

5.1.2 Cubic Plus Association CPA : prise en compte de l'association

L'équation CPA (Kontogeorgis *et al.* (1996) et (2008)) est basée sur une correction de l'équation SRK (Eq. 2) avec un terme associatif basé sur la théorie de Wertheim (Wertheim (1984)). Elle s'écrit selon la forme proposée par l'équation (Eq. 8).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (8)$$

où X^{Aj} est la fraction de monomères non liés au site A de la molécule j et ρ_i est la densité molaire du corps i :

$$\rho_i = \frac{n_i}{V} = x_i \rho \quad (9)$$

La fraction X^{Aj} se calcule avec :

$$X^{Aj} = \left(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{AjB_j} \right)^{-1} \quad (10)$$

où le facteur Δ^{AjB_j} correspond à la force d'association.

$$\Delta^{AjB_j} = g(d)^{seg} [\exp(\epsilon^{AjB_j} / kT) - 1] (\beta^{AjB_j} b_{ij}) \quad (11)$$

Dans cette équation, $g(d)^{seg}$ est la fonction de distribution radiale de segments, ϵ^{AB} est l'énergie d'association (en J), b est le covolume (en m³/mol) et β^{AjB_j} est un volume d'association. La fonction de distribution radiale est donnée par :

$$g(d)^{seg} = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad (12)$$

où la compacité η se calcule avec :

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho d^3 m \quad (13)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité molaire de la molécule, d est le diamètre sphère dure et m est le nombre de segments. L'avantage majeur de CPA dans les applications pétrolières est de conserver les acquis de SRK pour les molécules non associatives, telles que

les hydrocarbures. En revanche, pour les corps associatifs comme l'eau ou les alcools, 5 paramètres doivent être ajustés :

- Les paramètres a_0 et c_1 correspondant au terme attractif de la partie physique :

$$a = a_0 \left(1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right)^2 \quad (14)^{12}$$

- Le covolume b .
- L'énergie d'auto-association ε : qui est une valeur physique estimable mesurant la force de l'énergie de liaison entre le site A d'une molécule associée et le site B d'une autre molécule.
- Le "volume" d'auto-association β : paramètre sans dimension n'ayant aucune signification physique ; il est librement ajustable de telle sorte que le modèle reproduise fidèlement les données expérimentales volumétriques.

Dans le cas d'un mélange où plusieurs molécules associatives sont présentes, on observera des phénomènes d'auto-association (molécules de même nature qui s'associent) et d'association croisée (molécules de nature différente qui forment des associations). La figure 70 illustre une association croisée entre une molécule d'eau et une molécule d'alcool.

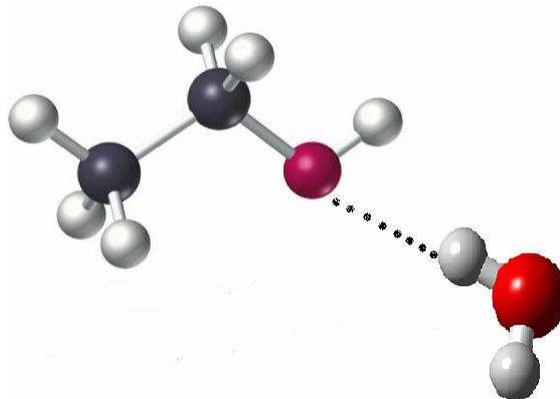


Figure 70. Schéma d'une association croisée eau – éthanol

¹² On applique à ce paramètre (a) la règle de mélange utilisée pour SRK : $a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j}$. Bien entendu, on peut ajuster un k_{ij} si on souhaite améliorer la restitution.

Dans ce cas, on peut utiliser des règles de combinaison pour déterminer les paramètres associatifs du mélange en fonction des paramètres des corps purs. Les règles de combinaison d'Elliot (CR-1) ont rencontré un franc succès pour différentes applications (Folas *et al.*, 2005). Elles s'écrivent :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (15)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (16)$$

Lorsque des molécules non auto-associatives, mais pouvant former des associations croisées sont présentes, ces règles de combinaison doivent être modifiées. Ce cas nous intéresse tout particulièrement dans ce travail car il concerne les interactions entre l'eau et le THF. Ces deux molécules peuvent se lier *via* des liaisons "hydrogènes", bien que le THF ne soit pas lui même un corps auto-associatif. Ce dernier ne dispose donc pas de paramètres associatifs. L'approche proposée dans la littérature (Kontogeorgis *et al.*, 2008) pour traiter ce type de binaires consiste à prendre pour énergie d'association croisée la moitié de l'énergie d'association du corps associatif et à ajuster le volume d'association croisée sur des données d'équilibre.

5.2 Modélisation de la phase hydrate

Le calcul des équilibres thermodynamiques abordés dans ce travail, nécessite la connaissance de la fugacité des espèces présentes dans la phase hydrate. Pour le calcul de la fugacité de l'eau dans la phase hydrate, nous faisons appel à l'équation de van der Waals et Platteuw (1959), donnée par :

$$\frac{\mu_w^H}{RT} - \frac{\mu_w^\beta}{RT} = -\sum_i v_i \log \left(1 + \sum_j C_{i,j} f_j \right) \quad (17)$$

où μ_w^β est le potentiel chimique de l'eau dans la cage vide, v_i est le nombre de cavités de type i par molécule d'eau¹³, f_j est la fugacité du composé j , les $C_{i,j}$ sont les coefficients de Langmuir relatifs au composé j et à la cavité i .

¹³ Nous faisons référence ici au tableau 3 du chapitre 2 pour les détails sur la géométrie des hydrates

Dans ce qui suit, nous allons expliquer comment nous allons calculer la constante de Langmuir. Nous détaillerons ensuite la méthode que nous avons adoptée pour le calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide.

5.2.1 Calcul de la constante de Langmuir

Les coefficients de Langmuir sont déterminés par l'expression :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^R \exp\left(-\frac{\varpi(r)}{k_B T}\right) r^2 dr \quad (18)$$

où R est le rayon de la cavité libre et $\varpi(r)$ est le potentiel correspondant à une molécule hôte se trouvant à une distance r du centre de la cavité. Le potentiel $\varpi(r)$ est donné par:

$$\varpi(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (19)$$

avec

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (20)$$

où z est le nombre de coordination (nombre de molécules d'eau dans la cavité), R est le rayon libre de la cavité et r la distance entre le centre de la cavité et la molécule hôte. Les paramètres ε , σ et a sont uniques pour chaque molécule hôte (mais indépendants du type de cavité) et peuvent être ajustés sur les courbes de stabilité mesurées (pressions et températures de dissociation). Quant à z et R , ils sont déterminés par rayons X. L'intégration de ce potentiel permet de calculer les constantes de Langmuir (cf. équation 18). Les valeurs les plus couramment utilisées pour ε , σ et a sont données plus loin dans le tableau 27. pour les principales espèces formatrices. Ces valeurs sont fournies par Sloan (Sloan, 1998) sauf pour le THF dont les valeurs sont données par Seo *et al.* (2001) et Strobel *et al.* (2009). Ces paramètres sont déterminés par ajustement en utilisant généralement pour la phase gaz le modèle SRK. En d'autres termes, l'utilisation du modèle CPA nécessitera très probablement un réajustement de ces paramètres (cf. plus loin). On peut trouver dans la littérature des valeurs différentes pour ces paramètres selon les auteurs, et ces différences peuvent avoir un impact majeur sur le calcul des courbes d'équilibre comme mentionné par Thomas *et al.* (2008).

Afin de simplifier le calcul des constantes de Langmuir, [Parrish et Praunzitz \(1972\)](#) et [Munck et al. \(1988\)](#) proposent d'utiliser l'expression :

$$C_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{T} \exp\left(\frac{B_{i,j}}{T}\right) \quad (21)$$

Cette équation présente l'avantage d'être simple, mais sa cohérence avec la méthode rigoureuse dépend fortement des valeurs de A et de B. Notons aussi que pour un même corps pur, les valeurs de ces coefficients diffèrent d'une source à une autre. Nous adopterons pour le calcul de la constante de Langmuir, l'approche basée sur l'intégration du potentiel de Kihara.

5.2.2 Potentiel thermodynamique et fugacité de l'eau dans l'hydrate vide

Deux approches permettant le calcul du potentiel de l'eau dans l'hydrate vide sont exposées dans la littérature : l'approche de [Munck et al. \(1988\)](#) et l'approche de [Sloan \(1998\)](#). La première approche sera utilisée pour nos calculs. Ces auteurs partent de l'expression générale donnée par l'équation (23):

$$\frac{\mu_w^k}{RT} - \frac{\mu_{wR}^k}{RT_R} = -\int_{T_R}^T \frac{h_w^k}{RT^2} dT + \int_{P_R}^P \frac{v_w^k}{RT} dP \quad (22)$$

où l'exposant k est associé à la phase et où h et v sont respectivement l'enthalpie et le volume molaire de l'eau pure. L'état associé à l'indice "R" est un état de référence (eau pure ou glace), correspondant ici à $T_R = 273,15$ K. En utilisant l'équation (22), on montre que le potentiel de l'eau dans l'hydrate vide (état β) peut être calculé avec :

$$\frac{\mu_w^\beta}{RT} - \frac{\mu_w^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w}{RT} dP \quad (23)$$

expression obtenue en écrivant l'équation (22) pour l'eau pure dans l'hydrate vide et l'eau pure en phase solide (glace) ou liquide (phase α). Cette équation comporte trois paramètres : $\Delta\mu_w^0$, Δh_w et Δv_w , qui correspondent aux changements de potentiel, d'enthalpie et de volume molaire de l'eau entre l'état liquide ou glace et l'état hydrate vide. Différentes valeurs ont été proposées dans la littérature pour ces paramètres ([Parrish et Praunzitz, 1972](#); [Munck et al., 1988](#)) pour

les structures *sI* et *sII*. Nous avons utilisé dans ce travail celles proposées par [Munck et al. \(1988\)](#). A ce stade, nous disposons des équations nécessaires pour calculer la variation du potentiel de l'eau associée au changement de phase (hypothétique) eau pure liquide ou glace (phase α) \rightarrow hydrate vide (phase β). Pour calculer la fugacité de l'eau pure dans l'état β , on utilise :

$$f_w^\beta = f_w^\alpha \exp\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^\alpha}{RT}\right) \quad (24)$$

Notre Démarche de calcul

Dans ce travail de modélisation, notre démarche sera la suivante :

- Paramétrage des modèles sur la base des données existantes dans la littérature. Un premier ajustement permet de restituer les équilibres "liquide-vapeur" pour les binaires, eau-gaz¹⁴, promoteur-gaz et eau-promoteur. Le deuxième ajustement concerne les paramètres du modèle représentatif de la phase hydrate. Il sera réalisé sur des données d'équilibres "hydrate-liquide-vapeur" des binaires eau + formateurs purs.
- Validation du modèle par le calcul d'équilibre de phases HLV des hydrates mixtes de :
 - CO₂/N₂
 - CO₂ / N₂ + promoteurs : notons que seul le THF (promoteur d'hydrate) a fait partie de ce travail de modélisation. Des pistes pour la modélisation des additifs promoteurs de type sels d'ammoniums quaternaires, sont exposées dans les *conclusions et perspectives*.
 - Le binaire CO₂/méthane a également fait partie de notre étude.

La validation se fera par confrontation des résultats des modèles avec les données de la littérature. Ces données seront complétées, si besoin est, par des mesures faites dans le cadre de ce travail.

¹⁴ Nous entendons par gaz, les espèces CO₂, N₂ et O₂

5.3 Paramétrage du modèle CPA

Kontogeorgis *et al.* (1996) présentent l'équation CPA sous la forme $P = f(V, T, x)$:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (\text{cf. Eq. 8})$$

Les paramètres ajustables dans l'équation CPA sont au nombre de 5 :

- Paramètres de la partie cubique, à savoir le covolume b , et les paramètres d'attraction a_0 et c_i . En effet, pour un corps associé, ces paramètres ne sont plus calculés à partir des données critiques, mais ajustés sur la courbe de saturation expérimentale.
- Paramètres de la partie associative, qui sont l'énergie de la liaison hydrogène ε ainsi que le volume lié à l'association β .

Précisons que cet ensemble de paramètres est calé sur des données expérimentales de tension de vapeur et de volume molaire liquide à la saturation.

Si on fait l'inventaire des espèces potentiellement présentes dans un procédé de captage de CO₂ en postcombustion, on trouvera :

- Les molécules présentes dans les fumées de postcombustion, à savoir CO₂, N₂ et O₂
- L'eau et le promoteur d'hydrate.

La priorité a été donnée au THF, en tant que molécule promotrice, étant donné l'abondance des données d'équilibres "hydrate-liquide-vapeur" en présence de cette molécule. Le THF s'est avéré par ailleurs, un "promoteur candidat" très intéressant permettant un déplacement remarquable de l'équilibre thermodynamique vers des températures pas très basses et des pressions proches de l'atmosphère (cf. chapitre 2).

A l'état liquide, les molécules d'eau sont fortement liées entre elles. Des liaisons "hydrogènes" s'établissent entre les doublets libres de l'atome d'oxygène (au nombre de 2) d'une molécule d'eau et l'hydrogène (au nombre de 2) d'une autre molécule d'eau, elles sont à l'origine de cette force. Ce schéma d'association est dit schéma d'association à 4 sites ou 4 C, il correspond très bien à la géométrie tétraédrique de la molécule d'eau (cf. figure 71)

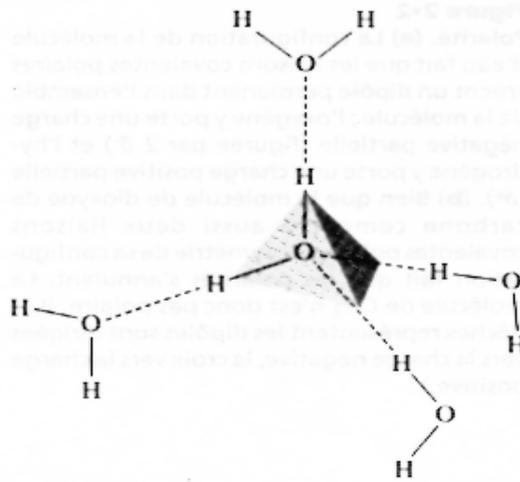


Figure 71. Auto-association de molécules d'eau

Parmi les espèces constituant notre système, l'eau serait *a priori* la seule molécule pouvant présenter des phénomènes d'auto association. L'ajustement des paramètres de l'équation CPA de l'eau pure a fait l'objet d'un travail de Kontogeorgis *et al.* (1999). Ces paramètres seront attribués à l'eau dans le cadre de ce travail, ils seront donnés plus loin. Différents schémas d'association ont été attribués au CO₂ (Oliveira, 2011; Perakis *et al.*, 2006; Austergard, 2006) mais nous traiterons dans nos calculs cette molécule comme étant non associative. Ainsi, pour le CO₂ et les autres molécules non associatives présentes dans le procédé, l'équation CPA est réduite à sa partie physique SRK. Les paramètres critiques de ces espèces sont donnés dans le tableau 17. Le méthane ne fait pas partie des gaz de postcombustion, mais nous avons choisi de l'intégrer dans ce travail étant donné l'abondance des données d'équilibre thermodynamique en présence d'hydrates, pour des systèmes contenant ce gaz.

Tableau 17. Paramètres critiques des corps purs (DIPPR)

Corps	M _w / g/mol	T _c / K	P _c / Pa	ω
CO ₂	44,01	304,21	7,379.10 ⁶	0,225
N ₂	28,01	126,26	3,397.10 ⁶	0,040
O ₂	31,99	154,58	5,04.10 ⁶	0,022
CH ₄	16,04	190,56	4,59.10 ⁶	0,011
THF	72,11	540,15	5,19.10 ⁶	0,225

5.3.1 Solubilité des gaz dans l'eau

Comme première étape de paramétrage de l'équation CPA, nous avons calculé les équilibres de phase "liquide-vapeur" de l'eau avec les autres espèces gazeuses. Comme mentionné précédemment, les paramètres de l'équation CPA de l'eau sont ceux de [Kontogeorgis et al. \(1999\)](#), ils sont donnés dans le tableau 18. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur la restitution des équilibres liquide-vapeur des binaires CO₂-eau, N₂-eau, O₂-eau et CH₄-eau, en ajustant un paramètre d'interaction binaire k_{ij} . Le tableau 19 donne pour les binaires N₂-eau et O₂-eau le type des données ayant constitué notre base de régression, ainsi que leurs domaines de température, pression.

Tableau 18. Paramètres CPA de l'eau ([Kontogeorgis et al.,1999](#))

Schéma d'association	$a_0 / \text{Pa.m}^6\text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	c_1	ε^{AB}	β^{AB}
4C	0,1227	14,5150	0,67359	2002,7	$6,92.10^{-2}$

Tableau 19. Données d'équilibre liquide-vapeur des binaires eau-N₂ et eau-O₂

Référence	Nombre de données	Type des données	Domaine P / MPa	Domaine T / K
Binaire eau – N ₂				
Alvarez et Fernandez-Prini (1991)	12	xp	17,22 – 54,5	582,80 – 612,7
Maslennikova (1971)	43	xp	10,54 – 50,1	473,15 – 623,1
O'Sullivan et al. (1966)	6	xp	10,13 – 60,7	324,65
Wiebe et al. (1933)	32	xp	2,53 – 101,3	298,15 – 373,15
Goodman et Krase (1931)	28	xp	10,13 – 30,4	273,15 – 442,15
Wiebe et al. (1932)	8	xp	2,53 – 101,3	298,15
Chapoy et al. (2004)	52	xp	0,91 – 7,16	274,20 – 362,95
Gillespie et Wilson (1980)	14	xyp	0,34 – 13,79	310,93 – 477,59
Saddington et Krase (1934)	18	xT	10,13 – 30,40	323,15 – 513,15
Binaire eau – O ₂				
Stephan et al. (1956)	116	xp	1,72 – 20,54	373,15 – 560,93
McKee,O.L. (1953)	12	xp	3,45 – 20,68	273,15
Zoss,L.M. (1952)	26	xT	3,45 – 13,79	273,15 – 545,93

Cette étape a finalement conduit à un ajustement fonction de la température T , par minimisation de la fonction objectif OFB donnée par l'équation 25.

$$OBF = \sum_i \left| \frac{x_i^c - x_i^{\text{exp}}}{x_i^{\text{exp}}} \right| \quad (25)$$

où x_i représente la solubilité du gaz dans l'eau. Les exposants c et exp sont utilisés pour différencier les valeurs calculées des valeurs expérimentales. Le traçage des paramètres d'interaction binaire k_{ij} en fonction de la température, met en exergue un comportement linéaire de type $k_{ij} = \bar{a} + \bar{b}T$, où T est la température en K. Ruffine (2005) et Youssef (2010) se sont intéressés dans leurs travaux à la régression des paramètres d'interaction binaire leur permettant de prédire au mieux le comportement "liquide – vapeur" des binaires CO₂-eau et CH₄-eau, respectivement. Les corrélations trouvées par les deux auteurs sont du même type $k_{ij} = \bar{a} + \bar{b}T$. Le tableau 20 donne pour chaque binaire, les valeurs des constantes \bar{a} et \bar{b} , il inclut également celles de Ruffine (2005) et Youssef (2010). Les représentations graphiques $k_{ij} = f(T)$ qui se rapportent aux binaires N₂-eau et O₂-eau, se trouvent en annexe III.

Tableau 20. Paramétrage de l'équation CPA

Binaires	a	b
N ₂ - Eau	-1,1502	0,003
O ₂ -Eau	-1,227	0,0027
*CO ₂ -Eau	-0,1880	0,0004
**CH ₄ - Eau	-0,464	0.00149

* Thèse de Youssef (2010)

** Thèse de Ruffine (2005)

Ce paramétrage a été adopté pour le calcul d'équilibres liquide – vapeur de ces mêmes binaires. Les écarts obtenus sont de l'ordre de 10 % pour les pressions de bulle et de 2 % pour les écarts de la composition de la phase vapeur en N₂. Pour le binaire O₂-eau, l'écart sur la pression de bulle n'excède pas les 6 %.

5.3.2 Solubilité des gaz dans le THF

La recherche de données expérimentales sur les mélanges CO₂-THF, N₂-THF et O₂-THF (cf. Tableau 21) montre que :

- Seules des données de type "liquide-vapeur" existent pour le binaire CO₂-THF.
- Il y a une absence de données pour le binaire O₂-THF.
- Concernant le système N₂-THF, 5 points de données de solubilité à pression atmosphérique sont disponibles dans la littérature ([Gibanel et al., 1993](#)).

Tableau 21. Etat de l'art sur les données d'équilibre "liquide-vapeur" des binaires CO₂ – THF et N₂ – THF

Référence	Nombre de données	Type des données	Domaine P / MPa	Domaine T / K
Binaire CO ₂ - THF				
Im et al. (2004)	42	xyp	0,81 – 8,02	311,01 – 326,23
Knez et al. (2008)	34	xyp	0,47 – 10,29	313,20 – 353,20
Brunner (1978)	3	xyp	5,1 – 7,0	329,15 – 373,65
Binaire N ₂ - THF				
Gibanel et al. (1993)	5	xT	0,1	273,15 – 303,15

L'ajustement du paramètre d'interaction binaire sur la base de données d'équilibre "liquide – vapeur" du système CO₂-THF a donné une valeur de k_{ij} de l'ordre de 10^{-3} . La restitution de la courbe d'équilibre "liquide-vapeur" de ce binaire ne semble pas être affectée par cette faible valeur de k_{ij} . En effet nous parvenons, sans k_{ij} ($k_{ij} = 0$), à une reproduction satisfaisante des données de [Im et al. \(2004\)](#) comme le montre la figure 72. Les écarts moyens obtenus sont de l'ordre de 1 % sur la composition de la phase vapeur et de 2,2 % sur la pression de bulle. Une valeur de k_{ij} de 0,754 ([Lugo R., 2009](#)), a permis la reproduction des données de solubilités du diazote dans le THF avec un écart de 4,7 % sur la pression de bulle.

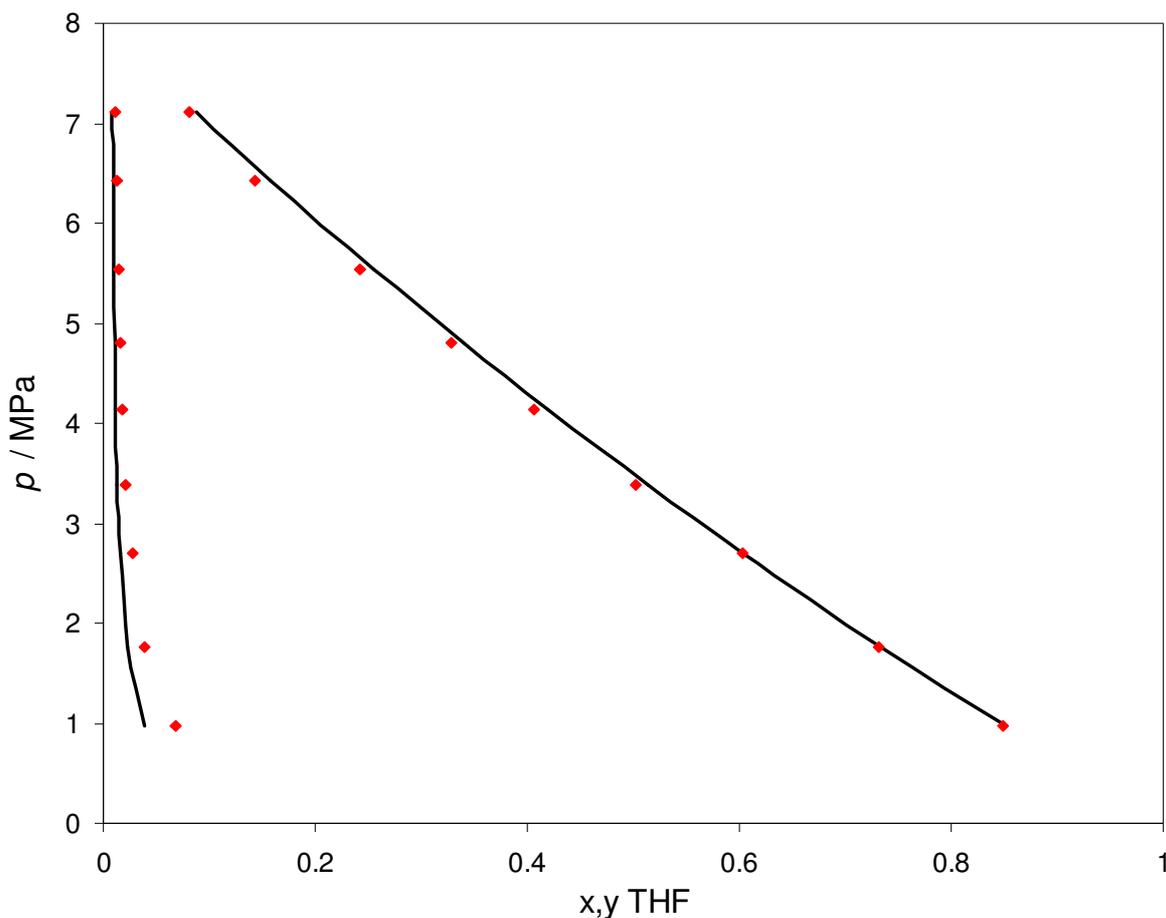


Figure 72 : Équilibre liquide-vapeur du système CO₂ – THF
 (▪) données expérimentales de [Im et al. \(2004\)](#) à $T = 311,01$ K, (trait) modèle avec $k_{ij} = 0$

5.3.3 Le binaire eau – THF : prise en compte de l'association croisée

La molécule de THF présente un caractère nucléophile grâce aux doublets électroniques libres entourant son atome d'oxygène. Ce caractère "donneur d'électrons" favorise l'association du THF avec des molécules présentant des sites électrophiles, tel que l'eau.

Des liaisons hydrogènes s'établissent entre les doublets libres de la molécule de THF et les hydrogènes de la molécule d'eau, elles sont à l'origine de l'association croisée entre ces deux espèces. La figure 73 illustre bien ce phénomène. Il n'est pas possible d'envisager une association de deux molécules de THF (auto association), étant donné que les deux sites électroniques de cette molécule sont du même type.

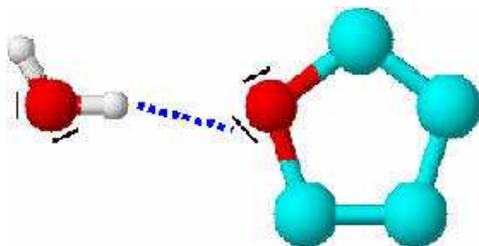


Figure 73. Schéma de l'association croisée eau – THF
(trait interrompu bleu) liaison hydrogène

Sur la base de ces possibilités d'échanges électroniques, une molécule d'eau pourrait être le siège d'*auto-association* avec une autre molécule d'eau, et aussi d'*association croisée* avec une molécule de THF. La prise en compte de l'auto association dans nos calculs est faite à partir du moment où nous attribuons à l'eau les 5 paramètres de l'équation CPA donnés précédemment dans le tableau 18.

La prise en compte de l'association croisée entre deux composés, dont l'un est auto-associatif et l'autre non, a été abordée dans la littérature (Kontogeorgis *et al.*, 2008). Les auteurs proposent d'affecter à l'énergie d'association croisée une valeur égale à la moitié de l'énergie d'association du corps auto-associatif, et d'ajuster le volume d'association β à la courbe d'équilibre des deux corps en question. Conformément à l'équation (eq. 15), cette approche revient donc à considérer l'énergie d'association du corps non auto-associatif nulle. Le paramètre β étant non physique, il est donc librement ajustable. Cette méthode a constitué notre point de départ pour le paramétrage de l'équation CPA concernant le binaire eau-THF.

Trois types de données relatives à ce binaire existent dans la DETHERM, à savoir des données d'équilibre "liquide-solide", "liquide-vapeur" et "liquide-liquide" (cf. Tableau 8).

Une première approche consiste donc à donner une valeur nulle à l'énergie d'association du THF, et à ajuster le volume d'association sur des données expérimentales. Les données expérimentales qui ont constitué notre base de régression sont des isothermes de type liquide-vapeur. Le domaine de température s'étend de 298,15 à 363,15 K, la pression varie de 0,08 à 0,23 MPa. Le tableau 22 donne pour chaque source, le nombre et le type de données auxquelles nous avons eu recours dans cette étape d'ajustement.

Tableau 22. Données d'équilibre isothermes "liquide-vapeur" (eau - THF) utilisées pour l'ajustement des paramètres de l'équation CPA

Ref.	Type de données	Nombre de points	Domaine P / kPa	Domaine T / K
Signer et al.(1969)	<i>xp</i>	21	3,16 – 21,60	298,15
Treiner et al.(1973)	<i>xp</i>	22	3,16 – 21,61	298,15
Doering et al.(1965)	<i>xp</i>	20	31,16 – 235,85	343,15 – 363,
Pividal (1991)	<i>xp</i>	21	2,33 – 18,82	293,15 – 323,15
Matous, et al.(1972)	<i>xyp</i>	34	40,42 – 120,10	323,15 – 343,15
Shnitko et al.(1968)	<i>xyp</i>	11	16,51 – 22,80	298,15

Cet ajustement a abouti aux valeurs suivantes :

$$\beta = 0,246$$

$$k_{ij} = - 9,3.10^{-2}$$

Nous parvenons, avec ce paramétrage, à restituer ces mêmes données d'équilibre (Tableau 22) avec un écart de l'ordre de 3,1 % sur la pression de bulle et de 1,2% sur la composition de la phase vapeur. La confrontation des résultats du calcul d'équilibre "liquide –vapeur" avec les données expérimentales sur un même diagramme de phase Pxy (cf. Figure 74), montre en dépit des faibles valeurs d'écarts obtenues, une restitution peu satisfaisante des données de [Matous et al. \(1972\)](#) à 343,15 et 323,15 K.

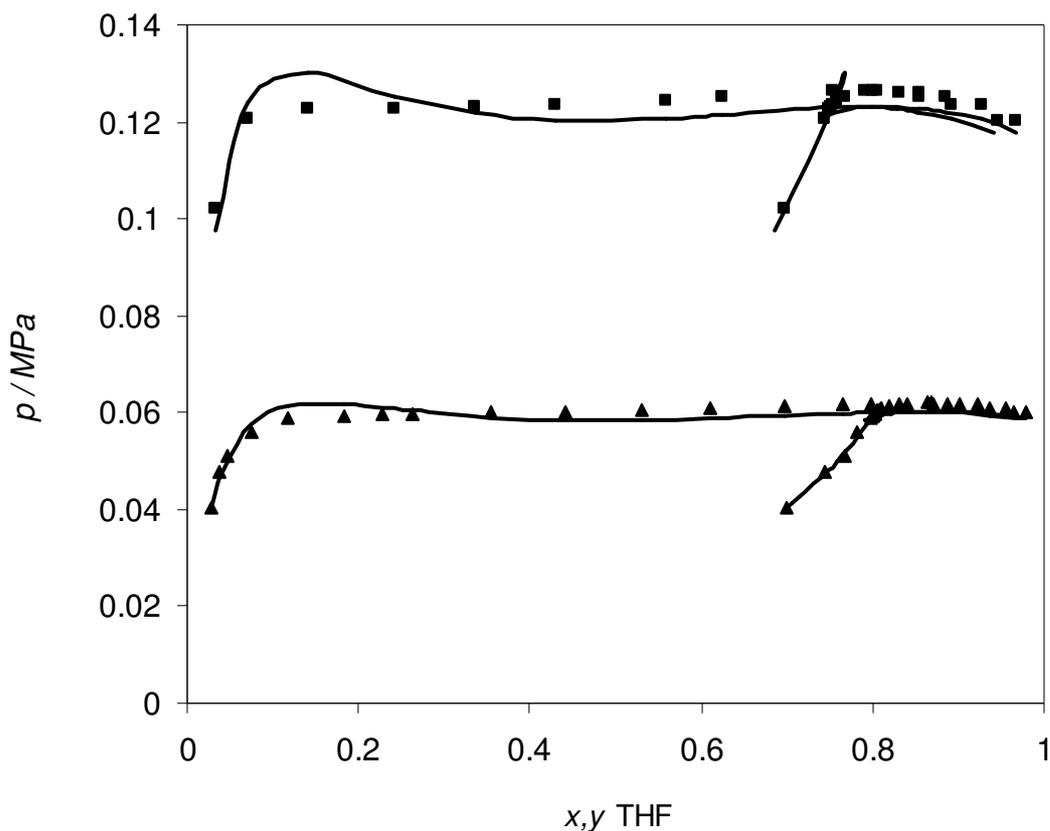


Figure 74. Calcul d'équilibres "liquide-vapeur" du binaire eau – THF selon l'approche de Kontogeorgis *et al.* (1999), données de Matous *et al.* (1972) aux isothermes 343,15 et 323,15 K.

Une autre approche de paramétrage de l'équation CPA a été tentée afin d'améliorer la représentation de l'équilibre liquide-vapeur du binaire eau-THF. Elle consiste à ajuster l'ensemble des paramètres ε^{AB} , β^{AB} et k_{ij} en deux étapes :

La première étape est consacrée à l'ajustement des deux paramètres de la partie associative de l'équation CPA, à savoir ε^{AB} et β^{AB} . La valeur de k_{ij} est nulle. Cette étape concerne l'ajustement du $k_{i,j}$ si l'ajustement précédent s'avère insuffisant. Nous attribuons aux variables ε^{AB} et β^{AB} , les valeurs déterminées à la première étape.

Les paramètres de l'équation CPA ainsi obtenus, sont regroupés dans le tableau 23. Le diagramme de phase illustré dans la figure 75, confronte les mêmes données de Matous *et al.* (1972) aux valeurs de solubilité calculées. Ce diagramme montre une restitution non physique qui semble correspondre à une démixtion de la solution (un équilibre liquide-liquide). Nous pourrions attribuer cette transition de phase, à une sous estimation de l'énergie d'association

croisée eau-THF. Les écarts auxquels conduit cette méthode sont de 5,5 % sur les pressions de bulle et de 1,8 % sur la composition de la phase vapeur.

Tableau 23 : Paramétrage de l'équation CPA pour le binaire eau – THF

	Schéma d'association	$a_0 / \text{Pa.m}^6\text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	c_1	ε^{AB}	β^{AB}
Eau	4C	0,1227	14,5150	0,67359	2002,7	$6,92.10^{-2}$
THF	2B*	-	-	-	813,3	$6,89.10^{-2}$
k_{ij} Eau-THF				$-8,13.10^{-2}$		

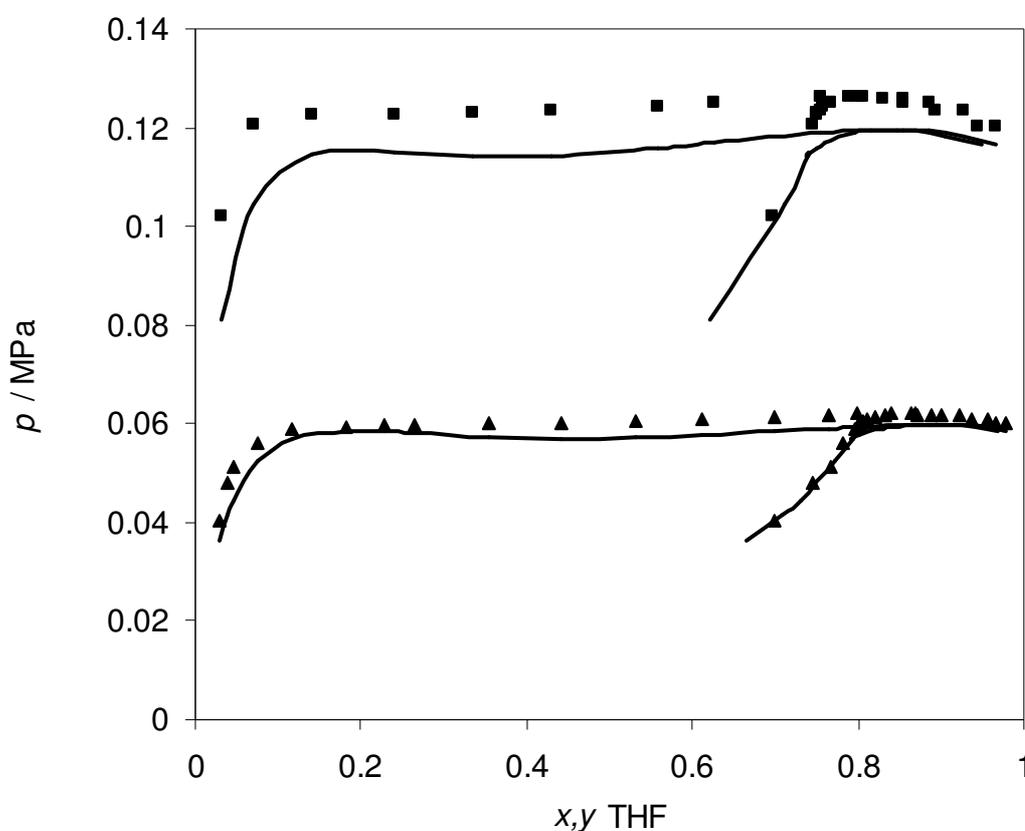


Figure 75. Calcul d'équilibres liquide-vapeur du binaire eau – THF (paramétrage Tableau 23)

Un ajustement de l'énergie d'association croisée ε^{AB} en fonction de la température a abouti à la corrélation $\varepsilon^{AB} = 2,618T + 1614$. Les détails du paramétrage de l'équation CPA selon cette approche sont résumés dans le **tableau 24**. L'affinement de la régression de ε^{AB} n'a pas apporté d'amélioration significative à la qualité de la représentation graphique de l'équilibre "liquide-vapeur" du binaire eau-THF comme le montre la **figure 76**.

Tableau 24. Paramétrage "Isotherme ($k_{ij} = f(T)$)" de l'équation CPA pour le binaire eau – THF

	Schéma d'association	$a_0 / \text{Pa.m}^6\text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	c_1	ε^{AB}	β^{AB}
Eau	4C	0,1227	14,5150	0,67359	2002,7	$6,92 \cdot 10^{-2}$
THF	2B*	-	-	-	$2,618T + 1614$	$6,89 \cdot 10^{-2}$
k_{ij} Eau-THF				$-8,13 \cdot 10^{-2}$		

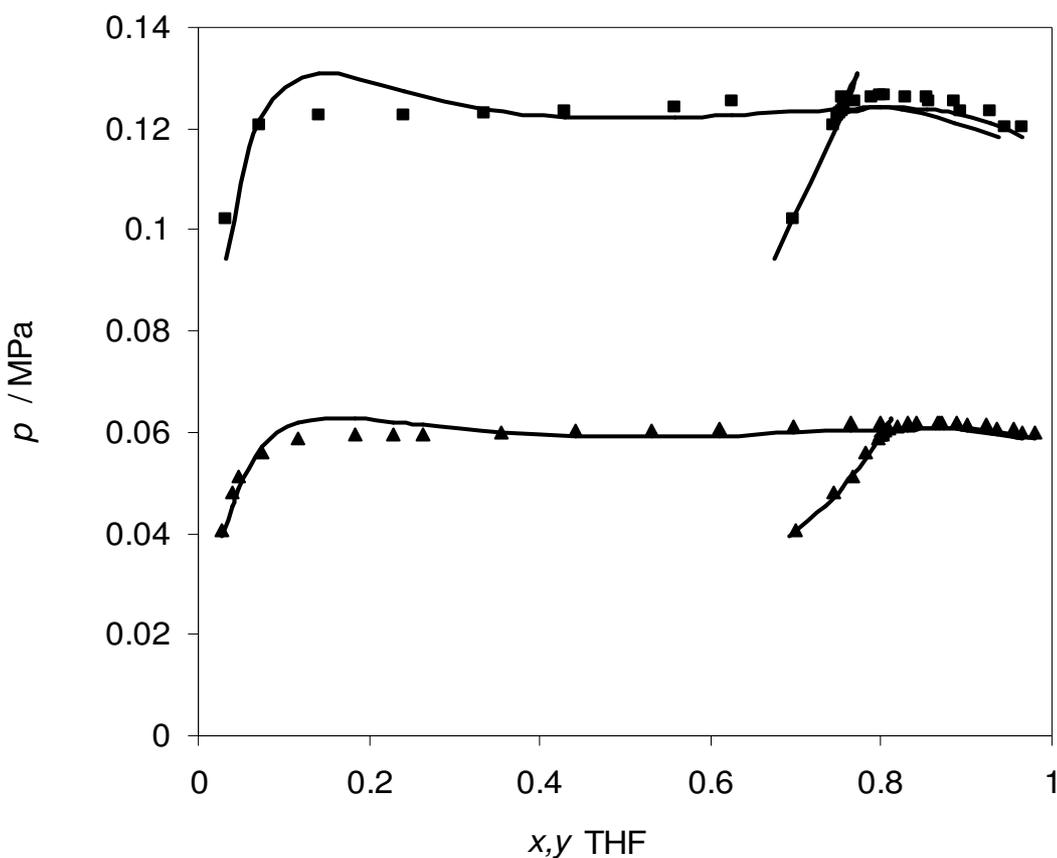


Figure 76. Calcul d'équilibres "liquide-vapeur" du binaire eau – THF

Ajustement isotherme de l'énergie d'association croisée, $\varepsilon^{AB} = 2,618T + 1614$, $k_{ij} = 0$

Les écarts sont réduits à 3 % pour la pression de bulle et à 1,3 % pour la composition de la phase vapeur. Paramétrer l'équation CPA en suivant l'approche de [Kontogeorgis et al. \(2008\)](#), ne paraît pas judicieux au vu du comportement de la courbe d'équilibre présentée en figure 74. Le choix entre les deux autres paramétrages se fera sur la base des résultats de calcul d'équilibre "liquide-vapeur" pour des données n'ayant pas fait partie de la base de régression.

Il s'agit de données isobares $p = 0,1$ MPa couvrant un domaine de température allant de 334 à 346 K. Le tableau 25 donne pour chaque source de données, les valeurs des écarts sur la pression de bulle et sur la composition de la phase vapeur obtenues en considérant chacun des paramétrages.

Tableau 25. Écarts obtenus sur la pression de bulle et la composition de la phase vapeur avec les deux paramétrages

Auteurs	N*	Paramétrage cf. Tableau 23		Paramétrage cf. Tableau 24	
		AAD p %	AAD y %	AAD p %	AAD y %
Lampa et al. (1980)	10	4,1	1,3	1,5	0,5
Shnitko et al. (1968)	29	7,0	2,4	3,2	1,1
Khremnikova et al. (1990)	13	2,9		4,5	
Hayduk et al. (1973)	7	1,9	1,3	4,0	1,3
Lybarger et al. (1972)	4	3,9	1,7	7,0	2,7

* N : nombre de données

A l'examen du tableau 25, nous pouvons conclure que les écarts auxquels conduisent les deux approches restent du même ordre de grandeur. Nous abandonnerons pour la suite de nos calculs le paramétrage fonction de la température, qui est le moins prédictif.

5.3.4 Évaluation sur des ternaires

[Lazzaroni et al. \(2004\)](#) proposent des données d'équilibre "liquide-liquide-vapeur" pour le ternaire CO₂-THF-eau. Les auteurs donnent pour chaque point de mesure, la composition des deux phases liquides ainsi que la pression de bulle du système. L'évaluation de notre paramétrage sur la base de ces données a conduit à un écart moyen relatif sur la pression de bulle de l'ordre de 9 %. Cet écart est jugé acceptable. L'ensemble des résultats du calcul est présenté dans le **tableau 26**

Tableau 26. Évaluation du paramétrage de l'équation CPA sur le calcul de l'équilibre "liquide-liquide-vapeur" du ternaire CO₂-THF-eau

<i>T</i> / K	<i>p_{exp}</i> / MPa	Composition / fraction molaire			Résultats du modèle	
		CO ₂	THF	eau	<i>p_{cal}</i> / MPa	% <i>dp/p</i>
298	1,030	0,06	0,35	0,59	0,915	11,21
298	1,550	0,09	0,35	0,56	1,362	12,12
298	2,070	0,16	0,30	0,54	2,246	8,49
298	3,100	0,25	0,27	0,48	3,102	0,08
298	4,140	0,35	0,16	0,50	4,446	7,39
313	2,420	0,13	0,31	0,56	2,636	8,94
313	4,490	0,28	0,21	0,51	5,128	14,22
313	5,210	0,33	0,18	0,49	5,786	11,05
313	1,030	0,03	0,32	0,65	0,997	3,23
313	2,070	0,06	0,31	0,63	2,114	2,13
333	3,100	0,11	0,31	0,58	3,559	14,82
333	4,140	0,16	0,29	0,54	4,743	14,57
333	5,170	0,21	0,24	0,55	6,198	19,88

5.4 Paramétrage du modèle hydrate et calcul des courbes d'équilibre "hydrate – liquide – vapeur" d'hydrates simples

Le modèle représentatif de la phase hydrate est le modèle de van der Waals & Platteuw. L'essentiel sur ce modèle a été dit dans le chapitre 2. Le calcul de la constante de Langmuir (cf. Eq.18) requiert l'ajustement d'un certain nombre de paramètres sur des données d'équilibre "hydrate-liquide-vapeur". Selon l'approche de calcul de $C_{i,j}$ adoptée, nous serons amenés à ajuster :

- soit les paramètres de Kihara, au nombre de trois (ε , σ et a) conformément aux équations 18 et 19 (chapitre 2) ;
- soit les paramètres A et B de l'équation empirique (Eq.21).

Dans le présent travail, nous avons choisi la méthode de Kihara pour le calcul des constantes de Langmuir. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que le nombre des paramètres à ajuster peut être réduit à un seul paramètre, qui est l'énergie d'interaction ε . L'hypothèse de considérer les paramètres géométriques (σ et a) constants est très défendable. Le calcul de l'état de référence se fera selon la méthode de [Munck et Ballard \(1988\)](#), qui présente l'avantage d'être plus physique que l'approche proposée par [Sloan \(1998\)](#). Nous trouvons dans la littérature les valeurs des paramètres de Kihara (ε , σ et a) pour les principaux formateurs d'hydrates, l'ouvrage de Sloan en présente un recueil fiable. Nous regroupons dans le tableau

27 les valeurs des paramètres de Kihara attribuées aux espèces qui nous intéressent dans cette étude.

Tableau 27. Paramètres de Kihara

	$\epsilon/k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
Méthane	154,54	3,1650	0,3834
CO ₂	168,77	2,9818	0,6805
N ₂	125,15	3,0124	0,3526
THF	243,27	3,2038	0,9643

Il est cependant très important de signaler que la détermination de ces paramètres dépend fortement du modèle choisi pour le calcul des propriétés thermodynamiques des autres phases (liquide et vapeur). Les valeurs des paramètres de Kihara que propose la littérature, sont généralement le résultat d'un ajustement sur des données "hydrate-liquide-vapeur", en adoptant pour le calcul des fugacités en phase vapeur, l'équation d'état SRK . On se propose dans ce qui suit, d'évaluer dans un premier temps les paramètres disponibles dans la littérature. Cette étape se fera par le calcul de l'écart absolu entre la température de dissociation des hydrates mesurée à une pression donnée et la température de dissociation calculée par le modèle, les phases fluides étant représentées par l'équation CPA. Cet écart ne doit pas être, selon [Sloan 1998](#), supérieur à **0,65 K**. Le calcul de la température de dissociation à une pression expérimentale donnée se fait de telle sorte que la fugacité de l'eau dans la phase hydrate soit égale à celle de l'eau dans les autres phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Le modèle développé ne permet toutefois pas de prédire la structure cristalline de l'hydrate, celle-ci doit être renseignée par l'utilisateur du modèle. L'évaluation des paramètres de Kihara disponibles dans la littérature sera suivie, si besoin est, d'un réajustement de l'énergie d'interaction sur des données d'équilibre "hydrate-liquide-vapeur" ou hydrate-liquide-liquide. Les binaires traités sont constitués par l'eau et les formateurs d'hydrates (CO₂, N₂ et CH₄). On reviendra sur le paramétrage du THF ultérieurement.

5.4.1 Paramétrage du CO₂

Les travaux de recherche sur les hydrates de gaz s'accordent tous autour d'une structure cristalline *sI* pour les hydrates de CO₂ (Park *et al.*, 2006; Ruffine *et al.*, 2010; Hirai *et al.*, 1997). Nous avons constitué pour le binaire eau-CO₂, une base de données expérimentale se rapportant aux équilibres triphasiques (Aq-HsI-V) et (Aq-HsI-L_{CO2}), à partir de l'ouvrage de Sloan (1998). Les données se présentent sous la forme de couples de points pression-température délimitant la zone de stabilité des hydrates. Les premières colonnes du tableau 28 donnent pour chaque type d'équilibre, le nombre de points expérimentaux ainsi que leurs domaines de températures et de pressions. La première étape d'évaluation, telle qu'elle a été présentée dans le paragraphe précédent, consiste à calculer pour chaque pression expérimentale, la température de dissociation qui lui correspond. Les paramètres de Kihara du CO₂ sont ceux de Sloan (cf. Tableau 27). Il se trouve que les températures calculées sont systématiquement sous-estimées, elles s'écartent en moyenne des valeurs expérimentales de 2,8 K pour les données Aq-HsI-V et de 3,1 K pour celles de type Aq-HsI-L_{CO2}. Le réajustement de ε sur la même base de données, a conduit à une valeur de 172,4 K. Les écarts moyens de température sont fortement réduits, ils sont de l'ordre de 0,09 K pour les données de type Aq-HsI-V et de 0,27 K pour celles de type Aq-HsI-L_{CO2}. Le tableau 28 est une récapitulation des chiffres précédemment cités.

Tableau 28. Écarts absolus en température du modèle en prédictif et après ajustement sur les hydrates de CO₂

Type	Nombre points	Gamme T / K	Gamme p / MPa	Écarts moyens en prédictif / K	Écarts moyens après ajustement / K
Aq-HsI-V	121	271-283	1-4,5	2,8	0,09
Aq-HsI-L _{CO2}	8	283-284	5-14	3,1	0,27

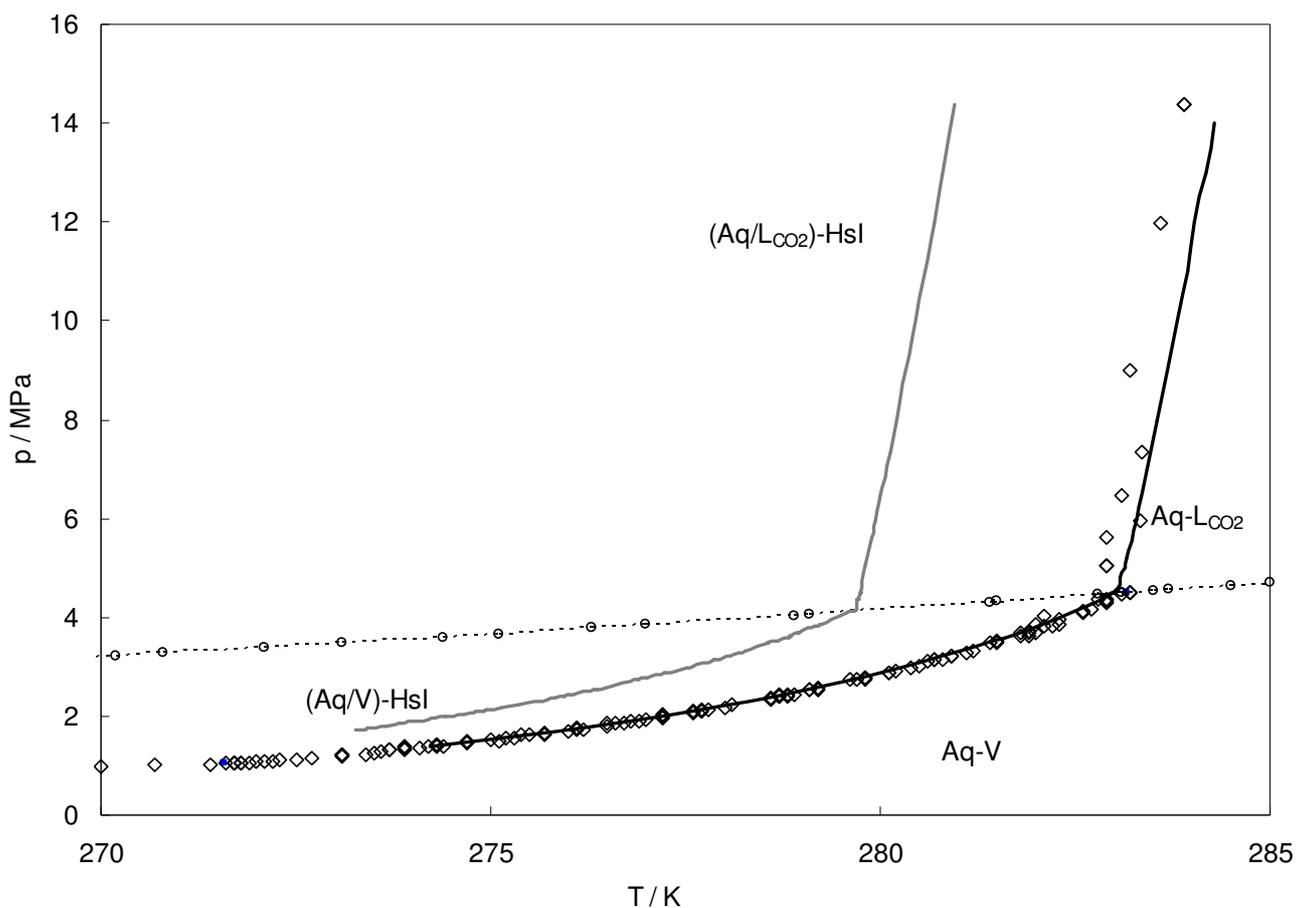


Figure 77. Restitution des courbes de dissociation du CO₂ en prédictif et après ajustement: (○) données de Sloan (1998), (◊) données de Larson (1955), (---) modèle avec ε Sloan = 168,77 K, (—) modèle avec ε ajusté = 172,54 K, (Aq/L_{CO2}-HsI) Aqueux ou Liquide CO₂-Hydrate sI, (Aq-L_{CO2})Aqueux- CO₂ liquide, (Aq-V) Aqueux-vapeur, (Aq/V-HsI) Aqueux ou vapeur-CO₂ liquide

Nous avons représenté dans la figure 77, les données expérimentales ainsi que les résultats de calculs obtenus avec les deux modèles (sans et avec ajustement). Il apparaît que le réajustement du paramètre ε conduit à une nette amélioration de la restitution des équilibres de phase en présence d'hydrates pour le binaire eau-CO₂. L'évolution de la zone de stabilité vers des températures plus faibles observée pour une valeur de $\varepsilon = 168,77$ K devient compréhensible. En effet, une variation de ce paramètre vers des valeurs plus faibles, implique que les interactions entre l'eau et le gaz formateur sont amoindries ce qui rend les conditions de formation des hydrates plus sévères.

5.4.2 Paramétrage du N₂

On se propose dans ce qui suit, de réaliser le paramétrage du diazote, élément majoritaire des fumées de postcombustion. A cette fin, nous allons suivre le même schéma adopté pour le CO₂, à savoir:

- Une évaluation du paramétrage de Sloan, où le calcul de la température de dissociation sera réalisé en affectant aux paramètres de Kihara les valeurs données dans le tableau 27.
- Un réajustement de l'énergie d'interaction ε sera proposé, dans le cas où les paramètres actuels ne permettraient pas une restitution acceptable de la courbe de dissociation des hydrates de N₂.

Les données retenues pour cette étude sont de type Aq-H-V, leurs domaines de températures-pressions sont renseignés dans le tableau 29. Comme nous l'avons mentionné au second chapitre, les avis scientifiques divergent quant à la structure des hydrates de N₂. Étant donné que la structure est une variable d'entrée, nous considérerons dans nos calculs, les deux possibilités de formation de structure *sI* et *sII*. L'écart moyen de température observé, en supposant une structure *sI*, est de 13,5 K. L'hypothèse de formation d'une structure cristalline de type *sI*, sera donc abandonnée pour la suite de nos calculs. Adopter pour le réseau cristallin une structure *sII*, a fait baisser considérablement l'écart de température à une valeur de 2,5 K. Notons que ces calculs sont réalisés dans le cadre d'une évaluation des paramètres de Kihara actuels, avec une valeur d'énergie d'interaction $\varepsilon = 125,15$ K. Dans tous les cas de figure, les écarts moyens de température obtenus s'avèrent, au vu des critères imposés par Sloan, inacceptables. Cette conclusion nous conduit vers une étape de réajustement du paramètre ε . Les écarts entre les températures de dissociation expérimentales et les températures calculées sont les plus faibles pour une valeur de $\varepsilon = 128,68$ K. En affectant à l'énergie d'interaction la valeur ajustée et en adoptant pour les hydrates de N₂ une structure *sII*, l'écart moyen de température est de l'ordre de 0,25 K. Le tableau 29 résume ces différents cas d'étude. La figure 78 reflète une nette amélioration de la représentation de l'équilibre hydrate-liquide-vapeur, suite au réajustement du paramètre de Kihara.

Nous arrivons ainsi, à la conclusion que l'utilisation du modèle avec les paramètres de Sloan (1998) n'est pas possible. Le calcul des fugacités en phase vapeur par une équation d'état autre que SRK, a conduit comme le montre cette étude, à des écarts non négligeables entre le modèle et l'expérimental. Rappelons que l'équation CPA, en absence de phénomène

d'association, n'est autre que la cubique classique SRK, et que seule l'eau est le composé associatif dans les binaires traités. Nous avons observé dans les deux cas (hydrates de CO_2 et hydrates de N_2), que la prise en compte de l'association, a déplacé la courbe d'équilibre vers des températures plus faibles, i.e des conditions de formation d'hydrate plus sévères. L'étape de réajustement de ε , a conduit à des valeurs plus élevées de l'énergie d'interaction. La prise en compte de l'association *eau-eau* via le terme de Wertheim (1984), doit donc être accompagnée d'une correction de l'énergie d'interaction *gaz-eau*.

Tableau 29. Écarts absolus en température du modèle en prédictif et après ajustement sur les hydrates de CO_2

Type	Nombre points	Gamme T / K	Gamme p / MPa	Écarts moyens en prédictif / K	Écarts moyens après ajustement / K
Aq-H-V	47	273-292	16-102	13,5 (sI) 2,5 (sII)	0,21 (sII)

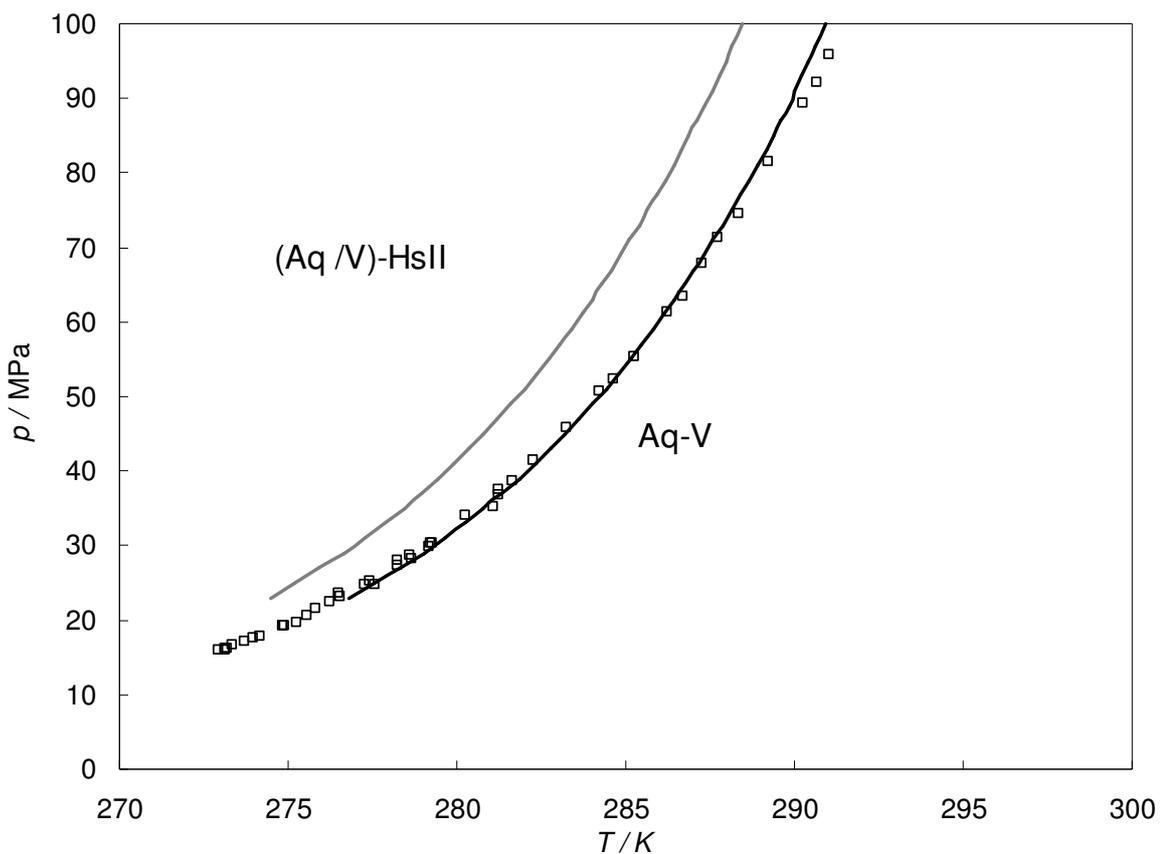


Figure 78. Restitution des courbes de dissociation du N_2 en prédictif et après ajustement (\square) données de Sloan¹ (1998), (---) modèle avec ε Sloan¹ = 125.15 K (—) modèle avec ε ajusté = 128.68 K, (Aq/V-HsII) Aqueux ou Vapeur, Hydrates sII, (Aq-V) Aqueux-Vapeur

5.4.3 Paramétrage du CH₄

La même approche est suivie pour le calcul d'équilibres d'hydrates de méthane. Le problème de structure ne se pose pas. En effet, les chercheurs ont attribué, à l'unanimité, une structure de type sI au réseau cristallin formé par les hydrates de méthane (Subramanian *et al.* 2000). L'écart moyen de température obtenu à l'étape d'évaluation n'est pas acceptable vis-à-vis des critères que nous nous sommes fixés (= 3,2 K). Le réajustement de l'énergie d'interaction sur la base de données hydrate-liquide-vapeur a conduit à une valeur de 159,2 K. Nous arrivons ainsi à une restitution satisfaisante des données expérimentales (cf. Figure 79), avec un écart moyen de température ne dépassant pas les 0,3 K. Le tableau 30 est une reprise des résultats obtenus. L'ajustement des paramètres de Kihara des formateurs d'hydrate qui nous intéressent dans cette étude (CO₂, N₂ et CH₄) sont regroupés dans le tableau 31.

Tableau 30. Écarts absolus en température du modèle en prédictif et après ajustement sur les hydrates de CH₄

Type	Nombre points	Gamme T / K	Gamme p / MPa	Écart moyen en prédictif / K	Écart moyen après ajustement / K
Aq-H-V*	90	273-320	2.64-100	3,2	0,3

* Les sources de ces données sont citées dans la légende de la figure 79

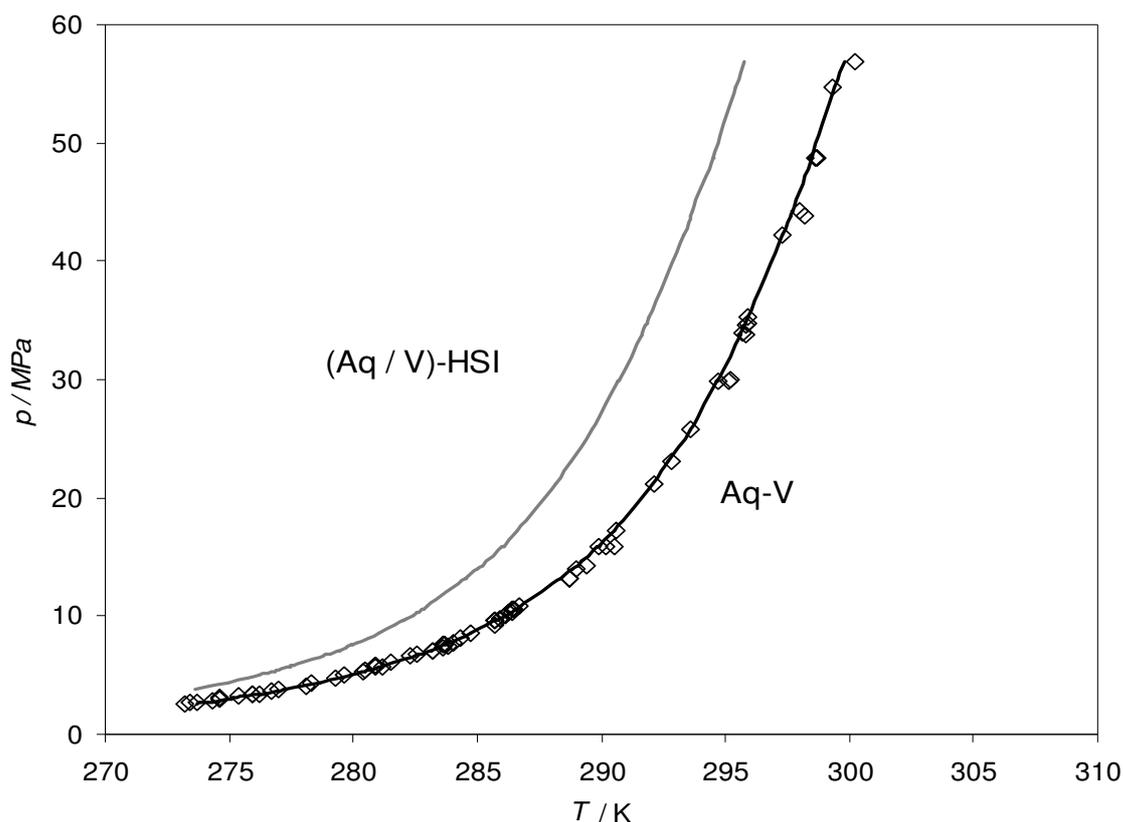


Figure 79. Restitution des courbes de dissociation du CH_4 en prédictif et après ajustement (\diamond) littérature [Adisasmito et al. (1991); Roberts et al. (1940); McLeod et al. (1961); Mohammadi (2005); Marshall et al. (1964); Kobayashi et al. (1940); Kharrat et Dalmazzone (2003)] (—) modèle avec ϵ Sloan (1998) = 154,54 K, (---) modèle avec ϵ ajusté, = 159,62 K, (Aq/V-HsI) Aqueux ou Vapeur - Hydrate sI, (Aq-V) Aqueux-Vapeur

Tableau 31. Synthèse sur le paramétrage du modèle de van der Waals & Platteeuw : ajustement des paramètres de Kihara

Formateur	Type de données	Nombre	Domaine T / K	Domaine p / MPa	Écarts moyens/ K	Écarts moyens / K
CO₂ hydrates ϵ ajusté = 172.54 K	Aq-HsI-V	121	271-283	1-4,5	2,8	0,1
	Aq-HsI-L _{CO2}	8	283-284	5-14	3,1	0,2
N₂ hydrates ϵ ajusté = 128.68 K	Aq-HsI-V	47	273-292	16-102	13,5 (sI) 2,5 (sII)	0,2
CH₄ hydrates ϵ ajusté = 159.62 K	Aq-HsI-V	90	273-320	2,641-397	3,2	0,3

5.5 Calcul d'équilibres d'hydrates mixtes de CO₂/N₂

Nous disposons à ce stade d'un modèle permettant le calcul d'équilibres de phase en présence d'hydrates pour le ternaire CO₂/N₂/eau. Le paramétrage de ce modèle a été effectué sur des données d'équilibre "liquide-vapeur" pour les phases fluides, représentées par l'équation CPA. L'énergie d'interaction (paramètre de Kihara) a fait l'objet d'ajustement sur la base de données de dissociation d'hydrates simples de CO₂ et de N₂, cette étape constitue le paramétrage du modèle de van der Waals et Platteeuw utilisé pour la phase hydrate. Le modèle développé devrait en toute rigueur, être capable de prédire les conditions d'équilibre de formation d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ pour des fractions molaires de CO₂ variant de 0 à 1.

On se propose dans ce qui va suivre de confronter les résultats de notre modèle, en termes de température de dissociation avec des mesures faites en laboratoire. La recherche bibliographique faite dans ce contexte montre qu'il existe différentes techniques expérimentales permettant de mesurer la température de dissociation d'hydrates simples ou mixtes, les incertitudes ne sont pas les mêmes non plus. Une section du chapitre 2 a été consacrée à ces différentes méthodes expérimentales. Nous avons pu par ailleurs constater que les références présentant des données d'équilibre de formation d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ sont peu nombreuses. Les données retenues pour nos calculs sont regroupées dans le tableau 32. Les domaines de températures-pressions ainsi que les fractions molaires en CO₂ y sont indiqués. Nous allons aborder les références citées, une par une, en suivant leur ordre d'apparition dans le tableau 32.

Tableau 32. Revue bibliographique des données d'équilibre thermodynamique de formation d'hydrates de CO₂/N₂ pour différentes compositions de CO₂

Auteurs	Domaines de températures et pressions	Fraction molaire du CO ₂ dans la charge	Nombre de points de dissociation
Fan et Guo (1999)	273,1 – 280,2 K 1,22 – 3,09 MPa	0,9099 and 0,9652	9
Kang <i>et al.</i> (2001)	272,9 – 284,3 K 1,57 – 24,12 MPa	0,0063 – 0,9659	28
Olsen <i>et al.</i> (1999)	273 – 282 K 1,99 – 9,55 MPa	0,16 - 0,72	15
Linga <i>et al.</i> (2007)	273,7 K 1,6 – 7,7 MPa	0,169; 0,570; 0,830	3
Belandria <i>et al.</i> (submitted)	278,1-285,3 K 3,24-29,92 MPa	0,271-0,812	9

5.5.1 Calcul des données de Fan *et al.* (1999)

Cette équipe présente dans son travail de recherche des données d'équilibre en présence d'hydrates, se rapportant au ternaire CO₂/N₂/eau. Pour tous les calculs qui vont suivre, nous ferons l'hypothèse que la charge de départ est constituée de 50 % mol gaz, 50 % mol phase aqueuse, sachant que les données compositionnelles présentées dans la littérature ne prennent pas en compte la phase aqueuse. Ainsi une charge de 15 % mol en CO₂ sera assimilée à une alimentation dont les fractions molaires en CO₂, N₂ et eau sont de 0,075, 0,425 et 0,5, respectivement. Une hypothèse sur la structure cristalline doit également être faite. Les charges traitées étant à forte concentration en CO₂ (0,9099 et 0,9652 en fractions molaires), la structure de l'hydrate formé est très probablement de type *sI*. Nous avons présenté sur la figure 80, les points donnant la courbe de dissociation expérimentale se rapportant aux hydrates de CO₂ (0,9652)/N₂. Sur le même graphique, nous avons porté également les résultats du modèle, à savoir les couples de points température calculée et pression expérimentale. Nous pouvons constater une bonne cohérence entre les courbes de dissociation expérimentale et calculée. L'écart moyen de température, défini par la moyenne des écarts absolus entre la température expérimentale et la température calculée donne une idée plus précise sur la qualité de la prédiction.

Il s'est avéré que notre modèle arrive à prédire les données de [Fan et al.\(1999\)](#) à 96,52 % mol de CO₂ avec un écart de 0,2 K . L'écart moyen de température est de 0,4 K pour la série de données à 90,99 % mol CO₂ (cf. Tableau 33)

Tableau 33. Écarts calculés entre les données de [Fan et al. \(1999\)](#) et les résultats du modèle

T exp / K	P / MPa	T cal / K	Ecart absolu / K
CO₂ / N₂ (96,52 % mol CO₂)			
273.1	1.22	272.73	0.37
274.6	1.54	274.68	0.08
278.3	2.42	278.38	0.08
279.4	2.89	279.75	0.35
280.2	2.95	279.93	0.27
CO₂ / N₂ (90,99 % mol CO₂)			
273.4	1.37	273.19	0.21
274.1	1.53	274.1	0
276.7	1.89	275.92	0.78
279.1	3.09	279.73	0.63

Ces faibles écarts (<0,65 K, écart toléré par Sloan, 1998) témoignent de la bonne qualité de prédiction par ce modèle des températures de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂/N₂ à grande concentration en CO₂.

5.5.2 Confrontation du modèle avec les données de [V. Belandria](#)

Des mesures de températures de dissociation d'hydrates de CO₂/N₂, ont été effectuées dans le laboratoire (CEP/TEP École des Mines de Paris). Ces mesures faites dans le cadre de la thèse de Veronica Belandria, ont été réalisées en cellule haute pression selon le protocole isochore. Une description de l'équipement expérimental et de la procédure suivie, est donnée par Ben Attouche *et al.* (*submitted*). Le tableau 34 confronte notre modèle avec les mesures expérimentales et les résultats des modèles commerciaux HWHYD et CSMGem. A l'examen de ce tableau, nous constatons que les trois modèles donnent des écarts très voisins, ce qui témoigne d'une bonne cohérence entre l'outil de calcul que nous avons développé et les outils commerciaux HWHYD et CSMGem. Les données de Belandria (Ben Attouche *et al.*, *submitted*) sont ainsi reproduites avec un écart de l'ordre de 1 K, ce qui reste acceptable.

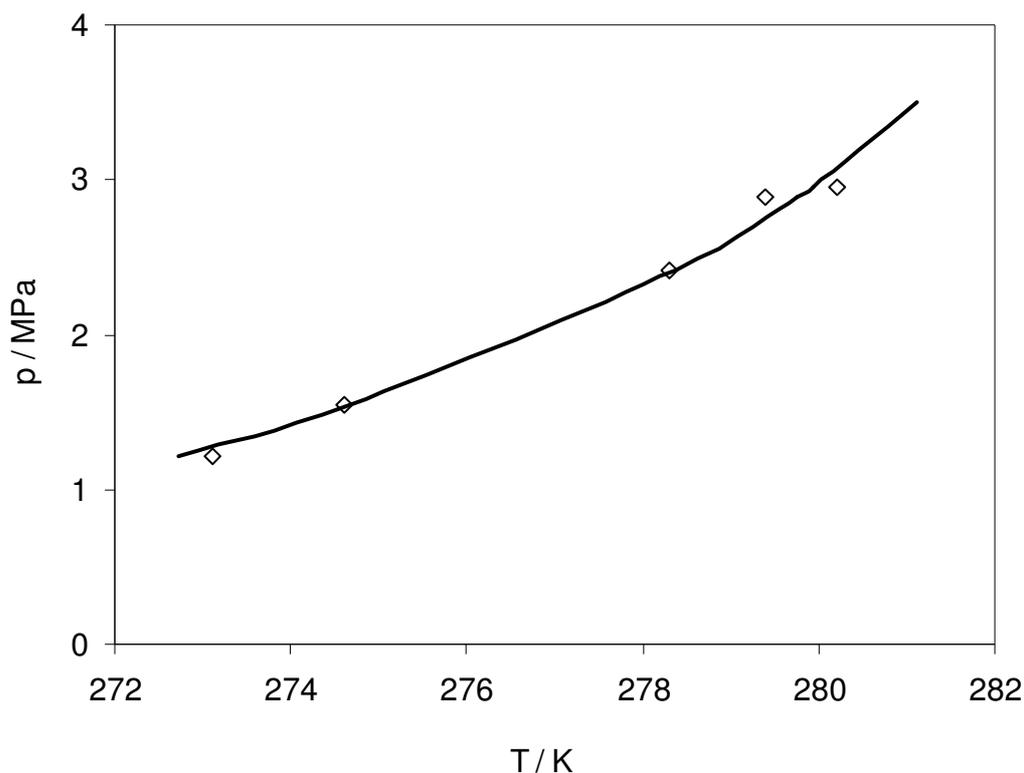


Figure 80. Conditions d'équilibre d'hydrates de CO₂ (0,9652)/N₂: confrontation du modèle avec les données de [Fan et al. \(1999\)](#)

Tableau 34. Confrontation des conditions d'équilibres calculées avec les données expérimentales pour des hydrates de CO₂/N₂. Comparaison entre notre modèle et les modèles HWHYD, CSMGem

Fraction molaire en CO ₂	p^{exp} / MPa	T^{exp} / K	T^c / K notre modèle	Déviatiion / K	T^c / K modèle HWHYD	Déviatiion / K	T^c / K modèle CSMGem	Déviatiion / K
0,773	3,24	279,2	278,6	0,6	278,6	0,6	278,7	0,5
0,773	5,00	280,0	281,6	1,6	279,1	0,9	279,4	0,6
0,748	4,16	280,5	280,3	0,2	279,9	0,6	280,0	0,5
0,476	4,76	278,1	277,6	0,5	277,4	0,7	277,8	0,3
0,476	10,67	280,7	282,0	1,3	280,2	0,5	280,7	0,0
0,271	9,76	279,6	277,9	1,7	278,7	0,9	279,3	0,3
0,271	19,17	282,4	281,1	1,3	281,6	0,8	282,1	0,3
0,271	29,92	285,3	283,0	2,3	283,0	2,3	283,4	1,9
Ecart Moy / K				1,1		0,8		1,2

5.5.3 Confrontation du modèle avec les données de Kang *et al.* (2001)

Kang *et al.* (2001) se sont intéressés à la mesure d'équilibres "hydrate-liquide-vapeur" pour les systèmes $\text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{eau}$ et $\text{CO}_2 / \text{N}_2 / \text{THF} / \text{eau}$. Leur travail comporte aussi des données compositionnelles des phases vapeur et hydrate présentes à l'équilibre thermodynamique.

Cette étude présente l'avantage de couvrir une large gamme de compositions de CO_2 allant de 6,63 à 96,59 % mol, ce qui nous a permis d'étudier le comportement du modèle développé en fonction de la composition du système. On se propose dans ce qui va suivre, de calculer les températures de dissociation se rapportant au système $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{eau}$, aux différentes pressions et compositions expérimentales. Ce calcul est systématiquement suivi par l'évaluation de l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale. Nous reviendrons dans une étape ultérieure aux calculs d'équilibres de phase en présence de promoteurs (THF).

Le **ont de** l'ordre de 1,7 et 3,3 k. le calcul des écarts absolus se trouve en annexe iv.

tableau 35 donne pour chacune des compositions traitées par Kang *et al.* (2001), la valeur moyenne de la déviation observée entre la température calculée et la température expérimentale. Nous trouvons dans le même tableau des indications sur la structure de l'hydrate formé. Il s'agit plutôt d'hypothèses faites sur la structure en fonction de la composition du mélange gazeux de départ. Nous attribuons une structure :

- *sI* pour des hydrates de CO_2 pur et pour des charges concentrées en CO_2 (par rapport à N_2) ;
- *sII* pour des hydrates de N_2 pur et pour des charges concentrées en N_2 (par rapport à CO_2).

En se basant sur ces hypothèses, nous arrivons à prédire la température de dissociation des hydrates de CO_2/N_2 avec un écart ne dépassant pas les 0,6 K pour les compositions "extrêmes" en CO_2 , à savoir les compositions les plus faibles (6,63 et 11,59 % mol) ainsi que les plus élevées (96,59 et 77,80 % mol).

Les faibles écarts observés pour les charges fortement concentrées en N_2 , viennent renforcer l'hypothèse que les molécules de N_2 forment, aux conditions de température-pression adéquates, des hydrates de type *sII*. A titre de vérification, les écarts de température ont été recalculés pour les systèmes (6,63 et 11,59 % mol) en adoptant plutôt une structure *sI*. Ce changement en faveur d'une formation d'une structure *sI*, a eu pour effet de nuire à la qualité de la prédiction du modèle aux concentrations 6,63 et 11,59 % mol. Les températures de

dissociation sont moins bien prédites, les écarts chiffrés sont de l'ordre de 1,7 et 3,3 K. Le calcul des écarts absolus se trouve en annexe IV.

Tableau 35. Écarts moyens calculés entre les données d'équilibres CO₂/ N₂ (Kang *et al.*, 2001) et les résultats du modèle

Composition de la charge (CO ₂ / N ₂) en mol % CO ₂	Structure supposée	Domaine température / K	Domaine pression / MPa	Écart moyen absolu / K
96.59	SI	274 - 283	1.5 - 5	0,3
77.80	SI	274 - 283	2 - 6	0,6
48.15	SI	274 - 284	3 - 9	1,1
17.61	SI (ou) SII	272 - 280	7 - 14	1,7 3,4
11.59	SII	274 - 278	11 - 22	0,6

Nous remarquons cependant, un écart relativement élevé pour le système à 17,61 % mol CO₂ et ce quelle que soit la structure adoptée. Il est très probable qu'à cette concentration, nous nous situons dans une zone de transition de structure, où les deux types de réseaux cristallins peuvent coexister. Kang *et al.* (2001) soulèvent dans le travail, ce phénomène de changement de structure. La transition d'une structure *sI* vers *sII* aurait lieu selon les auteurs, au voisinage de 15 % mol CO₂. En dessous de cette concentration, la structure *sII* se forme. Une concentration supérieure à 15 % mol serait plutôt en faveur d'une structure *sI*. Ce point, sujet à des incertitudes, devra être éclairci. Nous représentons dans la figure 81, les points de dissociation des hydrates mixtes de CO₂/N₂, telles qu'elles ont été mesurées par Kang *et al.* (2001). Nous leur associons par ailleurs les courbes de dissociation obtenues par le calcul.

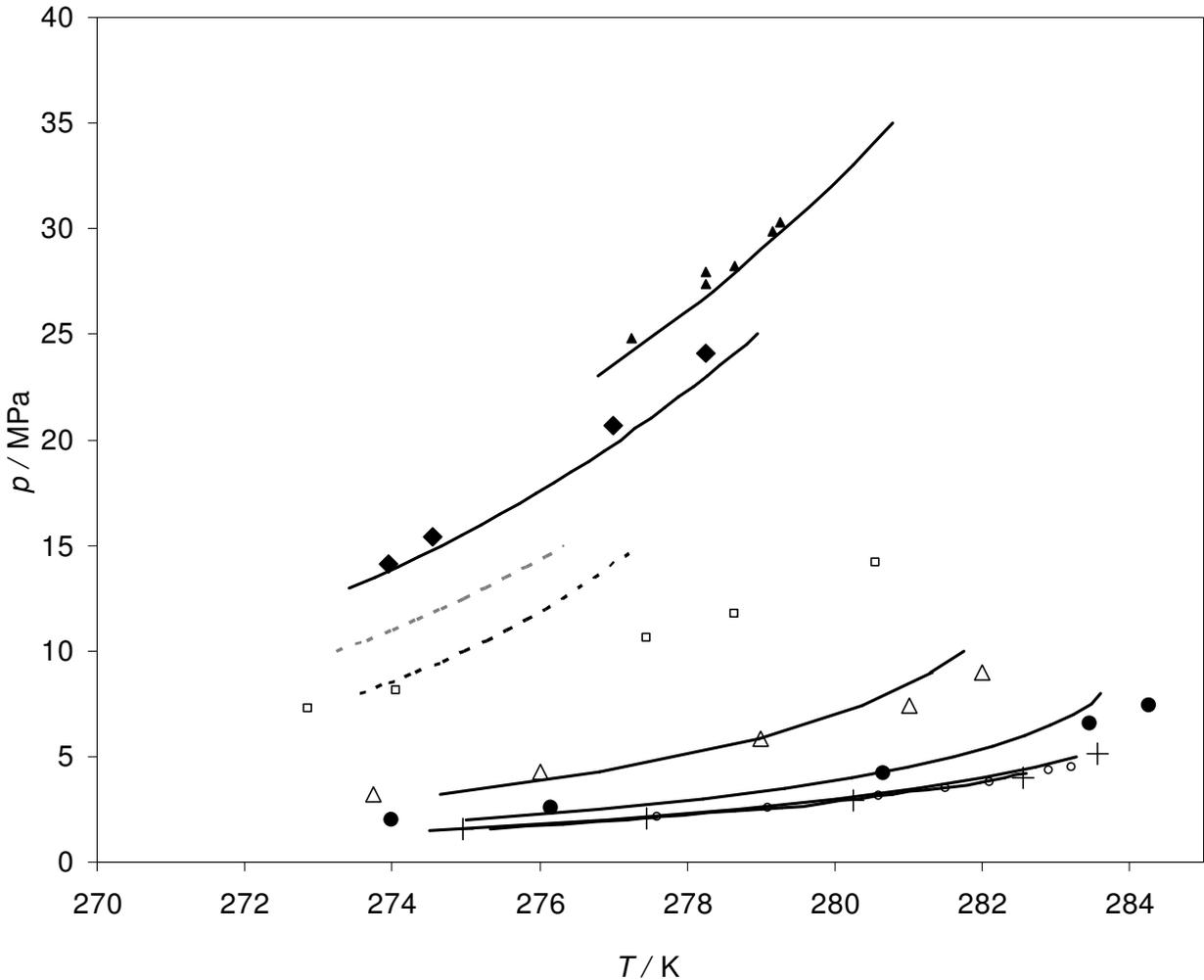


Figure 81. Restitution des courbes de dissociation d'hydrates de CO₂ / N₂, données expérimentales de [Kang et al., 2001](#)

Nous pouvons remarquer sur cette même figure, une différence entre la pente des courbes correspondant aux systèmes à fortes concentrations en CO₂, de celle des courbes délimitant la zone de stabilité d'hydrates formés à partir de charges diluées dans le N₂ (cas des fumées de postcombustion). Ces différences de pentes reflètent des différences d'enthalpie de dissociation, et donc de structure. Le rapport entre la structure et l'enthalpie de dissociation a été abordé dans le chapitre 2. Il est aussi remarquable à l'examen de la figure 81, que les températures de dissociation calculées pour une charge de 17,61 % mol CO₂, s'écartent fortement de la courbe de dissociation expérimentale, aussi bien pour une structure *sI* que *sII*. En vue d'obtenir davantage de données au voisinage de 17 % mol CO₂, la recherche nous a conduits aux travaux de Olsen *et al.* (1999). Ces auteurs proposent des données d'équilibre "hydrate-liquide-vapeur" pour des systèmes CO₂/N₂ où la fraction molaire en CO₂ varie de

0,162 à 0,7189. Cette gamme de concentration couvre bien la zone de transition structurale observée dans le travail de Kang *et al.* (2001). Une confrontation des températures de dissociation calculées avec les températures mesurées par Olsen *et al.* (1999) est réalisée dans le tableau 36.

Tableau 36 : Calcul des données d'Olsen

T exp / K	p / MPa	xCO ₂	Tcal / K (sI)	Tcal / K (sII)	Déviaton / K (sI)	Déviaton / K (sII)
274.1	1.99	0.66	273.5	265.7	0.6	8.4
277.5	2.80	0.69	276.6	268.5	0.9	9.0
279.7	3.78	0.71	279.2	270.7	0.6	9.0
281.3	4.85	0.72	280.9	272.2	0.4	9.1
281.9	5.45	0.71	281.5	272.8	0.4	9.1
273.4	6.24	0.16	271.2	269.3	2.2	4.1
274.0	6.51	0.17	271.7	269.7	2.3	4.3
275.1	7.32	0.17	272.8	270.8	2.3	4.4
276.3	8.46	0.18	274.1	272.0	2.2	4.3
277.2	9.55	0.18	275.0	273.0	2.2	4.2
274.4	3.07	0.44	273.6	267.2	0.8	7.3
276.0	3.75	0.45	275.3	268.8	0.7	7.2
278.1	4.82	0.46	277.3	270.7	0.8	7.4
280.2	6.56	0.47	279.5	272.8	0.7	7.4
281.1	7.27	0.47	280.1	273.5	1.0	7.6

Ce tableau met en évidence les forts écarts entre le modèle et les données expérimentales pour les systèmes CO₂ / N₂ dont la charge en CO₂ se situe dans la zone 16 – 18 % mol (zone grisée sur le tableau). Ces résultats viennent mettre en évidence la limitation de notre modèle dans les zones de transition / changement ou coexistence de structures.

5.6 Calcul d'équilibres d'hydrates mixtes de CO₂/CH₄

Le calcul des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂/CH₄, pour différentes compositions de la charge fait l'objet de cette section. La structure cristalline des hydrates de CO₂ et de CH₄ (en tant que gaz purs) est, selon Sloan (1998), de type sI. La structure cristalline des hydrates mixtes de CO₂/CH₄ est très probablement du même type. Nous trouvons dans la littérature (Takeya *et al.*, 2005) confirmation à notre hypothèse. Toutefois, cette règle ne peut pas être généralisée à tous les formateurs d'hydrates de même structure. Citons dans ce contexte le cas du méthane et de l'éthane, tous les deux formateurs d'hydrates de type sI, mais dont le mélange forme à certaines compositions des hydrates de type sII [Ballard (2002)]. Nous avons sélectionné dans le tableau 37 quelques références traitant de la mesure des conditions d'équilibre d'hydrates mixtes de CO₂/CH₄. Ces données ont fait l'objet d'une confrontation avec les résultats de calcul, en termes de température de dissociation. La dernière colonne du tableau 37 donne, pour chaque référence, la déviation moyenne entre les températures de dissociation expérimentales et les températures de dissociation calculées, aux pressions p_{exp} , les détails des calculs se trouvent en annexe V. Nous constatons que les températures de dissociation restituées par le modèle s'écartent peu des mesures expérimentales (0,5 K au maximum). La confrontation graphique de ces mêmes données expérimentales avec les résultats du modèle (cf. Figure 82), témoigne de la bonne qualité de prédiction du modèle développé.

Tableau 37. Écarts absolus en température de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂ / CH₄ entre les données de la littérature et les résultats du calcul

Références	% mol CO ₂	Nombre de données	Écart absolu moyen / K
Adisasmitho <i>et al.</i> (1991)	0,08 0,13 0,39	11	0,1
Servio <i>et al.</i> (1999)	0,53	4	0,3
Seo et Lee (2001)	0,7954 0,7843 0,7617 0,8052	1 1 1 1	0,1
Roberts <i>et al.</i> (1940)	0	4	0,2
Sloan (1998) (différents auteurs)	1	121	0,1
Belandria <i>et al.</i> (2010)	from 0,2 to 0,7	20	0,5

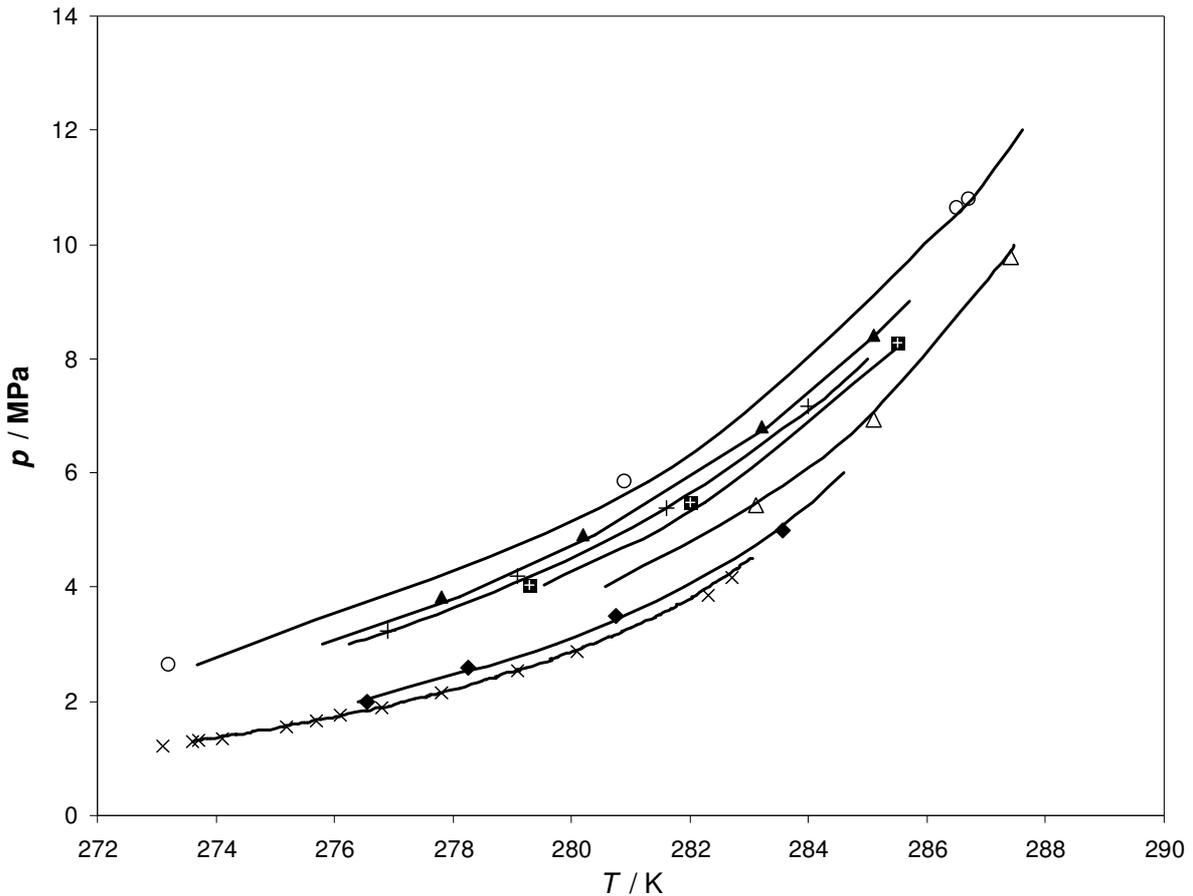


Figure 82. Restitution des courbes d'équilibre d'hydrates de CO_2/CH_4
 (▲) $x = 0,08$ Adisasmito *et al.* (1991), (△) $x = 0,39$ Adisasmito *et al.* (1991), (+) $x = 0,13$ Adisasmito
et al. (1991), (●) $x = 0,53$ Servio *et al.* (1999) (◆) $x = 0,78$ Seo et Lee (2001), (○) Roberts *et al.*
 (1940), (x) D. Sloan (1998)

5.7 Calcul d'équilibres d'hydrates mixtes de CO_2/N_2 et de CH_4 en présence de promoteur

Nous avons pu constater à travers les chapitres 1 et 2, que la viabilité économique d'un procédé de captage de CO_2 par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion repose sur l'ajout de faibles quantités de promoteurs thermodynamiques. Le modèle développé pour le calcul du procédé doit être en mesure de renseigner le déplacement de l'équilibre ayant lieu suite à l'ajout de telles molécules.

Nous devons, en d'autres termes, élargir le domaine d'application de notre modèle à la prédiction d'équilibres thermodynamiques de systèmes quaternaires de type

CO₂/N₂/eau/promoteur pour différentes compositions de la charge, et différentes concentrations du promoteur dans la phase aqueuse.

La prédiction des conditions d'équilibre de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂/CH₄/promoteur sera également évaluée. Il existe dans la littérature une large palette de molécules à pouvoir promoteur, nous citons : les cétones cycliques, les sels d'ammonium quaternaires, ainsi que certains hydrocarbures et alcools. Dans le cadre de ce travail de modélisation, nous avons priorisé le THF en tant que promoteur d'hydrate. Ce choix est motivé par l'abondance des données d'équilibres en présence de cette molécule. La prise en compte du THF dans l'étape de paramétrage du modèle représentatif des phases fluides, a fait l'objet de la section 5.3.3 de ce chapitre. Le THF forme avec l'eau des hydrates de type sII (Seo *et al.*, 2001; Larsen *et al.*, 1998), son paramétrage du côté du modèle de van der Waals et Platteeuw sera abordé dans ce qui suit. Cet ajustement sera suivi de calculs d'équilibres d'hydrates mixtes de CO₂/N₂/THF et de CO₂/CH₄/THF.

5.7.1 Paramétrage du THF

La recherche bibliographique nous a conduits vers deux références proposant des paramètres de Kihara pour la molécule de THF (cf. Tableau 38).

Tableau 38. Paramètres de Kihara

	$\epsilon/k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
Seo <i>et al.</i> (2001)	243,27	3,2038	0,9643
Kang <i>et al.</i> (2001)			
Strobel <i>et al.</i> (2009)	288,763	3,5564	0,9013

Seo *et al.* (2001) se sont intéressés à la mesure des conditions d'équilibres d'hydrates de N₂ en présence de THF à des concentrations molaires variant de 1 à 5 % mol dans l'eau.

Le calcul de ces données en utilisant les paramètres de Seo *et al.* (2001), a conduit à un écart absolu moyen de 2,2 K. Les détails de ces calculs se trouvent en annexe VI.

Au vu de ces écarts non négligeables, un réajustement des paramètres de Kihara du THF s'avère nécessaire. Encore une fois, les paramètres géométriques seront considérés invariants. Un calcul de minimisation des écarts absolus entre les températures de dissociation expérimentales et les températures calculées, renvoie pour chacun des systèmes étudiés, une valeur de ϵ/k_B (cf. Tableau 39)

Tableau 39. Écart moyens entre les données d'équilibre en présence d'hydrates du ternaire N₂-THF-eau de Seo *et al.* (2001) et les résultats du modèle

Nombre	Gamme T / K	Gamme p / MPa	teneur THF	ϵ/k_B / K	Écart moyens
5	280,5-289,05	3,1-9,7	1%mol	248,61	0,4 K
6	284,75-290,65	4-10	2%mol	246,76	1,0 K
7	284,75-293,55	2,9-10,8	3%mol	250,65	0,4 K
5	284,75-293,75	2,4-9,7	5%mol	251,70	0,8 K
Moyenne				249,43	0,7 K

Nous attribuerons pour la suite de nos calculs au paramètre ϵ/k_B de la molécule de THF la moyenne des valeurs ϵ/k_B renseignées dans le tableau 38, à savoir une valeur égale à **249,43 K**. La prise en compte de cet ajustement dans le calcul des mêmes données expérimentales (Seo, *et al.*, 2001) a eu pour effet de fortement réduire les écarts observés entre les températures expérimentales et les températures calculées. La dernière colonne du tableau 39 donne pour chaque série de mesures, la valeur de l'écart moyen de température qui lui correspond. L'écart moyen calculé sur l'ensemble des données, passe alors d'une valeur de 2,2 K à 0,7 K. Nous représentons à la figure 83, les données expérimentales ainsi que les résultats du calcul relatifs à la première série de l'équipe Seo *et al.* (2001). Nous pouvons observer une bonne restitution des données expérimentales. Ceci est valable pour les trois autres séries (2, 3 et 5 % mol THF).

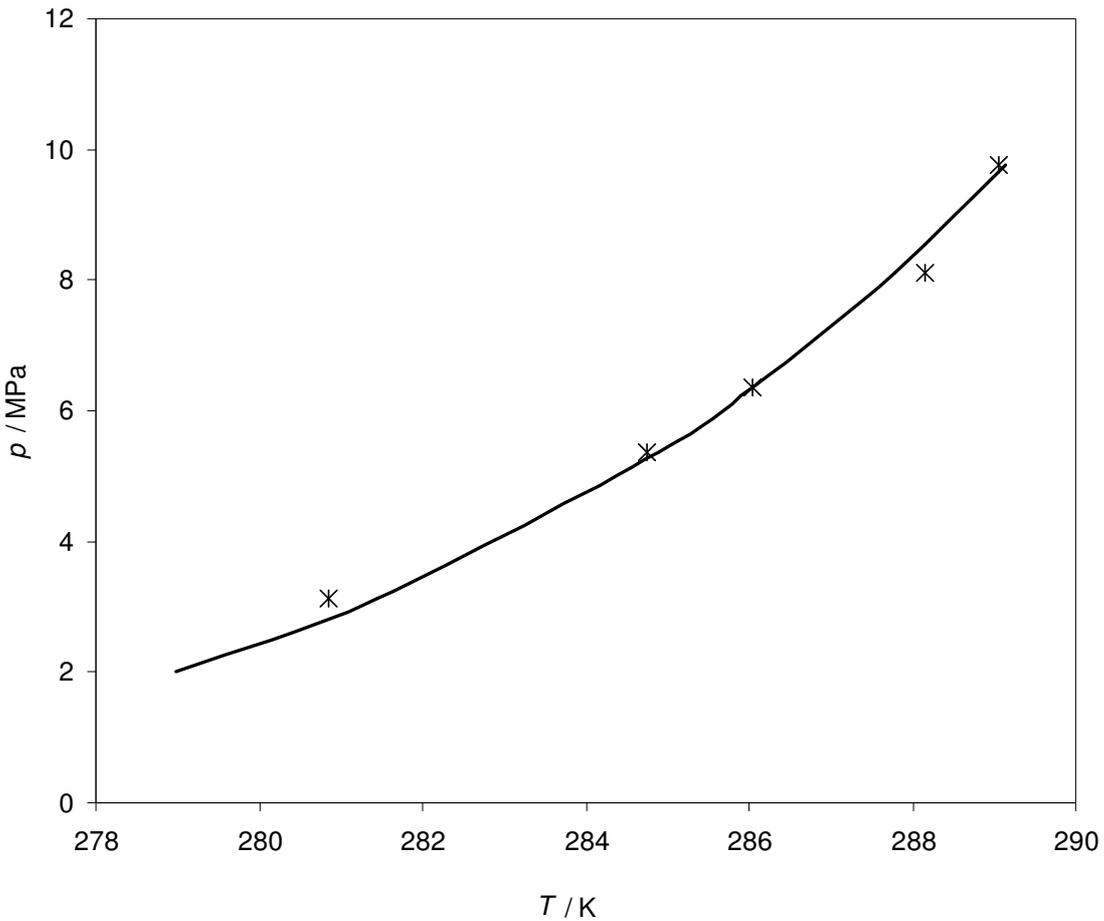


Figure 83. Restitution des données d'équilibre en présence d'hydrates du système N_2 -eau-THF (1 % mol THF), données expérimentales de [Seo et al., 2001](#)

5.7.2 Calculs des courbes d'équilibres d'hydrates de $CO_2/N_2/THF$

Nous trouvons dans le travail de [Kang et al. \(2001\)](#) des mesures de températures de dissociation d'hydrates de $CO_2/N_2/THF$. Les auteurs se sont intéressés en particulier à des charges de 17 et 70 % mol CO_2 . Le THF a été ajouté à des teneurs de 1 ou 3 % mol dans l'eau. Le tableau 40 donne pour chaque série de mesures, le nombre de points expérimentaux, les gammes de températures et de pressions, les teneurs de THF dans l'eau ainsi que le pourcentage du CO_2 dans le flux gazeux de départ.

Tableau 40. Écart moyen entre les données d'équilibre en présence d'hydrates du quaternaire CO₂-N₂-THF-eau de Kang *et al.* (2001) et les résultats du modèle

Nombre pts	Gamme T (K)	Gamme P (MPa)	teneur THF (dans l'eau)	teneur en CO ₂ dans la charge gazeuse	Écart moyen
5	274-282	0,4-13	1 % mol	17 % mol	1,6 K
6	277-295	0,2-13	3 % mol	17 % mol	2,1 K
5	274-291	0,3-10	1 % mol	70 % mol	3,9 K
5	279-295	0,4-10	3 % mol	70 % mol	4,0 K

Le système CO₂/N₂/THF est d'un fort intérêt dans notre étude du fait qu'il reprend les éléments d'un procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates en postcombustion. Nous avons tenté de reproduire ces données expérimentales par le calcul, en adoptant pour le réseau cristallin une structure de type sII du fait de la présence du THF. Il s'est avéré que l'écart absolu moyen entre les températures de dissociation calculées et les mesures expérimentales, s'étend de 1,6 à 4 K comme l'indique le

tableau 40. Au vu de ces écarts, la qualité de prédiction de notre modèle n'est pas encore à ce stade satisfaisante.

C'est dans ce contexte que nous avons testé deux autres paramétrages pour le THF:

- Le premier consiste à ajuster le paramètre ϵ'/k_B sur des données d'équilibres "hydrate-liquide-vapeur" du système CO₂/THF/eau et d'affecter à l'énergie d'interaction du THF la moyenne $(\epsilon'/k_B + \epsilon/k_B)/2$, avec $\epsilon/k_B = 249,43$ K (résultat de l'ajustement sur les données de Seo *et al.* (2001)). Les paramètres géométriques demeurent ceux de Kang *et al.* (2001), cf. tableau 38. L'ajustement de ϵ'/k_B a concerné les données de Sabil *et al.* (2010). Les écarts entre les températures de dissociation calculées et les mesures expérimentales sont les plus faibles pour une valeur de $\epsilon'/k_B = 257,60$ K.
- Le deuxième consiste à affecter aux paramètres de Kihara les valeurs proposées dans une étude de Strobel *et al.* (2009), cf. tableau 38 et d'utiliser le modèle en prédictif.

Le tableau 41 résume les différentes approches de paramétrage du THF que nous avons adoptées afin de prédire au mieux les données de Kang *et al.* (2001). Les points expérimentaux correspondant au système CO₂/N₂/THF/eau (17% mol CO₂, 3% mol THF dans la phase aqueuse) sont représentés dans la Figure 84. Les résultats de calcul, selon les 3 approches, sont reportés sur le même graphique. A l'examen de ces courbes de dissociation, nous constatons que l'utilisation des paramètres de Strobel *et al.* (2009) a abouti à la meilleure restitution des points expérimentaux. Le tableau 42 nous donne une idée sur l'évolution des

écarts moyens en fonction du paramétrage du THF adopté. Le calcul de ces écarts est détaillé en annexe VII.

Tableau 41. Paramètres de Kihara du THF (Littérature et Ajustement)

	$\varepsilon/k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$a / \text{Å}$
Seo <i>et al.</i> (2001)	243,27	3,2038	0,9643
Strobel <i>et al.</i> (2009)	288,763	3,5564	0,9013
Ajustement de ε/k_B	249,43	3,2038	0,9643
Ajustement de ε'/k_B	257,60	3,2038	0,9643

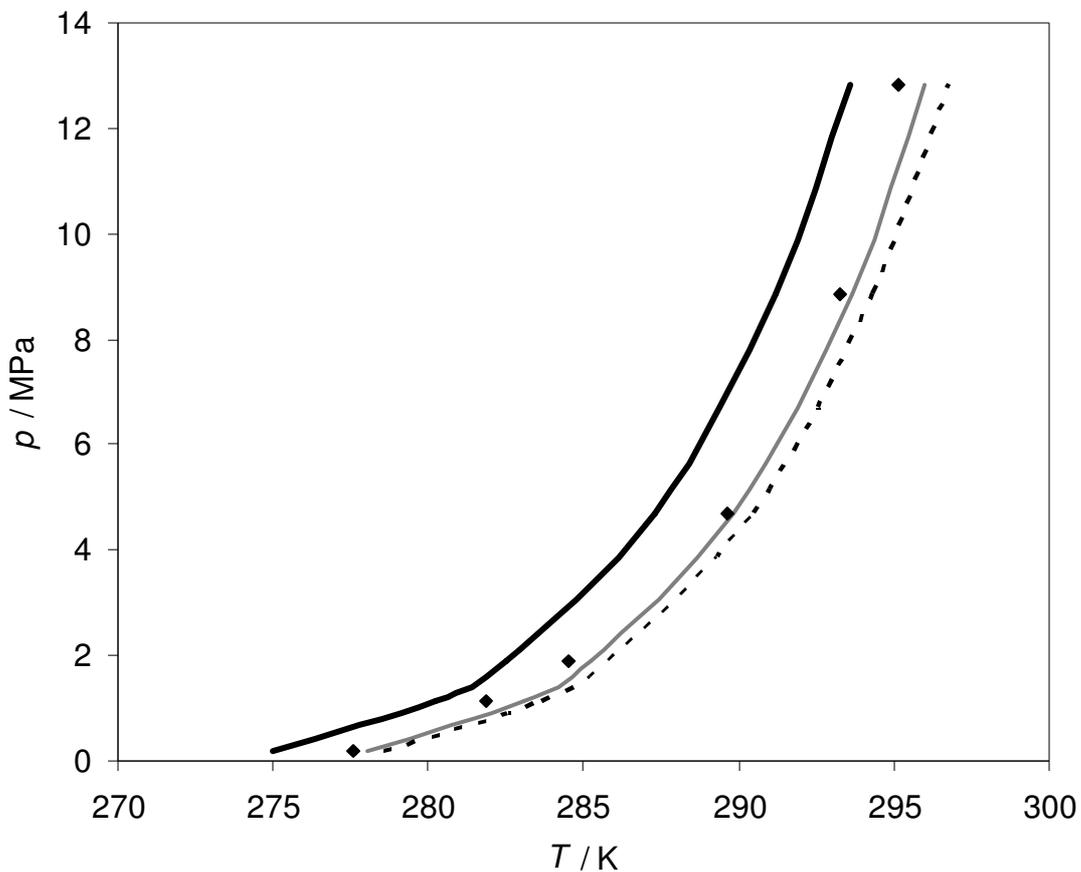


Figure 84. Restitution des données d'équilibre d'hydrates de $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{THF}/\text{eau}$ (17% mol CO_2 , 3 % mol THF) de Kang *et al.*, (2001), selon trois différentes approches de paramétrage

Tableau 42. Évolution des écarts moyens entre le modèle et les données expérimentales en fonction des paramètres de Kihara du THF, données de [Kang et al. \(2001\)](#)

Nombre pts	Gamme T / K	Gamme p / MPa	teneur en THF*	teneur en CO ₂ **	Écarts moyens / K		
$\varepsilon/k_B / K$					249,43	257,60	288,763
$\sigma / \text{Å}$					3,2038	3,2038	3,5564
$a / \text{Å}$					0,9643	0,9643	0,9013
5	274-282	0,4-13	1	17% mol	1,6	1,6	1,0
6	277-295	0,2-13	3		2,1K	1,3	0,6
5	274-291	0,3-10	1	70% mol	3,9K	1,5	1,7
5	279-295	0,4-10	3		4,0K	1,6	1,6

* dans l'eau en % mol

** dans la charge gazeuse en % mol

Mesures réalisées dans la cellule T314

La mesure de températures de dissociation d'hydrates mixtes de CO₂ / N₂ / THF (15 % mol CO₂, 3 % mol de THF dans l'eau) a constitué un moyen de validation de l'équipement expérimental dont nous disposons et du protocole expérimental adopté dans la mesure des conditions d'équilibres de formation/dissociation d'hydrates simples ou mixtes. Les caractéristiques de la cellule ainsi que la description de la procédure expérimentale adoptée, ont été abordées dans le chapitre 4. Nous avons essayé de retrouver par le calcul les températures de dissociation mesurées en ayant recours à notre modèle. La figure 85 illustre la confrontation entre les données expérimentales et les résultats du modèle. Ce graphique montre une bonne cohérence entre ce que donne l'expérience et les prédictions de l'outil de calcul développé. L'écart absolu moyen est de l'ordre de 0,4 K, les détails de son obtention font le contenu du tableau 43.

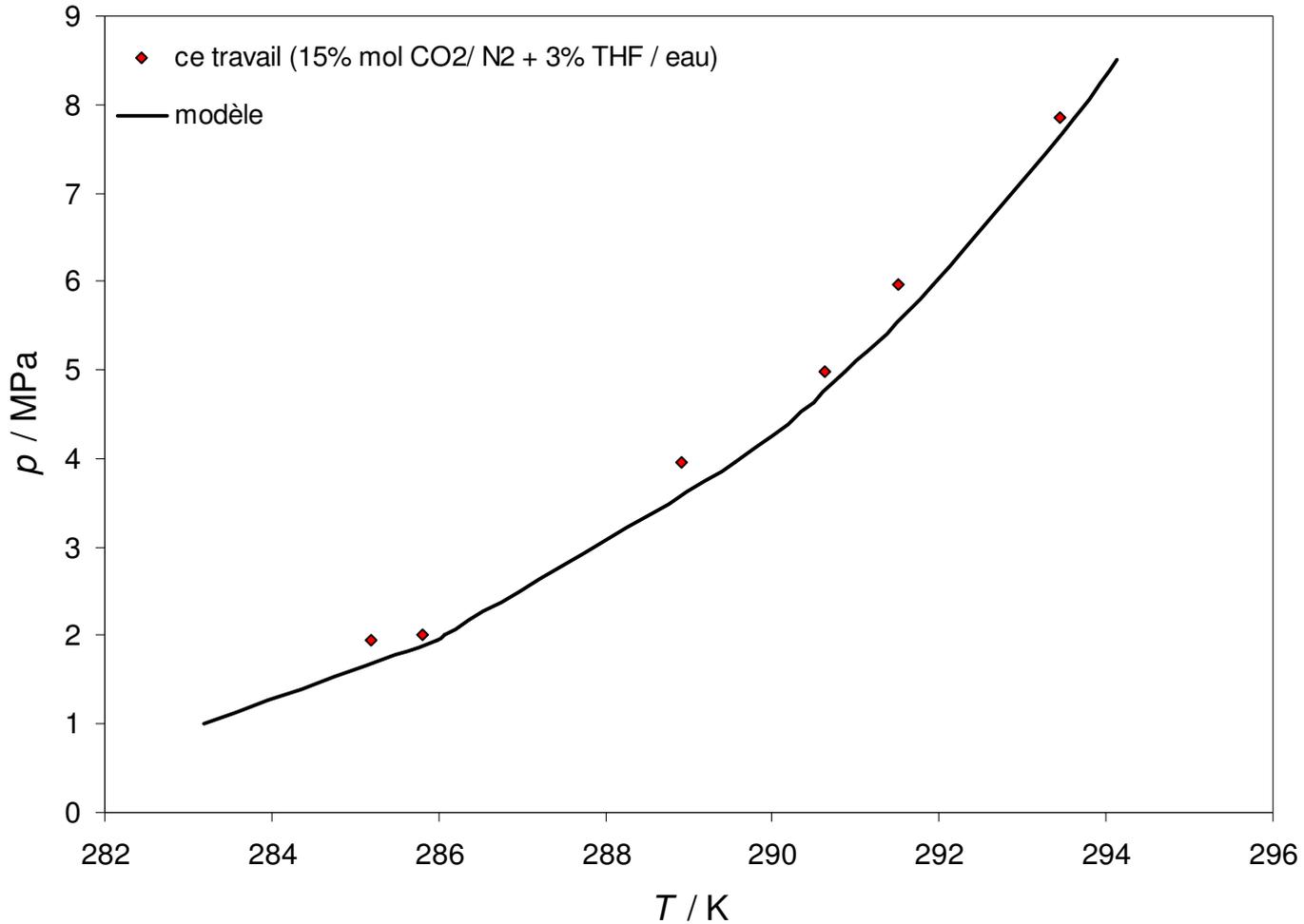


Figure 85 . Restitution des données d'équilibre expérimentales (nos mesures en Cellule T314) par le modèle, système $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{THF}$ (15 % mol CO_2 , 3 % mol de THF dans l'eau)

Tableau 43. Ecart en K entre les mesures faites en cellule T314 et les résultats du modèle système $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{THF}$ (15 % mol CO_2 , 3 % mol de THF dans l'eau)

T exp / K	P / MPa	T cal / K	Écart absolu / K
293,5	7,85	292,9	0,5
291,5	5,96	291,3	0,3
285,8	2,00	285,5	0,3
290,6	5,01	290,2	0,4
Écart moyen / K			0,4

5.7.3 Calculs des courbes d'équilibres d'hydrates de CH₄/THF

Deugd *et al.* (2001) ont publié des données de dissociation d'hydrates de méthane en présence de THF, aux fractions molaires 0,0107, 0,05 et 0,1. Nous avons tenté de reproduire ces points expérimentaux par le calcul, en affectant aux paramètres de Kihara du THF les valeurs de Strobel *et al.* (2009) (cf. Tableau 38). Les températures de dissociation prédites s'écartent de 1,5 en moyenne, des températures mesurées (cf.

Tableau 44). Ces résultats de calcul pourraient être probablement améliorés par la régression d'un paramètre d'interaction binaire entre le CH₄ et THF. Dans ce contexte, les mesures de solubilité du CH₄ dans le THF faites par Gibanel *et al.* (1993), peuvent faire l'objet d'un calcul de minimisation.

Tableau 44 . Écart moyen entre le modèle et les données de la littérature, système CH₄ – eau -THF

Nombre pts	Gamme T / K	Gamme P / MPa	x _{THF} (dans l'eau)*	Écart moyen / K
10	289,54 - 303,01	0,4-13	0,0107	1,5 K
9	293,11 - 306,22	0,2-13	0,05	1,6 K
9	292,77 - 306,23	0,3-10	0,1	1,6 K

* x_{THF} étant la fraction molaire de THF dans l'eau

6 Conclusions & Perspectives

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans les efforts menés actuellement en vue de développer des procédés de 2^{ème} et 3^{ème} génération pour le captage du CO₂ en postcombustion, censés remplacer efficacement et à moindre coût le procédé basé sur les solutions d'amines. Comme indiqué en introduction (chapitre 1), cette thèse s'intéresse aux équilibres thermodynamiques associés au procédé de captage basé sur la formation d'hydrates clathrates. L'objectif de ce travail était double : d'une part, acquérir de nouvelles données d'équilibre thermodynamique pour les hydrates de CO₂ / N₂ en présence d'additifs promoteurs, et d'autre part, développer un modèle permettant de restituer convenablement ces équilibres. Au final, le modèle développé doit pouvoir être utilisé dans les simulateurs de procédés pour effectuer des calculs technico-économiques ou de dimensionnement.

Ce rapport constitue un bilan du travail effectué dans le cadre de cette thèse. Le chapitre 2 a permis d'introduire la problématique du captage du CO₂ des fumées de postcombustion. Nous y avons présenté le procédé basé sur les solutions aqueuses d'amines en insistant en particulier sur les inconvénients majeurs liés à cette technique : la dégradation des amines et la forte consommation énergétique au niveau du régénérateur. Nous avons présenté les solutions actuellement explorées par les équipes de R&D travaillant sur la problématique du captage, en insistant en particulier sur le procédé basé sur la formation d'hydrates. Pour ce dernier, nous avons présenté un état de l'art des travaux récents proposant des schémas de procédés. Nous mettons en évidence en particulier le rôle important joué par les additifs promoteurs, qui rendent cette technique moins énergivore. L'importance de la détermination des équilibres de phase associés aux hydrates de CO₂ / N₂ en présence de promoteurs est aussi soulignée.

Le chapitre 3 est consacré à l'inventaire des données d'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ / N₂ en présence de molécules promotrices. Deux types de promoteurs sont identifiés dans ce travail : 1) les éthers cycliques, et tout particulièrement le THF, et 2) les sels d'ammonium quaternaires. Un état de l'art des données disponibles est présenté dans ce chapitre, ce qui a permis d'identifier les lacunes. Nous constatons que peu de données existent pour ces systèmes. Les systèmes en présence des sels d'ammonium quaternaires sont

particulièrement intéressants pour l'application étudiée ici, mais les études manquent parfois de cohérence entre elles. En outre, ces sels forment des semi-clathrates dont les équilibres solide-liquide sont complexes.

Le travail expérimental est abordé dans le chapitre 4. Dans ce chapitre, nous décrivons les équipements utilisés, les différents protocoles expérimentaux mis au point dans le cadre de ce travail de thèse et leur validation. Nous avons effectué deux types de mesures : 1) des mesures de courbes de dissociation par la technique isochore en cellule d'équilibre, et 2) des mesures calorimétriques complémentaires. Les résultats obtenus ont permis tout d'abord de confirmer les rares données disponibles pour les systèmes CO_2 / N_2 en présence de THF dans la zone à faible concentration en CO_2 , où les structures sI et sII pourraient coexister. La calorimétrie semble d'ailleurs confirmer ce phénomène, mais une étude plus poussée reste nécessaire.

De nouvelles mesures de courbes de dissociation sur les systèmes CO_2 / N_2 en présence de TBAB et TBAF ont aussi été effectuées. Ces mesures sont cohérentes avec les données disponibles dans la littérature et constituent des données précieuses pour paramétrer et valider un modèle thermodynamique.

Sur le plan de la modélisation, nous avons proposé une approche, présentée dans le chapitre 5, permettant de restituer les équilibres de phase en présence d'hydrates. Ce modèle est construit autour de l'équation CPA pour la modélisation des phases fluides (Aq, V). La phase hydrate est représentée par le modèle de van der Waals et Platteeuw. A ce stade, un paramétrage de l'équation CPA est proposé en se basant sur les données d'équilibre "liquide – vapeur" des systèmes binaires CO_2 -eau, N_2 -eau, CO_2 -THF, et N_2 -THF. Nous avons insisté tout particulièrement sur le paramétrage de l'équation CPA pour le binaire eau-THF, le THF étant la seule molécule du système susceptible de former des associations croisées avec l'eau. L'évaluation du paramétrage adopté sur le ternaire eau- CO_2 -THF a révélé un écart moyen sur la pression de bulle de l'ordre de 9 %. Nous avons également proposé un paramétrage du modèle associé à la phase hydrate pour les espèces gazeuses formatrices d'hydrates CO_2 , N_2 et CH_4 . Le réajustement d'un seul paramètre (paramètre associé à l'énergie d'interaction) nous a permis de reproduire fidèlement les courbes de dissociation HLV des hydrates de CO_2 , de N_2 et de CH_4 . Le modèle de van der Waals et Platteeuw partant de l'hypothèse d'une solution solide idéale ne s'applique pas aux hydrates de molécules TBAX. Ces composés à effet promoteur, donnent lieu à des semi-clathrates. Deux pistes seront testées dans le futur afin de tenir compte de la présence de ces molécules sur le déplacement de l'équilibre HLV et la

répartition des espèces CO_2 et N_2 entre les phases présentes à l'équilibre. Une première approche repose sur une analogie avec l'équation de Soreide et Whitson pour la modélisation des équilibres LV. La deuxième consiste à considérer les interactions eau-TBAX comme étant associatives. Du côté expérimental, il serait intéressant d'acquérir de nouvelles acquisitions pour des systèmes CO_2 / N_2 en présence de TBAF, et ce couvrant une large gamme de composition en CO_2 . Des modifications sont à prévoir sur les cellules afin de permettre une analyse compositionnelle des phases hydrate et vapeur à l'équilibre thermodynamique. La mise au point d'un protocole permettant l'analyse de la phase hydrate faisait partie de nos motivations sur le plan expérimental, nous avons dû abandonner cet objectif suite à plusieurs essais non concluants. Notre travail en calorimétrie était une contribution dans la mise au point d'un protocole permettant de mesurer les conditions d'équilibre et l'enthalpie de dissociation d'hydrates de gaz. L'installation d'un panneau gaz nous a permis de réaliser quelques manipulations sous pression de méthane, ce qui a constitué une validation. La détermination de l'enthalpie de dissociation d'hydrates de gaz par le calorimètre n'a pas été possible à ce stade de l'étude. En effet, la formation des hydrates dans les cellules du calorimètre, est toujours accompagnée de formation de glace. La conversion de la glace en eau libre puis en hydrates, nécessite la succession de plusieurs cycles thermiques de formation / dissociation, cette opération est possible en DSC. L'adaptation du calorimètre BT-215 à ce genre de manipulations est prévue, cette modification concerne plus précisément le système de refroidissement. L'étude des hydrates de CO_2 / N_2 en présence de promoteurs de type TBAX par le calorimètre BT-215 permettra d'apporter des éléments de réponse quant à aux structures cristallines obtenues en présence de ces molécules.

Références Bibliographiques

- Adeyemo A. Kumar R. Linga P. , Ripmeester J., Englezos P.; International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 478–485 (2010)
- Adisasmito S. ,Frank R. J., . Sloan E. D; J. Chem. Eng. Data 36/1, 68-71(1991)
- Alvarez,J.; Fernandez-Prini,R, Fluid Phase Equilib 66, 309-326 (1991)
- Anderson, G. K., J. Chem. Thermodynamics 35, 1171–1183 (2003)
- Arjmandi M., Chapoy A., Tohidi B. J. Chem. Eng. Data, 52, 2153-2158 (2007)
- Austergard A., Solbraa E., de Koeijer G., Molnvik M.J.; Chemical Engineering Research and Design, 84 (A9), 781-794 (2006)
- Ballard A. A non ideal hydrate solid solution Model for a multi-phase equilibria program, PhD thesis, Colorado School of Mines (2002)
- Ballard A. (2002) Thèse de doctorat
- Beaudaux S., Master 1 EGTP,(2006)
- Belandria V., Mohammadi A.H., Richon D., Fluid Phase Equilib. 296, 60-65 (2010)
- Brunner,G. HDR (1978)
- Chakma A., Mehrotra A.K et Nielsen B., Heat Recovery Systems & CHP 15, No. 2, pp. 231-240 (1995)
- Chapoy,A.; Mohammadi,A.H.; Tohidi,B.; Richon,D., J. Chem. Eng. Data, 49,4,1110-1115 (2004)
- Chatti I., Delahaye A., Fournaison L., Petitot J. P.; Energy Conversion and Management, 46, 9-10, pp 1333-1343 (2005)
- Cousins A, Wardhaughb L.T., Feronb P.H.M., International Journal of Greenhouse Gas Control (2011)
- Dalmazzone D. , Clause D., Dalmazzone C. , Herzhaft B.; American Mineralogist, 89, 1189-1191 (2004)
- Dave N. , Do T., Puxty G., Rowland R., Feron P.H.M., Attalla M.I., Energy Procedia, 1, Iss. 1, 949-954 (2009)
- Davidson D. W. , Handa Y. P., Ratcliffe C. I. , Tse J. S., Powel B. M., Nature 311, 142-143 (1984)
- Davison J.; Energy 32, 1163–1176 (2007)
- de Deugd, R. M., Jager, M. D., De Swaan Arons; AIChE J. 47, Iss.3, 693-704, (2001)
- Delahaye A.,Fournaison L., Marinhas S.,Chatti I., Ind. Eng. Chem. Res. 45, 391-397 (2006)
- Deschamps J, Dalmazzone D, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 98 Iss. 1, 113-118 (2009)

DIPPR, Project 801 Evaluated Thermophysical Property Database, V 4.0.0.

Doering, K.E., Preuss, H., FIZ Report 8191 (1965)

Donath, E. E. Anonymous. Anonymous. (US3148143) 1964

Duc N.-H., Chauvy F., Herri J.-M., *Energy Conversion and Management*, 48, Iss 4, Pages 1313-1322 (2007)

Fan S., Li S., Wang J., Lang X., Wang Y. ; *Energy & Fuels* , 23, 4202–4208 (2009)

Fan S., Li S., Wang J., Lang X., Wang Y.; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18, Iss. 2, 202-206 (2010)

Fan S.S. et Guo T.M., *J. Chem. Eng. Data* 44, 829-832 (1999)

Fan S.S., Guo T.M.; *J. Chem. Eng. Data* 44, 829-832. (1999)

Fan S.S. et Guo T.M.; *J. Chem. Eng. Data* 44, 829-832 (1999)

Feron P.H.M. et Hendriks C.A.; *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60, No. 3, pp. 451-459 (2005)

Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Strivastava R. D., *International Journal of greenhouse gas control*; 2, 9-20(2008)

Folas G. K., Derawi S. O., Michelsen Michael L., Stenby E. H., Kontogeorgis G. M., *Fluid Phase Equilibria* 228–229, 121–126 (2005)

Gasem K. A. M.; Robinson R. L., Trivedi N. J., Gao W. ; Oklahoma State University; School of Chemical Engineering, Stillwater, Oklahoma 74078-0537; Report for the Period October 1, 1996 to March 31, 1997

Gibanel, F.; Lopez, M.C.; Royo, F.M.; Santafe, J.; Urieta, J.S., *J. Solution Chem.*, 22, 3, 211-217 (1993)

Gibanel, F.; Lopez, M.C.; Royo, F.M.; Santafe, J.; Urieta, J.S.; *J. Solution Chem.* 211-217 (1993)

Gillespie, P.C.; Wilson, G.M., GPA Research Report, RR-41, 1-34 (1980)

Goodman, J.B.; Krase, N.W., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, 23, 4, 401-404 (1931)

Hayduk, W., Laudie, H., Smith, O.H.; *J. Chem. Eng. Data* 18; Iss. 4, 373-376 (1973)

Hayduk, W.; Laudie, H.; Smith, O.H. *J. Chem. Eng. Data*, 4, 373-376, 1973

Herzog H. et Golomb D., *Encyclopedia of Energy*, 1 (2004)

Hirai S., Okazaki K., Tabe Y., Kawamamura K.; *Energy Conversion and Management* 38, Supplement 1, S301-S306 (1997) Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal

Holder G.D. Zetts S.P., Pradgan N., *Rev. Chem. Eng.* 5, 1–70 (1988)

Huo Z., Freer E., Lamar M., Sannigrahi B., Knauss D. M., Sloan E. D.; *J. Chemical Engineering Science* 56, 4979–4991 (2001)

Im, J.; Bae, W.; Lee, J.; Kim, H., *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1, 35-37 (2004)

Im, J.; Bae, W.; Lee, J.; Kim, H.; *J. Chem. Eng. Data*; 49, Iss. 1, 35-37 (2004)

Kalospiros N. S., Misseyannis G. M., Androulakis I. P. et Tassios D. P.; *Fluid Phase Equilibria* 64, 173-184 (1991)

Kang S. -P., Lee H., Ryu B. -J.; *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33, Iss. 5, 513-521(2001)

Kang S.-P. , Lee H., Lee C.-S. , Sung W.-M.; *Fluid Phase Equilibria*. 185, 101-109 (2001)

Kang S-P., Lee H.; *Environ. Sci. Technol*, 34, (2000), 4397-4400

Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J.-M., Bouallou C.; *Applied Thermal Engineering* 30, 53–62 (2010)

Kelkar S. K., Selim M. S., Sloan E. D.; *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, Pages 371-382 (1998)

Kharrat M. et Dalmazzone D., *J. Chem. Thermodyn.* 35, 1498 – 1505, (2003)

Kharrat M., thèse de doctorat « Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage », 2004, Ecole des Mines de Paris

Knez,Z.; Skerget,M.; Ilic,L.; Luetge,C., *J. Supercrit. Fluids*, 43, 3, 383-389 (2008)

Kobayashi R. et Katz D. L., *Petroleum Transactions*, 66-70 (1949).

Kontogeorgis G. M. , Voutsas E. C. ,Yakoumis I. V. and Tassios D. P.; *Fluids, Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310-4318 (1996)

Kontogeorgis G. M., Folas G. K. ,Muro-Suñe N. , Roca Leon F. , Michelsen M.L.; *Oil & Gas Science and Technology* 63(3), 305-319 (2008)

Kontogeorgis, G. M., Yakoumis, I.V., Meijer, H., Hendriks, E.M., Moorwood, T., *Fluid Phase Equilibria*, 201, 158-160 (1999)

Kumar R. ,Wu H.-J., Englezos P., *Fluid Phase Equilibria* 244, 167-171(2006)

Lachance J.W.,Sloan E.D. ,Koh C. A., *Chemical Engineering Science* 64, 180--184(2009)

Lampa,J., Matous,J., Novak,J.P., Pick,J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 45; Iss 0010-0765, 1159-1167 (1980)

Larsen R., Knight , Sloan E.D. J., *Fluid Phase Equilibria* 150–151, 353–360 (1998)

Larsen R., Knight C., Sloan E.D; *Fluid Phase Equilibria* 150–151, 353–360 (1998)

Larson M.A.; Univ. Illinois (1955)

Lazzaroni M. J. , Bush D., Jones R. , Hallett J. P., Liotta C.L. , Eckert C.A.; *Fluid Phase Equilibria*. 224, 143-154 (2004)

Lederhos J. P. , Long J. P. , Sum A., Christiansen R. L.,Sloan E. D.; *J.Chemical Engineering Science*, 51, Iss. 8, 1221-1229 (1996)

Lee H. J., Lee J.D., Linga P., Englezos P., Kim Y.S., Lee M. S.; *Energy* 35, 2729–2733 (2010)

Li S., Fan S., Wang J., Lang X., et Wang Y.; *J. Chem. Eng. Data*, 55 (9), 3212–3215 (2010)

Lin W. , Delahaye A., Fournaison L. , *Fluid Phase Equilibria* 264, 220-227 (2008)

Linga P., Adeyemo A., Englezos P.; *Environ. Sci. Technol*, 42 , 314-320 (2007) (b)

Linga P., Kumar R., Englezos P.; *Chemical Engineering Science* 62, 4268-4276 (2007)(c)

Linga P., Kumar R., Englezos P.; *Journal of Hazardous Materials* 149, 625-629 (2007) (a)

Lybarger, H.M., Greene, H.L., *Advan. Chem. Ser.* 115, Iss. 0065-2393, 148-158 (1972)

Maekawa T. *Fluid Phase Equilibria* 267, 1-5 (2008)

Marinhas S., Delahaye A., Fournaison L.; *International Journal of Refrigeration* 30, 758-766 (2007)

Marshall D.R., Saito S., Kobayashi R., *AIChE J.* 10, 202-5 (1964)

Maslennikova, V.Ya., *Tr. Gos. Nauchno Issled. Proektn. Inst. Azotn. Promst. Prod. Org. Sin*, 0371-716X, 12, 1971, 82-87

Matous, J., Novak, J.P., Sobr, J.; *Pick, J.*; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, Iss 8, 2653-2663 (1972)

Matous, J.; Novak, J.P.; Sobr, J.; *Pick, J.*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 8, 2653-2663, 1972

Max M. et Robert E. Anonymous. Anonymous. (WO9900330) 1999

McCormack R. A., Anonymous. Anonymous, (US5553456) 1996

McKee, O.L. (1953), Thèse de doctorat

McLeod H.O.J. et Campbell J.M., *J. Petl Tech* 222, 590-594 (1961)

Michelsen M., *FluidPhase Equilibria*, 9, 1-19 (1982)

Mohammadi A.H., Anderson R., and Tohidi, *AIChE J.* 51, 2825 – 2833 (2006)

Mohammadi A.H. et Richon D., *J. Chem. and Eng. data*, 55, Iss. 2, 982-984 (2010)

Mohammadi, A. H., Tohidi, B. and Burgass, R. W.; *J. Chem. Eng. Data* 48, 612-616 (2003)

Munck J., Rasmussen S. Skjold-Jorgensen, P.; *Chem. Eng. Sc.* 43-10 (1988)

Murphy P.J. et Roberts S., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, Iss. 2, 4809-4824 (1995)

Ng H.-J. et Robinson D. B., *Fluid Phase Equilibria*, 21, Iss. 1-2, 145-155 (1985)

Ning F., Zhang L., Tu Y., Jiang G., Shi M., *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, Iss. 3, 234-240 (2010)

Oliveira M.B., Queimada Antonio José, Kontogeorgis Georgis M., Coutinho J. A. P.; *J. of supercritical Fluids* 55, 876-892 (2011)

Olsen, B., Majumdar, A. J., Bishnoi, P. R., *Int. J. The Soc. of Mat. Eng. for Resources* 7, 17-23, (1999)

Olsen, B., Majumdar, A. J., Bishnoi, P. R.; *Int. J. The Soc. of Mat. Eng. for Resources* 7, 17-23 (1999)

O'Sullivan, T.D.; Smith, N.O.; Nagy, B. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 0016, 7037, 30, 617-619 (1966)

Oyama H., Shimada W., Ebinuma T., Kamata Y., Takeya S., Uchida T., Nagao J., Narita H., *Fluid Phase Equilibria* 234, 131–135 (2005)

Paricaud P. *Journal of Physical Chemistry B.* 115, Iss. 2, 288-299, 2011

Park J., Seo Y.-T., Lee J., Lee H. *Catalysis Today* 115, 279–282 (2006)

Parrish W., et Prausnitz J.M.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 11-1 (1972)

Parrish W. et Prausnitz J.M.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 11-1 (1972)

Perakis C., Voutas E., Magoulas K., Tassios D.; *Fluid Phase Equilibria* 243, 142-150 (2006)

Pividal, K.A.; *Infinite Dilution Activity Coefficients Measurement and Application*; Thèse de doctorat 31-233 (1991)

Raynal L., Bouillon P.-A., Gomez A., Broutin P., *Chemical Engineering Journal* (2011)

Riesco, N.; Trusler, J.P.M., *Fluid Phase Equilib.*, 228-229, 233-238, 2005

Roberts O.L., Brownscombe E.R., L.S. Howe, *Oil & Gas J.*, 39/30, 37 (1940)

Rojey A., *Réussir la transition énergétique*, Editions Technip (2008)

Ruffine L., *Equilibres de phase à basse température de systèmes complexes CO₂ - Hydrocarbures légers-Méthanol-Eau : Mesures et Modélisation*, thèse de l'université de Lyon 1 (2005)

Ruffine L., Trusler J.P.M. *J. Chem. Thermodynamics* 42, 605–611 (2010)

Sabil K. M., Witkampa G.-J., Petersa Cor J.; *Fluid Phase Equilibria* 290, 109–114 (2010)

Sabil K. M., Witkamp G.-J., Peters C. J.; *J. Chem. Thermodynamics* 42, 8–16 (2010)

Saddington et Krase, J., *Am. Chem. Soc.*, 56, 2, 353-361 (1934)

Sandler, Stanley I. *Chemical and Engineering Thermodynamics* (third edition), Wiley (1999)

Seo Y.-T., Kang S.-P., Lee H.; *Fluid Phase Equilibria*. 189, 99-110 (2001)

Seo Y.-T. and Lee H. *J. Phys. Chem.* 108, 530-534 (2004)

Seo Y.-T. et Lee H., *J. Phys. Chem.* 105, 10084-10090 (2001)

Servio P., Lagers F., Peters C. J., Englezos P., *Fluid Phase Equilib.* 158-160, 795-800 (1999)

Shin H. J., Lee Y.-J., Im J.H., Han K. W., Lee Y., Lee J.-D., Jang W.-Y., Yoon J.-H., *Chemical Engineering Science*, 64, Iss. 24, 5125-5130 (2009)

Shnitko, V.A., Kogan, V.B.; *J. Appl. Chem. USSR* 41, Iss.6, 1236-1242 (1968)

Signer, R., Arm, H., Daeniker, H., *Helv. Chim. Acta.*, 52, idd. 8, 2347-2351 (1969)

Sloan E.D., *Clathrates hydrates of natural gases*, 3rd Edition CRC Press, (2007)

Soave, G.; *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203 (1972)

Steenefeldt R., Berger B., Torp, T.A., *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9): 739–763

Stephan, E.F.; Hatfield, N.S.; Peoples, R.S.; Pray, H.A.H., *Battelle Mem. Inst. Rep. BMI-1067*, 1-47 (1956)

Strobel T. A., Koh C. A., Sloan E. D.; *Fluid Phase Equilibria* 280, 61–67 (2009)

Subramanian S., Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. *J. Chemical Engineering Science* 55, 1981-1999 (2000)

Takeya S., Uchida T., Kamata Y., Nagao J., Kida M., Minami H., Sakagami H., Hachikubo A., Takahashi N., Shoji H., Khlystov O., Grachev M. et Soloviev V., *Chem. Int. Ed.* 44, 6928 (2005)

Thomas C., Picaud S., Mousis O., Ballenegger V.; *Planetary and Space Science* 56, 1607–1617 (2008)

Treiner, C., Bocquet, J.F., Chemla, M.; *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 70; Iss. 1, 72-79 (1973)

Valderrama J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1603-1618 (2003)

van der Waals J. et Platteeuw; J., *Adv. Chem. Phys.* n°2, (1959)

Vevelstada S. J., Eide-Haugmoa I., da Silvab E. F., Svendsena H. F., *Energy Procedia* 4, 1608–1615 (2011)

Vidal, J., Thermodynamique: Application au Génie chimique et à l'industrie pétrolière, Editions Technip 1997

Wallbruch,A.; Schneider,G.M., J. Chem. Thermodyn, 27, 377-382, 1995

Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., Chem. Eng. Res. Des. (2010)

Wertheim, M. D., Stat. Phys. 35 (1984)

Wiebe,R.; Gaddy,V.L.; Heins,C, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 0019-7866, 927-927 (1932)

Wiebe,R.; Gaddy,V.L.; Heins,C, J. Am. Chem. Soc, 0002-7863, 55,947-953 (1933)

Wu M., Wang S., Liu H., Journal of Natural Gas Chemistry 16, 81-85 (2007)

Wu M., Wang S., Liu H; Journal of Natural Gas Chemistry, 16, Iss. 1, 81-85,(2007)

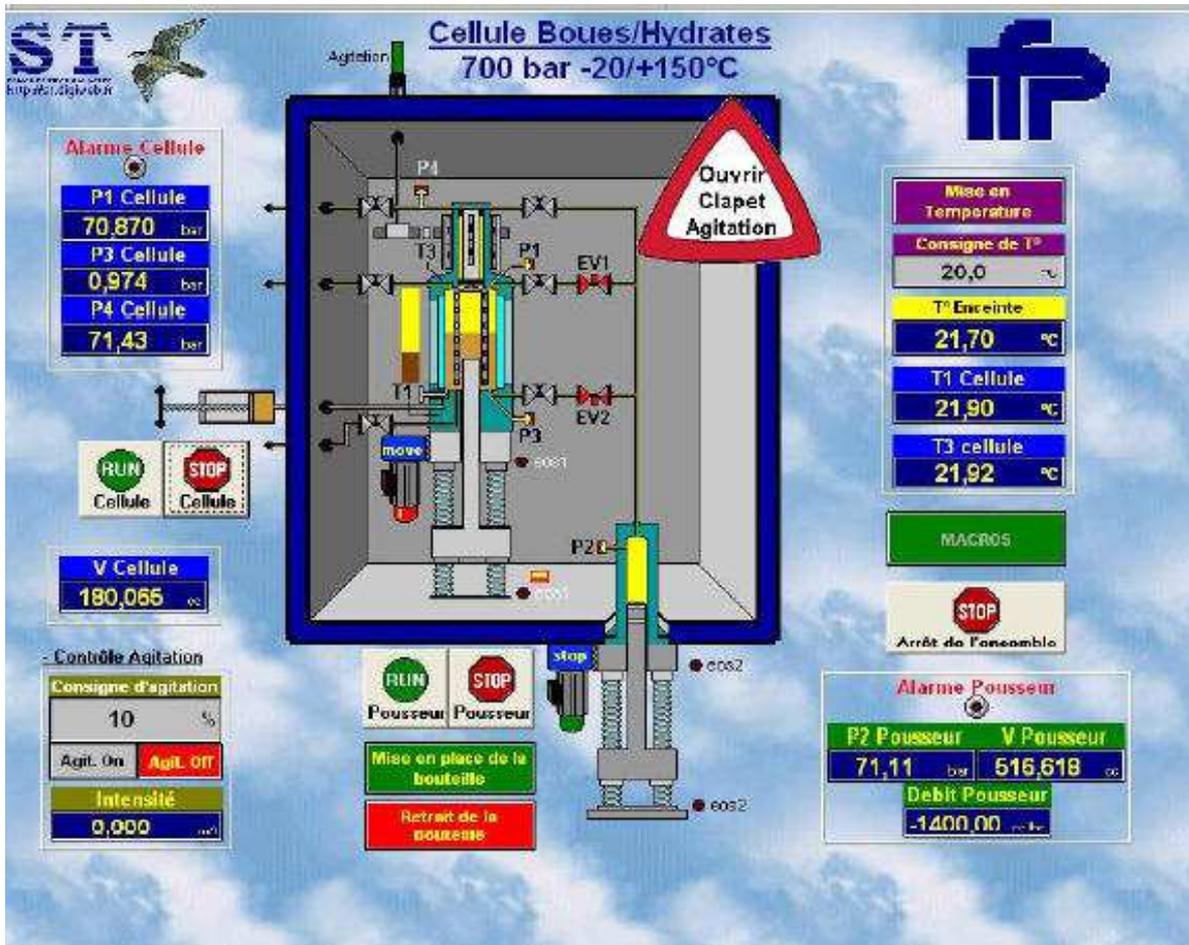
Youssef Z., Etude thermodynamique de la formation d'hydrates en absence d'eau liquide : Mesures et Modélisation, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1(2009)

Zhang J.,Yedlapalli P., Lee J. W. Chemical EngineeringScience 64, 4732--4736 (2009)

Zhang L.-W., Chen G.-Y., Sun C.-Y., Fan, S.-S., Ding Y.- M., Wang X.-L., Yang L.-Y., Chem. Eng.Sci. 60, 5356-5362 (2005)

Zoss,L.M. (1952), A Study of the Hydrogen and Water and Oxygen and Water Systems at Various Temperatures and Pressures, thèse de doctorat (1952)

ANNEXE I : Schéma fonctionnel de la Cellule Hydrate de boue



ANNEXE II : Enceinte du calorimètre BT-215

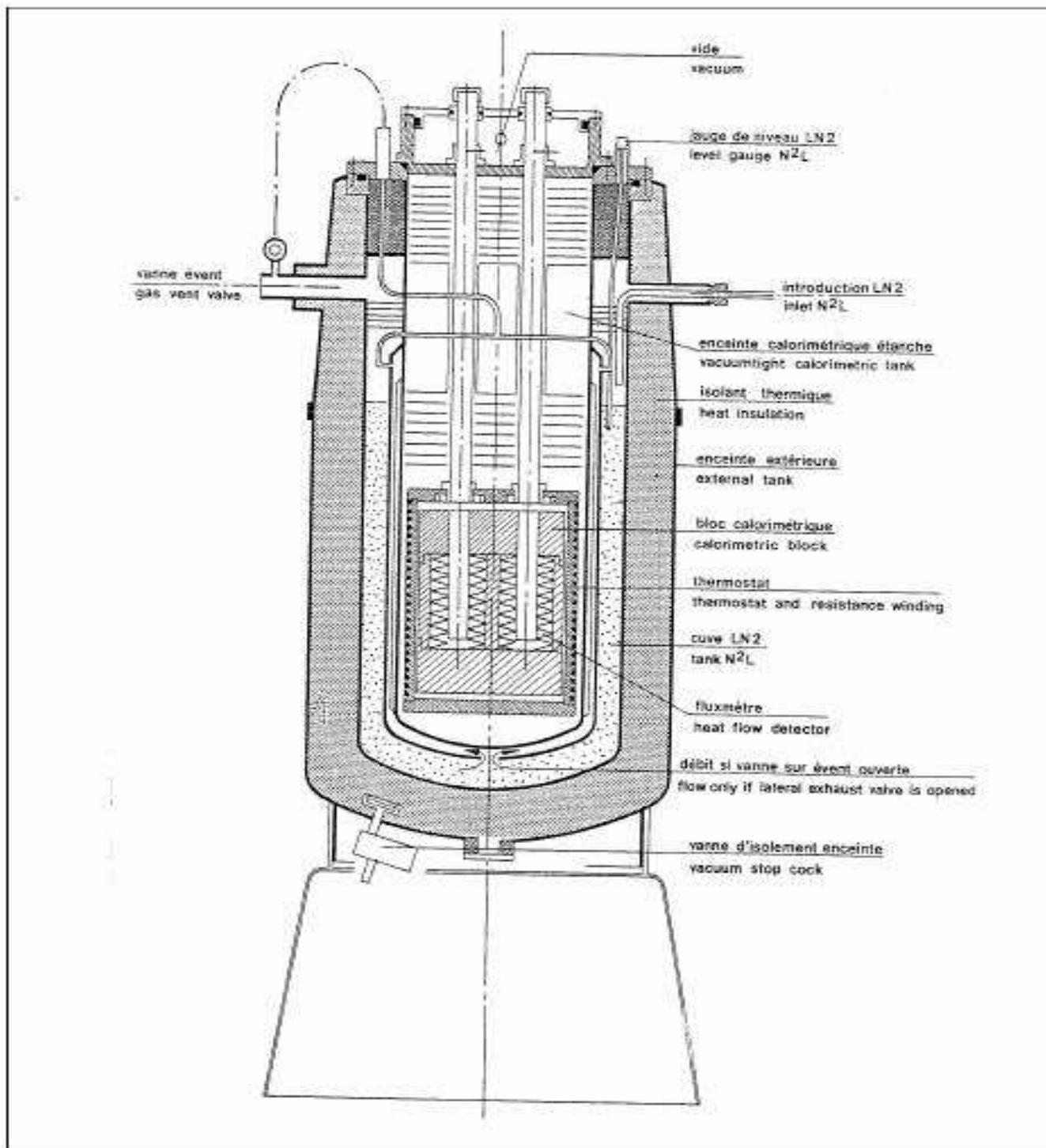
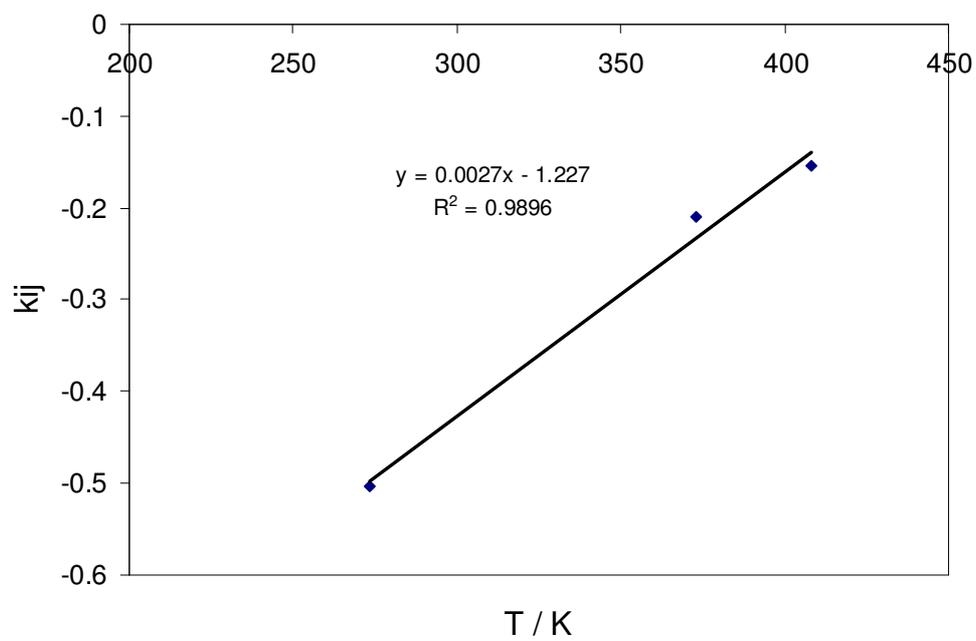
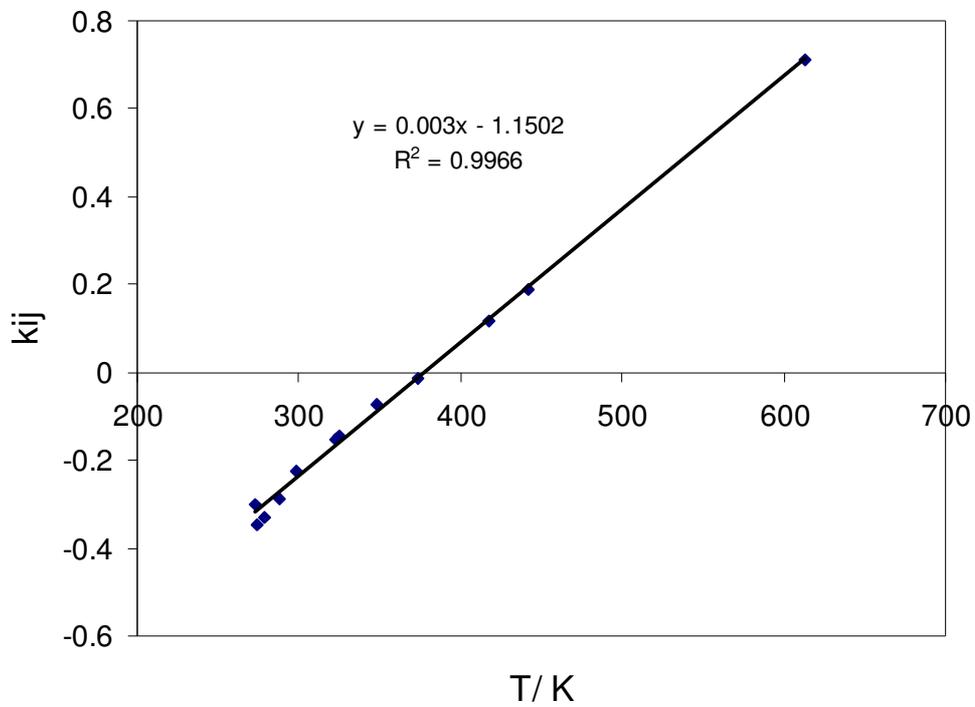


Figure 2. Calorimètre BT-215

ANNEXE III : Corrélations donnant les coefficients d'interaction binaire en fonction de la température : binaires N₂-eau et O₂-eau



ANNEXE IV : Ecart absolu en température entre les résultats du modèle et les données expérimentales de Kang *et al.*, (2001)

T / K	P / MPa	Tcal / K	Ecart / K	T / K	P / MPa	Tcal / K	Ecart / K
CO₂ / N₂ (96,59 % mol CO₂)				CO₂ / N₂ (11,59 % mol CO₂)			
structure SI				structure SI			
275	1,57	274,9	0,1	274,3	11,02	273,1	1,1
277,5	2,06	277,2	0,3	275,7	13,87	275	0,7
280,3	2,9	279,8	0,4	277,6	18,1	277,1	0,5
282,6	4	282	0,5	279	22,23	278,7	0,3
283,6	5,12	283,4	0,1	structure SII			
CO₂ / N₂ (77,8 % mol CO₂)				274,3	11,02	272,8	1,4
structure SI				275,7	13,87	274,2	1,4
274	2	275	1	277,6	18,1	275,8	1,8
276,2	2,6	277,1	0,9	279	22,23	277	2
280,7	4,23	280,6	0	CO₂ / N₂ (6,63 % mol CO₂)			
283,5	6,45	282,9	0,5	structure SII			
CO₂ / N₂ (48,15 % mol CO₂)				274	14,09	274,1	0,1
structure SI				274,6	15,4	274,8	0,3
284,3	7,45	280,4	3,9	277	20,68	277,4	0,4
273,8	3,2	274,7	0,9	278,3	24,12	278,6	0,4
276	4,26	276,8	0,8				
279	5,87	279	0				
281	7,45	280,4	0,6				
282	8,98	281,3	0,7				
CO₂ / N₂ (17,61 % mol CO₂)							
structure SI							
272,9	7,24	272,9	0				
274,1	8,12	273,7	0,4				
277,5	10,65	275,4	2,1				
278,7	11,75	276	2,7				
280,6	14,22	277	3,5				
structure SII							
272,9	7,24	270,7	2,1				
274,1	8,12	271,6	2,4				
277,5	10,65	273,8	3,7				
278,7	11,75	274,5	4,1				
280,6	14,22	276	4,6				

**ANNEXE V : Ecart absolu entre les températures de dissociation
d'hydrates de CO₂/CH₄ calculées et les données de la littérature**

x CO ₂	T _{exp} / K	P / MPa	T _{cal} / K	Ecart absolu / K	x CO ₂	T _{exp} / K	P / MPa	T _{cal} / K	Ecart absolu / K
Adisasmito <i>et al.</i> (1991)					Seo et Lee (2001)				
0.08	277.8	3.83	278.1	0.3	0.7954	276.6	2	276.5	0.1
0.08	280.2	4.91	280.4	0.2	0.7843	278.3	2.6	278.6	0.4
0.08	283.2	6.8	283.3	0.1	0.7617	280.8	3.5	280.9	0.1
0.08	285.1	8.4	285.1	0.0	0.8052	283.6	5	283.5	0.1
0.13	276.9	3.24	277.0	0.1	Belandria <i>et al.</i> submitted				
0.13	279.1	4.18	279.3	0.2	0.206	279.3	4.03	279.6	0.3
0.13	281.6	5.38	281.6	0.0	0.206	282.0	5.48	282.3	0.3
0.13	284.0	7.17	284.1	0.1	0.206	285.5	8.27	285.6	0.1
0.39	283.1	5.43	283.1	0.0	0.476	277.9	2.72	277.7	0.2
0.39	285.1	6.94	285.0	0.1	0.476	279.8	3.61	280.1	0.3
0.39	287.4	9.78	287.3	0.1	0.476	285.0	6.09	284.2	0.8
Servio <i>et al.</i> (1999)					0.744	279.0	2.72	278.9	0.1
0.5347	273.5	1.78	274.2	0.7	0.744	280.1	3.21	280.2	0.0
0.534	274.2	1.83	274.4	0.2	0.744	283.2	4.7	283.0	0.2
0.5303	275.2	2.05	275.4	0.2					
0.5299	275.6	2.12	275.8	0.2					

ANNEXE VI : Calculs des écarts absolus entre les températures de dissociation d'hydrates de N₂ – THF calculées et les données expérimentales de Seo *et al.*, (2001)

T exp / K	P / MPa	THF	Tcal / K	Ecart absolu / K
280,9	3,1	1 % mol	281,7	0,9
284,8	5,4		285,2	0,4
286,1	6,4		286,3	0,3
288,2	8,1		288,0	0,1
289,1	9,8		289,4	0,3
284,8	4,2	2 % mol	285,8	1,0
286,1	5,2		287,1	1,0
287,9	6,6		288,6	0,8
289,1	8,1		290,1	1,0
289,8	9,2		291,0	1,3
290,7	10,2		291,8	1,1
284,8	3,0	3 % mol	284,6	0,2
286,1	3,7		285,8	0,3
287,4	4,3		286,8	0,6
289,1	5,6		288,5	0,6
291,1	7,8		290,7	0,3
292,7	9,5		292,1	0,5
293,6	10,9		293,1	0,4
284,8	2,5	5 % mol	284,1	0,6
286,1	3,0		285,2	0,9
289,1	5,1		288,4	0,7
292,1	7,4		290,9	1,2
293,8	9,7		292,8	0,9

ANNEXE VII : Calculs des écarts absolus entre le modèle et les données expérimentales pour différentes approches de paramétrage du THF, systèmes CO₂ – N₂ – THF –eau, données de Kang *et al.* (2001)

T (K)	Données expérimentales				eps (ajusté) / paramètres de Kang <i>et al.</i> 2001		eps / paramètres de Strobel <i>et al.</i> (2009)		moyenne des eps	
	x _{C4H8O}	x _{CO2}	P / MPa	T exp / K	T cal / K	Ecart absolu / K	T cal / K	Ecart absolu / K	T cal / K	Ecart absolu / K
274.95	0.01	0.17	0.44	274.95	273.37	1.58	276.4	1.45	276.88	1.93
281.45	0.01	0.17	2.12	281.45	279.94	1.51	282.66	1.21	283.24	1.79
287.85	0.01	0.17	6.07	287.85	285.88	1.97	288.44	0.59	289.06	1.21
290.4	0.01	0.17	9.305	290.4	288.61	1.79	291.08	0.68	291.73	1.33
292.15	0.01	0.17	12.905	292.15	290.81	1.34	293.23	1.08	293.92	1.77
277.55	0.03	0.17	0.2	277.55	274.98	2.57	278.04	0.49	278.58	1.03
281.85	0.03	0.17	1.14	281.85	280.25	1.6	283.09	1.24	283.67	1.82
284.5	0.03	0.17	1.895	284.5	282.5	2	285.22	0.72	285.83	1.33
289.65	0.03	0.17	4.7	289.65	287.3	2.35	289.85	0.2	290.5	0.85
293.25	0.03	0.17	8.86	293.25	291.16	2.09	293.62	0.37	294.31	1.06
295.15	0.03	0.17	12.82	295.15	293.59	1.56	296.01	0.86	296.74	1.59
274.85	0.01	0.7	0.315	274.85	273.08	1.77	276.03	1.18	276.49	1.64
282.45	0.01	0.7	1.77	282.45	279.8	2.65	282.45	0	282.97	0.52
286.95	0.01	0.7	3.66	286.95	282.83	4.12	285.41	1.54	285.97	0.98
290.85	0.01	0.7	7.57	290.85	285.6	5.25	288.09	2.76	288.72	2.13
291.85	0.01	0.7	9.525	291.85	286.46	5.39	288.94	2.91	289.54	2.31
279.55	0.03	0.7	0.38	279.55	277.28	2.27	280.21	0.66	280.72	1.17
284.15	0.03	0.7	1.32	284.15	281.62	2.53	284.34	0.19	284.93	0.78
289.35	0.03	0.7	3.2	289.35	285.17	4.18	287.8	1.55	288.39	0.96
292.15	0.03	0.7	5.81	292.15	287.47	4.68	290.01	2.14	290.67	1.48
295.45	0.03	0.7	9.086	295.45	289.19	6.26	291.67	3.78	292.36	3.09

