

Mesure et modélisation des conditions de dissociation d'hydrates de gaz stabilisés en vue de l'application au captage du CO2

Wassila Bouchafaa

▶ **To cite this version:**

Wassila Bouchafaa. Mesure et modélisation des conditions de dissociation d'hydrates de gaz stabilisés en vue de l'application au captage du CO2. Génie des procédés. ENSTA ParisTech, 2011. Français. NNT : . pastel-00667115

HAL Id: pastel-00667115
https://pastel.hal.science/pastel-00667115

Submitted on 6 Feb 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.

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de L'Ecole Polytechnique

Présentée et soutenue publiquement par

Wassila BOUCHAFAA

Le 22 novembre 2011

Mesure et modélisation des conditions de dissociation d'hydrates de gaz stabilisés en vue de l'application au captage du CO_2

Directeur de thèse : Didier DALMAZZONE

Jury :

Christophe Dicharry	Président
Léa Metlas	Rapporteur
Jean-Michel Herri	Rapporteur
Bertrand Chazallon	Examinateur
Patrice Paricaud	Examinateur
Didier Dalmazzone	Examinateur

REMERCIEMENTS

Au cours de ces trois années passées à l'ENSTA Paristech, j'ai eu l'occasion de connaître et d'apprécier plusieurs personnes que j'aimerais remercier vivement.

Avant tout je voudrais remercier Messieurs : Jean-Michel Herri, Christophe Dicharry, Bertrand Chazallon et Mme Léa Métlas d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail.

La personne à qui je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude est mon directeur de thèse : M. Didier Dalmazzone, autant pour son aide professionnelle que pour ses qualités humaines. Son soutien et sa compréhension m'ont été d'une grande aide pour mener à bien cette thèse.

Un grand merci à M. Patrice Paricaud également, qui m'a introduite à un domaine qui m'était totalement inconnu. Son aide et ses conseils m'ont été bien utiles.

Je remercie M. Walter FÜRST, le directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées qui m'a accepté comme doctorante au sein de son laboratoire.

Je n'oublie pas d'exprimer toute ma sympathie à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse : Johnny Deschamps, Olivier Pellion, Sophie Chouaf, Patrick Jonquais, Martha Menes Arzate, en plus de tous les stagiaires, doctorants et post-docs que j'ai eu le plaisir de côtoyer.

A Yaya, Mélissa, Yemma, mes tantes (Lila, Megdouda, Farida, Hadjila, Anissa, Merbouha, Naîma et Fouzia), mon oncle Omar, mes cousines :Nadia, Meriem, Sonia, et mon amie Amel, j'exprime mes sincères remerciements et toute mon affection.

Je dédie cette thèse à :

mes chers parents

Résumé

La capture et la séquestration du CO_2 en sortie des usines d'incinération, des centrales thermiques ou des cimenteries est devenu un enjeu mondial. La capture de ce gaz par voie hydrate est une alternative prometteuse.

L'objet de cette thèse est l'étude de la stabilité des systèmes d'hydrates mixtes contenant du CO_2 et un autre gaz (N_2, CH_4 et H_2) avec l'eau pure, ou encore avec un additif permettant l'abaissement des pressions de formation : le tetrabutylamonium bromure (TBAB), dans une perspective de séparation de gaz.

La technique expérimentale que nous avons utilisée est la calorimétrie différentielle programmée (DSC). Elle nous a permis de mesurer les températures et les enthalpies de dissociation des différents systèmes d'hydrates avec l'eau pure : N_2, CH_4, N_2+ CO_2, CH_4+CO_2, H_2+CO_2 ; mais aussi des systèmes semi-clathrates: CO_2+CH_4 et CO_2+N_2 à différents pourcentages massiques de TBAB (10, 20, 30 et 40).

La dernière partie de cette thèse concerne la modélisation thermodynamique des semi-clathrates, où nous avons développé le cas particulier du système d'hydrate: CH_4+TBAB.

Abstract

The capture and the detention of the CO_2, stemming from heatings, vehicles, incineration units and various types of combustion or fermentation became a world stake. The capture of this gas by using hydrates absorption is a promising alternative.

The aim of this work is to study the stability of mixed hydrates systems containing CO_2 and another gas (N_2, CH_4 and H_2) with pure water, or with an additive allowing to decrease the operating pressures: the tetrabutylamonium bromide (TBAB), in a perspective of gas separation.

The experimental technique that we have used is the differential scanning calorimetry (DSC). It allowed us to measure the dissociation temperatures and enthalpies for various hydrate with pure water: N_2, CH_4, N_2 + CO_2, CH_4+CO_2, H_2+CO_2; but also semi-clathrates systems: CO_2+CH_4 and CO_2+N_2 with different mass percentages of TBAB (10, 20, 30 and 40).

The last part of this thesis concerns the modelling thermodynamics of semi-clathrate systems, where we developed the particular case of the system: CH_4+TBAB..

Sommaire

SOMMAIRE 7

LISTE DES FIGURES 11

LISTE DES TABLEAUX 15

NOMENCLATURE 17

INTRODUCTION 19

CHAPITRE I. ENJEUX ET CONTEXTE 21

I.1. LE CAPTAGE ET LA SEQUESTRATION DU CO_2 22

I.1.1. Le captage de CO_2 22

I.1.2. Le stockage du CO_2 24

I.2. LES HYDRATES DE GAZ 27

I.2.1. Les hydrates clathrates 27

I.2.2. Les hydrates semi-clathrates 31

I.2.3. Influence de la composition sur la stabilité des semi-clathrates 31

I.3. APPLICATIONS DES HYDRATES 34

I.3.1. Dessalement d'eau de mer 34

I.3.2. Stockage et transport du froid 35

I.3.3. Stockage de gaz 37

I.3.4. Séparation de gaz 40

I.4. MESURE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES HYDRATES DE GAZ 44

I.4.1. La technique PVT 44

I.4.2. Les mesures en réacteur instrumenté 45

I.4.3. Mesure des compositions d'équilibre par spectroscopie 45

I.4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 45

I.4.5. Application de l'équation de Clausius-Clapeyron 46

I.5. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES EN PRESENCE D'HYDRATES 47

I.5.1. Condition d'équilibre entre phases 47

I.5.2. Calcul d'équilibre en présence d'hydrates de gaz 48

I.6. LE MODELE SAFT 52

I.6.1. Origines de la théorie SAFT 52

I.6.2. Les fluides associés 52

I.6.3. La représentation des molécules dans la théorie SAFT 53

I.6.4. Expression mathématique de l'équation SAFT 55

I.6.5. Les versions de SAFT 59

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES..... 61
II.1. MATERIAUX UTILISES..... 62
II.1.1. Gaz..... 62
II.1.2. Solutions..... 62
II.2. PRINCIPE DE L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE..... 65
II.2.1. Bilan thermique de la DSC..... 66
II.2.2. Détermination des enthalpies de changement de phase..... 67
II.2.3. Détermination des températures de changement de phase..... 68
II.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX..... 70
II.3.1. L'appareil DSC 111..... 70
II.3.2. L'appareil HP µDSC VIIa..... 72
II.4. MODE OPERATOIRE..... 73
II.4.1. Etalonnage des appareillages..... 73
II.4.2. Déroulement d'un essai..... 73
CHAPITRE III. RESULTATS EXPERIMENATUX..... 75
III.1. REMARQUES PRELIMINAIRES..... 76
III.1.1. Expression des enthalpies..... 76
III.1.2. Exploitation des thermogrammes..... 76
III.2. HYDRATES FORMES AVEC DES MELANGES DE GAZ DANS L'EAU PURE..... 79
III.2.1. Mélange $CO_2 + CH_4$..... 79
III.2.2. Mélange $CO_2 + H_2$..... 82
III.2.3. Mélange $CO_2 + N_2$..... 84
III.3. HYDRATES DE MELANGES DE GAZ STABILISES AVEC TBAB A 40 % EN MASSE..... 87
III.3.1. Mélange $CO_2 + CH_4$..... 87
III.3.2. Mélange $CO_2 + N_2$..... 89
III.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN TBAB..... 92
III.4.1. Hydrates formés à partir de gaz purs et différentes concentrations de TBAB..... 92
III.4.2. Hydrates formés à partir de mélange de gaz et différentes concentrations de TBAB..... 97
III.5. RECAPITULATION..... 100
CHAPITRE IV. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES SEMI-CLATHRATES..... 101
IV.1. PRINCIPES DE LA MODELISATION..... 102
IV.1.1. Exposé de la démarche..... 102
IV.1.2. L'équation SAFT VRE..... 102

IV.1.3. Expression de l'énergie libre d'Helmholtz pour SAFT-VRE 103
IV.1.4. Equilibre entre la glace et la solution d'électrolyte 107
IV.1.5. Equilibre entre la solution d'électrolyte et les composants de l'hydrate 109
IV.1.6. Equilibre triphasique vapeur – hydrate - liquide 113
IV.2. MODELISATION DES SEMI-CLATHRATES MIXTES DE TBAB + CH_4 114
IV.2.1. Détermination des paramètres SAFT du méthane 114
IV.2.2. Détermination des paramètres d'interaction binaires 115
IV.2.3. Détermination des paramètres de référence pour la phase hydrate vide 118
IV.2.4. Détermination des paramètres de la constante de Langmuir 118
IV.2.5. Résultats du modèle 119
CONCLUSION ET PERSPECTIVES 121
BIBLIOGRAPHIE 123
ANNEXE : PERFORMANCE D'UN CALCUL DE FLASH 131

Liste des figures

Figure I-1. Schéma représentant les étapes du captage de CO_2 par pré-combustion 22

Figure I-2. Schéma représentant la capture de CO_2 par post-combustion 23

Figure I-3. Schéma représentant la capture de CO_2 par oxycombustion 24

Figure I-4. Types de stockage géologique du CO_2 25

Figure I-5. Etapes du captage-stockage de CO_2 26

Figure I-6. Géométrie des différentes cavités formant les hydrates[3] 27

Figure I-7. Structure d'hydrate formée en fonction du rayon de la molécule invitée 28

Figure I-8. Structure d'un semi-clathrate de TBAB stabilisé par de petites molécules de gaz[11] 31

Figure I-9. Diagrammes de phase des systèmes $iAm_KBu_{4-K}NF$-H2O et $iAm_KBu_{4-K}NBr$-H2O (Aladko *et al.*, 2003) [18] 33

Figure I-10. Insertion des groupements butyle et isoamyle dans la cavité de l'hydrate(Aladko et al., 2003)[18] 33

Figure I-11. Diagramme de phase des systèmes iAm_4NX-H_2O et Bu_4NX-H_2O (Aladko et al., 2003) [18] 34

Figure I-12. Principe de transport de froid à travers la boucle secondaire 35

Figure I-13. Capacité de stockage de l'hydrogène dans les structures de Jeffrey [34] 38

Figure I-14. Diagramme de phase de l'hydrate de CO2 dans l'eau. 40

Figure I-15. Schéma du procédé de récupération du CO2 à partir d'u mélange N2/CO2 + THF 42

Figure I-16. Procédés de séparation du CO_2 dans un mélange de H_2/CO_2 43

Figure I-17. Diagramme *x-p* pour un système d'hydrate formé à partir d'un mélange de gaz contenant du CO_2 [47] 43

Figure I-18. Variation de la pression et de la température lors d'un enregistrement PVT 44

Figure I-19. Energies de liaisons pour les fluides simples, les fluides associés et les énergies de liaisons chimiques[67] 53

Figure I-20. Représentation d'une molécule d'alcane selon SAFT mettant en évidence les segments m formant la chaîne d'alcane et les sites d'association s1 et s2. 53

Figure I-21. Schéma de la perturbation pour la formation d'une molécule dans le formalisme SAFT. (a) Système initial de particules de référence (sphères dures) combinées pour former (b) des chaînes linéaires. (c) A ces chaînes de molécules, des sites d'association sont ajoutés. 54

Figure I-22. Courbe représentant les variations de la fonction de distribution radiale en fonction de la distance *r* 57

Figure I-23. Possibilités d'orientation pour les sites d'association 58

Figure II-1. Diagrammes de phase du binaire H2O – TBAB. Gauche : Oyama *et al.*[77] Droite : Aladko *et al.*[18] 63

Figure II-2. Schéma d'un four de DSC fonctionnant sur le principe Calvet..... 65

Figure II-3. Détermination du point on-set sur le pic de dissociation d'un hydrate 67

Figure II-4. Diagramme de phase *x*-*T* du binaire H_2O – THF. (Thèse Martinez[84]) 68

Figure II-5. Evolution de la température lors de transitions 69

Figure II-6. Méthode de mesure de la température de dissociation d'un hydrate à partir d'un thermogramme ; (a) cas d'une transformation à fusion congruente ; (b) cas d'une transformation progressive..... 70

Figure II-7. Schéma représentatif de l'appareil DSC 111..... 71

Figure II-8. Section d'une cellule de DSC 111 72

Figure II-9. Représentation du µDSC VII (SETARAM)..... 72

Figure II-10. Succession de cycles thermiques permettant de suivre la formation jusqu'à conversion complète de l'eau en hydrates..... 74

Figure III-1. Cycles de formation et dissociation d'hydrates de CO_2 dans l'eau pure sous 20 bar..... 77

Figure III-2. Thermogramme de dissociation de l'hydrate de H_2+CO_2 à 5.06 MPa..... 77

Figure III-3. Thermogrammes du système d'hydrate de CO_2+N_2 (50-50) avec 40% de TBAB 78

Figure III-4. Diagrammes *T*-*p* pour les systèmes d'hydrates dans l'eau pure avec : ■ CO_2[85 86], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4), ■ CH_4[87 88 89] 79

Figure III-5. Pression en fonction de la température de l'hydrate mixte de CO_2+CH_4 à différents pourcentages de gaz: ◇ (100 CH_4) [87 88 89], ▲ (50 CO_2-50 CH_4) : ce travail, Δ (8 CO_2-92 CH_4)[90], ◇ (13 CO_2-87 CH_4)[90] , o (36 CO_2-64 CH_4)[90] , □ (100 CO_2)[85] 81

Figure III-6. Diagrammes température-enthalpie et pression-enthalpie pour les systèmes ■ (100 CO_2) [86], ▲(100 CO_2)[91] , ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4), ■ (100 CH_4)[89], o(100 CH_4) [92] ,◇ (100 CH_4)[45]..... 81

Figure III-7. Pression en fonction de la température de l'hydrate mixte de CO_2+H_2 à différents pourcentages de gaz: ■ (39.2CO_2 + 60.8 H_2)[93], ♦ (50 CO_2-50 H_2) ce travail, ■ (100 CO_2) [85]..... 83

Figure III-8. Diagramme pression-enthalpie pour le système ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 H_2)..... 83

Figure III-9. Diagrammes pression-température pour les systèmes : ■ (100 CO_2) [85 86], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2), ■ (0.10 CO_2 + 0.90 N_2), ▲ (100 N_2) [94 95] 85

Figure III-10. Droites de Clapeyron pour les hydrates mixtes de CO_2+N_2 et différents mélanges de gaz: ◇ (0 CO_2-100) N_2[95 96], ■ (10 CO_2-90 N_2) ce travail, Δ (18 CO_2-82 N_2)[38],♦ (50 CO_2-50 N_2) : ce travail , □ (78 CO_2 -22 N_2)[38] , □ (97 CO_2-03 N_2)[38], lignes continues : prédictions avec CSM Gem. 85

Figure III-11. Diagrammes pression-enthalpie et température-enthalpie pour les systèmes : ■ (100 CO_2) [85 86], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2), ■ (0.10 CO_2 + 0.90 N_2), ▲ (100 N_2) [45]..... 86

Figure III-12. Diagramme pression-température pour les hydrates formés à partir de différentes fractions de (CO_2+CH_4): ♦ 1.00-0 [97], ○ 0.75-0.25, ■ 0.50-0.50, ▲ 0.25-0.75, □ 0-1.00 87

Figure III-13. Enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes à différentes fractions de gaz (CO_2+CH_4) en fonction de la pression: ♦ 1.00-0 [97], ○ 0.75-0.25, ■ 0.50-0.50, ▲ 0.25-0.75, □ 0-1.00 [97] 89

Figure III-14. Diagramme pression-température pour les hydrates formés à partir de différentes fractions de (CO_2+N_2): □ 1.00-0 [97], ○ 0.75 - 0.25, ▲ 0.50 - 0.50, ■ 0.30 - 0.70, ♦ 0 – 1.00 [97] 91

Figure III-15. Enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes à différentes fractions de gaz (CO_2+N_2) en fonction de la pression: □ 1.00-0 [97], ○ 0.75-0.25 , ▲ 0.50-0.50 , ■ 0.30-0.70, ♦ 0-1.00 [97] 91

Figure III-16. Pression en fonction de la température de dissociation pour l'hydrate de méthane avec différents pourcentages de TBAB, ■ 5% TBAB[83], ▲ 10% TBAB[83], ♦ 20% TBAB[83], ▲ 30% TBAB[83], ■ 40% TBAB (ce travail), ● 45% TBAB [98] 92

Figure III-17. Diagramme de phase de l'hydrate de méthane + TBAB 93

Figure III-18. Diagramme *T-p* pour l'hydrate de CO_2 avec : + l'eau pure[85], ● 4.5% TBAB[99], ж 5% TBAB[99], ◇ 7.02% TBAB[24], ▲ 10% TBAB[99], X 40% TBAB[97], ■ 42% TBAB[100] 94

Figure III-19. Pression en fonction de la température de dissociation pour l'hydrate d'azote avec différents pourcentages de TBAB : ▲ 10% TBAB[98], ▲ 32% TBAB[97], ce travail : ♦ 20% TBAB, ■ 30% TBAB, ● 32% TBAB, ■ 40% TBAB 96

Figure III-20. Diagramme de phase des hydrates d'azote + TBAB 96

Figure III-21. Diagramme *T-p* pour les systèmes: ♦ (0.50 CO_2+ 0.50CH_4) +0.1 TBAB, ● (0.50CO_2+0.50CH_4)+0.2 TBAB, ▲ (0.50 CO_2+0.50CH_4) + 0.3 TBAB, ■ (0.50 CO_2+0.50CH_4) +0.4 TBAB 98

Figure III-22. Diagrammes pression-température pour les systèmes: ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.1 TBAB, ● (0.50 CO_2 + 0.50N_2)+0.2 TBAB, ▲ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.3 TBAB, ■ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.4 TBAB. 98

Figure IV-1. Différents potentiels d'interactions pour SAFT-VRE 103

Figure IV-2. Représentation des différents composants par le mécanisme SAFT 104

Figure IV-3. Diagramme température – pression saturante du méthane pur. ♦: points expérimentaux, ▬ prédictions du modèle SAFT-VRE 114

Figure IV-4. Diagramme densité molaire - température du méthane pur. ■: points expérimentaux, ▬ prédictions du modèle SAFT-VRE 115

Figure IV-5. Pression en fonction de la fraction molaire du méthane dans l'eau à ♦ : 313.11 K ; ▲: 298.15 K ; ● : 283.13 K ; ■ : 275.11 K ; lignes continues : prédictions du modèle SAFT-VRE aux mêmes températures 116

Figure IV-6. Coefficient d'activité moyen en fonction de la molalité du méthane pur. ■ : points expérimentaux, ▬ prédictions du modèle SAFT-VRE 117

Figure IV-7. Coefficient d'osmose en fonction de la molalité du méthane pur. ■ : points expérimentaux, ▬ prédictions du modèle SAFT-VRE 117
Figure IV-8. Diagramme de phase binaire TBAB – H2O..... 118
Figure IV-9. Température en fonction de la pression à différentes fractions de TBAB 119
Figure IV-10. Diagramme de phase de l'hydrate CH_4+TBAB à différentes pressions. 119

Liste des tableaux

Tableau I-1. Propriétés des structures d'hydrates sI, sII et sH 29

Tableau I-2. Classification des structures de Jeffrey 29

Tableau I-3. Nombres d'hydratation et points de fusion de quelques hydrates d'amines 30

Tableau I-4. Points de fusion de quelques semi-clathrates[15] 32

Tableau I-5. Enthalpies de dissociation de l'hydrate de CO_2 dans une solution de THF [23] 36

Tableau I-6. Comparaison entre les NGH et le LNG 37

Tableau I-7. Propriétés physiques du CO_2 39

Tableau I-8. Paramètres de Kihara pour les interactions hydrate-gaz 49

Tableau I-9. paramètres A_{ki} et B_{ki} pour quelques hydrates de gaz de structure I et II [63] 50

Tableau II-1. Gaz purs et mélanges de gaz utilisés dans les expériences 62

Tableau II-2. Hydrates de TBAB et leurs nombres d'hydratation 63

Tableau II-3. Propriétés du TBAB 64

Tableau III-1. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates mixtes de CO_2 + CH_4 avec de l'eau pure 79

Tableau III-2. Pressions d'équilibre mesurées (p_{mes}) et calculées par le logiciel CSM-Gem (p_{cal}) et fractions molaires relatives des deux gaz CO_2 et CH_4 dans les hydrates mixtes formés à partir d'un mélange de gaz à 50/50 80

Tableau III-3. Températures et enthalpies de dissociation pour l'hydrate mixte de (0.5 CO_2 + 0.5 H_2) avec de l'eau pure 82

Tableau III-4. Températures et enthalpies de dissociation pour l'hydrate mixte de (CO_2 + N_2) à différentes fractions avec de l'eau pure. 84

Tableau III-5. Composition molaire du CO_2 et de N_2 dans le mélange gazeux et dans la phase hydrate à 280 K 86

Tableau III-6. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates formés à partir de différents fraction de gaz (CO_2 + CH_4) et une fraction massique de TBAB de 0.4. 88

Tableau III-7. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates formés à partir de différents fraction de gaz (CO_2 + N_2) et 40% massique de TBAB 90

Tableau III-8. Températures et pressions d'équilibre des hydrates de N2 stabilisés par 95

Tableau III-9. Températures de dissociation pour les systèmes d'hydrates formés à partir de (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4) et des fractions massiques de TBAB de (0.10, 0.20, 0.30, 0.40). 97

Tableau III-10. Températures de dissociation pour les systèmes d'hydrates formés à partir de (0.50 CO_2 + 0.50 N_2) et des fractions massiques de TBAB de (0.10, 0.20, 0.30, 0.40). 99

Tableau IV-1. Paramètres d'ajustement du modèle. 120

Nomenclature

Alphabet

P	Pression	Pa
V	Volume	m^3
T	Température	K
Z	Facteur de compressibilité	-
R	Constante des gaz parfaits	= 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
N	Nombre de moles	Moles
n	Nombre d'hydratation	-
G	Enthalpie libre	J
μ	Potentiel chimique	J
f	fugacité	Pa
θ	Taux de remplissage d'une cavité	-
C	Constante de Langmuir	-
Cp	Capacité calorifique	$J.K^{-1}.kg^{-1}$
ν	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
H	enthalpie	$J.g^{-1}$
k	Constante de Boltzmann	$1{,}381 \times 10^{-23}$ J. K^{-1}
ρ	Densité molaire	$mol.m^3$
U	Potentiel d'interaction	-
m	Nombre de segments dans l'équation SAFT	-
ε / k	Paramètre d'énergie dans l'équation SAFT	J
λ	La portée dans l'équation SAFT	nm
σ	Diamètre d'un segment dans l'équation SAFT	nm
a	Activité	-
γ	Coefficient d'activité	-
$\gamma_{\pm}$	Coefficient d'activité moyen	-
Φ	Coefficient d'osmose	-
TBAB	Bromure de tétrabutylammonium	-

Indices

diss	dissociation
i,j	Espèces chimiques
w	Eau
HS	Hard spheres (sphères dures)
LJ	Lennard Jones
SW	Square well (puits carré)
s	Cellule de l'échantillon
r	Cellule de référence
p	Espace du bloc contenant les cellules
m	Molaire
f	fusion

Exposants

0	Standard ou de référence
H	hydrate
L	Liquide
V	Vapeur
β	Phase d'hydrate vide (sans gaz)
st	stœchiométrique

INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz issu du cycle du carbone, naturellement présent dans l'atmosphère. Cependant, sa concentration s'est accrue d'une façon inquiétante ces dernières décennies. En effet, le CO_2 est un gaz à fort effet de serre et son accumulation pourrait avoir des conséquences dramatiques sur le climat à l'échelle planétaire. On compte, aujourd'hui, plus de 25 millions de tonnes de CO_2 déversées dans l'atmosphère quotidiennement, et 400 milliards de tonnes se trouvent dans les océans. La réduction des émissions de CO_2 anthropique, issu du chauffage, des véhicules, des unités d'incinération, des centrales thermiques ou des cimenteries est devenu un enjeu mondial, notamment depuis l'établissement de sévères restrictions en matière de rejets préconisées par le protocole de KYOTO (1999). L'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, l'émergence de procédés nouveaux à bas rejets de carbone devraient apporter à long terme une partie de la solution. Néanmoins, le respect des objectifs à court terme de réduction des émissions de CO_2 affichés par de nombreux pays nécessitera la mise en place rapide de procédés de capture et de stockage.

Le CO_2 extrait des effluents devra être stocké pour des durées importantes, couvrant au minimum la période pendant laquelle le problème des émissions de CO_2 risque de demeurer critique. Les principales possibilités de stockage du CO_2 sont géologiques ou océaniques. Trois types de stockage géologique sont envisageables : l'injection dans les aquifères salins profonds dont la capacité de stockage n'est pas définie précisément et varie entre 400 et 10 000 Gt de CO_2 ; l'injection dans les réservoirs d'hydrocarbures, avec la possibilité de faire de la récupération de pétrole par injection de CO_2, ce que pratiquent déjà des pétroliers en utilisant du CO_2 provenant surtout de gisements naturels ; l'injection dans les veines de charbon, en profitant du fait que le charbon a une affinité plus grande pour le gaz carbonique que pour le méthane. Les mines de charbon auraient une capacité de stockage de 40 Gt de CO_2, ce qui est assez peu. Les puits de pétrole et de gaz épuisés auraient quant à eux une capacité de stockage de 920 Gt. Récemment, une nouvelle possibilité de stockage du CO_2 a particulièrement attiré l'attention des chercheurs. Il s'agirait de substituer le CO_2 au méthane contenu en grande quantité dans les hydrates sédimentaires situés au fond des océans. On combinerait ainsi l'exploitation d'une nouvelle ressource de gaz avec la séquestration du produit de sa combustion. Cette alternative séduisante en est encore à un stade de recherche, de nombreuses difficultés liées aux conditions de formation de ses hydrates et à la stabilité des couches sédimentaires ainsi modifiées restant à résoudre.

Le recours à ces moyens de stockage (ou séquestration) du CO_2 suppose qu'on soit capable de le séparer (capturer) avec une bonne efficacité des effluents rejetés par les différents procédés à traiter. Des techniques permettant de capturer le CO_2 contenu dans les hydrocarbures existent déjà et sont utilisées à l'échelle industrielle. Lorsqu'une grande pureté est recherchée, on peut mettre en œuvre des procédés d'adsorption dans des structures microporeuses, comme l'alumine activée, le gel de silice ou le charbon actif, ou encore des membranes sélectives. Ces procédés ne permettent de traiter que de faibles tonnages et sont

réservés à de faibles quantités d'impuretés et sont donc inadaptés au traitement de gaz de combustion sur de grosses unités industrielles. L'absorption du CO_2 présent dans le gaz naturel par des solvants d'amines (mono- et diéthanolamine) est une méthode efficace et opérationnelle pour le traitement de débits importants. Elle pourrait sans doute être adaptée à la capture du CO_2 dans les fumées de combustion. Ce procédé présente cependant de gros inconvénients en termes d'efficacité énergétiques et de consommation de réactifs coûteux.

Le recours à d'autres moyens de séparation du CO_2 doit donc être envisagé. Cette thèse s'inscrit dans le projet SECOHYA (SEquestration of CO_2 by HYdrate Absorption), qui a pour objectif l'optimisation de la séparation du CO_2 dans les effluents par cristallisation d'hydrates de gaz en présence d'un additif promoteur. Ce projet, qui a été sélectionné par l'ANR dans le cadre de l'appel à projets « Captage et Stockage du CO_2 – 2007 », regroupe cinq partenaires académiques : L'Ecole des Mines de Saint-Etienne (SPIN), le LFC de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (LFC), Mines ParisTech (CEP/TEP), l'Université de Lille (PhLAM) et l'ENSTA ParisTech (UCP).

Dans ce contexte, la présente thèse a pour premier objectif la détermination expérimentale des conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates formés par divers mélanges de gaz contenant du CO_2 et un des gaz CH_4, N_2 et H_2. La technique employée pour cela est l'analyse calorimétrique différentielle sous atmosphère contrôlée, qui permet de mesurer les températures et les enthalpies de dissociation d'hydrates de gaz en fonction de la pression et de la composition du système. On s'est en particulier attaché à mesurer l'effet d'un additif stabilisant, le bromure de tétrabutylammonium (TBAB), utilisé pour abaisser les pressions de formation d'hydrates à base de CO_2 dans le but d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés de séparation aux hydrates. Notre second objectif est de contribuer à la modélisation thermodynamique des hydrates formés en présence d'additifs stabilisants, qui est encore très peu développée. Une méthode originale fondée sur la théorie SAFT a été appliquée à la modélisation des systèmes H_2O – TBAB – gaz en conditions de formation d'hydrates.

Le premier chapitre de ce mémoire présente les enjeux et le contexte de l'étude et établit l'état de l'art sur les hydrates de gaz stabilisés. Le deuxième chapitre expose les matériels et méthodes employés dans l'étude expérimentale, dont les résultats sont présentés et discutés dans le troisième chapitre. Le mémoire se termine par un chapitre présentant la modélisation thermodynamique des équilibres (hydrate – liquide – vapeur) en présence de CH_4 et de TBAB.

CHAPITRE I. ENJEUX ET CONTEXTE

Ce chapitre débute par un exposé de la problématique du captage du CO_2 dans différents types d'industries et des moyens de stockage envisagés. On présente ensuite les hydrates de gaz, leurs structures, leurs propriétés et quelques uns des procédés innovants dans lesquels ils pourraient trouver une application. Les différentes techniques expérimentales et modèles thermodynamiques développés pour la détermination des propriétés d'équilibres de hydrates de gaz sont décrits et on termine par une présentation de la théorie SAFT, qui a été mise en œuvre dans le travail de modélisation qui sera présenté à la fin de ce mémoire.

I.1. Le captage et la séquestration du CO_2

Devant l'immense catastrophe que constitue le réchauffement climatique, il est devenu urgent de trouver le moyen de capter puis de stocker le principal gaz à effet de serre : le CO_2.

Plus de 60% des émissions mondiales de ce gaz sont issues de la combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon). Il se trouve dans les fumées dégagées par les grosses installations industrielles (cimenteries, raffinerie, centrales électriques … etc.)

Les principales techniques actuellement envisagées pour limiter le déversement du CO_2 dans l'atmosphère sont des procédés de captage et stockage du CO2 (CSC), qui consistent à capter ce gaz à sa source de production puis le transporter par pipelines ou par bateaux et à le stocker dans des puits sous terrains ou les aquifères salins.

Il existe trois procédés de captage, trois voies technologiques différentes au stade de développement. Toutes offrent des perspectives de progrès technique et font l'objet de programmes de recherche.

I.1.1. Le captage de CO_2

I.1.1.1. Le captage en précombustion

Ce type de captage est représenté sur la Figure I-1. Il se fait en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, le combustible est partiellement brûlé en présence d'oxygène pur dans une unité de gazéification. Des gaz de synthèse sont produits : hydrogène et monoxyde de carbone.

Le gaz de synthèse est brûlé à son tour dans une turbine à gaz, en présence d'air, produisant de l'électricité. Les gaz d'échappement sont utilisés pour vaporiser de l'eau, entraînant une turbine à vapeur qui produit aussi de l'énergie. Les produits d'échappement sont évacués par une cheminée.

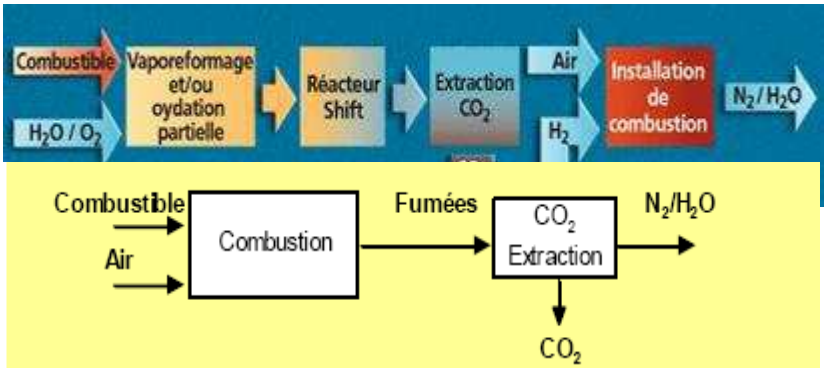


Figure I-1. Schéma représentant les étapes du captage de CO_2 par pré-combustion

Pour capter le CO_2 dans un tel système, il faut ajouter de l'eau dans le gaz de synthèse, le monoxyde de carbone réagit avec l'eau pour former du CO_2 et de l'hydrogène complémentaire, qui sont ensuite séparés. Le CO_2 peut alors être comprimé et stocké. Après extraction, le reste de gaz essentiellement de l'hydrogène, sera brûlé dans une turbine pour

produire de l'énergie. Un des plus grands obstacles au développement de cette technique est son coût.

I.1.1.2. Le captage en post-combustion

Cette technique, illustrée par la Figure I-2, est la mieux maîtrisée, mais il s'agit aussi de la plus coûteuse. Elle est actuellement testée dans une douzaine d'usines dans le monde.

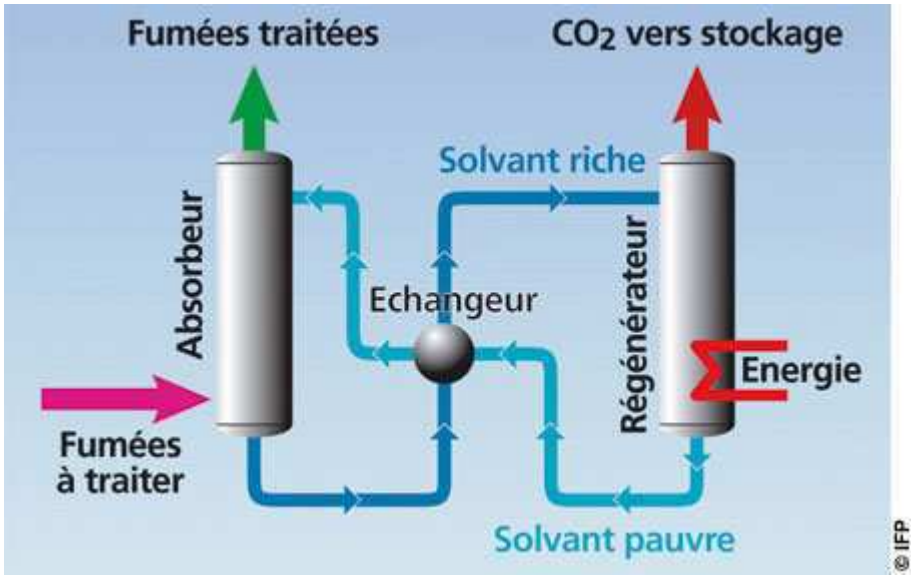


Figure I-2. Schéma représentant la capture de CO_2 par post-combustion

Le captage en postcombustion consiste à séparer le CO_2 des autres constituants des fumées (vapeur d'eau, azote, etc.). Le combustible est brûlé en une seule étape et la chaleur produite convertit l'eau en vapeur qui entraîne une turbine. Après élimination des dérivés soufrés, un mélange de gaz résiduel contient environ 15% de CO_2. Le gaz est acheminé vers une tour d'absorption, où le CO_2 est absorbé par un solvant chimique. Dans une seconde tour, le solvant est chauffé et le CO_2 récupéré.

I.1.1.3. Le captage en oxycombustion

Cette troisième voie (Figure I-3), lorsqu'elle sera opérationnelle, combinera les aspects des deux premières. Elle est actuellement au stade de démonstration. Toute la combustion se fera en une seule étape en présence d'oxygène. En l'absence d'azote, les produits de combustion sont constitués essentiellement d'eau et de CO_2. On obtient alors, par simple condensation de l'eau, des fumées concentrées à 90 % en CO_2. Mais la combustion à l'oxygène génère des températures très élevées (jusqu'à 2 000 °C) et entraîne des points chauds si le fonctionnement du foyer n'est pas parfaitement optimisé. La principale difficulté de cette technique est que les matériaux capables de résister aux températures extrêmes d'une combustion dans l'oxygène n'existent pas encore. La mise en oeuvre de cette technique nécessite la production d'oxygène en amont de la combustion.

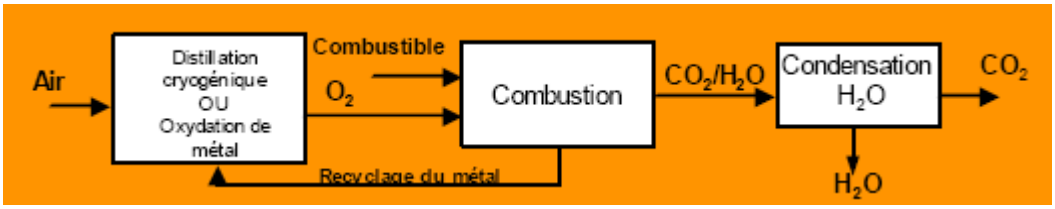


Figure I-3. Schéma représentant la capture de CO_2 par oxycombustion

I.1.2. Le stockage du CO_2

Une partie du CO_2 capté peut être utilisée dans plusieurs industries, notamment agroalimentaire et chimique. Seulement, les quantités pouvant être récupérées sont largement supérieurs aux besoins, d'où la nécessité du stockage.

Les capacités de stockage géologique de CO_2 de la planète pourraient, selon les estimations du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), être comprises entre 1000 et 10 000 milliards de tonnes (ce chiffre comprend les gisements en fin de vie et les aquifères salins). A titre de comparaison, les émissions anthropiques annuelles de CO_2 s'élèvent à environ 30 milliards de tonnes. Le stockage peut s'effectuer dans trois sortes de réservoirs (Figure I-4).

I.1.2.1. Le stockage du CO_2 dans des réservoirs de pétrole ou de gaz naturel épuisés

Ce type de réservoirs présente plusieurs avantages parmi lesquels le plus important est d'être bien connu. Ces gisements naturels ont la capacité de contenir des hydrocarbures pendant plusieurs millions d'années.

Par ailleurs, extraire et injecter des fluides dans des réservoirs profonds fait partie des compétences des pétroliers et gaziers. L'injection de CO_2 dans certains gisements de ce type est une pratique bien connue et maîtrisée (Enhanced Oil Recovery ou récupération assistée de pétrole).

En revanche, ces réservoirs ne sont pas toujours situés à proximité des sources de CO_2 et le volume global disponible pour le stockage peut se révéler insuffisant par rapport aux besoins.

I.1.2.2. Le stockage dans les aquifères salins

Constitués de roches poreuses et perméables souvent imprégnées d'eau salée impropre à la consommation, ces aquifères, lorsqu'ils sont suffisamment profonds (> 800 mètres) et recouverts de couches imperméables pourraient être utilisés pour stocker d'importantes quantités de CO_2. De nombreux travaux doivent toutefois encore être menés pour mieux connaître ces structures.

I.1.2.3. Le stockage dans des veines de charbon trop profondes pour être exploitées

Le CO_2 est ici absorbé par le charbon ce qui permet, à condition que la veine de charbon soit bien recouverte de couches étanches, à la fois de stocker du CO_2 et de récupérer du méthane. Cependant, ce type de stockage demande encore à être mieux connu et évalué.

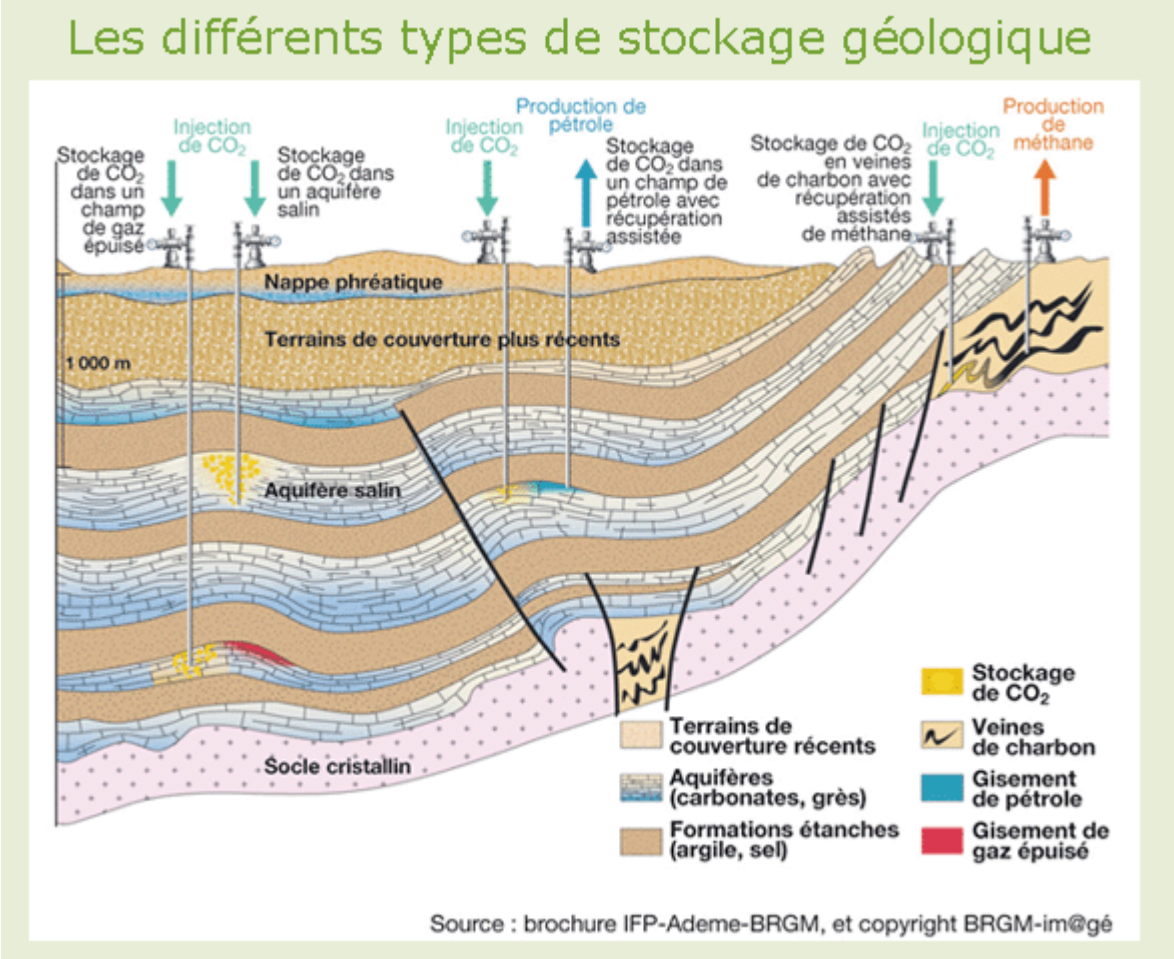


Figure I-4. Types de stockage géologique du CO_2

La Figure I-5 résume les étapes du captage-stockage du CO_2 qui pourrait être une solution de transition acceptable pour diminuer les rejets de gaz à effet de serre à l'atmosphère en attendant l'avènement de moyens de production nouveaux sans émissions de CO_2.

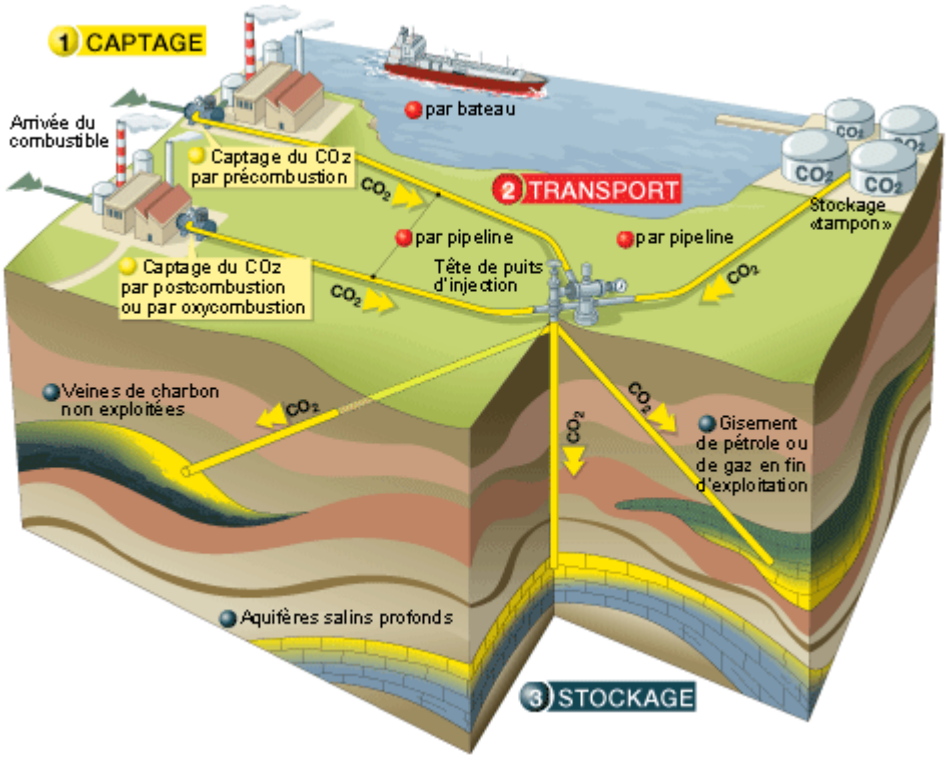


Figure I-5. Etapes du captage-stockage de CO_2

Quel que soit la solution de stockage retenue, le captage du CO_2 représente aussi bien un défi technique qu'économique. Il nécessite un apport énergétique important et génère des émissions de CO_2 secondaires. En effet, une étude menée par le gouvernement fédéral allemand, affirme que le piégeage et le stockage du carbone émettrait dix à quarante fois plus de gaz à effet de serre que les énergies renouvelables, comme le solaire et l'éolien. Pour ces raisons, il est nécessaire de développer des technologies de captage moins consommatrices d'énergie et moins polluantes. Dans ce contexte, la capture du CO_2 dans des structures cristallines que sont les hydrates de gaz semble une voie prometteuse.

Cette thèse s'inscrit donc dans la recherche de techniques de séparation innovantes pour l'extraction du CO_2 dans les mélanges de gaz. Ses objectifs sont de mesurer, puis de modéliser, les conditions de formation d'hydrates mixtes de CO_2 et d'autres gaz, en présence d'un additif promoteur retenu pour réduire les pressions de formation des hydrates mixtes, ainsi que les effets enthalpiques associés. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons tout d'abord les hydrates de gaz, leurs propriétés et leurs applications potentielles. Nous décrivons ensuite les techniques de mesure des propriétés thermodynamiques de ces systèmes, puis les modèles développés pour représenter et prédire ces propriétés. Enfin, nous développons une présentation générale du modèle SAFT, qui a été mis en œuvre dans notre travail de modélisation.

I.2. Les hydrates de gaz

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins, non stœchiométriques, formés à partir de molécules d'eau disposées en cages, pouvant contenir des molécules de gaz. Il est à noter qu'il n'existe pas de liaisons chimiques entre les molécules d'eau (molécules hôtes) et celles de gaz (molécules invitées), qui interagissent à travers les forces de van der Waals.[1] Le terme d'hydrate double est utilisé pour désigner un hydrate formé à partir de molécules de gaz de différentes tailles disposées dans différentes cages ; tandis qu'on trouve le terme d'hydrate mixte pour décrire un hydrate formé par un mélange de gaz dans une même cage.[2]

I.2.1. Les hydrates clathrates

Historiquement, les hydrates les plus étudiés sont ceux qui se forment à partir des constituants du gaz naturel ou du pétrole. On distingue parmi ceux-ci trois structures cristallines (Figure I-6), selon la taille et la géométrie des molécules invitées.

La structure I

Cette structure est constituée de 46 molécules d'eau formant deux petites cavités dodécaédriques à faces pentagonales (5^{12}) et six larges cages, tétradécaédriques, à douze faces pentagonales et deux hexagonales ($5^{12}6^2$). Elle est stabilisée par des molécules de gaz de petites tailles telles que CH_4, N_2, Cl_2, Ar, Xe, SO_2 et CO_2. La maille de type sI est une structure cubique de 12 Å d'arête.

La structure II

La structure II se présente sous forme d'une maille cubique de 17,3 Å d'arête formée par 136 molécules d'eau avec 24 cavités au total ; 16 cavités (5^{12}) légèrement plus petites que celles trouvées dans la structure I, et 8 cavités ($5^{12}6^4$) qui sont les plus larges des deux structures. Parmi les gaz formant cette structure : SF_6, C_3H_8, CH_3CH_2Br, CCl_3NO_2.

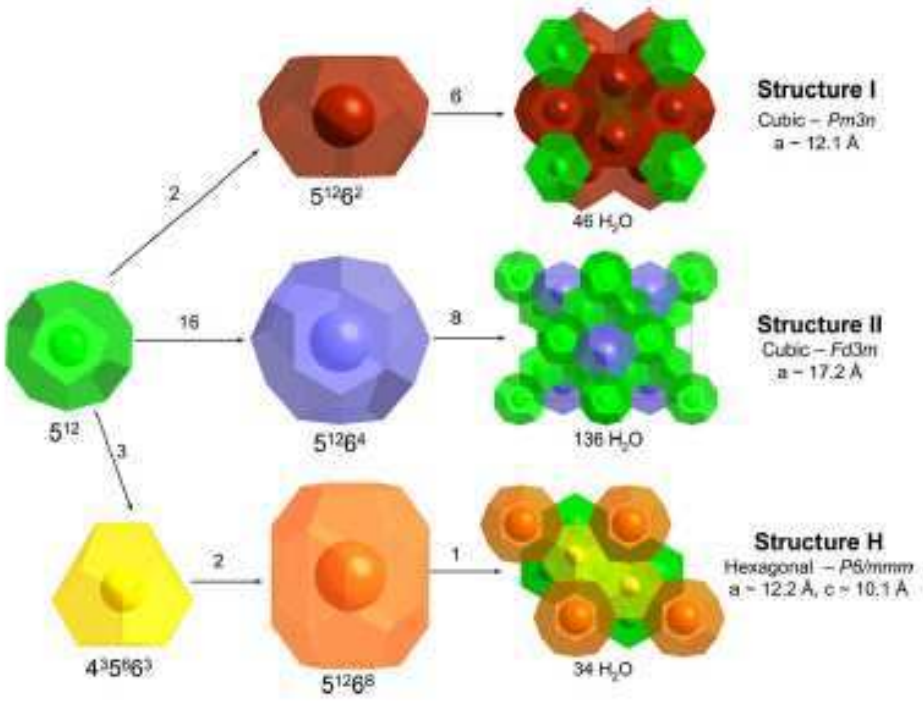


Figure I-6. Géométrie des différentes cavités formant les hydrates[3]

Certaines molécules telles que : I_2, CS_2, C_6H_6, CCl_3Br, $(CH_3)_2S$ peuvent former, selon les cas, un hydrate de structure I ou II. Les molécules dont le diamètre est inférieur à 3.5 Å sont trop petites et ne peuvent stabiliser aucune structure, tandis que celles dont le diamètre dépasse 7.5 Å sont trop grandes pour pouvoir rentrer dans n'importe quelle cavité.

Par ailleurs, certaines molécules ne peuvent stabiliser que les larges cavités d'une structure ; l'éthane, par exemple, stabilise les larges cavités ($5^{12}6^2$) de la structure I, et l'isobutane stabilise les larges cavités $5^{12}6^4$ de la structure II. Les molécules stabilisant les petites cavités d'une structure, quant à elles, peuvent toujours entrer dans les larges.[4]

Une classification des structures sI et sII en fonction du rayon de la molécule invitée a été établie par Sloan et schématisé par la Figure I-7.[5]

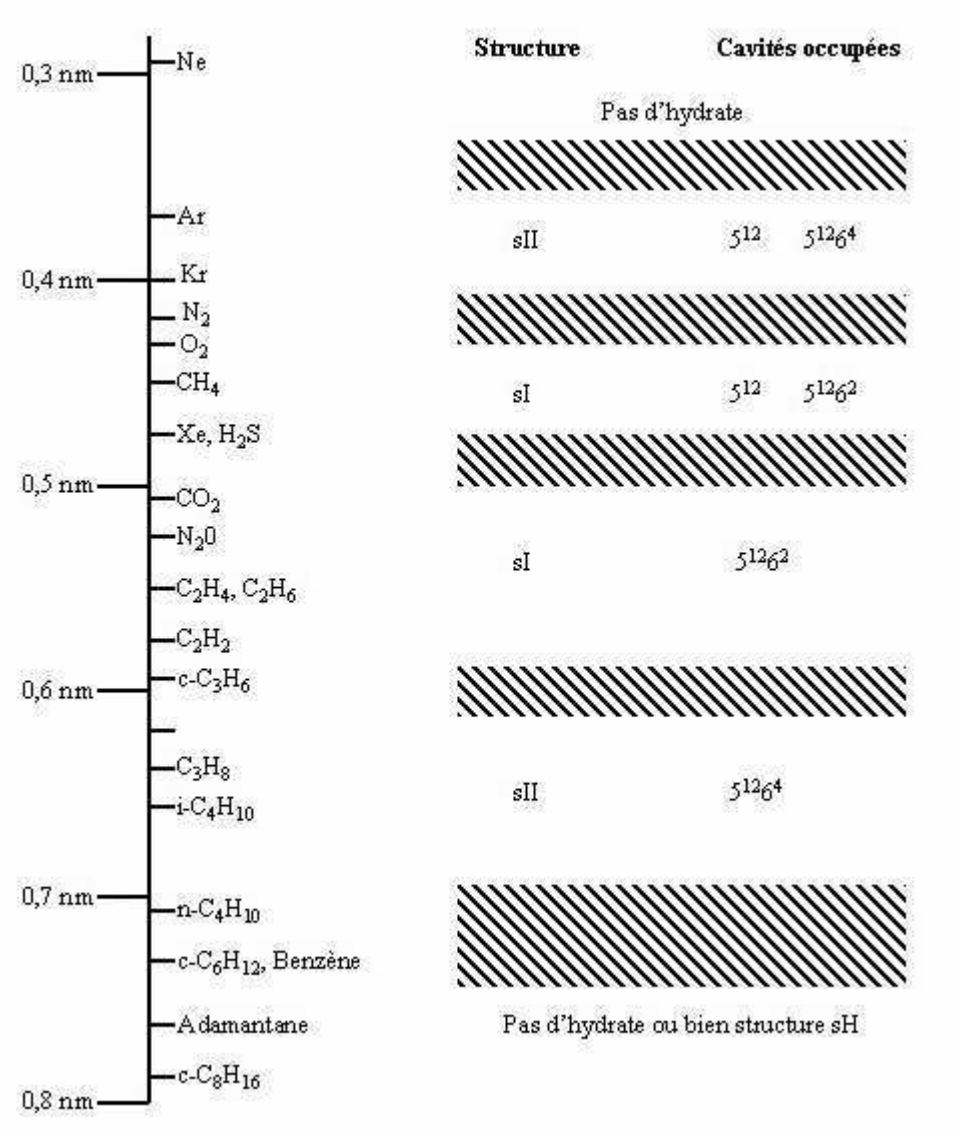


Figure I-7. Structure d'hydrate formée en fonction du rayon de la molécule invitée

La structure H

Cette structure à maille hexagonale, dont les paramètres sont a =12,26 Å et c =10,17 Å, contient 34 molécules d'eau et trois sortes de cavités : une grande de type ($5^{12}6^8$), deux de type ($4^35^66^3$), et trois petites 5^{12}. Elle est rare à l'état naturel, et contrairement aux structure I et II, elle ne peut se stabiliser que si deux molécules de gaz différentes occupent ses cavités. Le méthane, par exemple, peut occuper les petites cavités (5^{12}) et ($4^35^66^3$) tandis que les molécules dont le diamètre est supérieur à 7.3 Å, comme le 2,2-diméthylbutane (néohexane), occupent les cavités ($5^{12}6^8$). Les propriétés des trois structures sont récapitulées dans le Tableau I-1.

Structure	**sI**	**sII**	**sH**
Types de cavités	5^{12} $5^{12}6^2$	5^{12} $5^{12}6^4$	5^{12} $5^{12}6^8$ $4^35^66^3$
Rayon moyen de la cavité (Å)	3.91 4.33	3.902 4.683	3.91 4.06 5.71
Type de maille	Cubique	Cubique	Hexagonale
Composition	$2(5^{12}).6(5^{12}6^2).46H_2O$	$16(5^{12}).8(5^{12}6^4).136H_2O$	$3(5^{12}).2(4^35^66^3).1(5^{12}6^8).34H_2O$

Tableau I-1. Propriétés des structures d'hydrates sI, sII et sH

I.2.1.1. Structures de Jeffrey

En plus des structures I et II cinq structures nommées sIII à sVII ont été décrites par Jeffrey[6]. Le Tableau I-2 regroupe les propriétés de ces nouvelles structures.

Les structures sIV et sV n'ont pas été confirmées expérimentalement. Il n'existe donc pas, en pratique, d'hydrates connus formant ces structures, qui sont extrapolées à partir des structures d'hydrates d'alkylamine ou sels d'alkyl amonium.

L'éthanol semble former à 193 K deux hydrates, l'un de structure I et l'autre de structure III. Le brome forme la structure III, qui présente une maille tétragonale constituée de trois cavités (5^{12}), ($5^{12}6^2$) et ($5^{12}6^3$).

Type de structure	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**
Type de cavités	5^{12} $5^{12}6^2$ $5^{12}6^3$	5^{12} $5^{12}6^2$ $5^{12}6^3$	5^{12} $5^{12}6^4$	$4^35^96^27^3$	4^66^8
Type de maille	tétragonale	hexagonale	hexagonale	cubique	cubique
Composition	$20X.10Y.172.H_2O$	$8X.6Y.80\ H_2O$	$4X.8Y.68\ H_2O$	$16X.156H_2O$ $X=(CH_3)_3CHNH_2$	$2X.12H_2O$ $X=HPF_6$

X : cavités 5^{12} ; Y : cavités $5^{12}6^2$

Tableau I-2. Classification des structures de Jeffrey

Les structures IV et V comportent les mêmes cavités que les structures III et II, respectivement, mais assemblées différemment. Les structure VI et VII présentent des mailles cubiques mais ne contiennent pas de cavités 5^{12}. Elles sont constituées de cages de formes plus compliquées et constituent, respectivement, l'hydrate de tertio-butylamine et l'hydrate d'acide hexafluoro-phosphorique.

I.2.1.2. Nombre d'hydratation d'un hydrate

Les hydrates de gaz sont des composés non stœchiométriques, puisqu'ils peuvent former des structures stables sans que leurs cavités ne soient, nécessairement, toutes occupées. Le facteur régissant cette stœchiométrie est un ratio connu sous le nom de nombre d'hydratation

ν = nombre de molécules d'eau / nombre de molécules de gaz.

Le nombre d'hydratation est donc un paramètre qui renseigne sur le taux d'occupation des gaz dans les cavités d'hydrates. Il peut être déterminé par diffraction des rayons X (Uchida *et al*. 2002)[7], par résonance magnétique nucléaire (Ripmeester and Rattcliffe 1988)[8] ou encore par spectroscopie Raman (Sum *et al*. 1997 [9] ; Uchida *et al*. 1999 [10]).

Sous des conditions adéquates de pression et de température, les molécules formant des hydrates de structure I comme Ar, Kr, Xe, CH_4 ou H_2S auraient un nombre d'hydratation de 5,75 correspondant à 46 molécules d'eau et 8 cavités ($\nu = 46/8$).

Le nombre d'hydratation idéal pour les molécules de gaz formant des hydrates de structure II est de 5,67 puisque cette structure est constituée de 136 molécules d'eau et 24 cavités au total. [11,12]

Les valeurs réelles sont supérieures à celles qu'on obtiendrait par calcul à partir de la formule idéale puisque les cavités ne sont pas toutes remplies. Les nombres d'hydratation, déterminés par Pickering et Somerville (1893), de quelques hydrates d'amines sont reportés avec leurs températures de fusion dans le Tableau I-3.

Hydrate	Nombre d'hydratation	Point de fusion (°C)
méthylamine	3	-35,8
diméthylamine	1	-68,0
éthylamine	5,45	-7,5
n-Propylamine	7,96	-13,5
isopropylamine	7,5	-4,2
isobutylamine	7	-75
sec-Butylamine	2,4	-40
amylamine	5,7	-3,5

Tableau I-3. Nombres d'hydratation et points de fusion de quelques hydrates d'amines

I.2.2. Les hydrates semi-clathrates

Les semi-clathrates, ou hydrates salins, ont été identifiés par Fowler en 1940.[13] Ils se forment à partir de sels constitués d'un cation organique possédant des chaînes hydrocarbonées capables de s'insérer dans des cavités constituées par les molécules d'eau (inclusion hydrophobe). Les sels concernés sont principalement les ammonium quaternaires porteurs de groupements butyle ou isoamyle. Contrairement aux clathrates simples, les semi-clathrates accueillent également l'anion associé (fluorure, chlorure, bromure, hydroxyde, etc.) au sein de la structure aqueuse, selon un schéma d'inclusion hydrophile. McMullan et Jeffrey[14], Dyadin et Udachin [15] puis Shimada *et al.*[11,16] ont étudié ces composés et décrit leur comportement de phases et leur structure. On trouvera sur la Figure I-8 une représentation de la maille cristalline élémentaire de l'hydrate de bromure de tétrabutylammonium (TBAB), correspondant à la formule TBAB.38H_2O. On note sur cette figure que le cation TBA^+ est situé à l'intersection de quatre grandes cavités (deux cages $5^{12}6^2$ et deux cages $5^{12}6^3$) où sont insérés les quatre groupements butyles. L'anion Br^- se substitue à une molécule d'eau dans le réseau cristallin. On note également que la structure comporte deux cavités de petite taille 5^{12} capables d'accueillir des molécules de gaz et former ainsi des semi-clathrates mixtes de sel et de gaz.

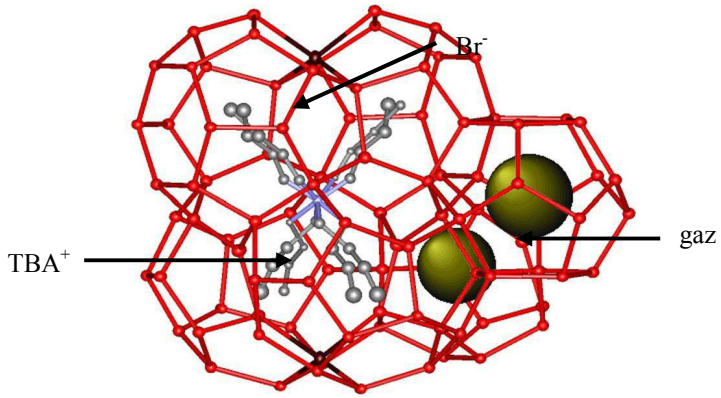


Figure I-8. Structure d'un semi-clathrate de TBAB stabilisé par de petites molécules de gaz[11]

I.2.3. Influence de la composition sur la stabilité des semi-clathrates

I.2.3.1. Influence de l'anion et du cation

Les points de fusion de quelques semi-clathrates sont donnés dans le Tableau I-4. Certains de ces composés sont particulièrement stables, puisque leurs températures de dissociation peuvent aller jusqu'à 300 K.[17] Il existe une grande variété de sels capables de former des semi-clathrates, qui ont été reportés par Dyadin *et al.*[15] Ces derniers ont étudié de manière systématique les diagrammes de phases d'un grand nombre de systèmes binaires H_2O - $(i\text{-}Am)_{4-k}(n\text{-}Bu)_kN^+X^-$ (où k = 0,1,2,3,4 et X = F, Br, Cl…). Ils en déduisent certaines régularités de comportement liées à la nature du cation et de l'anion qui constituent le sel.

Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure I-9, la substitution des groupements isoamyles par des groupements butyles se traduit par un abaissement progressif des lignes de liquidus et des points de fusion des hydrates formés par les fluorures et bromures de peralkyammonium. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait que le cation tétraisoamylammonium est celui

dont la géométrie est la plus compatible avec les cavités de la structure semi-clathrate, comme on le voit sur la Figure I-10.

Semi-clathrate	Points de fusion (°C) et type de fusion
Bu_4NF. 28,6H_2O	27,4 k
Bu_4NF. 32,3H_2O	27,2 i
Bu_4NCl. 29,7H_2O	15,0 k
Bu_4NCl. 32,1H_2O	14,7 i
Bu_4NBr. 24H_2O	12,4 k
Bu_4NBr. 26H_2O	12,2
Bu_4NBr. 32H_2O	11,6 i
Bu_4NBr. 36H_2O	9,5 i
Bu_4NOH. 28,3H_2O	27,4 k
Bu_4NOH. 32,3H_2O	19,0 i
Bu_4NNO_3. 26H_2O	5,4 k
Bu_4NNO_3. 31,8H_2O	4,8 m
i-Am_4PBr. 32H_2O	30,0
i-Am_4NI. 38H_2O	14,7 i
Bu_3PO. 34,5H_2O	7,1 k

k : fusion congruente ; i: fusion non-congruente ; m : hydrate métastable

Tableau I-4. Points de fusion de quelques semi-clathrates[15]

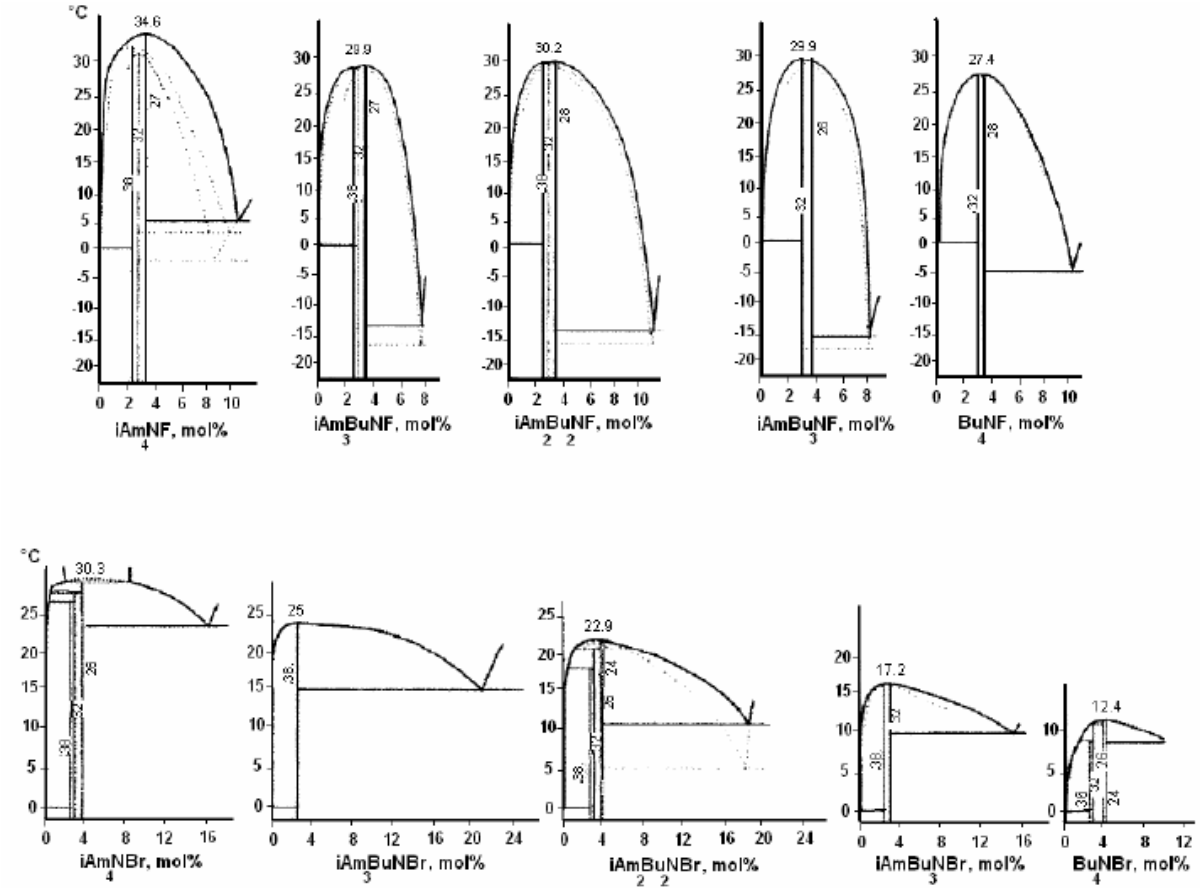


Figure I-9. Diagrammes de phase des systèmes $iAm_KBu_{4-K}NF$-H2O et $iAm_KBu_{4-K}NBr$-H2O (Aladko *et al.*, 2003) [18]

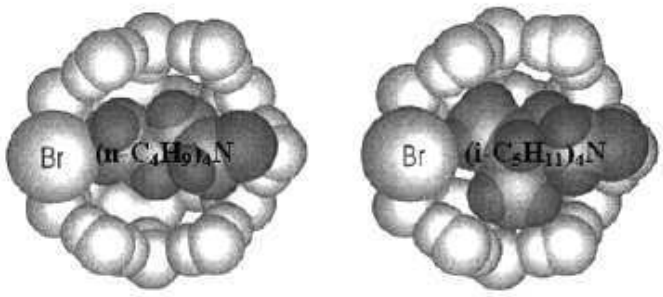


Figure I-10. Insertion des groupements butyle et isoamyle dans la cavité de l'hydrate(Aladko et al., 2003)[18]

Par ailleurs, à cation identique, la nature de l'anion a également une influence sur la température de fusion des hydrates formés, comme l'illustre la Figure I-11. On observe que les fluorures forment les hydrates à plus haut point de fusion et que celui-ci diminue en passant au chlorure puis au bromure. Les iodures quant à eux ne forment généralement pas de semi-clathrate. Les auteurs interprètent ce comportement en comparant la taille des anions avec la taille de la molécule d'eau à laquelle ils se substituent. Ainsi, plus l'anion est

volumineux, plus il perturbe la structure cristalline en s'insérant dans le réseau aqueux, ce qui déstabilise l'hydrate et abaisse sont point de fusion.

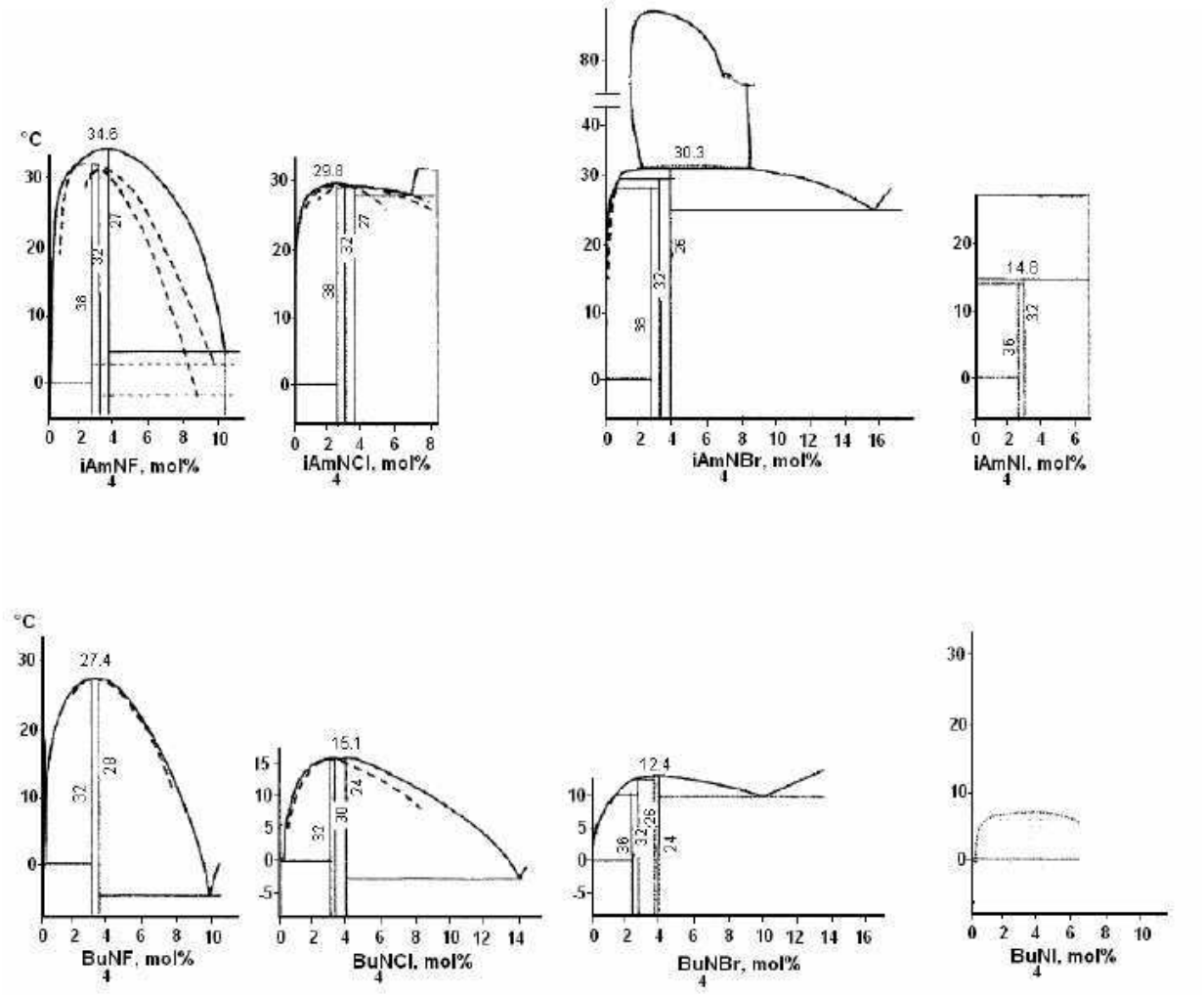


Figure I-11. Diagramme de phase des systèmes iAm_4NX-H_2O et Bu_4NX-H_2O (Aladko et al., 2003) [18]

I.3. Applications des hydrates

Longtemps considérés comme une nuisance, principalement dans l'industrie pétrolière, les hydrates de gaz sont aujourd'hui regardés comme une solution prometteuse pour divers procédés industriels, allant de la réfrigération au dessalement d'eau de mer en passant par la séparation ou encore le stockage de gaz.

I.3.1. Dessalement d'eau de mer

Plusieurs pays souffrent d'une pénurie d'eau potable, due à la croissance de la population et aux besoins en eau pour des activités industrielles et agricoles. Les procédés conventionnels de dessalement d'eau comme la distillation ou l'osmose inverse nécessitent des coûts de maintenance élevés, c'est pourquoi des études sont menées pour vérifier le potentiel de dessalement d'eau de mer par des procédés de formation et dissociation d'hydrates.

Le processus de dessalement d'eau à travers une formation/décomposition d'hydrate consiste en un changement de phase liquide à solide couplé à un processus physique pour séparer le solide formé de la phase liquide restante.

Yang Do *et al.*[19] ont étudié en réacteur les cinétiques de formation des hydrates de CO_2 dans une solution à 3,5% massique de NaCl, et trouvé que le procédé de formation durait 180 min. contre une minute pour l'hydrate de CO_2 dans l'eau pure. De plus, l'efficacité de recouvrement d'eau potable n'était que de 29%.

Des gaz, autres que le CO_2, formant des hydrates sont sur les bancs d'essai pour le dessalement d'eau de mer. Le propane, par exemple, semble avoir été sélectionné pour ses conditions de formation par la compagnie Koppers, qui développe un pilote pour la formation d'un hydrate de propane à partir d'eau de mer. Ce procédé semble convertir 40% de l'eau initiale en eau potable.

I.3.2. Stockage et transport du froid

L'utilisation industrielle des chlorofluorocarbones (CFC) et des hydrochlorofluorocarbones (HCFC) doit être limitée à court terme pour satisfaire aux exigences des protocoles de Montréal (1987) et de Kyoto (1997). Dans ce contexte, le procédé de réfrigération secondaire est destiné à réduire fortement l'emploi de ces frigorigènes dans la réfrigération industrielle.

I.3.2.1. Principe de la réfrigération secondaire

Les installations frigorifiques classiques utilisent un même fluide pour produire le froid, dans une boucle de compression – condensation – détente – évaporation, et pour distribuer ce froid aux points d'utilisation. La réfrigération secondaire consiste à produire le froid dans un groupe frigorifique centralisé et confiné, tandis que le transfert vers les points d'utilisation se fait par une boucle secondaire parcourue par un fluide frigoporteur neutre vis-à-vis de l'environnement (Figure I-12).[20] Cette solution permet de minimiser les risques de fuite du réfrigérant, de réduire sa charge, et d'éviter son contact direct avec les utilisateurs.

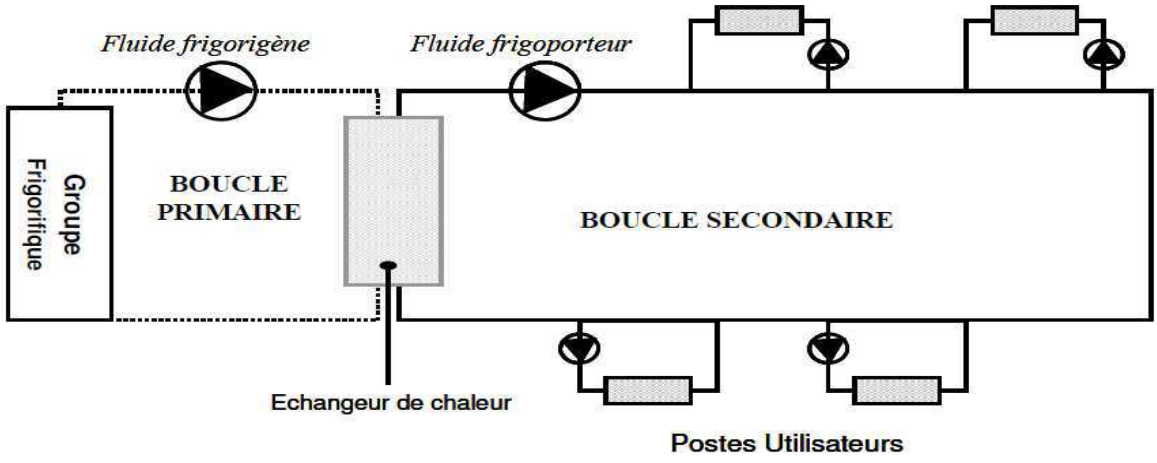


Figure I-12. Principe de transport de froid à travers la boucle secondaire

Un procédé industriel a été développé au Japon[21] pour des application de réfrigération utilisant un coulis d'hydrates de TBAB comme fluide frigoporteur diphasique (FFD). En

France, Herri *et al.*[20] ont développé un prototype de climatisation utilisant également un coulis d'hydrate de TBAB comme FFD.

I.3.2.2. Utilisation des coulis d'hydrate de gaz

Des études visant à remplacer la glace ou les hydrates de TBAB par des hydrates de CO_2 dans les coulis frigoporteurs ont été menées ces dernières années. Cette solution présente deux avantages. D'une part, les hydrates de CO_2 présentent des enthalpies de dissociation supérieures, ce qui permet d'accroître l'efficacité énergétique du procédé. D'autre part, la température de transition dépendant fortement de la pression de gaz, il est possible de jouer sur ce paramètre pour adapter la température de production et de distribution du froid aux besoins d'applications diverses (conservation d'aliments, de produits pharmaceutiques, climatisation etc.).

Une part importante des recherches porte sur les additifs promoteurs, permettant de stabiliser les structures hydrates et par conséquent d'abaisser leur pression de formation. Delahaye *et al*. ont étudié la formation des hydrates de CO_2 dans une solution de tétrahydrofurane (THF). L'hydrate mixte ainsi formé possède une enthalpie de dissociation élevée dès les très basses pressions de CO_2, ce qui en ferait un MCP (matériau à changement de phase) intéressant pour le transport et le stockage de froid.[22] Le Tableau I-5 présente les valeurs d'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO_2 dans une solution à 19% de THF sur un intervalle de pression allant de 0,21 à 2,10 MPa. Cependant, le THF est un composé inflammable, toxique et nocif pour l'environnement et son utilisation industrielle est donc problématique.

P_{CO2} (MPa)															
0.21	0.23	0.37	0.38	0.41	0.52	0.71	0.72	0.74	0.74	0.86	0.95	0.97	1.00	1.02	2.01
ΔH (kJ.mol$_{CO2}^{-1}$) x 10^{-2}															
1.70	1.70	1.69	1.69	1.68	1.67	1.65	1.65	1.65	1.65	1.64	1.63	1.63	1.63	1.62	1.52

Tableau I-5. Enthalpies de dissociation de l'hydrate de CO_2 dans une solution à 19% (en masse) deTHF [23]

Le TBAB fait également partie des additifs promoteurs de structures d'hydrates contenant du gaz. Il a été testé comme stabilisateur des hydrates de CO_2 pour une application en réfrigération. L'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes formés est de l'ordre de 200 kJ. kg^{-1}, ce qui est bien inférieure à l'enthalpie de dissociation de la glace (333 kJ. kg^{-1})[24] ou encore celle des hydrates de CO_2 pur, mesurée par DSC, qui est d'environ 500 kJ. kg^{-1}.[25] D'autres sels d'ammonium et de phosphonium quaternaires formant des hydrates mixtes avec le CO_2 ont été proposés pour la formulation de MCP présentant des températures de changement de phase adaptées à différentes applications[26].

I.3.3. Stockage de gaz

I.3.3.1. Stockage du gaz naturel

Il est connu que de grandes quantités de méthane sont stockées sous forme d'hydrates dans les profondeurs océaniques. Cette quantité est estimée à environ 20 000 trillions de m^3 ce qui présente une source d'énergie considérable pour le 21ème siècle. Les hydrates de gaz naturel se forment au sein de sédiments poreux contenant au minimum 5 à 10% de méthane gazeux. Leur stabilité est fonction de la concentration en méthane ainsi que de la pression qui règne, c'est pourquoi la Zone de Stabilité des Hydrates de Gaz (ZSHG) se situe à des profondeurs sous-marines excédant les 500 mètres. [27]

Les hydrates de gaz naturel sont par ailleurs un sujet de recherche et développement de la part des industriels, dans le but de stocker et transporter le gaz sous forme d'hydrates, puisqu'un volume de clathrate séquestre environ 164 fois son volume de méthane gazeux. Comme alternative à la liquéfaction du gaz naturel, une équipe japonaise, en collaboration avec la compagnie Mitsui Engineering and Shipbuilding, a construit un pilote de production de pastilles de NGH (Natural Gas Hydrates) compactées d'une capacité de 5000 kg/jour et a réalisé plusieurs simulations de transport par bateau. Une comparaison entre le gaz naturel liquéfié (LNG) et les hydrates de gaz naturel est présentée sur le Tableau I-6.

	NGH	**LNG**
Etat	Solide (poudre, pastilles)	Liquide
1m^3 d'hydrate ou de liquide	170 Nm^3 plus 0,8 m^3 d'eau	600 Nm^3
Température (°C)	-20	-162
Masse volumique (g.cm^{-3})	0,85-0,95	0,42-0,47

Tableau I-6. Comparaison entre les NGH et le LNG

Les hydrates de gaz naturel NGH peuvent être transportés sous des températures bien supérieurs que celles du gaz naturel liquéfié, mais le volume de stockage de gaz de ce dernier est de trois fois supérieure. Selon la composition du gaz naturel, la structure de l'hydrate qu'il forme peut être de type sI ou sII. En fait, sa structure semble dépendre du taux d'éthane dans le gaz. La structure cristallographique d'un échantillon de gaz naturel contenant 4% d'éthane est de type I ; alors que celle d'un échantillon contenant 15% d'éthane est de type II.

I.3.3.2. Stockage d'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie potentiel pour le futur. Facile à produire là ou de l'énergie excédentaire est disponible, il peut être utilisé pour restituer l'énergie stockée soit par combustion directe, soit par production d'électricité dans une pile à combustible, avec de bons rendements et de manière propre. Cependant, le stockage reste un point faible de la filière hydrogène. Que ce soit sous forme de gaz comprimé à très haute pression ou de liquide cryogénique, le stockage d'hydrogène est coûteux, présente des

risques importants et est limité par une densité très faible. Le stockage « solide » de l'hydrogène, sous forme d'hydrures métalliques, sous forme adsorbée dans des matériaux nanoporeux ou sous forme d'hydrates de gaz est une voie de recherche très active.

L'hydrogène forme en effet un hydrate de structure sII dans lequel les cavités sont occupées par des clusters de 2 à 4 molécules, assurant une densité de stockage assez élevée, mais dont la limite de stabilité est de l'ordre de 220 MPa d'hydrogène à 249 K.[28, 29, 30, 31]

En présence d'additifs stabilisants, cette pression de formation peut cependant être réduite dans de très fortes proportions. Florusse *et al*.[32] ont établi que l'hydrate mixte de THF-H_2 se formait à une pression de 5 MPA à 280 K et que la concentration du THF dans la solution ne changeait pas le taux de stockage d'H_2 dans l'hydrate. Kawamura *et al.*[33] ont expérimenté divers additifs organiques (l'acétone, l'oxyde de propylène, le 1,3-dioxlane, le 2,5-dihydrofurane) et trouvé qu'ils avaient les mêmes performances que le THF en ce qui concerne le stockage d'hydrogène et l'enthalpie de dissociation.

Sloan *et al.* se sont aussi intéressés au potentiel de stockage de l'hydrogène dans les structures connues d'hydrates et ont conclu que leurs capacités de stockage dépendaient de la fraction d'occupation des larges cavités (Figure I-13).[34]

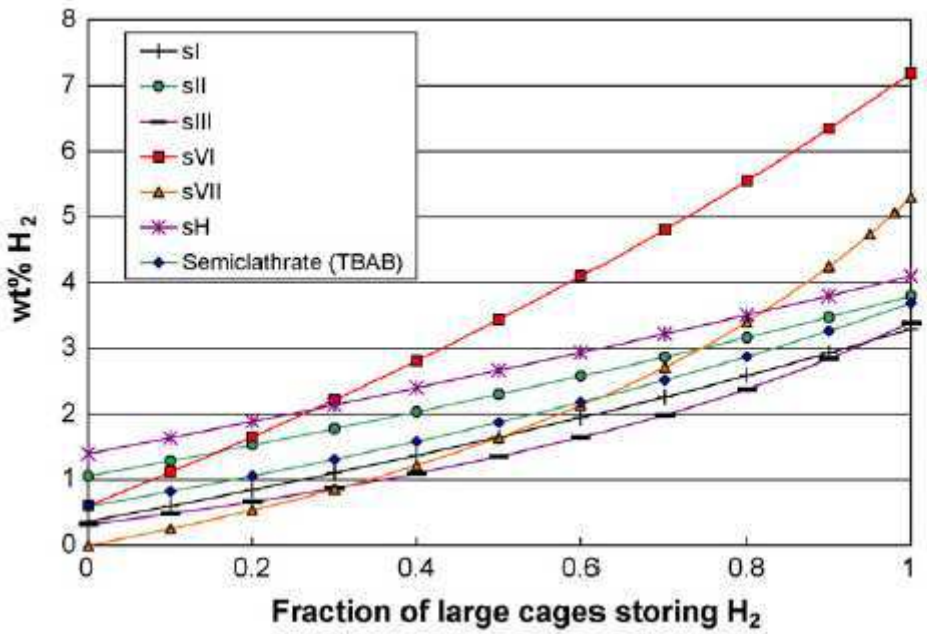


Figure I-13. Capacité de stockage de l'hydrogène dans les structures de Jeffrey [34]

D'après ces résultats, il semble que les objectifs de stockage fixés par le 'Department of Energy' Américain, de 9% massique d'hydrogène pour 2015, ne pourront pas être atteints. Ces objectifs ont été établis pour une application en propulsion automobile et sont donc particulièrement exigeants. Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrate pour des applications fixes reste une solution intéressante à explorer.

I.3.3.3. Séquestration du CO_2

Le taux de CO_2 dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter du fait de son rejet par les diverses industries. Environ 25 millions de tonnes de CO_2 sont ainsi rejetées dans l'atmosphère

chaque jour. La séquestration du CO_2 vise à réduire ces quantités en stockant le CO_2 de manière à ce qu'il ne puisse être dispersé dans l'atmosphère. Pour cela deux options sont envisageables : une séquestration géologique ou une séquestration océanique.[35]

La séquestration géologique nécessite un réservoir sous-terrain suffisamment stable et profond, des appareils de forage, et des pompes opérant à hautes pressions, ce qui implique des coûts et une consommation d'énergie élevés. La séquestration océanique, sur laquelle les avis restent mitigés à cause des éventuels impacts environnementaux, consiste à trouver le moyen d'introduire le CO_2 dans les profondeurs océaniques sans qu'il ne puisse remonter à la surface.

Des procédés de formation des hydrates de CO_2 à partir d'eau de mer sont en cours d'étude et pourraient avoir un double avantage ; celui de la production d'une eau dessalée potable et du stockage de CO_2.[36] Pour étudier les cinétiques ou la thermodynamique de formation des hydrates de CO_2, il est important de connaître les principales propriétés de ce gaz. Le Tableau I-7 regroupe quelques propriétés physiques du CO_2.

Formula weight	44.000 g/mole	
Boiling point	-78.5°C	
Melting point	-56.2°C	
Critical point	31.1°C	at 73.0 atm
Vapor pressure of the liquid	56.495 atm	at 20°C
	34.379 atm	at 0°C
	19.437 atm	at -20°C
Density of the gas	1.9769 kg/m^3	at 0°C, 1atm
Density of the solid	1.565 kg/m^3	at -80°C, 1atm
Density of the liquid	857 kg/m^3	at the critical point
Solubility in water	1.55 cm^3 CO_2/ cm^3 H_2O	at 25°C, 1 atm
	16.3 cm^3 CO_2/ cm^3 H_2O	at 20°C, 25 atm
	20.1 cm^3 CO_2/ cm^3 H_2O	at 20°C, 35 atm
	23.9 cm^3 CO_2/ cm^3 H_2O	at 20°C, 45 atm
	31.0 cm^3 CO_2/ cm^3 H_2O	at the critical point
Diffusion coefficient of dissolved CO_2 gas in	0.960 x 10^5 cm^2/sec	at 0°C
	1.17-1.28 x 10^{-5} cm^2/sec	at 10°C
	1.60-1.77 x 10^{-5} cm^2/sec	at 20°C
	1.75-2.29 x 10^{-5} cm^2/sec	at 30°C
Latent Heat of fusion	189.6 J/g	at –56.2°C
Latent Heat of vaporization	577 J/g	at –78.5°C (solid)
	288 J/g	at 20°C
	234 J/g	at 0°C
Apparent activation energy for adsorption	24.7 kJ/ mole	

Tableau I-7. Propriétés physiques du CO_2 [35]

Von Stackelberg *et al.* ont été les premiers à analyser par rayon X la structure des molécules d'eau dans l'hydrate de CO_2 [35] et ont trouvé qu'elle consistait en une maille de 46 molécules d'eau où deux petites et six larges cavités contiennent les molécules de CO_2. L'hydrate de CO_2 est donc de structure I.

Plusieurs études visant à déterminer les paramètres d'équilibre de l'hydrate de CO_2 ont été publiées. Chen[37] a rassemblé ces données et construit le diagramme d'équilibre de l'hydrate de CO_2 connu aujourd'hui (Figure I-14).Diverses études ont confirmé la composition de cet hydrate dont le nombre d'hydratation est de n = 7,30.

L'étude sur la formation d'un hydrate mixte à partir d'un mélange de gaz CO_2-N_2 montre la prédominance du CO_2 dans la phase hydrate avec 96% molaire pour une composition de gaz de départ de 17% CO_2 et 83% N_2 à 274 K[38]. L'addition de promoteurs, pour abaisser la pression de formation de l'hydrate, comme le TBAB, ne semble pas avoir d'effet sur cette sélectivité ; puisque la concentration de CO_2 dans la phase hydrate est quatre fois supérieure à celle dans le mélange de gaz et la capacité de stockage de cet hydrate est de 35 volumes de gaz pour un volume d'hydrate.[39]

Bien entendu, la séquestration de CO_2 dans le milieu naturel, géologique ou océanique, ne peut s'envisager que sous forme d'hydrate de CO_2 pur, tout ajout d'additif en quantité importante étant proscrite pour des raison aussi bien économiques qu'environnementales.

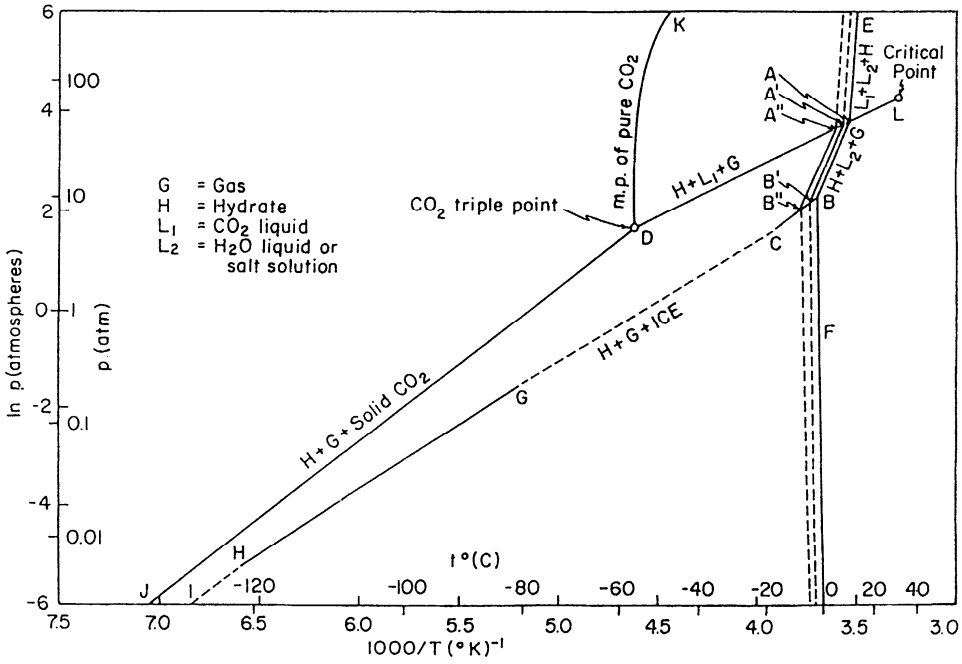


Figure I-14. Diagramme de phase de l'hydrate de CO2 dans l'eau [35]

I.3.4. Séparation de gaz

La capacité des hydrates clathrates à emprisonner certains gaz est équivalente à celle d'adsorption des meilleurs charbons actif et zéolites.[40] Il est donc aisément réalisable de concentrer un mélange de gaz en un composé donné.
Le facteur d'enrichissement d'une espèce M par rapport à une autre M', dans un mélange de gaz, est donné par la formule suivante:

$$\eta(M/M') = \left(\frac{\sum_i v_i \theta_{Mi}}{\sum_i v_i \theta_{M'i}} \right) \left(\frac{p_{M'}}{p_M} \right) \qquad \textbf{(I-1)}$$

ν_i : fraction des cavités de type i par rapport aux molécules d'eau formant une structure, pour les hydrates de structure I $\nu_1 = 1/23$

i : type de cavités.

$\theta_{M'}$, θ_M : Températures de l'espèce M' et M respectivement.

$p_{M'}$, p_M : Pressions partielles de M' et M respectivement.

Une étude, menée par Englezos *et al.*[41] visant à séparer le CO_2 dans des fumées de combustion issues d'une unité de gazéification (IGCC) en formant des hydrates, a montré qu'il est possible de séparer le CO_2 de l'hydrogène et d'obtenir une phase hydrate contenant 98% de CO_2 ; et 96% d'H_2 dans le gaz restant, en combinant une unité de séparation par membrane, à partir d'un mélange de gaz initialement à 40% de CO_2 et 60% d'hydrogène. L'ajout de 2,5% de propane dans le mélange de gaz comme additif, permet de réduire la pression opératoire de 7,5 à 3,8 MPa sans que cela n'affecte le taux de séparation obtenu.

Chapoy *et al.*[42] ont étudié la capacité de séparation des composants du gaz naturel avec la structure semi-clathrate du TBAB. Des analyses de composition ont montré la séparation sélective des petites molécules de méthane et de dioxyde de carbone dans les cavités du semi-clathrate de TBAB. Cette sélectivité au méthane semble s'accroître de 74,56 à 96,95 % molaire lorsque la concentration du TBAB dans la solution varie entre 0 et 35% massique. Au-delà de cette concentration de TBAB et jusqu'à 43%, la concentration en méthane reste constante ; ceci est attribué à un éventuel changement de structure des cavités à cette composition de la solution.

L'avantage des techniques de séparation aux hydrates, par rapport aux techniques classiques comme l'absorption aux amines ou l'adsorption, est principalement de consommer moins d'énergie. Il est à noter que ce procédé de séparation dans une installation de gazéification IGCC consomme environ 4.4% d'énergie pour un mélange de gaz (H_2/CO_2) et 15.8% lorsque le mélange de gaz initial est du (N_2/CO_2). Duc *et al.*[39] ont reporté que la capture de CO_2 dans l'industrie de l'acier serait plus profitable, comparée aux technologies telles que l'absorption aux amines et la séparation par membranes. Le coût d'un tel procédé serait entre 14.5 et 29.6 €/tonne de CO_2 capturé pour un mélange initial en contenant 23 à 36%.

D'autres études ont montré la possibilité d'application des hydrates en tant que moyen de récupération du CO_2 dans des mélanges de gaz tels que (CO_2/N_2) ou (CO_2/H_2), puisque l'utilisation de ces mélanges conduit à l'occupation des cages d'hydrates principalement par le CO_2. Un maximum de 8 molécules de CO_2 par 46 molécules d'eau peuvent être emprisonnées dans des cages d'hydrate.

I.3.4.1. Séparation du mélange CO_2/N_2 en postcombustion

Généralement le gaz se trouvant en sortie d'installations où a été opéré une post combustion est un mélange contenant 15-20% de CO_2, 5-9 % de O_2 et le reste en N_2. Un procédé de séparation d'un mélange initial de (16.9% CO_2/reste en N_2) en trois étages, a été présenté sur la Figure I-15.[43] Le problème de la nécessité d'une haute pression au premier étage (10 MPa) est ici pallié en ajoutant du THF qui réduit considérablement les pressions de formation des hydrates sans affecter l'efficacité de la séparation.[44, 45] Le procédé opère donc à 273.7 K et 2.5 MPa et couple la séparation par formation d'hydrate en trois étages et la séparation par membrane pour avoir une concentration de 96% de CO_2 en sortie, même si on récupère 50% du CO_2 initial dans le premier étage déjà et 37% dans le troisième.

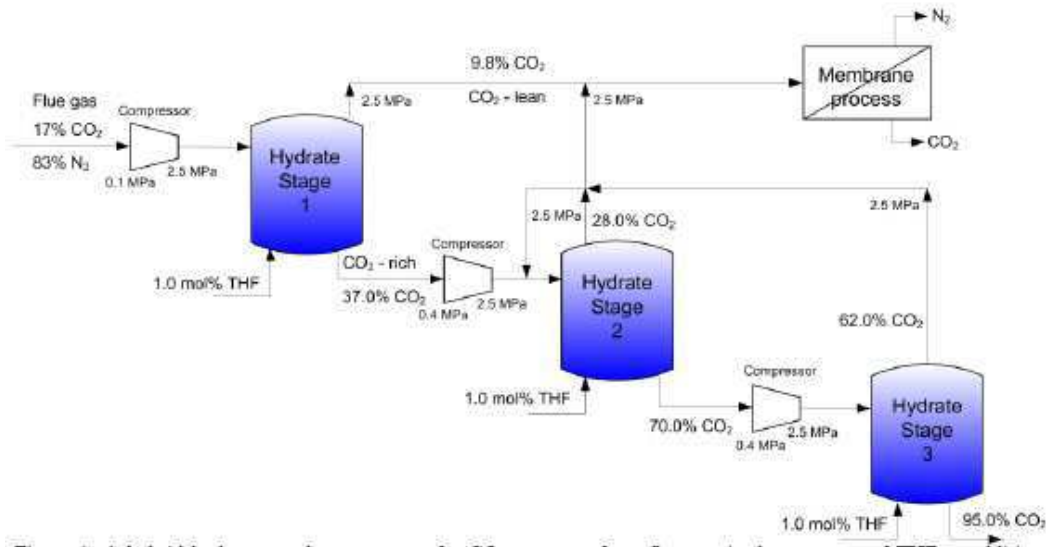


Figure I-15. Schéma du procédé de récupération du CO2 à partir d'u mélange N2/CO2 + THF

I.3.4.2. Séparation du CO_2/H_2 en pré-combustion

Linga *et al.* (2007a)[43] ont utilisé un mélange de CO_2/H_2 contenant 39.2-mol% CO_2 qui est environ la quantité retrouvée dans des installations NGCC (natural gas combined cycle) ou IGCC (integrated coal combined cycle). Il a été trouvé que les cristaux d'hydrates contenaient une plus haute concentration de CO_2 et que ce procédé pouvait être utilisé pour la séparation de ce gaz de l'hydrogène. Le procédé représenté sur la Figure I-16 consiste en deux étages et une membrane de séparation et permet de récupérer jusqu'à 99% de CO_2 et de l'hydrogène pratiquement pur. L'addition de 2.5% de propane permet de réduire la pression de formation de ces hydrates sans pour autant affecter l'efficacité de la séparation [46].

Le calcul du nombre d'étages nécessaires pour réaliser une séparation de gaz avec des spécifications données à partir d'hydrates peut se faire grâce à un diagramme *x-p* tel que celui de la Figure I-17). On y retrouve l'enveloppe de phase, constituée par une courbe de dissociation et une courbe de formation. Plus l'enveloppe de phase est large, moins le nombre d'étages nécessaires pour la séparation du mélange de gaz sera élevé.

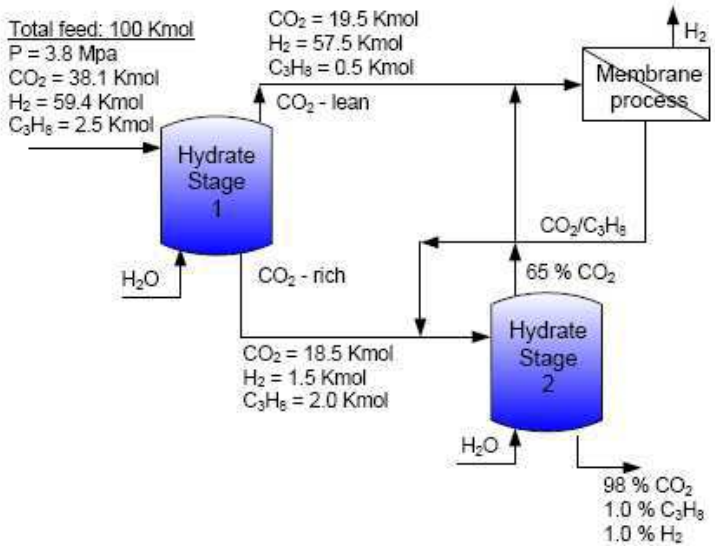


Figure I-16. Procédés de séparation du CO_2 dans un mélange de H_2/CO_2

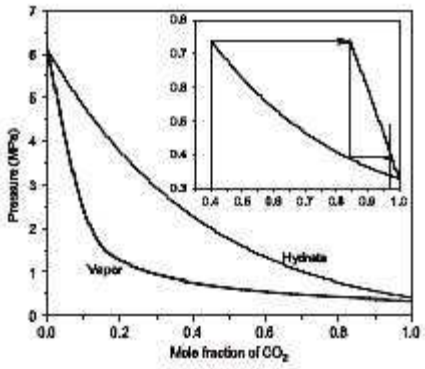


Figure I-17. Diagramme *x-p* pour un système d'hydrate formé à partir d'un mélange de gaz contenant du CO_2 [47]

I.4. Mesure des propriétés thermodynamiques des hydrates de gaz

La mesure des conditions de formation et d'équilibre des hydrates de gaz a donné lieu au développement de nombreuses techniques expérimentales, dont on ne présentera ici qu'une partie.

I.4.1. La technique PVT

Une des premières méthodes pour la détermination des températures de dissociation des semi-clathrates a été la technique PVT. Elle consiste à mesurer les variations de la pression en fonction de la température dans un réacteur à volume constant où l'hydrate est mis en équilibre avec la phase aqueuse et le gaz.[48]

La Figure I-18 représente un diagramme typique d'un test PVT. On voit qu'à partir du point P_0 la pression baisse lentement à mesure que la température diminue, jusqu'à atteindre les conditions de formation de l'hydrate au point P_1. Le début de l'étape de formation est accompagné par une forte chute de pression due à la consommation du gaz, et quelquefois d'une légère augmentation de température. Au point P_2 commence le réchauffement. La dissociation de l'hydrate, libérant progressivement le gaz, provoque une augmentation rapide de la pression jusqu'au point P_3, où on considère que tout l'hydrate s'est dissocié. Une brusque variation de la pente marque alors la fin de la libération du gaz piégé.[49]

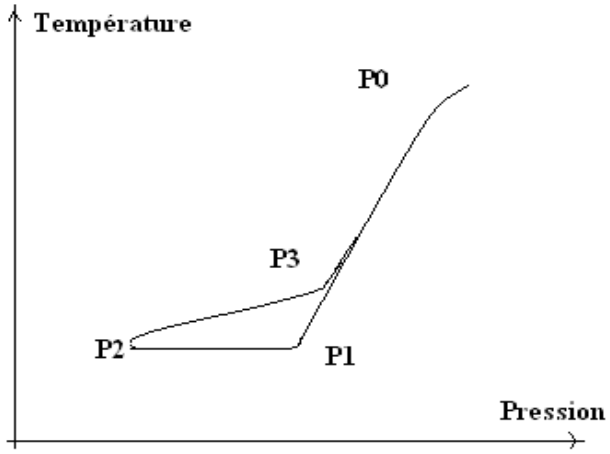


Figure I-18. Variation de la pression et de la température lors d'un enregistrement PVT

La technique PVT nécessite un équipement lourd et demande des temps d'expérimentation très importants afin de garantir que l'équilibre soit atteint à chaque point de mesure. Les mesures peuvent se faire en mode statique, sous forme d'une succession de paliers isotherme, ou en mode dynamique, selon une rampe de température programmée. Dans ce cas la vitesse de réchauffement doit être très faible pour assurer que la dissociation ait lieu dans des conditions très proches de l'équilibre.

I.4.2. Les mesures en réacteur instrumenté

Les réacteurs utilisés pour l'étude des hydrates de gaz sont une extension de la cellule PVT, qui permet en outre de réaliser des prises d'échantillons pour analyser les phases en présence, voire de procéder à des analyses in situ grâce à des sondes granulométriques ou spectroscopiques.

Ils comportent généralement 4 parties[50] :

- La cellule d'équilibre où est introduit l'échantillon, elle est souvent de forme cylindrique et son volume varie d'un fabriquant à un autre. Elle doit être fabriquée à partir de matériaux non corrosifs et résistants à de hautes pressions et températures. Elle est souvent équipée de fenêtres permettant de voir l'évolution du système et d'un agitateur qui assure l'homogénéité de ce dernier.
- Un système d'introduction de l'échantillon, représenté par une pompe à haute pression qui mesure la quantité de liquide introduite dans le système ainsi que la bouteille de gaz utilisé.
- Un système d'analyse de composition, qui consiste en un échantillonneur connecté à un appareil de chromatographie.
- Un système de mesure de la pression et de la température moyennant des capteurs.

I.4.3. Mesure des compositions d'équilibre par spectroscopie

Les premières études cristallographiques sur les hydrates de gaz ont été menées par von Stackelberg, puis par Jeffrey et *al.*,[14] par diffraction des RX. La spectroscopie par diffraction de neutrons, qui permet de localiser les protons dans les cages de la structure, a également été abondamment employée pour l'étude des hydrates.[51] Des mesures cinétiques peuvent être effectuées grâce à ces mêmes méthodes.[52]

Pour déterminer l'occupation des cavités d'hydrates, la spectroscopie Raman est utilisée. Elle permet, à partir d'une liaison moléculaire donnée, de situer la molécule en question. La fréquence de la liaison C—H peut, par exemple, spécifier si la molécule de méthane est dissoute dans la phase liquide ou piégée dans les cavités de l'hydrate.[53] Cependant, le Raman n'est utilisé que pour analyser les hydrates simples à petites molécules (comme le méthane ou le dioxyde de carbone), car une plus large molécule provoque des distorsions des cages ce qui affecte le signal Raman.[54]

Actuellement, ces méthodes d'analyse sont couplées avec des méthodes macroscopiques qui consistent à filmer la formation et/la dissociation des hydrates[55,56]. Ce couplage permet d'observer le changement de morphologie d'un hydrate lors de l'utilisation d'un inhibiteur, par exemple, ou encore de mesurer le taux de croissance[56,57] d'un hydrate conduisant ainsi à faire des hypothèses sur les transferts de masse et de chaleur ou encore sur les cinétiques.[58]

I.4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (ACD) ou differential scanning calorimetry (DSC) est une technique utilisée pour la détermination des paramètres d'équilibre des systèmes à changement de phase.[48]

Pour vérifier sa validité, les températures de dissociation de l'hydrate de méthane dans différentes solutions de chlorure de sodium, obtenues par DSC, ont été comparées à celles obtenues par une technique PVT. Les résultats dans les deux méthodes sont concordants.[49] Cependant, la DSC est plus rapide, nécessite des volumes d'échantillons plus petits et peut être appliquée à tous les types de fluides, comme les émulsions, les suspensions, les fluides corrosifs ou contenant des solides abrasifs.[59]

La principale limitation de cette méthode reste l'absence d'agitation ce qui rend la quantification des hydrates difficile.

I.4.5. Application de l'équation de Clausius-Clapeyron

Le calcul de l'enthalpie de dissociation (ΔH_d) par l'équation de Clausius–Clapeyron nécessite de connaître les points de pression et température d'équilibre puisqu'elle est obtenue à partir de la relation :

$$\frac{d\ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_d}{ZR} \qquad \textbf{(I-2)}$$

P, T : pression et température d'équilibre
Z : facteur de compressibilité
R : constante des gaz parfaits

Cette équation n'est valable que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- Le taux d'occupation des gaz dans chaque cavité ne doit pas changer significativement.
- Les changements de volume dans la phase condensée doivent être négligeables par rapport au volume de gaz. La composition du gaz doit rester constante.

Sloan et Fleyfel ont déterminé les enthalpies de dissociation à partir des points d'équilibres de quelques systèmes d'hydrates de gaz purs ou de mixtures de gaz. Il a été conclu que ΔH_d dépendait de la taille de la molécule de gaz ou du type de la cavité occupée et pas du type ni de la concentration de ce gaz.[4]

Bien que difficile à appliquer aux systèmes d'hydrates mixtes, l'équation de Clausius-Clapeyron reste utilisée pour avoir une approximation de l'enthalpie de dissociation de ces hydrates.

I.5. Modélisation thermodynamique des équilibres entre phases en présence d'hydrates

Un des objectifs de cette thèse est de proposer un moyen de modéliser les équilibres Hydrate-Liquide-Vapeur (HLV) en présence de semi-clathrates. On présente dans ce qui suit les principes utilisés de longue date pour la modélisation des hydrates, qui servira de base à la modélisation des semi-clathrates présentée au chapitre IV.

I.5.1. Condition d'équilibre entre phases

L'équilibre entre plusieurs phases composées des constituants *i*, à la pression *p* et à la température *T* supposées constantes et homogènes pour l'ensemble du système, est atteint lorsque l'enthalpie libre globale *G* du système est minimale. Le potentiel chimique de l'espèce *i* dans une phase α est défini comme la dérivé partielle de l'enthalpie libre de la phase considérée par rapport au nombre de moles de l'espèce *i* qu'elle contient :

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{dn_i^{\alpha}} \right)_{T,p,n_i} \tag{I-3}$$

Le bilan matière sur chaque constituant, exprimant l'absence de transformation chimique, donne pour un système à deux phases α et β :

$$dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} = 0 \tag{I-4}$$

La condition du minimum d'enthalpie libre du système en équilibre s'écrit alors pour chaque constituant :

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} = 0 \tag{I-5}$$

Ce que l'on peut étendre au cas d'un équilibre triphasique hydrate – liquide – vapeur :

$$\mu_i^{H} = \mu_i^{L} = \mu_i^{V} \tag{I-6}$$

Dans chaque phase, le potentiel chimique d'une espèce peut s'exprimer en fonction de sa fugacité :

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{0} + RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{p^{0}} \tag{I-7}$$

Où le potentiel chimique de référence μ_i^{0} représente l'enthalpie libre molaire du constituant dans l'état thermodynamique standard, à l'état de gaz parfait à la pression standard p^0 = 101325 Pa. La condition d'équilibre HLV s'exprime alors sous la forme équivalente :

$$f_i^{H} = f_i^{L} = f_i^{V} \tag{I-8}$$

Le but de toute modélisation d'équilibre HLV est donc d'exprimer les potentiels chimiques ou les fugacités des différentes espèces (eau, molécules invitées, promoteurs ou inhibiteurs) dans chacune des phases. Nous allons brièvement présenter dans ce qui suit les modèles couramment employés pour cela.

I.5.2. Calcul d'équilibre en présence d'hydrates de gaz

Le but de l'étude de l'équilibre des phases en présence d'hydrates est d'abord industriel, pour éviter leur formation, mais aussi pour déterminer leur composition. Les premières méthodes utilisées pour le calcul des pressions et températures de formation des hydrates étaient basées sur des graphiques établis à partir de résultats expérimentaux. Ces techniques, « par densité de gaz » et « par le coefficient de distribution K_{vsi} », ne permettent d'avoir que des approximations et n'ont pu être appliquées qu'aux hydrates de type sI et sII.[60]

Le modèle de Van der Waals et Platteuw est employé depuis 1959 pour la modélisation rigoureuse des équilibres HLV. Cette approche représente les interactions entre les molécules d'eau formant la structure cristalline et les molécules de gaz sur la base d'une analogie avec le phénomène d'adsorption.

I.5.2.1. Analogie avec l'adsorption de Langmuir

En retenant les hypothèses de la théorie de l'adsorption de Langmuir et en les adaptant au phénomène d'enclathration, on peut faire l'analogie avec la formation d'hydrates en remplaçant les mots « adsorption » par « enclathration », « site » par « cavité » et « surface » par « unité cristalline »[61]

- L'adsorption des gaz se fait sur des sites sur la surface du solide.
- L'énergie d'adsorption sur la surface est indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées.
- La quantité adsorbée maximale correspond à une molécule par site.
- L'adsorption est localisée et a lieu par collision de la phase gaz avec des sites vacants.
- Le taux de désorption dépend uniquement de la quantité du matériau sur la surface.

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw suppose alors les hypothèses suivantes[62] :

- Chaque cavité contient au plus une molécule de gaz.
- Les gaz formant l'hydrate sont considérés comme gaz parfaits.
- Les interactions gaz-gaz peuvent être négligées.
- Les cavités de la structure hydrates sont considérés parfaitement sphériques.

I.5.2.2. Le modèle de Van der Waals et Platteeuw

En retenant comme état de référence pour la phase hydrate la structure cristalline β, identique à la structure de l'hydrate mais vide de molécules invitées, Van der Waals et Platteuw expriment le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate par :

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT\sum_i \nu_i \ln\left[1 - \sum_j \theta_{ji}\right] \qquad \text{(I-9)}$$

Dans cette expression, θ_{ji} représente le taux moyen de remplissage des cavités de type i par l'espèce invitée j, sachant qu'il y a ν_i cavités i par maille élémentaire dans la structure

cristalline. Ce taux de remplissage est relié aux fugacités des l'espèce invitées par les constantes de Langmuir C_{ji}, exprimant l'affinité entre chaque espèce j et la cavité de type i :

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{1 + \sum_k C_{ki} f_k} \tag{I-10}$$

Différentes variantes du modèle ont été développées en utilisant différentes méthode d'obtention des constantes de Langmuir. Ces dernières peuvent s'exprimer à partir de la théorie de Lennard-Jones-Devonshire par l'intégration d'un potentiel de cellule sur l'ensemble du volume de la cavité supposée sphérique :

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 dr \tag{I-11}$$

où w(r) est le potentiel de Kihara pour une cellule sphérique de rayon R, exprimé par :

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

où les termes δ^N sont donnés par :

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \tag{I-13}$$

et z est le nombre de coordination, ou nombre de molécules d'eau contenues dans la cavité.

a, σ et ε représentent respectivement le rayon du noyau sphérique, la distance entre deux molécules pour un potentiel nul et le potentiel maximum d'interaction.

GAZ	**2*a* / Å**	**σ / Å**	**ϵ/k / K**
Méthane	0.600	3.2398	153.17
Ethane	0.800	3.3180	174.97
Ethylène	0.940	3.2910	172.87
Propane	1.360	3.3030	200.94
Propylène	1.300	3.2304	202.42
Cyclopropane	1.000	3.4559	210.58
Isobutane	1.600	3.1244	220.52
Azote	0.700	3.6142	127.95
Oxygène	0.720	2.7673	166.37
Dioxyde de carbone	0.720	2.9681	169.09
Sulfure d'hydrogène	0.720	3.1558	205.85
Argon	0.368	2.9434	170.50
Krypton	0.460	2.9739	198.34
Xénon	0.560	3.1006	201.34
Hexafluorure de soufre	1.620	3.1379	220.73

Tableau I-8. Paramètres de Kihara pour les interactions hydrate-gaz

Les valeurs des paramètres ε, σ et a ont été publiés pour les gaz formateurs d'hydrates les plus communs (cf. Tableau I-8). On notera que ces derniers dépendent seulement de la molécule invitée et sont indépendant du type de cavité.

Afin de simplifier le calcul des constante de Langmuir, Munck *et al*.[63] ont proposé la relation empirique suivante :

$$C_{ji} = \left(\frac{A_{ji}}{T}\right)\exp\left(\frac{B_{ji}}{T}\right) \qquad \text{(I-14)}$$

Les paramètres A_{ki} et B_{ki}, pour une espèce invitée donnée dans une cavité donnée, sont estimés à partir d'un grand nombre de données d'équilibre expérimentales. Le Tableau I-9 rassemble les paramètres de quelques gaz formant des hydrates de structure I et II.

		Petites cavités		**Cavités larges**	
Gaz	**Structure**	**A * 10^3 (K/atm)**	**B (K)**	**A * 10^3 (K/atm)**	**B (K)**
C1	I	0.7228	3187	23.35	26.53
	II	0.2207	3453	100.0	1916
C2	I	0.0	0.0	3.039	3861
	II	0.0	0.0	240.0	2967
C3	II	0.0	0.0	5.455	4638
IC4	II	0.0	0.0	189.3	3800
C4	II	0.0	0.0	30.51	3699
N2	I	1.617	2905	6.078	2431
	II	0.1742	3082	18.00	1728
CO_2	I	0.2474	3410	42.46	2813
	II	0.0845	3615	851.0	2025
H_2S	I	0.0250	4568	16.34	3737
	II	0.0298	4878	87.2	2633

Tableau I-9. paramètres A_{ki} et B_{ki} pour quelques hydrates de gaz de structure I et II[63]

I.5.2.3. Modélisation des équilibre HLV

Le modèle de Van der Waals et Platteuw est employé pour expliciter la condition d'équilibre, exprimé sur, l'eau entre les phases hydrate et liquide par rapport à l'état de référence β :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \qquad \text{(I-15)}$$

La phase aqueuse L n'étant pas supposée idéale, la différence de potentiel chimique de l'eau entre les deux phases dépend de l'activité de l'eau dans la phase liquide :

$$\Delta\mu_w^{\beta-L} = \Delta\mu_w^{\beta-R} + RT\ln a_w \tag{I-16}$$

L'indice *R* se réfère à l'état de référence retenu pour l'eau, soit l'eau pure à l'état liquide. L'équation précédente peut être explicitée à partir de l'expression proposée par Holder *et al.*[64]:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-R}(T,p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,p_0)}{RT_0} + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{RT}dp - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-R}}{RT^2}dT \tag{I-17}$$

où les température et pression de référence valent respectivement T_0 = 273,15 K et p_0 = 0 MPa. $\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,p_0)$ est la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase β et l'eau liquide pure à T_0, p_0. $\Delta v_w^{\beta-R}$ est la différence de volume molaire et $\Delta h_w^{\beta-R}$ la différence d'enthalpie molaire de l'eau entre les deux phases. Cette dernière, fonction de la température, s'exprime par :

$$\Delta h_w^{\beta-R}(T) = \Delta h_w^{\beta-R}(T_0) + \int_{T_0}^T Cp_w dT \tag{I-18}$$

La capacité calorifique de l'eau peut être considérée comme constante, ou pour plus de précision représentée par une relation linéaire de la température :

$$Cp_w = a + b(T - T_0) \tag{I-19}$$

L'intégration de l'expression de Holder est généralement faite en retenant l'hypothèse que la variation de la différence de volume molaire de l'eau entre la phase β et l'eau pure avec la pression et la température est négligeable. La température employée pour l'intégration du terme $\int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{RT}dp$ est alors la température moyenne :

$$\overline{T} = \frac{T + T_0}{2} \tag{I-20}$$

On obtient alors l'expression suivante pour le potentiel chimique en phase liquide :

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,p_0)}{RT_0} + p\frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{R\overline{T}} - \frac{\Delta h_w^{\beta-R} + b/2\,T_0^2 - aT_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{a - bT_0}{R}\right) + \frac{b}{2R}(T - T_0) + RT\ln a_w \tag{I-21}$$

Cette relation, combinée à l'expression de la condition d'équilibre donne, en faisant intervenir le modèle de Van der Waals et Platteuw dans l'expression du potentiel chimique en phase hydrate, l'équation employée pour la modélisation des équilibres HLV :

$$p\frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{R\overline{\overline{T}}}-\sum_i \nu_i \ln\left(1+\sum_j C_{ji} f_j\right)-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,p_0)}{RT}$$
$$+\frac{\Delta h_w^{\beta-R}(T_0)+b/2\,T_0^2-aT_0}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)+\left(\frac{a-bT_0}{R}\right)\ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \qquad \text{(I-22)}$$
$$-\frac{b}{2R}(T-T_0)-\ln a_w=0$$

La résolution de cette équation nécessite la donnée des propriétés thermodynamiques de référence $\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,p_0)$, $\Delta v_w^{\beta-R}$, $\Delta h_w^{\beta-R}(T_0)$ et des paramètres *a* et *b*. Des valeurs pour les paramètres de référence ont été publiées pour les deux principales structures d'hydrates par Parrish et Prausnitz,[62] Munck *et al*.[63] et Holder *et al*.[64] Elle nécessite également le calcul de la fugacité des gaz et de l'activité de l'eau dans la phase aqueuse.[65] Les autres grandeurs nécessaires, à savoir les fugacités des espèces invitées et l'activité de l'eau sont habituellement obtenues respectivement à partir d'équations d'état et de modèles de solution. Dans ce travail, le modèle SAFT-VRE a été utilisé pour le calcul de ces deux grandeurs. Nous présentons dans la suite de ce chapitre les bases de la théorie SAFT.

I.6. Le modèle SAFT

I.6.1. Origines de la théorie SAFT

L'équation d'état développée à l'origine par Van der Waals est basée sur l'idée d'un terme d'attraction représentant les forces d'attraction et un terme représentant les interactions répulsives basé sur le modèle de sphère dure. Depuis, d'autres équations d'états ont été développées sur la même base, en améliorant à chaque fois la contribution du terme de sphère dure. Seulement, ces derniers modèles n'étaient applicables que pour des molécules supposées sphériques et ne pouvant pas s'associer entre elles. On ne peut donc pas appliquer les équations d'états connues jusqu'alors pour représenter un fluide dont les molécules sont fortement non sphériques ou qui peuvent s'associer.

En 1989, Chapman *et al.*[66] ont développé pour la première fois une théorie statistique permettant la caractérisation thermodynamique d'un fluide en incorporant les effets d'association et les différentes interactions ayant lieu entre les molécules le formant. Cette théorie, SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), permet d'obtenir d'excellents résultats pour la modélisation du comportement des fluides associatifs, ainsi que des chaînes non-associatives. Le principal avantage de la théorie SAFT est qu'elle donne une représentation physique plus réaliste des molécules en prenant en compte leur forme, leur taille, ainsi que les différentes interactions qui peuvent s'établir entre les molécules d'un fluide.

De plus, contrairement aux équations d'état cubiques, l'équation SAFT peut représenter des molécules non sphériques ainsi que différents types de fluides (Solution d'électrolytes, solvants polaires, fluides à liaison hydrogène).

I.6.2. Les fluides associés

En fonction de l'application désirée, le calcul d'équilibre entre fluides peut être effectué à travers une équation d'état appropriée (ex. Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong), un modèle de composition locale ou une méthode de contribution de groupe. Seulement,

beaucoup de fluides ne peuvent être représentés par de telles équations, et spécialement les mélanges car ils nécessitent des règles de mélange spécifiques. Ces fluides (électrolytes, solvants polaires, fluides contenant des liaisons hydrogène, polymères, les cristaux liquides, les plasmas … etc.) font intervenir d'importantes forces intermoléculaires : les forces de Coulomb, des forces polaires, des forces de complexion, des forces d'induction, ou encore des forces associés à la flexibilité de chaîne.[67]

Une partie de ces fluides, dits fluides associés, s'associent pour former de plus longues chaînes de dimères ou de polymères. Les forces intermoléculaires mises en jeu dans ces fluides sont plus fortes que les forces de dispersion ou les faibles interactions électrostatiques, mais restent plus faibles que les forces caractéristiques des molécules formées par réactions chimiques (Figure I-19).

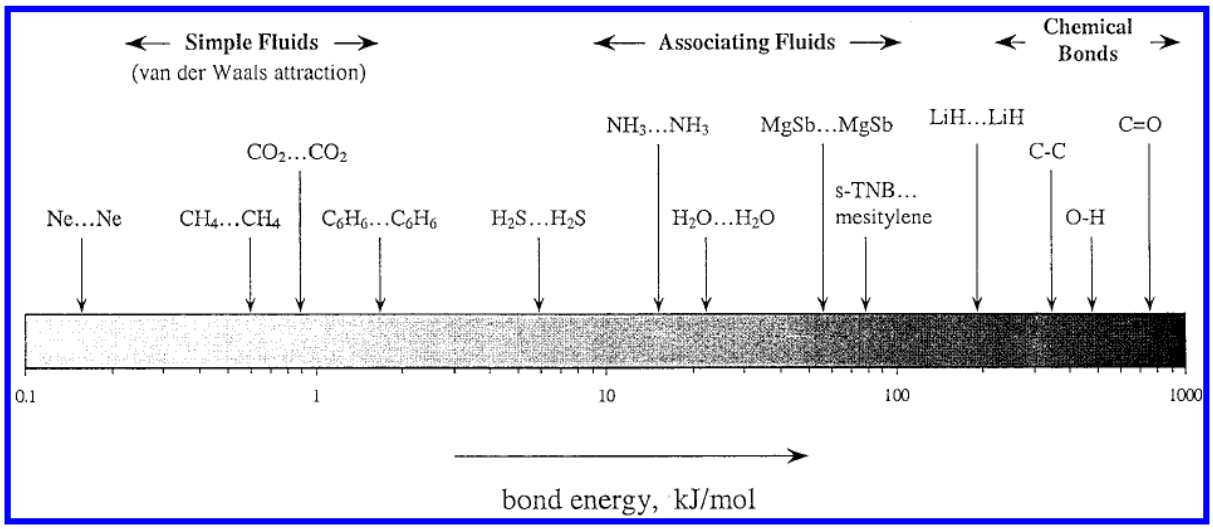


Figure I-19. Energies de liaisons pour les fluides simples, les fluides associés et les énergies de liaisons chimiques[67]

I.6.3. La représentation des molécules dans la théorie SAFT

Dans la théorie SAFT, les molécules sont représentées sous forme de segments sphériques de diamètre σ, ayant une certaine énergie d'interaction attractive ε et interagissant entre eux pour former une chaîne de molécules (Figure I-20). Ces segments peuvent avoir des sites d'association permettant aux différentes chaînes de se lier, par exemple à travers des liaisons hydrogène (Figure I-21).

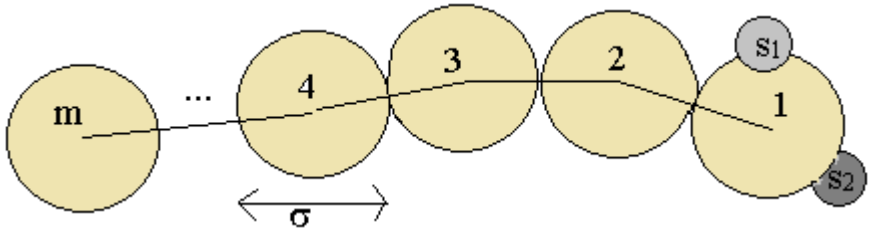


Figure I-20. Représentation d'une molécule d'alcane selon SAFT mettant en évidence les segments m formant la chaîne d'alcane et les sites d'association s1 et s2.

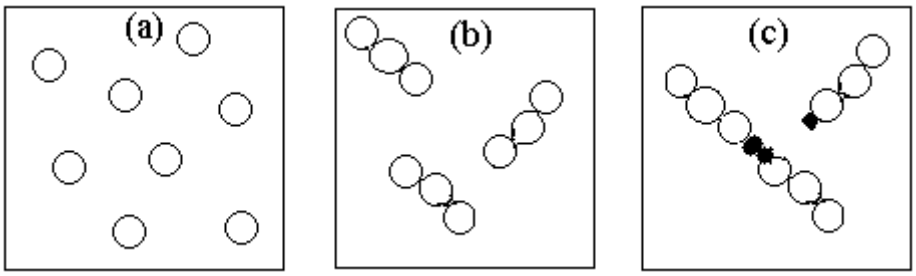


Figure I-21. Schéma de la perturbation pour la formation d'une molécule dans le formalisme SAFT. (a) Système initial de particules de référence (sphères dures) combinées pour former (b) des chaînes linéaires. (c) A ces chaînes de molécules, des sites d'association sont ajoutés.

L'interaction entre les molécules est soumise à une certaine énergie, ou potentiel d'interaction, variant suivant la distance entre deux molécules et représentant les forces d'attraction et de répulsion qu'elles exercent entre elles. On retiendra parmi ces potentiels d'interaction, les trois plus connus.

A. Le potentiel de sphères dure (hard spheres)

Le potentiel de sphères dures représente l'interaction entre deux particules sphériques impénétrables qui se repoussent fortement lorsqu'elles s'entrechoquent à faible distance. Pour deux sphères de diamètre σ séparées par une distance r, il est défini comme :

$$U_{HS}(r)=\begin{cases}\infty & si \quad r\prec\sigma \\ 0 & si \quad r\geq\sigma\end{cases} \tag{I-23}$$

B. Le potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones décrit par la formule suivante, met en jeu le diamètre des particules σ, le puits ε et la distance séparant les deux particules r :

$$U_{LJ}(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{I-24}$$

ε : puits du potentiel ; σ : diamètre de la particule

C. Le potentiel de puits carré (square well)

Ce potentiel est une extension du potentiel de sphères dures, et prend en compte également les interactions attractives. Il est décrit mathématiquement comme suit :

$$U_{SW}(r)=\begin{cases}\infty & r\prec\sigma \\ -\varepsilon, & \sigma\prec r\prec r_c \\ 0, & r\geq r_c\end{cases} \tag{I-25}$$

r_c : limite du potentiel ; ε : puits du potentiel ; σ : diamètre de la particule

I.6.4. Expression mathématique de l'équation SAFT

L'équation SAFT représente l'énergie libre d'Helmholtz résiduelle A^{res}, différence entre l'énergie libre de la molécule dans l'état réel et celle qui correspond à un état idéal, comme la somme de trois contributions. La première contribution A^{seg} caractérise les segments individuels. La deuxième contribution A^{assoc} traduit la présence d'interaction spécifiques entre deux sites d'association (exemple : la liaison hydrogène). Le troisième terme, la contribution de chaîne A^{chain}, caractérise la présence de liaisons covalentes entre les segments formant des chaînes.

La forme générale de l'équation SAFT pour des molécules formées de chaînes et d'autres molécules associées est donnée par :

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{réel}}{NkT} - \frac{A^{ideal}}{NkT} = \frac{A^{seg}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \tag{I-26}$$

N : nombre de molécules de volume b

k : constante de Boltzmann

Pour un fluide pur, les expressions des différentes contributions de l'équation SAFT sont données comme suit :

A. La contribution idéale

L'énergie libre d'un gaz idéal est donnée par :

$$\frac{A^{ideal}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^{3}) - 1 \tag{I-27}$$

ρ est la densité des molécules (égale au nombre de molécules divisé par le volume), Λ est la longueur d'onde de de Broglie.

B. La contribution de segment

En supposant qu'une molécule est formée de *m* segments, la contribution A^{seg} correspond à la somme des contributions de tous les segments sphériques non associés composant la molécule :

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = \sum_i x_i m_i \frac{A^{mono}}{N_s kT} \tag{I-28}$$

x_i est la fraction molaire de l'espèce *i*

Le terme de monomère est donné par la somme de deux termes, l'un de référence représentant les interactions répulsives qu'il peut avoir et un terme de perturbation représentant les interactions attractives.

$$A^{mono} = A^{réf} + A^{pert} \tag{I-29}$$

A^{seg} est l'énergie libre d'Helmholtz du fluide d'un seul segment

$A^{réf}$ est l'énergie libre d'Helmholtz de référence

A^{pert} est l'énergie libre d'Helmholtz liée à la perturbation

On prend généralement comme référence le modèle des sphères dures pour représenter un segment car la structure moléculaire des sphères dures est proche de celle des fluides liquides (Weeks et al. 1971)[68].

Le terme de perturbation tient compte des interactions dispersives dans le potentiel, il est représenté par un terme de Van der Waals tel que :

$$\frac{A^{seg}}{N_s kT} = \frac{A^{HS}}{N_s kT} - \frac{\alpha^{VDW}\rho_s}{kT} \qquad \text{(I-30)}$$

N_s est le nombre total de monomères sphériques, $\frac{A^{HS}}{N_s kT}$ est l'énergie libre de sphères dures donnée par la relation de Carnahan et Starling.[69] $\rho_s = \rho\, m = N_S/V$ est la densité des segments du monomère

Si on considère des segments sphériques de monomère de diamètre σ, interagissant à travers un potentiel intermoléculaire *u,* faisant intervenir le paramètre ε lié à l'énergie d'interaction et le paramètre de forme $\phi(r,\lambda)$, alors la constante de van der Waals α^{VDW} s'écrit :

$$\alpha^{VDW} = 2\pi\varepsilon\int_{\sigma}^{\infty} r^2\phi(r)dr = 2\pi\sigma^3\varepsilon\int_{1}^{\infty} x^2\phi(x)dx = 2b^{VDW}\varepsilon\int_{1}^{\infty} x^2\phi(x)dx \qquad \text{(I-31)}$$

$b^{VDW} = 4b$ est le paramètre de forme de Van der Waals, $b = \pi\sigma^3/6$ et $x = r/\sigma$, r étant la distance entre deux monomères et λ la portée des forces attractives.

- **Théorie de perturbation**

Cette théorie est utile pour décrire un système de fluides dont on ne connaît pas précisément la structure moléculaire. Elle se base sur une fonction de distribution radiale qui permet de décrire de tels systèmes en renseignant sur la probabilité de trouver une paire ou un triplet d'atomes séparés d'une certaine distance *r*.

La fonction de distribution radiale (Figure I-22) pour un fluide donne la probabilité de présence d'un électron à une distance donnée du noyau, quelle que soit la direction.

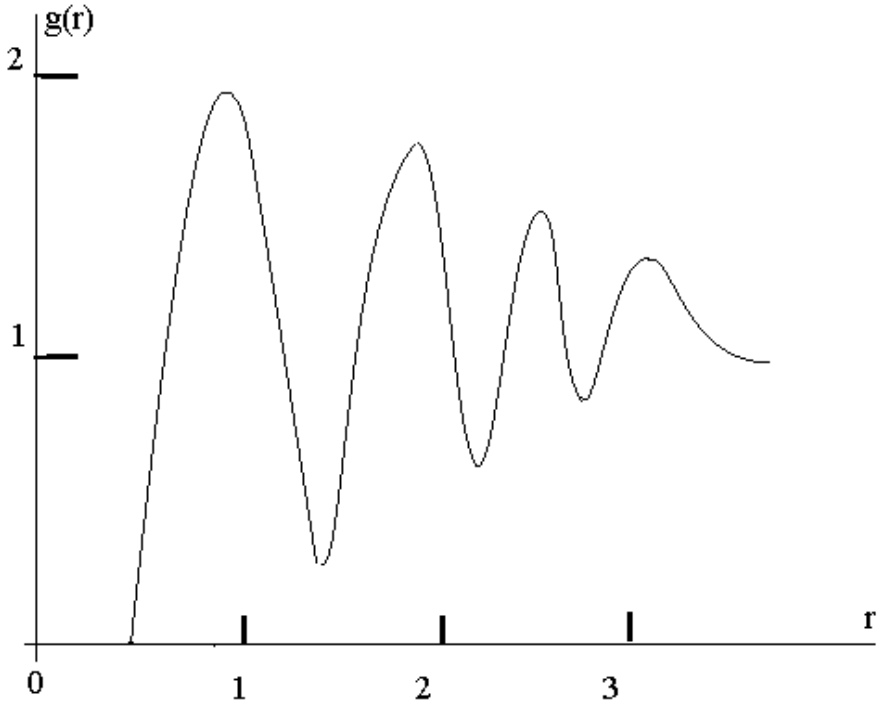


Figure I-22. Courbe représentant les variations de la fonction de distribution radiale en fonction de la distance *r*

C. La contribution de chaîne

La représentation d'une molécule est donnée par des segments de monomères sphériques qui interagissent à travers des forces de répulsion et d'attraction. Un seul segment de ce genre ne peut représenter la plupart des molécules, à cause de leurs formes non-sphériques. C'est pourquoi le modèle SAFT suppose la connexion de ces segments pour former des chaînes plus longues de molécules et inclut une perturbation due aux forces d'associations entre elles.

La contribution de l'énergie libre due à la formation d'une chaîne de monomère (polymère) est donnée par la formule suivante :

$$\frac{A^{chain}}{NkT}=\sum_i x_i(1-m_i)\ln y^{seg}(\sigma) \qquad \text{(I-32)}$$

$y^{seg}(\sigma)$ est une fonction rendant compte du contact segment-segment donnée par :

$$y(r)=g(r)\exp\left[\frac{u^M(r)}{kT}\right] \qquad \text{(I-33)}$$

g(r) est la fonction de distribution radiale. On considère que : $y^{seg}(\sigma)=y^{HS}(\sigma)$.

La fonction $y^{HS}(\sigma)$ pour une sphère dure est liée à la fonction de distribution radiale $g^{HS}(\sigma)$ dont l'expression analytique est donnée par Carnahan[69] comme :

$$g^{HS}(\sigma)=\frac{1-\frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \qquad \text{(I-34)}$$

avec :

$$\eta=\frac{\pi N_{av}}{6}\rho\sigma^3 m \tag{I-35}$$

η est la compacité ou densité réduite.

D. La contribution de l'association

L'association entre deux sites *a* et *b* a lieu lorsque ces deux sites sont à une distance suffisamment proche pour qu'il y ait interaction mais elle dépend aussi de l'orientation de ces sites (

Figure I-23). L'interaction est caractérisée par un potentiel Ψ non-centralisé mais situé au périmètre de la molécule.

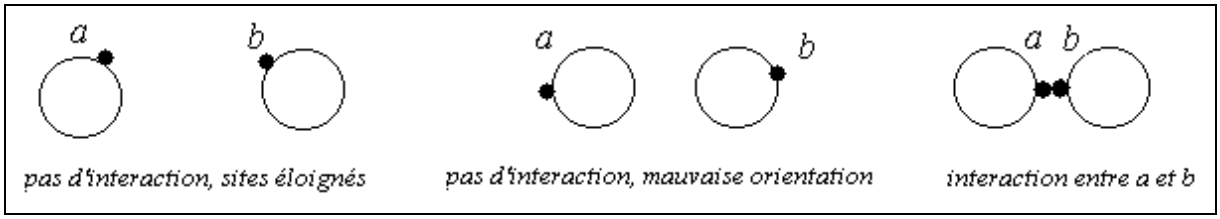


Figure I-23. Possibilités d'orientation pour les sites d'association

La contribution due à l'association entre les sites d'interaction est donnée par la théorie de Wertheim.[70]

$$\frac{A^{assoc}}{NkT}=\sum_i x_i\left[\sum_{a=1}^{s}(\ln X_{i,a}-\frac{X_{i,a}}{2})+\frac{s_i}{2}\right] \tag{I-36}$$

La somme se fait sur tout les sites *a* sur une molécule

$Xi,_a$ est la fraction molaire du constituant i non associé sue le site *a,* donné par :

$$X_{i,a}=\frac{1}{1+N_{av}\sum_j x_j\sum_{b=1}^{s}\rho Xj,_b\Delta_{a,b}} \tag{I-37}$$

$\Delta_{a,b}$:est une fonction caractérisant la force d'association entre deux sites *a* et *b* sur différentes molécules.

$$\Delta_{a,b}=\sigma_{ij}^3 g_{(\sigma)}^{seg} k_{ij,\,a/b}\left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij,\,a/b}}{kT}\right)-1\right] \tag{I-38}$$

Les paramètres ε_{ij} et σ_{ij} sont donnés par les règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij}=\eta_{ij}\frac{\sigma_i+\sigma_i}{2} \tag{I-39}$$

$$\varepsilon_{ij}=\xi_{ij}\sqrt{\varepsilon_j\varepsilon_j} \tag{I-40}$$

ξ_{ij} et η_{ij} corrigent les moyennes géométrique et arithmétique, respectivement entre les constituants *i* et *j*.

$k_{ij,\ a/b}$ caractérise le volume d'association (lié à la largeur du puits d'interaction) entre deux sites *a* et *b* entre deux chaînes de molécules *i* et *j*.

$\varepsilon_{ij,\ a/b}$ représente l'énergie d'association ou la profondeur du puits d'interaction, terme lié à la portée et l'orientation entre deux sites *a* et *b* entre deux chaînes de molécules *i* et *j*.

En résumé, le modèle SAFT requière au moins deux paramètres; le paramètre caractéristique pour l'énergie ε et le paramètre de forme ϕ pour un segment de monomère, pour décrire un fluide pur. Un troisième paramètre *m* est nécessaire pour décrire la non-sphéricité pour les fluides non-associés. Pour les fluides associés, on doit introduire encore deux paramètres $k_{ij,\ a/b}$ et $\varepsilon_{ij,\ a/b}$ pour caractériser le potentiel d'association $\psi_{i\text{-}j}$. Tous ces paramètres peuvent être obtenus par des calculs *ab initio* ou encore par des mesures directes par spectroscopie infra-rouge.

I.6.5. Les versions de SAFT

Plusieurs versions de SAFT ont vu le jour depuis l'équation originale introduite par Chapman *et al*.[66] Chacune de ses versions permet de décrire parfaitement le comportement de plusieurs fluides. Néanmoins, il a été trouvé que les équations SAFT n'étaient pas adaptées au traitement des équilibres eau-hydrocarbures.

Nous ne développerons pas toutes ses versions mais on peut citer l'équation LJ-SAFT[71, 72] (LJ : Lennard-Jones), SW-SAFT (Square Well), HS-SAFT (Hard Spheres), Soft-SAFT[73], PC-SAFT[74] (PC : Perturbed Chain), SAFT-VR[75] (Variable Range). La différence entre ses versions réside dans l'expression du terme de perturbation caractérisant les interactions dispersives dans la contribution de segment où chaque auteur considère différentes hypothèses.

Enfin, la version SAFT-VRE (Variable Range Electrolytes) que nous détaillerons dans le chapitre consacré à la modélisation, permet de modéliser les systèmes en présence d'électrolytes.

CHAPITRE II. Matériels et méthodes expérimentales

Le travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse a consisté a mesurer les températures et les enthalpies de dissociation d'hydrates, formés à partir de gaz ou de mélanges de gaz contenant du CO_2, dans l'eau pure et dans des solutions de bromure de tétra-*n*-butylammonium (TBAB). La méthode expérimentale utilisée était l'analyse calorimétrique différentielle sous pression contrôlée de gaz, qui présente l'intérêt de permettre la mesure des données d'équilibre (*pVT*) et des enthalpies de changement de phase avec un même équipement. Ce chapitre présente les systèmes étudiés et décrit les principes et les procédures expérimentales appliquées lors de ces mesures

II.1. Matériaux utilisés

Les hydrates étudiés ont été formés à partir de gaz purs ou en mélanges et de phases liquides, constituées d'eau pure ou de solutions de (TBAB).

II.1.1. Gaz

Les gaz et mélanges utilisés ont été fournis par Air Liquide. Il s'agissait de CO_2, N_2, CH_4 et de mélanges CO_2/N_2, CO_2/CH_4 et CO_2/H_2 de compositions variables. Le Tableau II-1 présente les compositions volumiques des gaz utilisés pour toutes les expériences.

	CO_2	N_2	CH_4	H_2
Gaz pur1	100%	-	-	-
Gaz pur2	-	100%	-	-
Gaz pur3	-	-	100%	-
Mélange de gaz 1	25%	75%	-	-
Mélange de gaz 2	50%	50%	-	-
Mélange de gaz 3	75%	25%	-	-
Mélange de gaz 4	10%	90%	-	-
Mélange de gaz 5	30%	70%	-	-
Mélange de gaz 6	25%	-	75%	-
Mélange de gaz 7	50%	-	50%	-
Mélange de gaz 8	75%	-	25%	-
Mélange de gaz 9	50%	-	-	50%

Tableau II-1. Gaz purs et mélanges de gaz utilisés dans les expériences

II.1.2. Solutions

Toutes les solutions étudiées ont été réalisées avec de l'eau fraîchement distillée au laboratoire et soigneusement dégazée avant utilisation. Les solutions ont été préparées en pesant l'eau et le soluté à l'aide d'une balance analytique Mettler Tolédo, avec une précision de 10^{-5} g pour un volume de solution de 5 ml. Chaque solution était conservées dans un flacon à l'abri de l'air et utilisée rapidement après préparation.

L'additif employé dans le but d'abaisser les pressions de formation des hydrates était le bromure de tétra-*n*-butylammonium (TBAB). Ce sel a été choisi pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, le TBAB est connu depuis longtemps pour former plusieurs hydrates de type semi-clathrates. Le Tableau II-2 regroupe les résultats connus sur ces hydrates de TBAB. On notera une certaine divergence entre les auteurs, concernant notamment l'hydrate présentant une fusion congruente, dont la température varie de 12,0 à 14,5 °C, et qui répond selon les cas à la formule $TBAB.24H_2O$ ou $TBAB.26H_2O$.

Auteurs	Point de fusion (°C)	Nombre d'hydratation
Dyadin[15]	12.4 12.2 11.6 9.5	24 26 32 36
Lipkowski et al.[76]	9.5 11.7 12.2 12.4 - -	36.04 31.95 26.03 23.93 2.03 2.92
Oyama et al.[77 78]	12.0 9.9	26 38
Fukushima et al.[79]	11.8	26
Nakayama et al.[80]	12.9	24
McMullan et Jeffrey[81]	12.5	32
Fowler et al.[13]	14.5	26

Tableau II-2. Hydrates de TBAB et leurs nombres d'hydratation

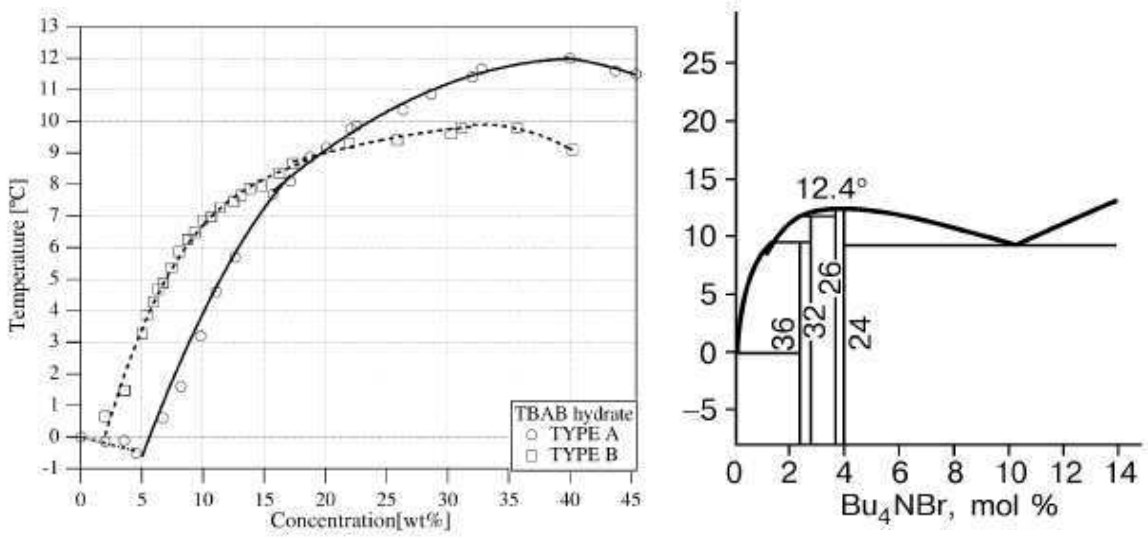


Figure II-1. Diagrammes de phase du binaire H2O – TBAB. Gauche : Oyama *et al.*[77] Droite : Aladko *et al.*[18]

La Figure II-1, qui présente les diagrammes de phases publiés pour le binaire H_2O – TBAB par des équipes Japonaise et Russe, illustre bien la complexité de ce système. On retiendra la présence d'un hydrate à fusion congruente autour de 12 °C, correspondant à un nombre d'hydratation égal à 24 (Aladko *et al*.) ou 26 (appelé hydrate de type A par Oyama *et al*.) et d'un hydrate à fusion non congruente à 9,5 °C, correspondant à un nombre d'hydratation de 36 (Aladko *et al.*) ou 38 (type B pour Oyama *et al.*).

D'autre part, les semi-clathrates de TBAB, ou au moins un d'entre eux, forment des hydrates mixtes avec une grande variété de gaz. De tels hydrates mixtes ont été observés avec l'azote, le méthane, le CO_2 et l'hydrogène.[82, 83] Ces hydrates mixtes ont des pressions de formation très inférieures, à température identique, à celles des hydrates simples des gaz correspondants. C'est pourquoi le TBAB est souvent considéré comme un promoteur, ou stabilisateur d'hydrates.

Utilisé couramment dans l'industrie chimique, notamment comme catalyseur de transfert de phase, ce composé ne présente aucune difficulté d'approvisionnement et serait disponible à un prix raisonnable en cas de développement d'une application à grande échelle.

Enfin, le TBAB ne présente pas de toxicité aiguë. Il est ininflammable et très peu volatil, ce qui évite le risque de dispersion atmosphérique. Le Tableau II-3 rassemble quelques propriétés du TBAB.

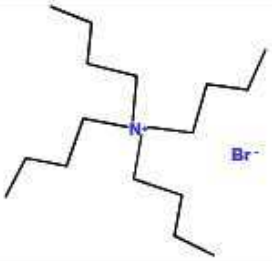
Description de la molécule	Formule brute :	$C_{16}H_{36}NBr$
	Formule semi-développée :	
	Groupe :	Ammonium quaternaire
Description macroscopique	TBAB Solide :	Cristaux blancs
	TBAB en solution aqueuse :	Solution translucide légèrement jaune
Sécurité :		Substance nocive R20/21/22
		Irritant pour la peau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

Tableau II-3. Propriétés du TBAB

Précisons de plus que ce travail s'inscrivait dans un projet plus vaste qui incluait plusieurs partenaires travaillant conjointement sur le même additif.

Le TBAB, fourni par la société Fluka avec une pureté de 98 %, a été utilisé sans purification supplémentaire. Les solutions étudiées avaient les concentrations massiques en TBAB suivantes : 10, 20, 30, 32 et 40 %. Ces compositions correspondent respectivement aux fractions molaires : 0,0062, 0,0140, 0,0239, 0,0256 et 0,0372. De même, elles correspondent respectivement aux ratios molaires n_{H2O}/n_{TBAB} suivants : 160,3, 70,4, 40,8, 38,0 et 25,9. On notera que les deux compositions les plus concentrées correspondent aux nombres d'hydratation donnés par Oyama *et al*. [77] pour les hydrates de TBAB de type A et B.

II.2. Principe de l'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle, ou « differential scanning calorimetry » (DSC), consiste à mesurer le flux de chaleur gagné ou perdu par un échantillon lorsqu'on le soumet à un programme thermique au cours duquel il subit des transformations physiques (transitions de phases, transition vitreuse) ou chimiques (réaction, décomposition). Les meilleurs appareils DSC fonctionnent selon le procédé Calvet, représenté sur la Figure II-2 .Une cellule porte-échantillon est placée dans un logement cylindrique entouré d'un réseau de thermocouples formant une thermopile. La force électromotrice recueillie aux bornes de celle-ci est proportionnelle à l'ensemble des flux thermiques échangés entre la cellule et le bloc calorimétrique, qui impose la température d'expérience. Une cellule de référence, qui peut contenir un matériau thermiquement inerte ou reste vide, est placée dans un logement identique, entouré d'une seconde thermopile. Les deux capteurs sont reliés en opposition de façon à réaliser un dispositif différentiel, ce qui permet d'améliorer grandement la stabilité du système vis-à-vis des perturbations extérieures.

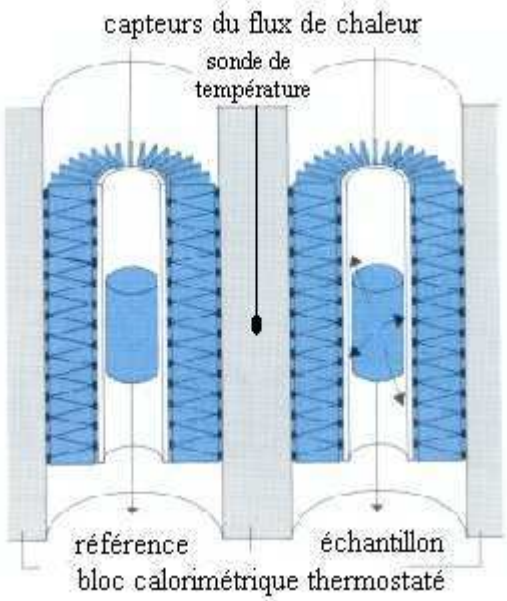


Figure II-2. Schéma d'un four de DSC fonctionnant sur le principe Calvet

L'expression des bilans thermiques dans le dispositif DSC permet de comprendre comment il peut être utilisé pour mesurer les températures de transition et les enthalpies correspondantes.

II.2.1. Bilan thermique de la DSC

En exprimant la loi de conservation de l'énergie dans la cellule porte-échantillon (s), de capacité calorifique C_s, et la cellule de référence (r), de capacité calorifique C_r, on aboutit aux deux équations suivantes :

$$\frac{dq_s}{dt} = -\frac{dh}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt} \qquad \text{(II-1)}$$

$$\frac{dq_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} \qquad \text{(II-2)}$$

h est l'enthalpie de l'échantillon contenu dans la cellule de mesure. Le flux thermique échangé par chaque cellule avec le bloc calorimétrique s'exprime selon la loi de Newton, en nommant R la résistance thermique entre les cellules et le bloc maintenu à la température T_p supposée homogène :

$$\frac{dq_s}{dt} = -\frac{T_p - T_s}{R} \qquad \text{(II-3)}$$

$$\frac{dq_r}{dt} = -\frac{T_p - T_r}{R} \qquad \text{(II-4)}$$

Le signal thermique différentiel enregistré est exprimé par :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = \frac{\left(T_r - T_s\right)}{R} \qquad \text{(II-5)}$$

En combinant les équations ci-dessus, nous arrivons à l'équation de base de la calorimétrie :

$$\frac{dq}{dt} = (C_s - C_r)\frac{dT_p}{dt} - \frac{dh}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \qquad \text{(II-6)}$$

où $\frac{dq}{dt}$ représente le flux de chaleur mesuré à partir de la ligne de base du signal calorimétrique, $(C_s - C_r)\frac{dT_p}{dt}$ l'écart entre la ligne de base et le zéro électrique du capteur, $\frac{dh}{dt}$ la variation d'enthalpie de l'échantillon et $RC_s \frac{d^2q}{dt^2}$ le flux de chaleur échangé avec le bloc calorimétrique. Il résulte de l'équation précédente que le flux de chaleur mesuré à un instant donné n'est pas égal à la variation d'enthalpie de l'échantillon. Le dernier terme du membre de droite rend compte de la dynamique propre du système. Au décalage de ligne de base près, ce terme impose que l'établissement d'un régime stationnaire passe par une phase transitoire, durant laquelle le flux mesuré évolue selon une courbe exponentielle ayant pour asymptote : $dq/dt = -dh/dt$. On peut en revanche vérifier que, si la position de la ligne de base reste constante ou varie linéairement, on a bien l'égalité des intégrales :

$$\int_0^{\infty} \frac{dq}{dt} dt = -\int_0^{\infty} \frac{dh}{dt} dt \qquad \text{(II-7)}$$

II.2.2. Détermination des enthalpies de changement de phase

L'équation II-7 permet de déterminer la variation d'enthalpie d'un échantillon qui subit un changement de phase au cours d'un programme thermique. Généralement, on mesure de telles enthalpies au réchauffement car les transitions qui se font au refroidissement se font le plus souvent hors équilibre et nécessitent un sous refroidissement difficilement reproductible. L'enthalpie de fusion ou, pour un hydrate, de dissociation s'obtient en intégrant le pic calorimétrique correspondant entre son début (appelé onset) et le retour à la ligne de base (Figure II-3).

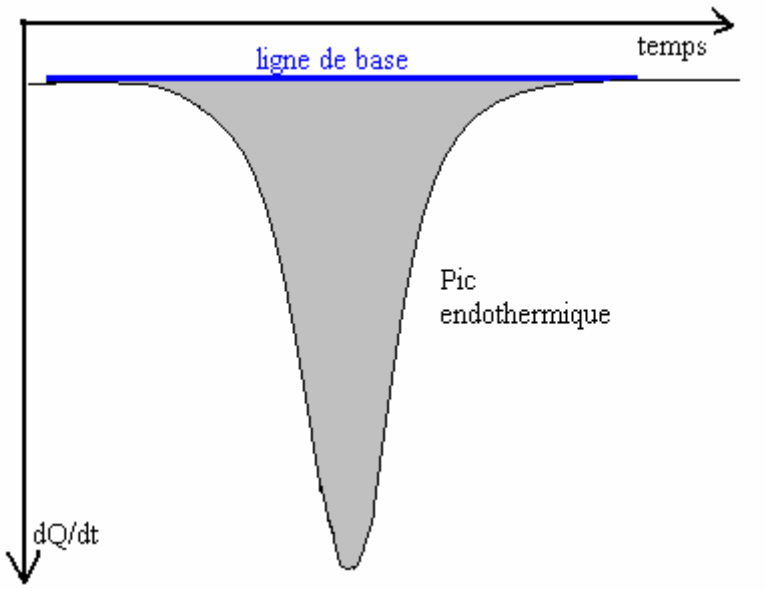


Figure II-3. Détermination du point on-set sur le pic de dissociation d'un hydrate

L'obtention d'une mesure d'enthalpie fiable nécessite que le système qui subit la transformation soit parfaitement caractérisé. Lors de l'étude d'un mélange binaire, tel que celui dont le diagramme de phase *x*-*T* est représenté sur la Figure II-4 (binaire H_2O – THF), on peut rencontrer, selon la composition, des composés définis (corps purs ou composés de type hydrates) ou des mélanges. Ces mélanges peuvent avoir un point de fusion fixe (eutectique, péritectique) ou progressif. On observe dans le cas présent un hydrate de THF (S) à 19 % en masse de THF dans l'eau et un eutectique (E) à 4 %. En dehors des corps purs, seules ces deux compositions présentent une température de fusion fixe, de 277,5 et 272 K, respectivement. Le reste du domaine de compositions est occupé par des mélanges diphasiques solide – liquide dont les températures de fusion varient sur les courbes de liquidus AE et ED.

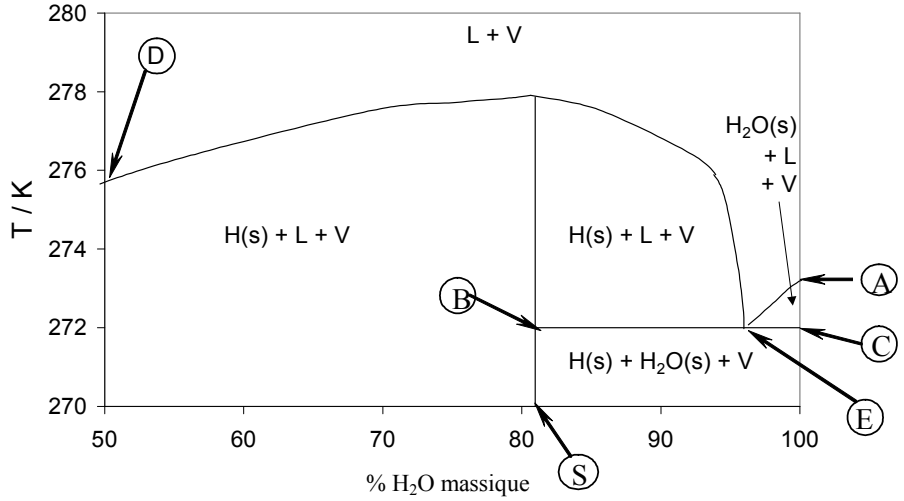


Figure II-4. Diagramme de phase *x-T* du binaire H_2O – THF (Thèse Martinez[65])

Dans l'absolu, seule l'enthalpie de fusion d'un composé défini peut être mesurée de manière quantitative. Il faut pour cela que la composition de l'échantillon soit égale à celle du composé.

On peut également mesurer l'enthalpie de fusion d'un eutectique mais il faut toujours garder à l'esprit qu'il s'agit d'un mélange de deux phases. Il est possible d'attribuer à une phase la part d'enthalpie de fusion qui lui revient si on connaît l'enthalpie de fusion de l'autre phase et la composition de l'eutectique. Concernant les mélanges à fusion progressive, les enthalpies mesurées ne peuvent être rapportées à une quantité connue d'un composé donné puisque la composition des phases en présence n'est pas constante durant le processus de fusion.

D'autre part, s'agissant d'hydrates de gaz, il est essentiel que la conversion de l'échantillon soit totale, ce qui est très difficile dans la pratique. Dans le cas contraire, on peut chercher à quantifier le liquide résiduel, par exemple en mesurant son enthalpie de fusion.

II.2.3. Détermination des températures de changement de phase

La mesure des températures de transition de phase par DSC se fait indirectement puisque la sonde thermométrique est située en dehors de la cellule porte échantillon, dans le four. La Figure II-5 illustre l'évolution de la température des cellules DSC au cours d'un programme de réchauffement lorsque l'échantillon subit des transitions endothermiques, en l'occurrence une fusion à température constante suivie d'une fusion progressive.

En dehors des transitions, les températures de la cellule de référence, T_r, et de la cellule de mesure, T_s, suivent le programme thermique imposé, T_p, avec un retard dû à la dynamique des transferts thermiques. Ce retard est lié à la capacité calorifique de chaque cellule et à la résistance thermique R entre le bloc calorimétrique et les cellules.

On voit qu'au cours d'une transformation isotherme, si on suppose que la cellule de mesure et l'échantillon sont homogènes, l'écart de températures $T_p - T_s$ croît linéairement avec le temps tant que la température T_s reste constante, c'est-à-dire tant que la fusion se poursuit.

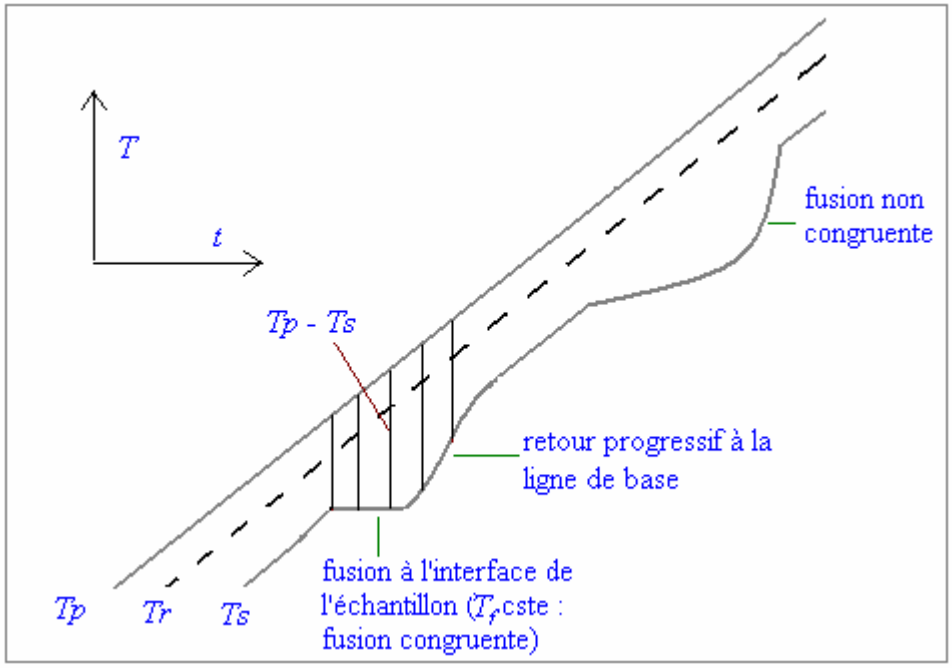


Figure II-5. Evolution de la température lors de transitions

De l'équation II-5 on peut déduire que :

$$R\frac{dq}{dt} = T_r - T_s = \left(T_p - T_s\right) - \left(T_p - T_r\right) \qquad \text{(II-8)}$$

En reprenant les résultats des équations II-2 et II-4, on exprime l'écart $T_p - T_r$:

$$T_p - T_r = -R\frac{dq_r}{dt} = -RC_r\frac{dT_r}{dt} \qquad \text{(II-9)}$$

Et on obtient finalement :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} + C_r\frac{dT_r}{dt} \qquad \text{(II-10)}$$

où la vitesse de réchauffement de la cellule de référence dT_r/dt est constante et égale à la vitesse du programme dT_p/dt. Il en résulte que le flux thermique mesuré dq/dt croît linéairement avec le temps tant que la fusion se poursuit et que T_s reste constante, avec une pente qui peut s'exprimer en fonction des caractéristiques du transfert thermique au sein de l'appareil et de la vitesse de réchauffement programmée :

$$\frac{d^2q}{dt^2} = \frac{1}{R}\frac{dT_p}{dt} \qquad \text{(II-11)}$$

Il retourne ensuite à la ligne de base selon la loi exponentielle évoquée plus haut. Ce cas est illustré par le premier pic représenté sur la

Figure II-6. La température de fusion est alors donnée par le point onset. Un étalonnage préalable réalisé à partir des pics de fusion de matériaux de références, généralement des métaux de haute pureté, permet de caler l'échelle des températures avec une grande

précision. On admet que l'incertitude sur les températures mesurées sur des pics de fusion de corps pur ou de mélanges invariants est de 0,1 à 0,2 K.

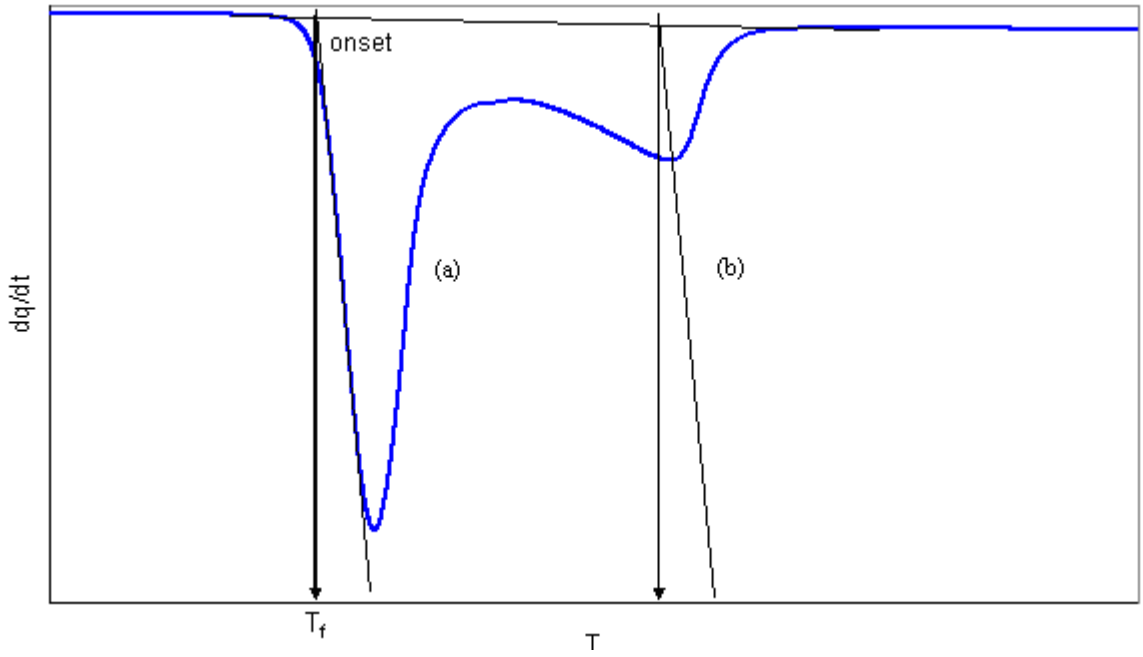


Figure II-6. Méthode de mesure de la température de dissociation d'un hydrate à partir d'un thermogramme ; (a) cas d'une transformation à fusion congruente ; (b) cas d'une transformation progressive

La relation II-10 reste valable pour le pic de fusion progressive, même si dans ce cas la température de l'échantillon n'est pas constante. On peut notamment mesurer la température correspondant à la fin de fusion progressive, qui représente un point de la ligne de liquidus (Figure II-4), en utilisant le sommet du pic. Le décalage dû aux transferts de chaleur doit être corrigé en projetant ce point sur la ligne de base selon une direction parallèle au front de montée du pic isotherme. La précision dans ce cas est moindre. Selon les conditions opératoires, on admet une incertitude de 0,5 à 1 K.

II.3. Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs DSC à pression contrôlée de gaz ont été utilisés au cours de ce travail. En dehors de différences pratiques qui les caractérisent, les deux appareillages donnent des résultats identiques et peuvent être employés indifféremment.

II.3.1. L'appareil DSC 111

Le premier dispositif utilisé est représenté sur la Figure II-7. Il est construit autour d'un analyseur DSC 111 de la société SETARAM (Lyon, France). L'échantillon est déposé au fond d'une cellule cylindrique (Figure II-8) en acier inoxydable de 200 µl de volume interne. L'extrémité basse de la cellule est fermée par un bouchon conique serti par un joint en aluminium. En partie haute, un tube d'acier soudé sur le porte-échantillon se termine par un raccord à vis. L'échantillon est introduit dans la cellule à travers ce tube à l'aide d'une seringue à aiguille fine d'environ 10 cm de longueur. Le raccord est ensuite connecté à une

ligne de gaz. Ce dispositif permet d'appliquer à l'échantillon une pression de gaz contrôlée, de 100 bar maximum. Le reste de l'appareillage comprend :

- Un capteur de pression ;
- Une bouteille de gaz pour la formation de l'hydrate ;
- Une bouteille d'azote permettant de purger en permanence le capteur de flux afin d'éviter la condensation d'humidité ;
- Un système de refroidissement à circulation d'azote gazeux refroidi dans l'azote liquide ;
- Un système de contrôle et d'acquisition.

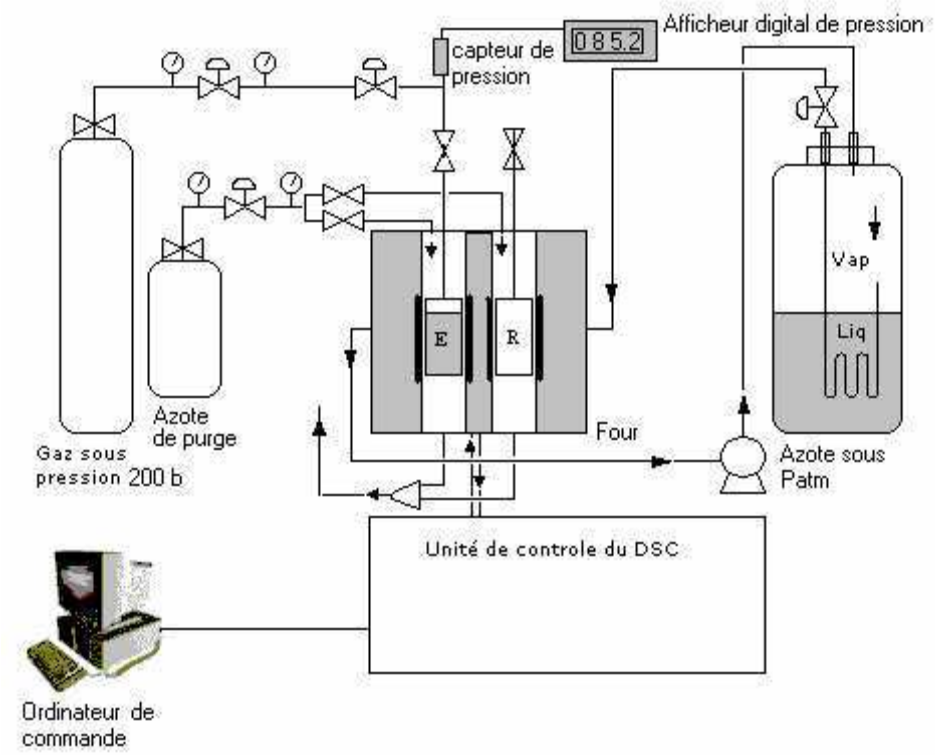


Figure II-7. Schéma représentatif de l'appareil DSC 111

Le mode de refroidissement employé présente l'avantage de permettre une descente en température rapide jusqu'à des valeurs de l'ordre de 150 K. Cependant, le refroidissement à l'azote liquide est coûteux et peu pratique lorsque les expériences sont de longues durées.

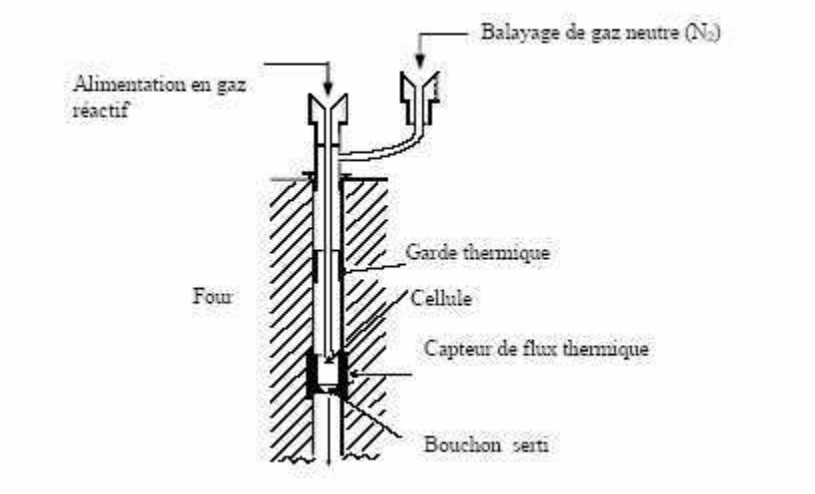


Figure II-8. Section d'une cellule de DSC 111

II.3.2. L'appareil HP µDSC VIIa

Le HP µDSC VII (Figure II-9) a été développé spécialement par SETARAM pour l'étude des hydrates de gaz.

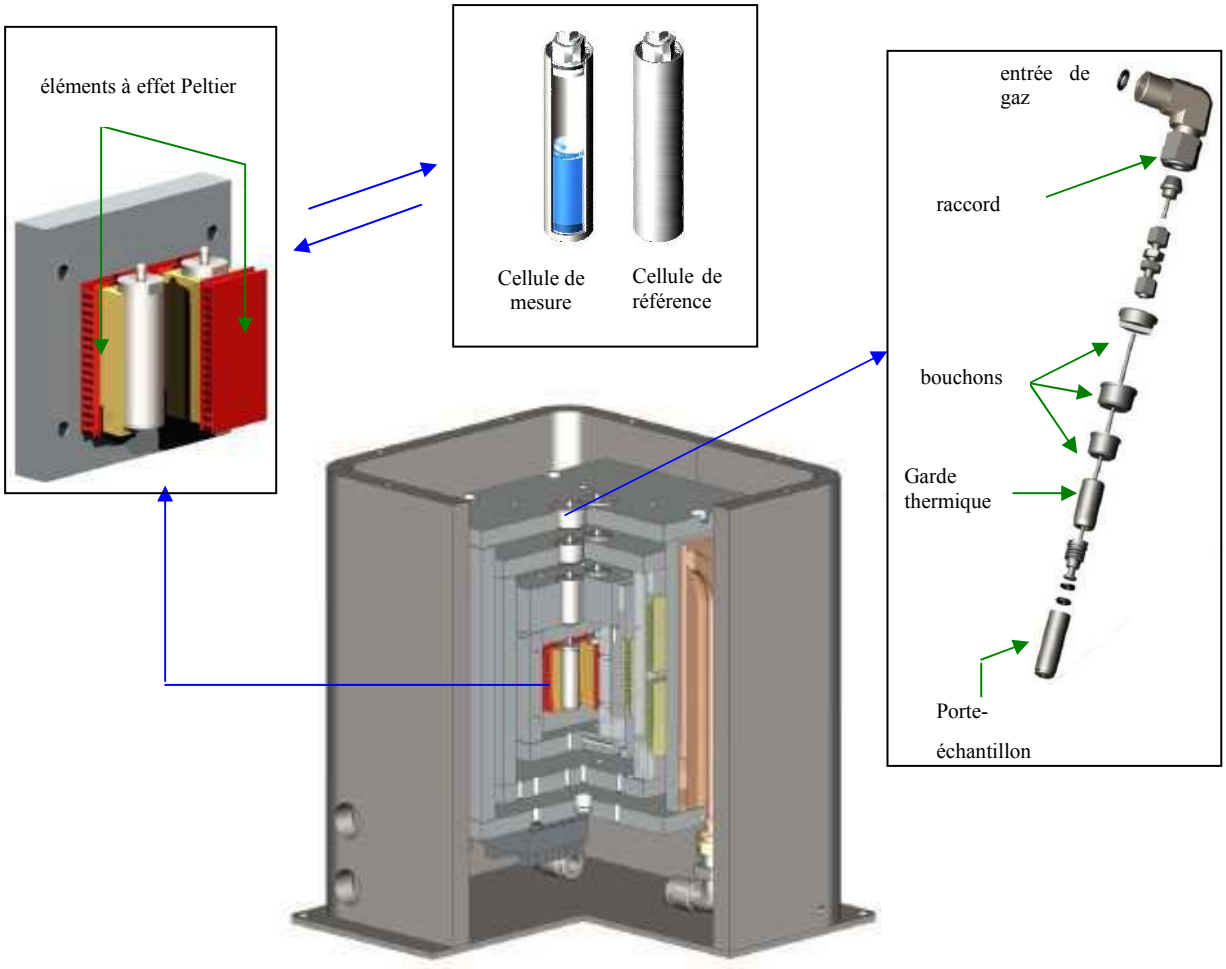


Figure II-9. Représentation du µDSC VII (SETARAM)

L'analyseur μDSC VII présente l'avantage de pouvoir travailler dans un domaine de températures allant de – 45 à +120 °C sans azote liquide, grâce à un système de refroidissement à effet Peltier. Les cellules haute pression en Hastelloy ont un volume de 0.25 ml et une pression de service de 400 bar. La pression dans la cellule de mesure était mesurée avec un capteur Druck (PTX-7800) opérant dans un intervalle 0 à 70 MPa avec une précision de ±0.01 MPa.

II.4. Mode Opératoire

II.4.1. Etalonnage des appareillages

L'étalonnage en température et en enthalpie des appareils DSC a été réalisé en utilisant la fusion de matériaux de référence. Pour le DSC 111, l'étalonnage a été effectué avec du mercure pur à 99.9999 % dont la température de fusion est de 234.4 K et du gallium à 99.99999 %, de température de fusion égale à 302.9 K. Pour le HP μDSC VII, nous avons eu recours au naphtalène (99,9 % ; T_f = 353.4 K) et au gallium. La vérification des étalonnages, effectuée sur la fusion de l'eau, a montré une incertitude de 0,2 K sur les températures de transition et de 1 % sur les mesures d'enthalpies dans le domaine de températures intéressant pour notre étude.

II.4.2. Déroulement d'un essai

Un échantillon d'environ 50μl de solution est introduit dans la cellule du DSC et la masse de cet échantillon est mesurée, à l'aide d'une balance analytique (Metler Toledo AW205) avec une précision de10^{-5}g. La cellule contenant l'échantillon est placé dans le four du DSC et raccordé à une bouteille de gaz. Après une série de purges avec le gaz d'essai pour chasser l'air de la cellule, on applique la pression opératoire, maintenue constante sur toute la durée de l'expérience.

Le choix du programme thermique appliqué dépend du type de mesure à réaliser. S'il s'agit de mesurer seulement une température de dissociation d'hydrates, il n'est pas nécessaire de convertir la totalité de l'échantillon liquide. Une infime quantité suffit en effet à détecter la dissociation lors du réchauffement. Le programme peut alors se résumer à un refroidissement rapide (2~5 $K.min^{-1}$) pour cristalliser l'échantillon, suivi d'un réchauffement lent à 0,5 $K.min^{-1}$.

Les mesures d'enthalpies de dissociation nécessitent au contraire une conversion totale. En absence d'agitation dans la cellule, cette conversion prendrait un temps quasiment infini car elle suppose la diffusion du gaz vers le liquide à travers une croûte d'hydrate en formation. De plus, on ne dispose d'aucun moyen pour suivre l'avancement de cette réaction et décider à quel moment lancer la dissociation. Cette difficulté a été contournée en appliquant un programme constitué d'une succession de cycles thermiques telle que celle représentée sur la Figure II-10.

Dans le cas présent, la température (en rouge) oscille entre -20 et + 15 °C, une température inférieure à celle de la dissociation de l'hydrate. Tant qu'il reste de l'eau non convertie dans l'échantillon, celle-ci cristallise en glace à chaque refroidissement et fond à chaque réchauffement. L'hydrate formé n'est pas détruit au cours des cycles puisque sa température de dissociation n'est jamais atteinte. Il ne peut donc que s'accumuler. Les signaux

thermiques (en bleu) enregistrés permettent d'observer la disparition progressive de l'eau libre cycle après cycle, preuve que la conversion progresse.

A la fin de cette succession de cycles, on programme un réchauffement lent jusqu'à 30°C afin de permettre la dissociation complète de l'hydrate. Un pic de dissociation unique est le signe que l'hydrate recherché a bien été formé et qu'il ne reste pas d'eau libre dans l'échantillon.

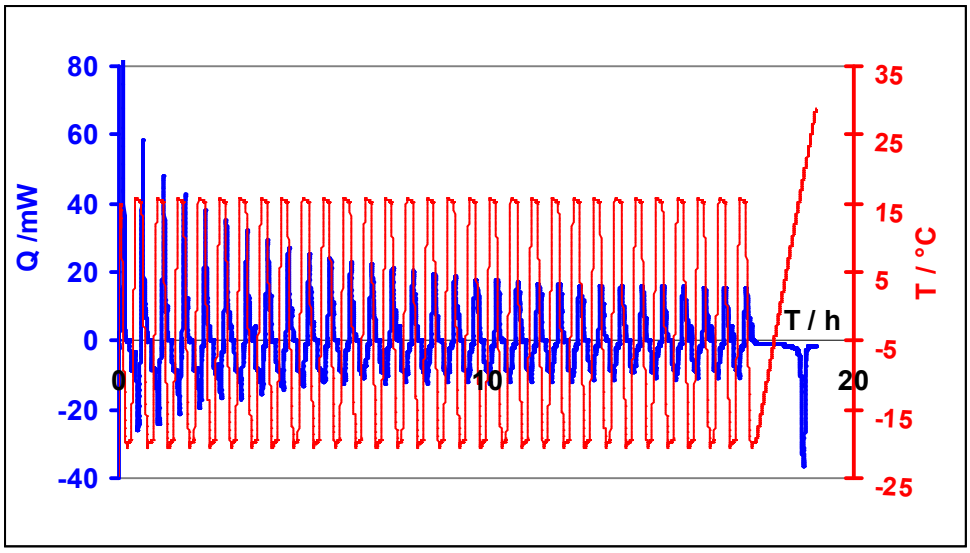


Figure II-10. Succession de cycles thermiques permettant de suivre la formation jusqu'à conversion complète de l'eau en hydrates

La durée de formation nécessaire pour réaliser une mesure quantitative dépend du système étudié et peut varier de quelques heures à une dizaine de jours. Puisque nous travaillons avec des mélanges de gaz, le circuit est régulièrement purgé et le gaz régénéré afin d'assurer une composition constante de la phase gaz au dessus de l'hydrate.

CHAPITRE III. RESULTATS EXPERIMENATUX

La capture de CO_2 par voie hydrate est une alternative prometteuse. Le développement de procédés basés sur cette technologie innovante requiert la connaissance des données d'équilibre des hydrates en pression et température en fonction de leur composition, afin de déterminer les conditions de fonctionnement de ces procédés. Les enthalpies de formation ou de dissociation sont également des propriétés nécessaires pour établir des bilans énergétiques. Ces données, plus ou moins abondantes pour les gaz purs, font largement défaut pour les mélanges de gaz, qui sont les systèmes qui nous intéressent dans le cadre d'une application à la séparation de gaz.

Par ailleurs, la recherche d'additifs promoteurs d'hydrates est primordiale dans le but d'optimiser les pressions et températures de fonctionnement. Certains additifs, comme le THF par exemple, ont été écartés car ils présentaient des problèmes de sécurité. Les additifs de la famille des peralkylammonium, non volatils, peu nocifs et disponibles en quantités industrielles sont donc bien mieux adaptés à l'objectif poursuivi. Le choix du bromure de tétrabutylamonium pour notre étude a été justifié au chapitre précédent.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse. Les systèmes étudiés sont abordés en commençant par les ternaires (CO_2 + CH_4/N_2/H_2) + eau. Les hydrates mixtes formés avec les mélanges de gaz stabilisés au TBAB font l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Ces résultats seront ici représentés sous forme de diagrammes de phases *T-p* et *x-T*. Leur exploitation dans un objectif de modélisation sera présentée au chapitre suivant.

III.1. Remarques préliminaires

III.1.1. Expression des enthalpies

La DSC permet d'obtenir les points *p-T-x* d'équilibre et les enthalpies de dissociation des hydrates mixtes. Elle ne permet pas de connaître leur composition. Cela pose une difficulté pour exprimer les valeurs d'enthalpie en les rapportant à une quantité de matière bien définie.

Dans le cas d'hydrates simples, on peut faire des hypothèses sur le taux d'occupation des cavités par le gaz, en déduire le nombre d'hydratation n et exprimer l'enthalpie par rapport à une mole d'hydrate, définie comme une mole de gaz + nH_2O. Si ce taux d'occupation est totalement inconnu, ce qui est le cas pour les hydrates de mélanges de gaz stabilisés au TBAB, la seule possibilité dans la pratique est de les exprimer par rapport à la quantité d'échantillon liquide introduite dans la cellule. Nous exprimerons donc nos résultats d'enthalpies en $J.g^{-1}$.

Dans la plupart des cas, les enthalpies de dissociation d'hydrates publiées dans la littérature sont obtenues indirectement, en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron. Elles sont alors exprimées par rapport à une mole de gaz. Pour cette raison, nos résultats ne seront pas toujours comparables aux rares données connues. Précisons que cette manière de déterminer les enthalpies de dissociation n'est en principe valable que pour un système monovariant. Elle ne s'applique donc pas aux mélanges de gaz.

III.1.2. Exploitation des thermogrammes

Comme précisé au chapitre II, les mesures de températures de dissociation ont été obtenues à partir d'un simple cycle de cristallisation/fusion. Il n'est pas nécessaire pour ces mesures d'avoir une conversion totale car la quantité d'hydrate accumulée ne modifie pas sa température de dissociation. Les mesures d'enthalpies ont nécessité au contraire des expérimentations beaucoup plus longues, constituées d'un grand nombre de cycles afin d'obtenir un taux de conversion suffisant pour obtenir une mesure quantitative.

Lorsque la phase liquide est composée d'eau pure, la seule phase métastable qui puisse se former est la glace. Il est alors facile de déterminer la quantité d'eau n'ayant pas été convertie en hydrates, en mesurant son enthalpie de fusion, puis de retrancher cette quantité de la masse initiale de l'échantillon. La Figure III-1 montre un exemple de formation d'hydrate de CO_2 où le pic d'eau résiduelle a permis d'évaluer à 3 % la masse d'eau n'ayant pas réagi. L'enthalpie de dissociation obtenue, de 500 joules par gramme d'eau, est en très bon accord avec la littérature.[45]

Si la phase liquide contient un formateur d'hydrate, comme le TBAB, ou si la phase gaz est un mélange, il peut apparaître différents signaux dont l'interprétation devient vite problématique. La Figure III-2 présente un thermogramme où l'on peut observer plusieurs signaux avant le pic de dissociation de l'hydrate, ce qui est le signe que la formation n'est pas allée à sont terme. On suppose qu'elle s'est arrêtée à un mélange de phases métastables, constitué de glace, d'hydrates de CO_2 et d'hydrates mixtes CO_2 + H_2 plus ou moins complètement formés. Seul le dernier pic, au-delà de 10 °C, est représentatif de l'hydrate mixte stable. Il permet de mesurer sans ambiguïté la température de dissociation de cet hydrate. Ce thermogramme ne permet pas en revanche de mesurer son enthalpie de dissociation.

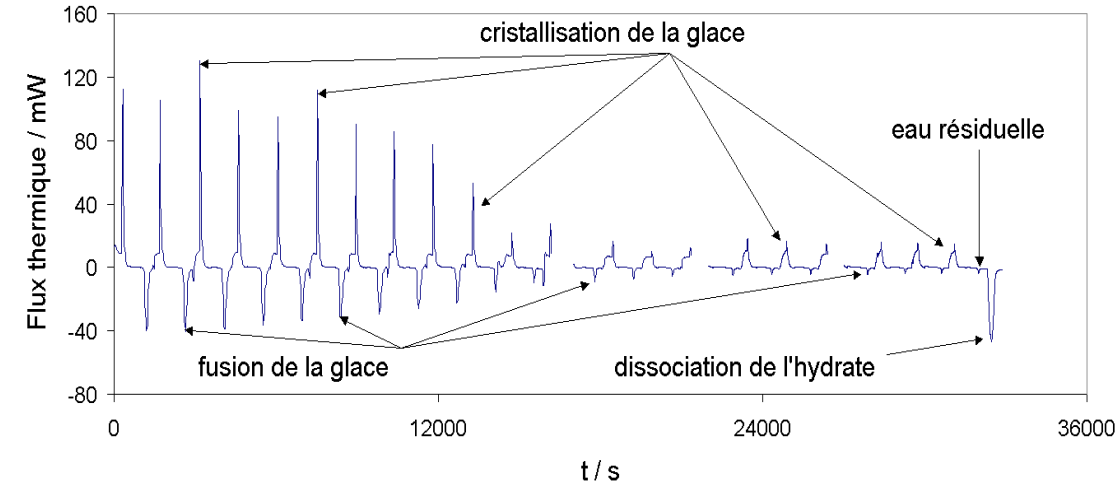


Figure III-1. Cycles de formation et dissociation d'hydrates de CO_2 dans l'eau pure sous 20 bar

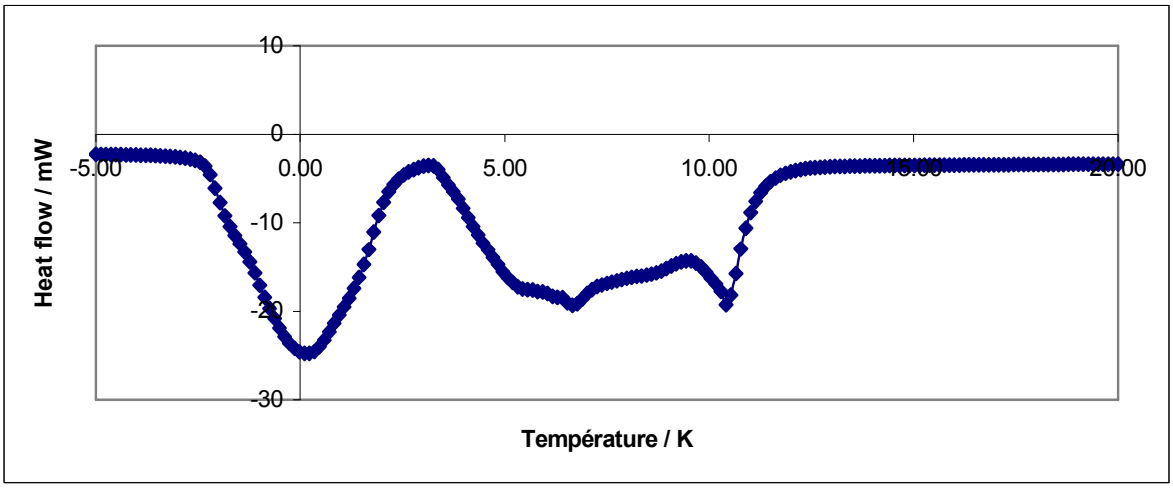


Figure III-2. Thermogramme de dissociation de l'hydrate de H_2+CO_2 à 5.06 MPa

La répétition de cycles thermiques a donc pour but d'obtenir des thermogrammes de dissociation parfaitement exploitables pour des mesures quantitatives, comme ceux présentés sur la Figure III-3. Il n'est pas possible de savoir a priori si le thermogramme de dissociation sera correctement exploitable. C'est pourquoi de nombreux essais ont dû être répétés. C'est aussi pourquoi les points d'équilibre présentés ne sont pas tous accompagnés d'une mesure d'enthalpie correspondante.

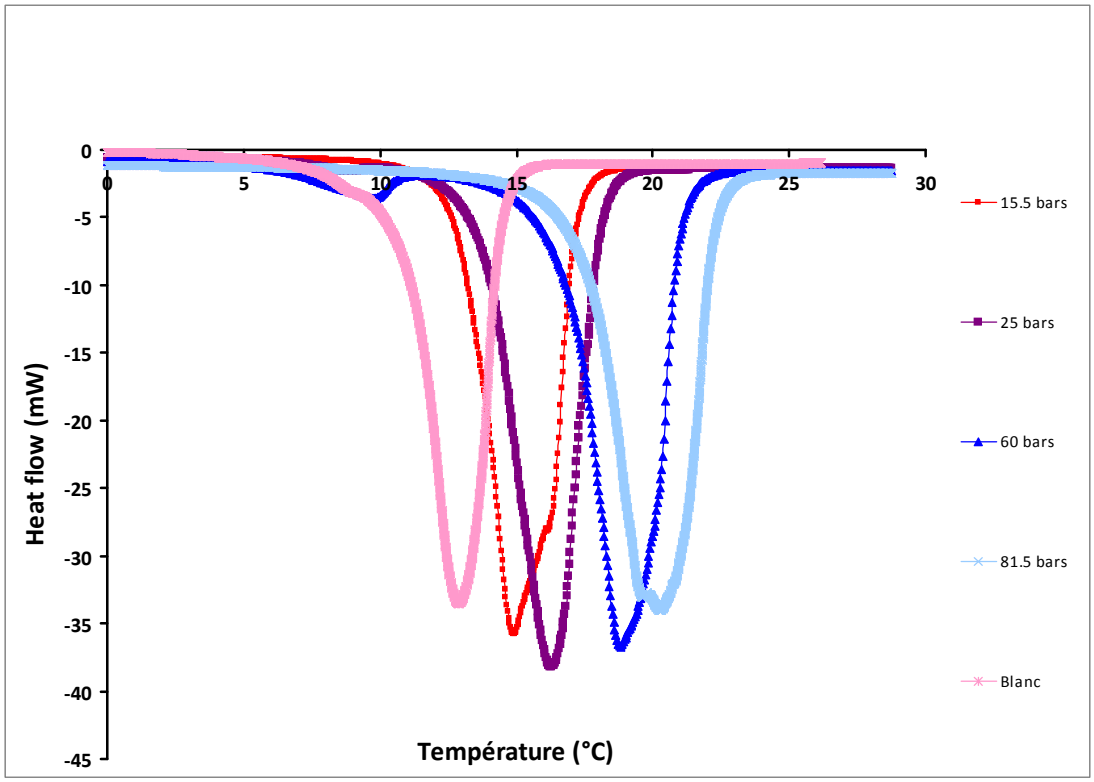


Figure III-3. Thermogrammes du système d'hydrate de CO_2+N_2 (50-50) avec 40% de TBAB

III.2. Hydrates formés avec des mélanges de gaz dans l'eau pure

Il existe dans la littérature de nombreuses données d'équilibre pour les hydrates de gaz purs avec l'eau pure et quelques données, beaucoup plus rares, pour les mélanges de gaz. Les mesures que nous allons présenter dans cette section visent à compléter les données des systèmes CO_2+CH_4, CO_2+H_2, et CO_2+N_2 et à valider le protocole expérimentale pour les mélanges de gaz, mais aussi à fournir des données de référence pour pouvoir les comparer par la suite avec les systèmes d'hydrates stabilisés au TBAB. Trois binaires ont été étudiés dans cette première partie : CO_2 - CH_4 et CO_2 - H_2, dans les proportions molaires 50/50, et CO_2 - N_2, dans les proportions 50/50 et 10/90.

III.2.1. Mélange CO_2 + CH_4

Le Tableau III-1 rassemble les températures et enthalpies de dissociation à différentes pressions des hydrates mixtes formés à partir d'eau pure du mélange 0.50 CO_2+0.50 N_2.

Mélange de gaz	*p*/Mpa	*T*/K	ΔH_{diss}/ J.g^{-1}
0.50 CO_2 + 0.50 CH_4	2.10 ± 0.02	278.2 ± 0.5	-
	2.81 ± 0.02	279.5 ± 0.5	496.7 ± 4.5
	3.29 ± 0.02	280.1 ± 0.5	502.8 ± 4.5
	3.79 ± 0.02	280.8 ± 0.5	-

Tableau III-1. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates mixtes de CO_2 + CH_4 avec de l'eau pure

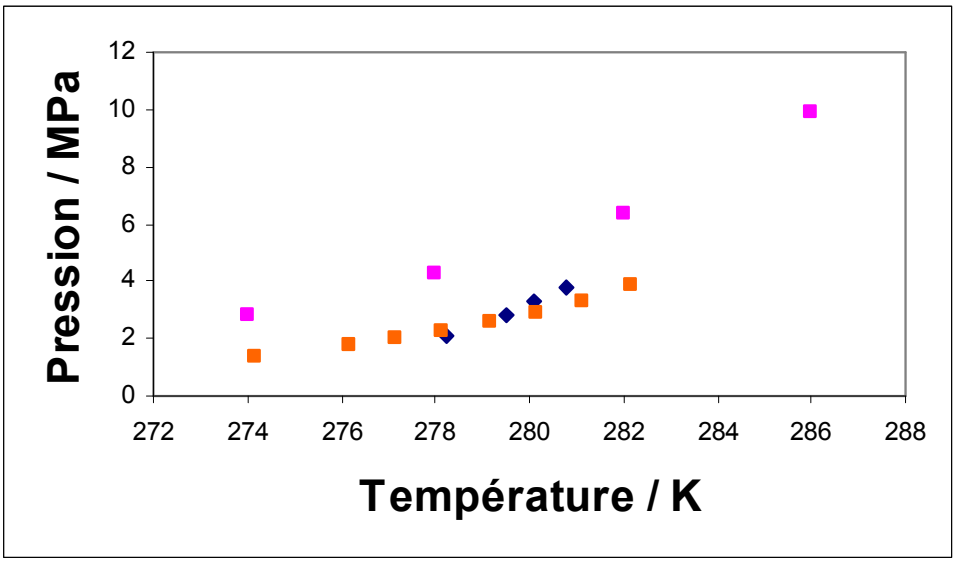


Figure III-4. Diagrammes *T-p* pour les systèmes d'hydrates dans l'eau pure avec : ■ CO_2[84 85], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4), ■ CH_4[86 87 88]

On a représenté sur la Figure III-4 les points d'équilibre HLV des hydrates de CO_2 et de méthane recueillis dans la littérature et ceux que nous avons mesurés pour les hydrates mixtes de (CO_2 + CH_4). Ces derniers sont très proches de ceux de l'hydrate de CO_2 pur. Cependant, lorsque la température augmente on observe une tendance à l'augmentation de la pression d'équilibre légèrement plus rapide par rapport à la courbe caractéristique des hydrates de CO_2. Cela pourrait être le signe que la concentration relative des deux gaz dans la structure hydrate évolue, les hydrates mixtes étant très proches des hydrates de CO_2 à basse température et se rapprochant des hydrates de CH_4 quand celle-ci augmente.

Afin de tester la cohérence de ces résultats nous avons utilisé le logiciel CSM-Gem diffusé par le Center for Hydrate Research de la Colorado School of Mines, qui permet de prédire les points d'équilibre HLV des hydrates courants. Le logiciel donne également la composition des phases à l'équilibre. Même si ces prédictions sont à prendre avec prudence, le modèle ayant été optimisé pour la prédiction des pressions et températures d'équilibre et pas pour celle des compositions, elles permettent de donner des indications sur les tendances. Le Tableau III-2 contient les points prédits pour un mélange de gaz CO_2 + CH_4 à 50/50 molaires aux températures correspondant à nos propres résultats.

On constate qu'à basse température les pressions d'équilibre prédites par le modèle sont sensiblement supérieures à nos mesures. L'écart se réduit aux températures supérieures et l'accord est excellent au-delà de 280 K. Rappelons que les températures mesurées par DSC sont affectées d'une incertitude de 0,2 à 0,5 K.

Une autre constatation qui peut être faite est que la concentration relative des deux gaz dans la phase hydrate évolue bien dans le sens d'un enrichissement en méthane quand la température augmente.

T/K	p_{mes}/MPa	p_{cal}/MPa	x_{CO2}	x_{CH4}
278,2	2,10	2,76	0,6540	0,3460
279,5	2,81	3,22	0,6477	0,3523
280,1	3,29	3,45	0,6445	0,3555
280,8	3,79	3,75	0,6406	0,3594

Tableau III-2. Pressions d'équilibre mesurées (p_{mes}) et calculées par le logiciel CSM-Gem (p_{cal}) et fractions molaires relatives des deux gaz CO_2 et CH_4 dans les hydrates mixtes formés à partir d'un mélange de gaz à 50/50

La Figure III-5 représente nos mesures comparées à celles qui ont été publiées antérieurement sur le même mélange de gaz, à diverses compositions. Ces données sont présentées sous forme de diagramme de Clapeyron, en $1/T$ - ln$p$. Cette présentation permet de mieux comparer les différentes séries de résultats pour un même système, qui peuvent être assimilées à des droites. Sur cette Figure, les lignes continues correspondent aux prédictions obtenues avec CSM-Gem. Ces données confirment la tendance générale à une plus grande stabilisation de l'hydrate mixte avec l'augmentation de la fraction de CO_2 dans le mélange de

gaz, qui se traduit par une augmentation des températures de dissociation à une pression donnée. Les données de la littérature sont en accord avec à celles prédites par le modèle. Nos résultats pour le mélange à 50 % CO_2 + 50 % CH_4, montrent une déviation aux pressions de 2.1 et 2.8 MPa de 0.7% par rapport au modèle, ce qui peut être dû aux incertitudes de mesures.

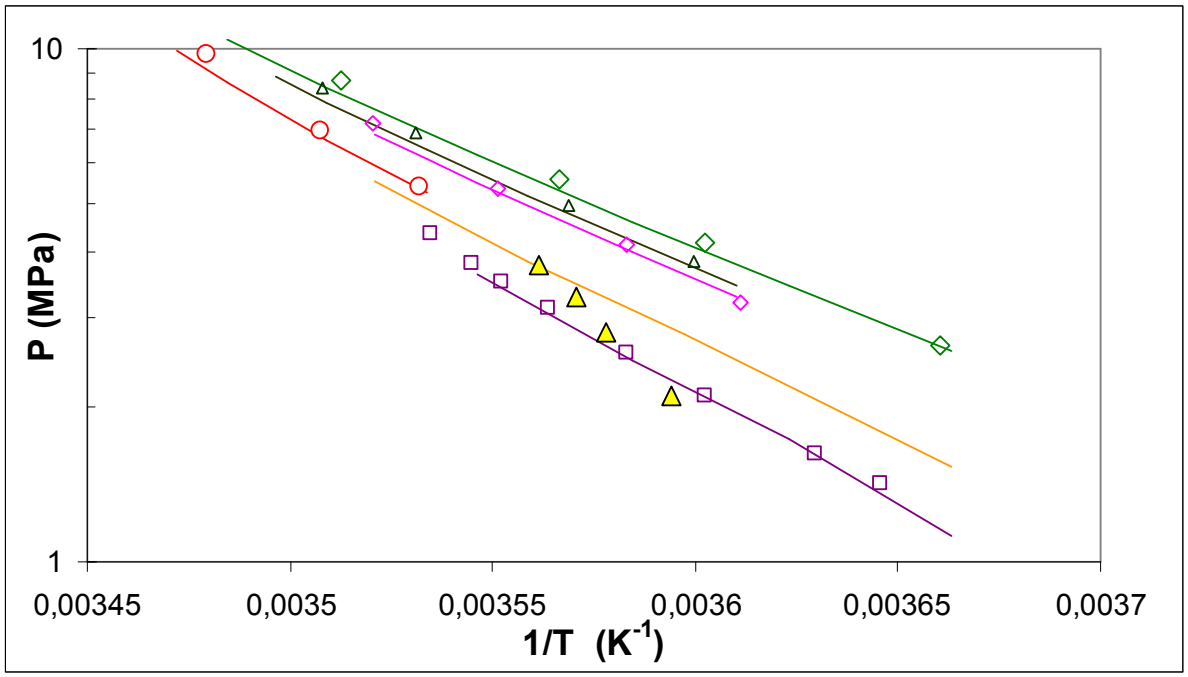


Figure III-5. Pression en fonction de la température de l'hydrate mixte de CO_2+CH_4 à différents pourcentages de gaz: ◇ (100 CH_4) [86 87 88], ▲ (50 CO_2-50 CH_4) : ce travail, Δ (8 CO_2-92 CH_4)[89], ◇ (13 CO_2-87 CH_4)[89] , ○ (36 CO_2-64 CH_4)[89] , □ (100 CO_2)[84]

On a représenté sur la Figure III-6 les valeurs d'enthalpies de dissociation mesurées pour le même système, en fonction de la pression (gauche) et de la température (droite). Les données connues pour les gaz purs sont également présentées.

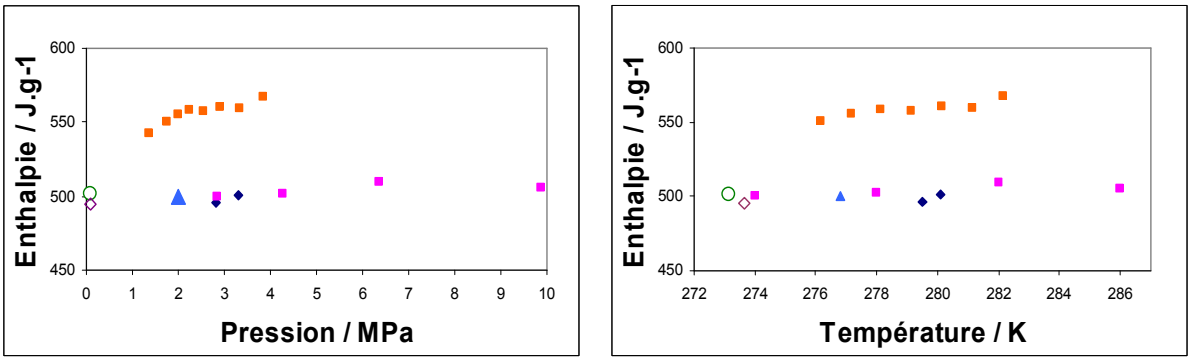


Figure III-6. Diagrammes enthalpie-pression et enthalpie-température pour les systèmes ■ (100 CO_2)[85], ▲(100 CO_2)[90] , ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4), ■ (100 CH_4)[88], ○(100 CH_4) [91] , ◇ (100 CH_4)[45]

Il faut préciser ici que les données d'enthalpies de dissociation de l'hydrate de CO_2 pur publiées par Anderson *et al.*[85] (carrés oranges), obtenues par la méthode de Clausius Clapeyron, sont calculées sur la base d'un nombre d'hydratation *n* variant de 5,7 à 6,4 en fonction de la pression. La valeur de Kang *et al*.,[45] basée sur des mesures calorimétriques, est de 65,22 ± 1,03 $kJ.mol^{-1}$ pour un nombre d'hydratation *n*, mesuré par les mêmes auteurs, égal à 7,23. Cette valeur équivaut donc à 9020 ± 142,5 Joule par mole d'eau, soit 500,7 ± 7,9 $J.g_{H2O}^{-1}$. Pour notre part, nous avons mesuré pour l'hydrate de CO_2 pur sous 20 bar de pression une enthalpie de dissociation de 500,1 ± 5,0 $J.g_{H2O}^{-1}$. Nos résultats sont donc en parfait accord avec ceux de Kang *et al*. et assez nettement inférieurs à ceux de Anderson. Cette déviation provient uniquement de l'incertitude sur le nombre d'hydratation car, si on reprend les résultats de Anderson en appliquant *n* = 7,23, on retrouve une valeur très proche de celle de Kang et de la notre. On voit que seule une enthalpie mesurée par calorimétrie peut être facilement rapportée à une quantité de matière connue sans ambiguïté.

Finalement, les enthalpies de dissociation des hydrates simples de CO_2 et CH_4 et des hydrates mixtes formés avec un mélange de ces deux gaz ont des valeurs très proches quand on les rapporte à la masse de l'eau qui forme la structure cristalline.

III.2.2. Mélange CO_2 + H_2

L'hydrogène forme un hydrate de structure II à très haute pression (> 300 MPA à 273 K), et le CO_2 un hydrate de structure I à des pressions beaucoup plus basses (1 MPa à la même température). On suppose donc qu'une séparation par voie hydrate de ces deux gaz, qui pourrait trouver une application dans l'exploitation du gaz de synthèse, serait possible avec une très bonne sélectivité.

Le Tableau III-3 présente les résultats obtenus avec le mélange équimolaire d'hydrogène et de CO_2. Les points d'équilibre sont représentés sur la Figure III-7 avec les données de la littérature pour un mélange comparable.

Mélange de gaz	*p*/Mpa	*T*/K	ΔH_{diss}/ $J.g^{-1}$
0.50 CO_2 + 0.50 H_2	2.86 ± 0.02	277.0 ± 0.5	376.6 ± 4.5
	4.07 ± 0.02	280.8 ± 0.5	407.3 ± 4.5
	5.06 ± 0.02	282.0 ± 0.5	-
	6.29 ± 0.02	283.5 ± 0.5	-
	7.15 ± 0.02	284.2 ± 0.5	432.3 ± 4.5

Tableau III-3. Températures et enthalpies de dissociation pour l'hydrate mixte de (0.5 CO_2 + 0.5 H_2) avec de l'eau pure

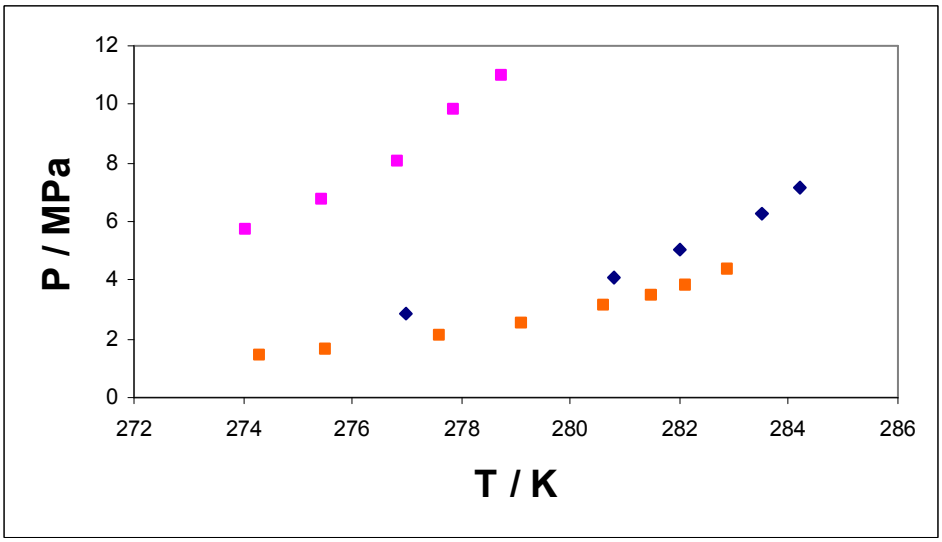


Figure III-7. Pression en fonction de la température de l'hydrate mixte de CO_2+H_2 à différents pourcentages de gaz: ■ (39.2CO_2 + 60.8 H_2)[92], ♦ (50 CO_2-50 H_2) ce travail, ■ (100 CO_2) [84]

Nos points d'équilibre avec un mélange équimolaire sont assez proches de ceux de l'hydrate de CO_2 pur. Si on faisait l'hypothèse que seul le CO_2 intègre la structure clathrate à ces faibles pressions, on s'attendrait à observer un relèvement de la courbe d'équilibre équivalent à une multiplication par 2 des pressions. Dans ce cas en effet, seule la fugacité du CO_2, soit, au premier ordre, sa pression partielle, entrerait en jeu. Ce n'est pas ce qu'on observe, l'augmentation des pressions d'équilibre étant bien plus faible qu'attendu. Il est donc probable que même à faible pression l'hydrate de CO_2 accueille une fraction d'hydrogène non négligeable. Ce phénomène a été observé pour d'autres formateurs d'hydrates, comme le THF par exemple.[32] A plus forte teneur en hydrogène, les données de la littérature montrent un accroissement rapide des pressions d'équilibre. Le modèle CSM-Gem n'a pas pu être appliqué ici pour compléter ces observations car il ne s'applique pas à l'hydrogène.

La Figure III-8 représente les enthalpies de dissociation en fonction de la pression. Celles-ci sont assez nettement inférieures à celle des hydrates de CO_2 ou des mélanges CO_2 + CH_4, surtout à basse pression. Cela confirme l'observation précédente. Une étude plus approfondie de ce système reste nécessaire pour compléter ces données et tenter d'en donner une interprétation mieux argumentée.

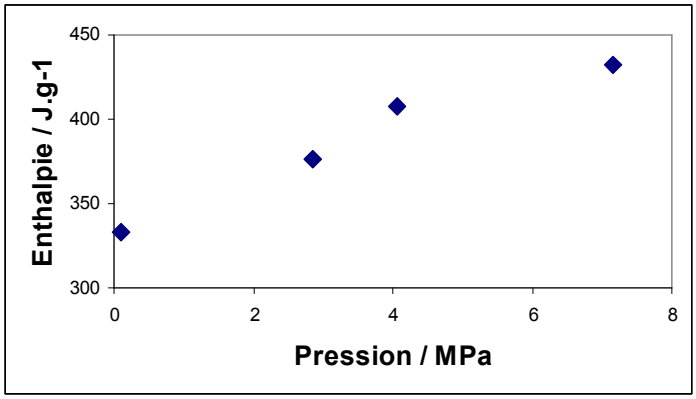


Figure III-8. Diagramme pression-enthalpie pour le système ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 H_2)

III.2.3. Mélange $CO_2 + N_2$

Le mélange $CO_2 + N_2$ est le plus directement lié avec la perspective de développement d'un procédé de capture de CO_2 dans les gaz de combustion. Dans ce cas, les mélanges intéressants seraient majoritaires en azote, le taux de CO_2 étant nécessairement inférieur à 20 %. Le Tableau III-4 rassemble les résultats obtenus pour deux mélanges, l'un à 50 % et l'autre à 10 % de CO_2.

Mélange de gaz	p/Mpa	T/K	ΔH_{diss}/ J.g^{-1}
0.50 CO_2 + 0.50 N_2	3.07 ± 0.02	273.2 ± 0.5	359.6 ± 4.5
	4.80 ± 0.02	279.5 ± 0.5	-
	7.58 ± 0.02	283.8 ± 0.5	455.8 ± 4.5
	9.45 ± 0.02	284.4 ± 0.5	468.9 ± 4.5
0.10 CO_2 + 0.90 N_2	7.88 ± 0.02	273.7 ± 0.5	373.7 ± 4.5
	9.48 ± 0.02	275.2 ± 0.5	404.8 ± 4.5
	11.20 ± 0.02	277.7 ± 0.5	420.7 ± 4.5
	13.99 ± 0.02	281.3 ± 0.5	444.3 ± 4.5

Tableau III-4. Températures et enthalpies de dissociation pour l'hydrate mixte de (CO_2 + N_2) à différentes fractions avec de l'eau pure.

La Figure III-9 rapporte les points d'équilibre mesurés pour les deux mélanges et les données concernant les hydrates simples de CO_2 et d'azote. On constate que les pression d'équilibre mesurées avec les mélanges de gaz sont comprises entre les valeurs correspondant aux hydrates simples et croissent régulièrement avec la proportion d'azote dans le mélange.

On peut comparer nos points avec ceux de la littérature sur la Figure III-10 sur laquelle on a également représenté par des lignes continues les résultats fournis par le modèle CSM Gem. Le modèle prédit bien les points d'équilibre des hydrates mixtes CO_2-N_2 lorsque le mélange de gaz est riche en CO_2 ; au-delà de 50% de N_2 dans le mélange, on remarque une déviation par rapport aux points expérimentaux, qui augmente avec la fraction molaire d'azote. L'hydrate d'azote pur, quant à lui, présente le plus grand écart entre points expérimentaux et ce qui est prédit par CSM-Gem.

La Figure III-11 montre les enthalpies de dissociation mesurées, comparées à celles des hydrates simples. La remarque faite plus haut sur les mesures de Anderson reste valable : l'enthalpie de dissociation des hydrates de CO_2 est sans doute plus proche de 500 que de 550 Joules par gramme d'eau. Les hydrates d'azote ont une enthalpie de dissociation supérieure à celle des hydrates de CO_2 et des hydrates mixtes $CO_2 + N_2$. Ce résultat peut être interprété par le fait que l'azote forme des hydrates de structure II, qui de plus admettent une occupation multiple des cages, les grandes cavités pouvant accueillir deux molécules de gaz.

Cette structure présente une enthalpie de dissociation spécialement élevée si on la rapporte à la quantité d'eau qu'elle contient.

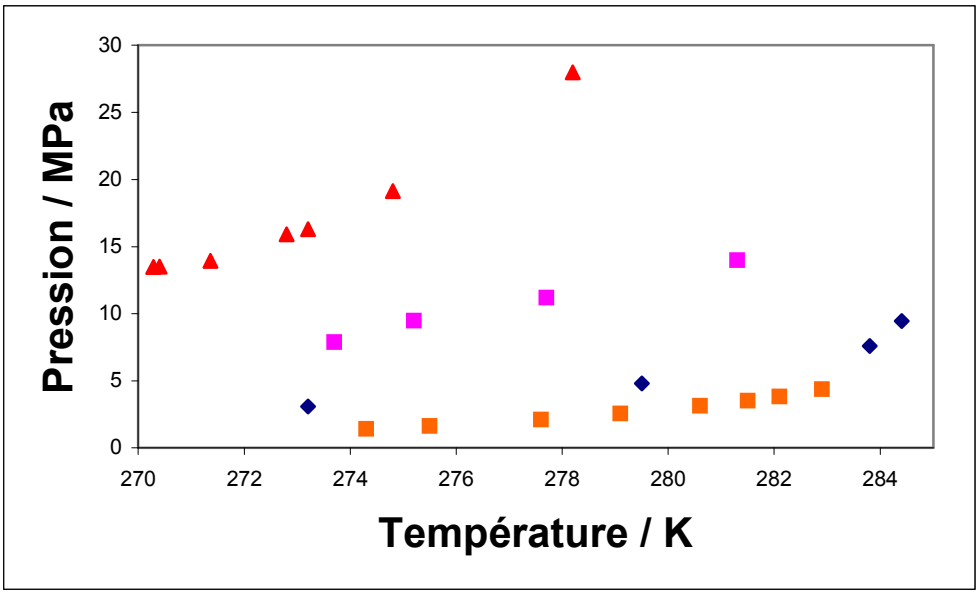


Figure III-9. Diagrammes pression-température pour les systèmes : ■ (100 CO_2) [84 85], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2), ■ (0.10 CO_2 + 0.90 N_2), ▲ (100 N_2) [93 94]

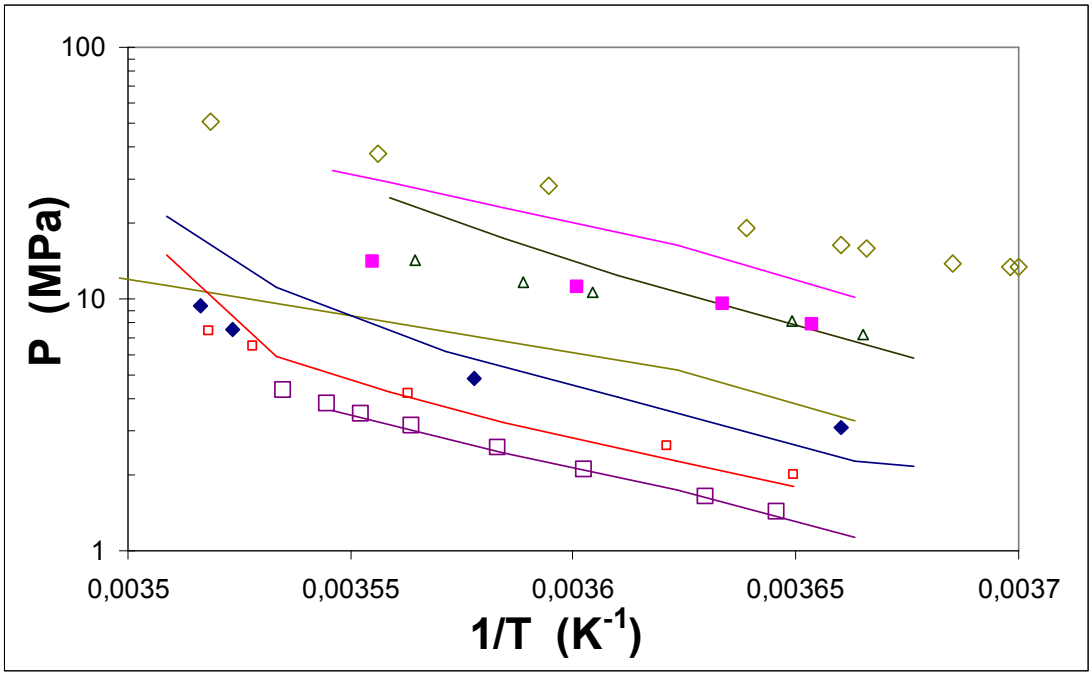


Figure III-10. Droites de Clapeyron pour les hydrates mixtes de CO_2+N_2 et différents mélanges de gaz: ◇ (0 CO_2-100) N_2[94, 95], ■ (10 CO_2-90 N_2) ce travail, Δ (18 CO_2-82 N_2)[38],♦ (50 CO_2-50 N_2) : ce travail , □ (78 CO_2 -22 N_2)[38] , □ (97 CO_2-03 N_2)[38], lignes continues : prédictions avec CSM Gem.

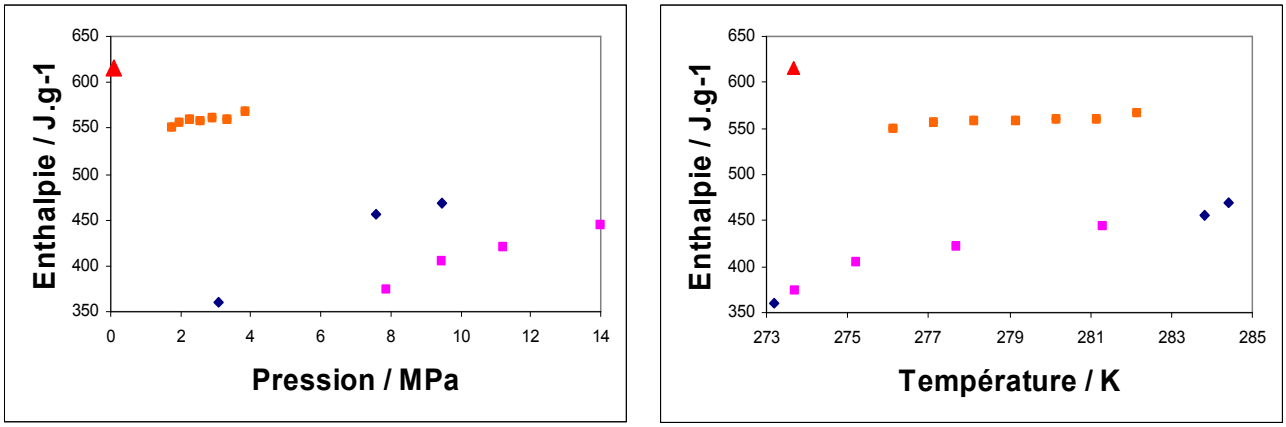


Figure III-11. Diagrammes pression-enthalpie et température-enthalpie pour les systèmes : ■ (100 CO_2) [84] [85], ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2), ■ (0.10 CO_2 + 0.90 N_2), ▲ (100 N_2) [45].

Le Tableau III-5 montre les fractions molaires relatives des deux gaz dans la phase hydrate obtenues avec le modèle CSM-Gem pour différentes compositions de la phase gaz. Nous insistons encore une fois sur la prudence avec laquelle il faut considérer les résultats de composition fournis par le modèle. On remarque cependant que jusqu'à une teneur en N_2 de 80 % dans le mélange de gaz, l'hydrate reste très majoritairement occupé par le CO_2 (69 %). Cette sélectivité élevée pourrait s'expliquer par la différence de structure entre les hydrates de CO_2 (sI) et de N_2 (sII). Comme suggéré par Kang *et al.*,[45] ce n'est qu'à partir d'une concentration supérieure à 85 % molaire en azote que la structure II pourrait se former et ainsi accueillir des quantités plus élevées d'azote.

Composition en phase gaz		Composition en phase hydrate	
y_{CO2}	y_{N2}	x_{CO2}	x_{N2}
1	0	1	0
0.90	0.10	0.99	0.01
0.75	0.25	0.97	0.03
0.50	0.50	0.91	0.09
0.20	0.80	0.69	0.31
0.10	0.90	0.22	0.78
0	1	0	1

Tableau III-5. Composition molaire du CO_2 et de N_2 dans le mélange gazeux et dans la phase hydrate à 280 K

III.3. Hydrates de mélanges de gaz stabilisés avec TBAB à 40 % en masse

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier la stabilisation des hydrates de CO_2 et des mélanges $CO_2 + CH_4$ et $CO_2 + N_2$ en présence d'une solution à 40 % massique de TBAB. Cette concentration a été retenue car elle correspond à l'hydrate de type A TBAB.26H_2O identifié par Oyama *et al*. comme le plus stable et présentant une fusion congruente, même si Dyadin *et al*. optent plutôt pour une formule TBAB.24H_2O. Ces deux compositions sont proches et, comme on peut le constater sur le diagramme de phases présenté au Chapitre II (Figure II-1) difficiles à distinguer.

III.3.1. Mélange $CO_2 + CH_4$

Le Tableau III-6 présentent les mesures réalisées avec trois mélanges de gaz $CO_2 + CH_4$, ainsi qu'avec le méthane pur. Les points correspondant à p = 0 MPa ont été étudiés sous pression atmosphérique d'air, soit sous pression partielle nulle de chaque mélange de gaz.

Les points *T-p* sont reportés sur la Figure III-12, qui présente également des mesures publiées antérieurement pour l'hydrate mixte TBAB + CO_2. On note que, sous pression nulle, les points de fusion de l'hydrate simple de TBAB mesurés varient de 284.33 à 284.79 K. Les données les plus crédibles de la littérature varient entre 285.15 et 285.55 K. Cet écart peut provenir du fait que la composition de la solution n'était pas rigoureusement égale à celle de l'hydrate.

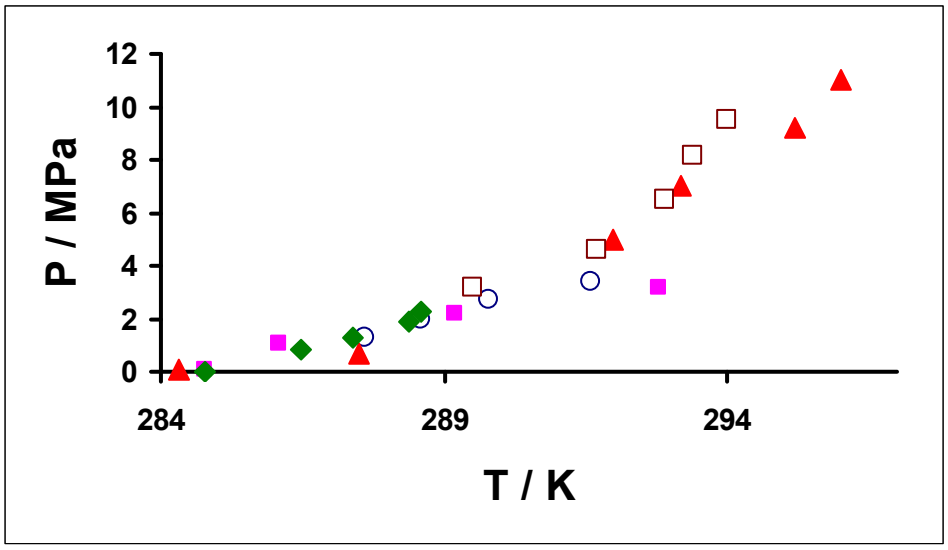


Figure III-12. Diagramme pression-température pour les hydrates formés à partir de différentes fractions de (CO_2+CH_4): ♦ 1.00-0 [96], ○ 0.75-0.25, ■ 0.50-0.50, ▲ 0.25-0.75, □ 0-1.00

CO_2+CH_4	T/ K	p/MPa	ΔH_{diss}/ J.g^{-1}
0.75-0.25	284.73	0.00	192.71
	287.20	0.50	203.09
	287.60	1.29	215.00
	288.60	2.00	221.12
	289.80	2.70	230.23
	291.60	3.40	239.00
0.50-0.50	284.79	0.00	192.81
	286.10	1.07	205.00
	289.20	2.20	216.00
	292.80	3.20	225.00
0.25-0.75	284.33	0.00	194.32
	287.50	0.70	201.16
	292.00	5.00	226.03
	293.20	7.00	237.76
	295.20	9.20	239.96
	296.00	11.00	242.62
0-1.00	284.75	0.00	194.22
	289.50	3.15	-
	291.70	4.57	200.87
	292.90	6.52	218.33
	293.40	8.17	228.47
	294.00	9.50	230.40

Tableau III-6. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates formés à partir de différents fraction de gaz (CO_2 + CH_4) et une fraction massique de TBAB de 0.4.

Par comparaison avec les hydrates formés sans stabilisant (Tableau III-1), on observe un abaissement des pressions d'équilibre et un important relèvement des températures limites de stabilité des hydrates. Ainsi, le domaine de stabilité des hydrates passe d'un intervalle [278 ~ 281] K sous 2 à 4 MPa de mélange à 50/50 sans stabilisant, à un intervalle [286 ~ 293] K sous 1 à 3 MPa du même mélange en présence de TBAB. On observe également que les courbes d'équilibre obtenues avec les différents mélanges sont très proches. Cette observation, qui valait déjà pour les systèmes exempts de stabilisant, est encore renforcée en présence de TBAB, les différences étant comprises dans l'incertitude expérimentale.

La Figure III-13 illustre les variations de l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes en fonction de la pression pour les différents mélanges de gaz. Contrairement à ce qui était observé avec les points *T-p*, les enthalpies varient notablement avec la composition du mélange. A pression nulle, on a l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de TBAB vide de gaz. Vers les hautes pressions, toutes les courbes semblent tendre vers une même asymptote, correspondant à l'enthalpie de dissociation d'un hydrate mixte TBAB + gaz dans lequel les cavités seraient totalement remplies. On voit que cette valeur dépend peu de la nature du gaz.

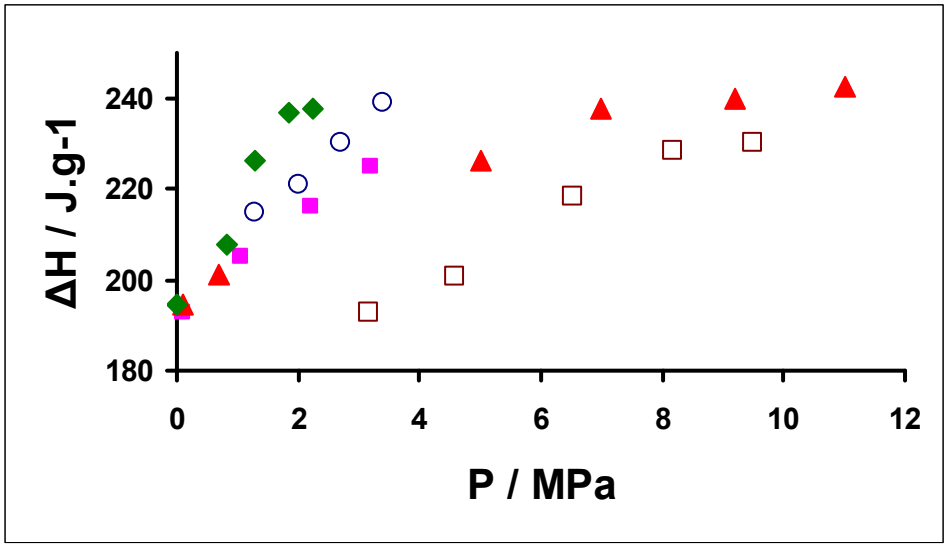


Figure III-13. Enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes à différentes fractions de gaz (CO_2+CH_4) en fonction de la pression: ♦ 1.00-0 [96], ○ 0.75-0.25, ■ 0.50-0.50, ▲ 0.25-0.75, □ 0-1.00 [96]

III.3.2. Mélange CO_2 + N_2

Le Tableau III-7 rassemble les mesures réalisées avec trois mélanges CO_2 + N_2. La Figure III-14 représente les diagrammes d'équilibre *T-p* correspondant à ces mélanges, ainsi que ceux publiés antérieurement pour les gaz CO_2 et N_2 purs. Par rapport au même binaire sans stabilisant (Tableau III-4), on constate encore un effet notable du TBAB. Pour un mélange équimolaire, l'intervalle de stabilité des hydrates mixtes passe en effet de [273 à 281] K sous 3 à 9 MPa de pression, à [286 à 290] K sous 0,5 à 6 MPa.

CO_2+N_2	*T*/ K	*p*/MPa	ΔH_{diss}/ J.g^{-1}
0.30-0.70	284.40	0.00	194.90
	285.80	2.02	206.30
	287.10	3.69	216.47
	288.10	4.95	225.22
	289.10	6.56	229.11
	289.90	8.11	235.28
0.50- 0.50	284.40	0.00	194.90
	285.50	0.50	199.86
	286.00	1.55	210.43
	287.50	2.50	214.67
	289.00	4.00	218.44
	290.20	6.00	224.40
0.75- 0.25	284.46	0.00	192.68
	286.60	0.70	199.41
	288.00	1.50	222.28
	290.20	2.30	226.97
	291.40	3.00	227.99
	292.10	4.00	237.73

Tableau III-7. Températures et enthalpies de dissociation pour les hydrates formés à partir de différents fraction de gaz (CO_2 + N_2) et 40% massique de TBAB

Le comportement observé pour le binaire CO_2 + N_2 est très différent de celui du binaire CO_2 + CH_4. Il y a cette fois des écarts importants selon la composition du mélange de gaz. Cela s'explique par le fait que les hydrates mixtes de TBAB + N_2 ont des pressions de formation plus de 5 fois supérieures à celle des hydrates mixtes de TBAB + CO_2. Les mélanges de compositions intermédiaires occupent logiquement dans le diagramme *T-p* des positions intermédiaires. Ces observations conduisent à supposer que la structure semi-clathrate de

TBAB a une affinité comparable pour les molécules de CO_2 et de CH_4 et beaucoup plus faible pour l'azote.

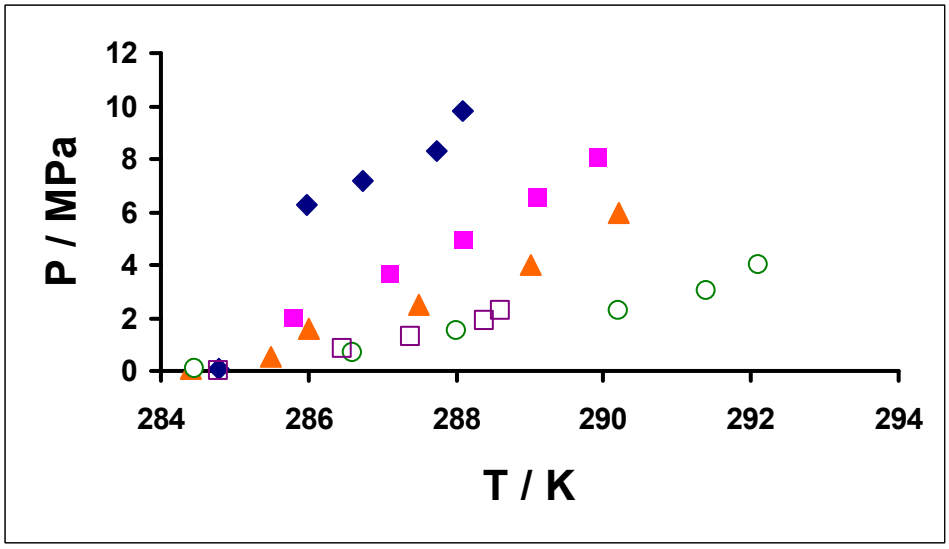


Figure III-14. Diagramme pression-température pour les hydrates formés à partir de différentes fractions de (CO_2+N_2): □ 1.00-0 [96], ○ 0.75 - 0.25, ▲ 0.50 - 0.50, ■ 0.30 - 0.70, ♦ 0 – 1.00 [96]

Les enthalpies de dissociation des hydrates mixtes sont représentées en fonction de la pression sur la Figure III-15. Le comportement est semblable à celui observé avec le binaire précédent, même si la tendance asymptotique est reportée vers des pressions beaucoup plus élevées pour les mélanges les plus riches en azote. Ceci confirme l'idée que la structure semi-clathrate accueille beaucoup plus difficilement la molécule d'azote que celles de CO_2 ou de CH_4.

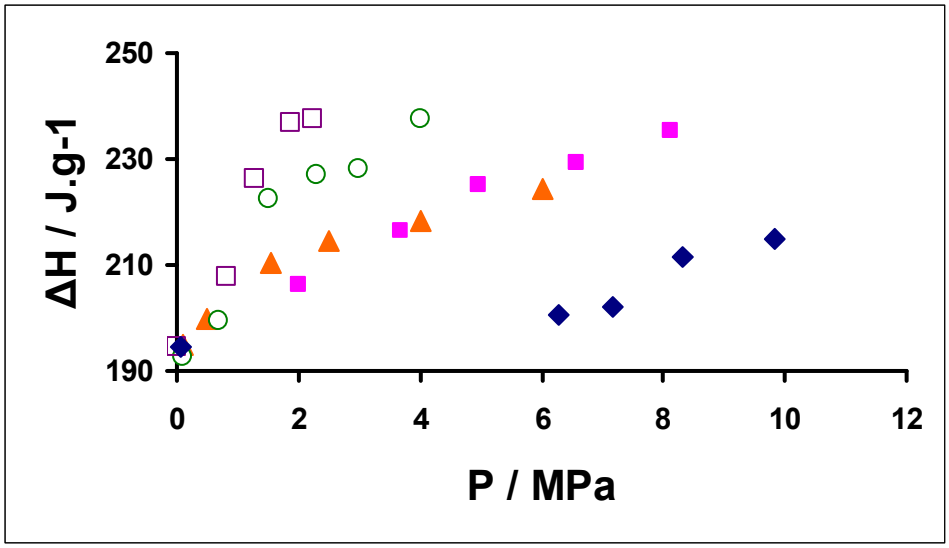


Figure III-15. Enthalpies de dissociation d'hydrates mixtes à différentes fractions de gaz (CO_2+N_2) en fonction de la pression: □ 1.00-0 [96], ○ 0.75-0.25 , ▲ 0.50-0.50 , ■ 0.30-0.70, ♦ 0-1.00 [96]

III.4. Etude de l'influence de la teneur en TBAB

Jusqu'ici on a considéré des hydrates formés à partir d'une solution dont la composition correspond à celle de l'hydrate de type A, TBAB.26H_2O, soit 40 % en masse. Or il n'est pas certain que ce soit cette variété cristalline qui ait la capacité d'accueillir des gaz. On sait en effet qu'au moins une autre variété, le type B, de formule TBAB.38H_2O, peut coexister avec le type A.[77] On rappelle par ailleurs que des auteurs ont identifié jusqu'à quatre structures de semi-clathrates de TBAB.[18]

Nous présentons dans la suite de ce chapitre les résultats obtenus avec des solutions de TBAB de différentes compositions, afin de tracer une ébauche de diagramme de phase des systèmes d'hydrates semi-clathrates mixtes de TBAB et de mélanges de gaz.

III.4.1. Hydrates formés à partir de gaz purs et différentes concentrations de TBAB

III.4.1.1. CH_4 + TBAB

On commence par présenter sur la Figure III-16 des résultats de la littérature sur le système CH_4 + TBAB. On voit que l'effet stabilisant, marqué par l'abaissement de la courbe des pressions d'équilibre, croît avec l'augmentation de la concentration initiale en TBAB jusqu'à 30 % en masse. Au-delà, pour 40 et 45 %, la pression d'équilibre remonte légèrement, ce qui montre une tendance à la déstabilisation. En assimilant ces courbes à des exponentielles, il est facile de calculer la température de dissociation de l'hydrate sous une pression donnée. C'est ainsi qu'on a tracé le diagramme *x-T* de la Figure III-17.

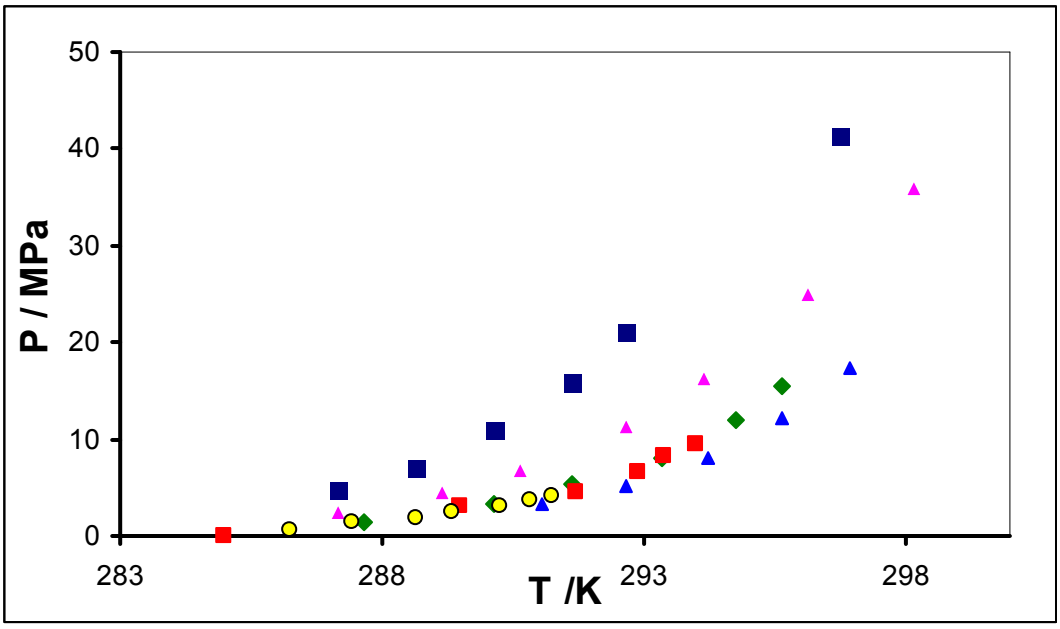


Figure III-16. Pression en fonction de la température de dissociation pour l'hydrate de méthane avec différents pourcentages de TBAB, ■ 5% TBAB[83], ▲ 10% TBAB[83], ♦ 20% TBAB[83], ▲ 30% TBAB[83], ■ 40% TBAB (ce travail), ● 45% TBAB [97]

Sur ce diagramme on a reporté les points correspondant aux limites de stabilité des semi-clathrates de type A et B. On y a ajouté les points des hydrates mixtes de TBAB + CH_4 pour les isobares à 5, 10 et 15 MPa. Le maximum des courbes de liquidus ainsi tracées est obtenu pour une composition qui correspond mieux à celle du type B qu'à celle du type A. On peut donc émettre l'hypothèse que c'est l'hydrate TBAB.38H_2O qui est stabilisé par l'insertion de molécules de méthane dans des cavités disponibles, tandis que l'hydrate TBAB.26H_2O ne subit pas une telle modification.

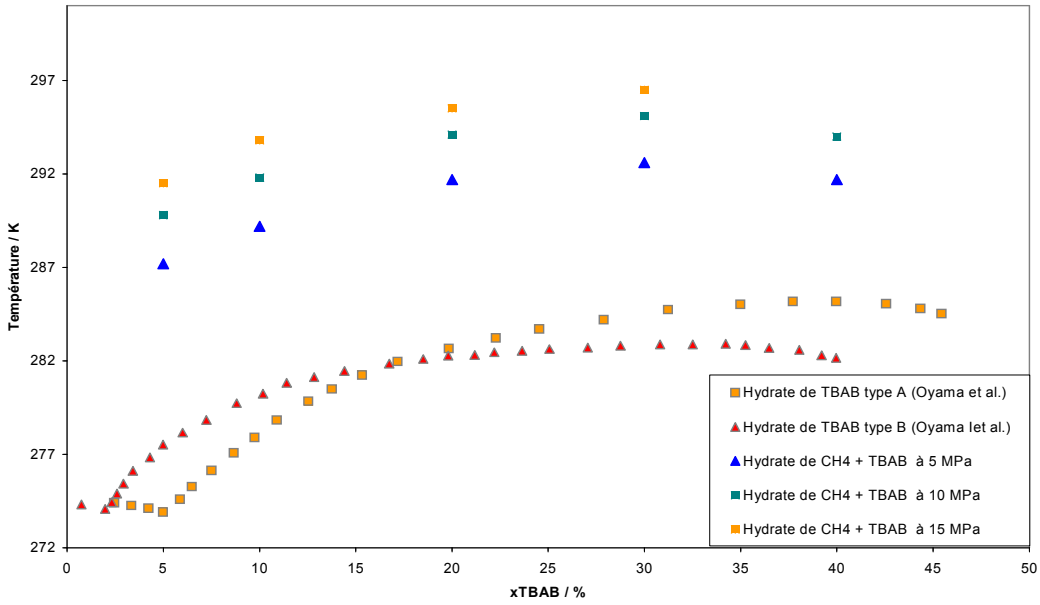


Figure III-17. Diagramme de phase de l'hydrate de méthane + TBAB

III.4.1.2. CO_2 + TBAB

La Figure III-18 montre des données de la littérature pour les hydrates semi-clatrates de CO_2 stabilisés à différentes teneurs de TBAB. Il semble que le maximum de stabilité soit obtenu autour de 40 – 42 %. Cependant, on ne dispose pas de points expérimentaux entre 10 et 40 %.

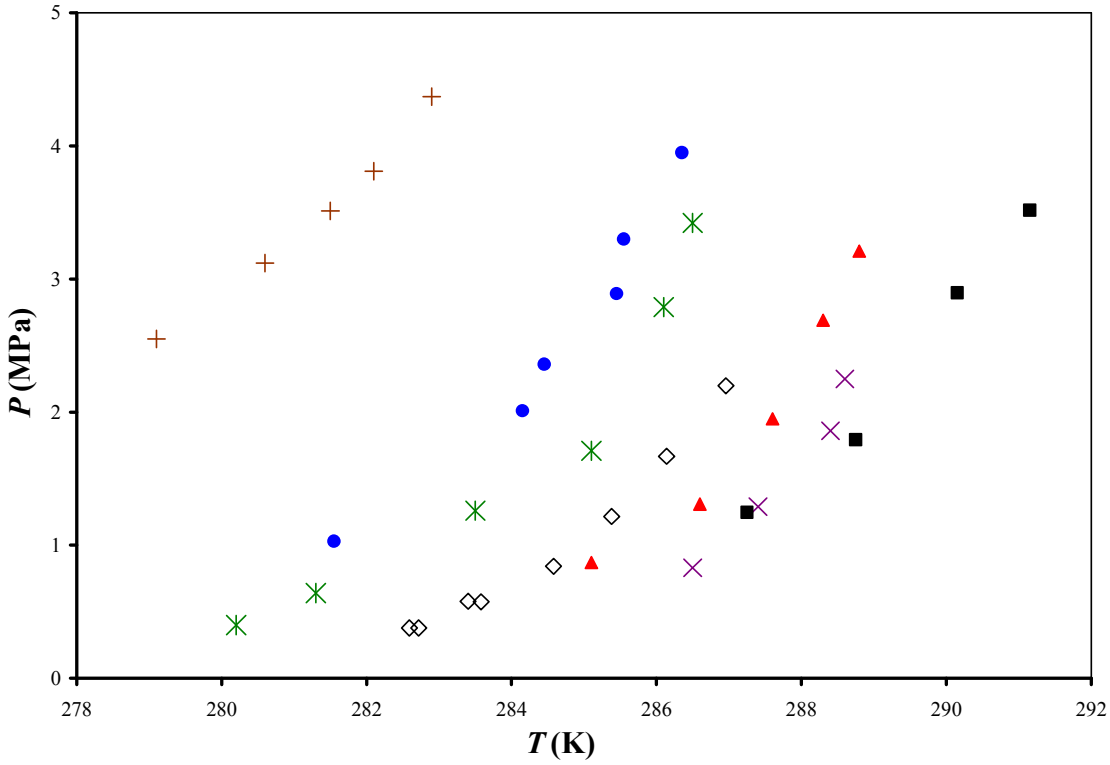


Figure III-18. Diagramme *T-p* pour l'hydrate de CO_2 avec : + l'eau pure[84], ● 4.5% TBAB[98], ж 5% TBAB[98], ◇ 7.02% TBAB[24], ▲ 10% TBAB[98], X 40% TBAB[96], ■ 42% TBAB[99]

III.4.1.3. N_2 + TBAB

Le Tableau III-8 reporte les points d'équilibre HLV mesurés avec différentes solutions de TBAB sous pression d'azote. La Figure III-19 représente ces résultats ainsi que ceux disponibles dans la littérature pour le système xTBAB + (1-x)H_2O + N_2. On voit cette fois que le maximum de stabilisation est obtenu pour une concentration massique de 20 %.

Ces résultats, présentés sous forme de diagramme *x-T* sur la Figure III-20, semblent montrer l'existence de deux maxima sur les courbes de liquidus obtenues sous des pressions d'azote de 5, 10 et 15 MPa. Ce diagramme semble donc montrer que deux variétés différentes de semi-clathrates de TBAB peuvent être stabilisées par l'insertion de molécules d'azote et former des hydrates mixtes à fusion congruente. L'une d'entre elles pourrait être l'hydrate de type A identifié par Oyama (TBAB.26 H_2O). La seconde, plus stable que la première, apparaît aux faibles teneurs en TBAB, de l'ordre de 20 % en masse. Le maximum de la courbe de liquidus ne correspond pas à un hydrate identifié antérieurement mais à une formule TBABnH_2O où n serait proche de 72.

Ces résultats mettent une fois de plus en évidence les différences de comportement entre les hydrates contenant de l'azote et ceux qui sont formés avec le méthane ou le CO_2.

TBAB (fraction massique)	***T*/K**	***p*/MPa**
0,20	285,0	1,17
	286,2	2,29
	287,8	2,98
	288,8	5,03
	291,0	8,28
	292,0	9,27
	292,3	12,02
	292,7	14,56
0,30	284,5	1,55
	285,8	2,67
	286,9	5,00
	287,8	6,53
	289,1	9,58
	289,7	11,63
	290,7	14,51
	291,6	18,24
0,32	287,2	5,11
	289,1	9,41
	291,7	14,56
0,40	287,25	3,32
	288,25	6,11
	289,3	7,13
	290,6	10,45
	292	12,94
	292,5	16,79
	292,5	16,79
	293	18,95

Tableau III-8. Températures et pressions d'équilibre des hydrates de N2 stabilisés par

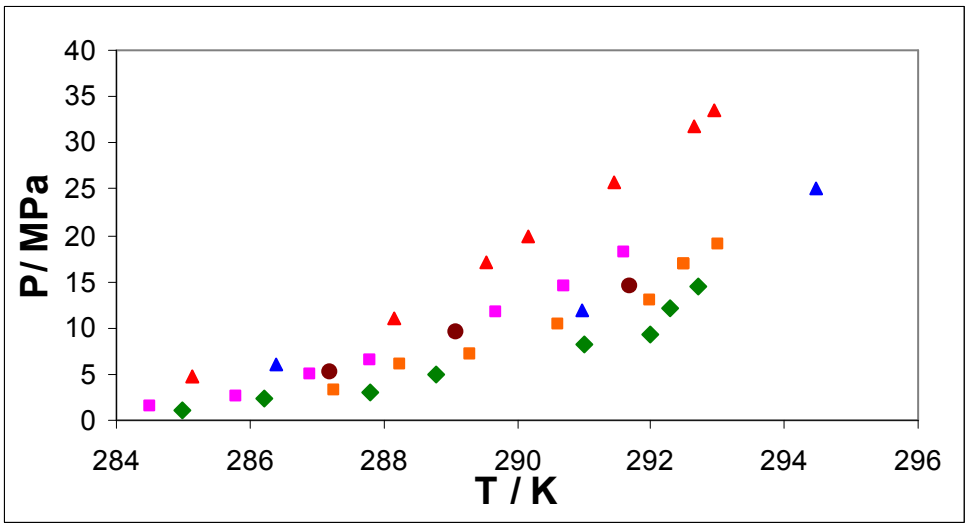


Figure III-19. Pression en fonction de la température de dissociation pour l'hydrate d'azote avec différents pourcentages de TBAB : ▲ 10% TBAB[97], ▲ 32% TBAB[96], ce travail : ♦ 20% TBAB, ■ 30% TBAB, ● 32% TBAB, ■ 40% TBAB

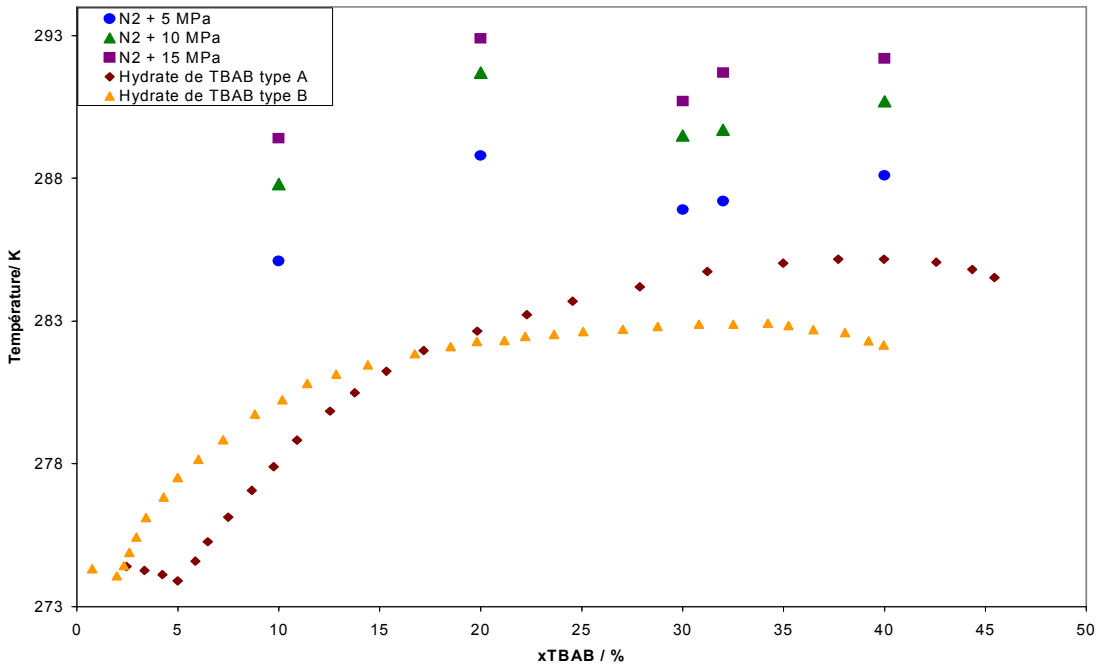


Figure III-20. Diagramme de phase des hydrates d'azote + TBAB

III.4.2. Hydrates formés à partir de mélange de gaz et différentes concentrations de TBAB

Nous présentons pour terminer deux séries de résultats obtenus avec des solutions de TBAB à différentes concentrations et des mélanges équimolaires $CO_2 + CH_4$ et $CO_2 + N_2$.

III.4.2.1. Mélange 0.50 CO_2 + 0.50 CH_4

Les résultats du mélange $CO_2 + CH_4$ sont rassemblés dans le Tableau III-9 et représentés sur la Figure III-21. On voit que le maximum de stabilisation est situé à 30 % de TBAB pour les pressions inférieures à 3 MPa mais semble repasser à 40 % au dessus. On ne dispose cependant que d'un point à 3,2 MPa, ce qui rend les conclusions incertaines.

TBAB (fraction massique)	*p*/MPa	*T*/K
0.10	0.00	279.80
	2.10	287.80
	3.34	292.20
0.20	0.00	282.30
	2.01	288.20
	3.26	291.00
0.30	0.00	284.50
	1.04	287.80
	1.18	288.00
	2.09	289.50
	3.23	292.00
0.40	0.00	284.79
	1.07	286.10
	2.20	289.20
	3.20	292.80

Tableau III-9. Températures de dissociation pour les systèmes d'hydrates formés à partir de (0.50 CO_2 + 0.50 CH_4) et des fractions massiques de TBAB de (0.10, 0.20, 0.30, 0.40)

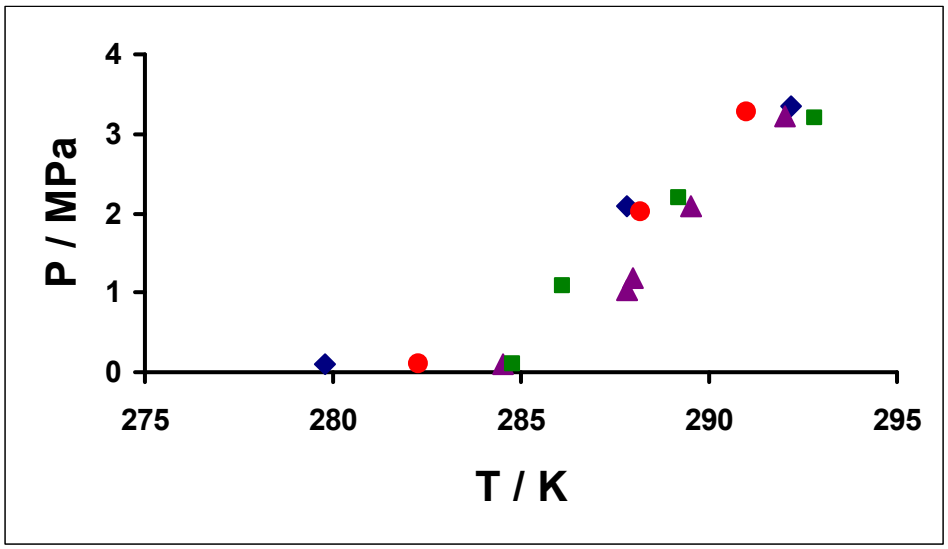


Figure III-21. Diagramme *T-p* pour les systèmes: ♦ (0.50 CO_2+ 0.50CH_4) +0.1 TBAB, ● (0.50CO_2+0.50CH_4)+0.2 TBAB, ▲ (0.50 CO_2+0.50CH_4) + 0.3 TBAB, ■ (0.50 CO_2+0.50CH_4) +0.4 TBAB

III.4.2.2. Mélange 0.50 CO_2 + 0.50 N_2

Le Tableau III-10 rassemble les résultats des mesures effectuées sur le mélange CO_2 + N_2 et la Figure III-22 donne la représentation graphique de ces résultats. Le maximum de stabilisation est cette fois nettement obtenu à la concentration massique de 30 % et les pressions d'équilibre à 40 % sont même supérieures à celles observées à 20 %.

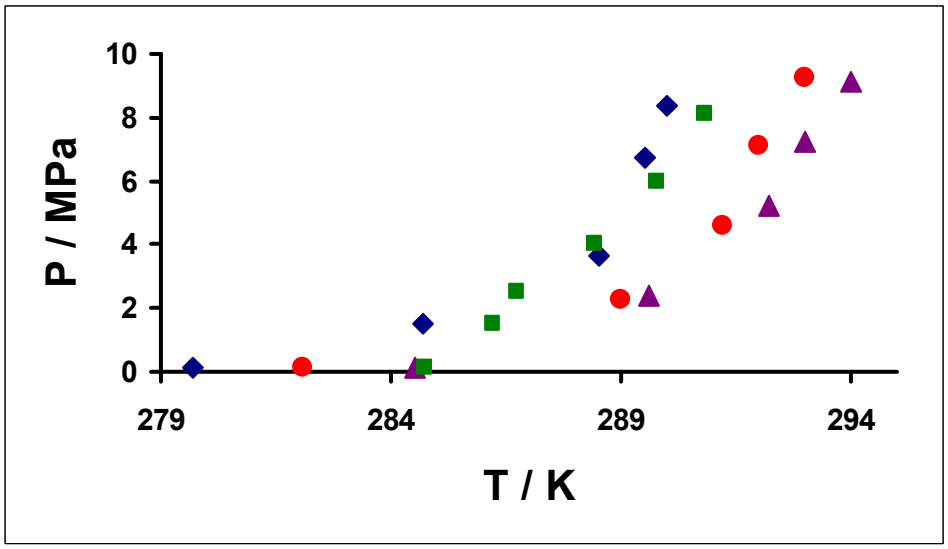


Figure III-22. Diagrammes pression-température pour les systèmes: ♦ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.1 TBAB, ● (0.50 CO_2 + 0.50N_2)+0.2 TBAB, ▲ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.3 TBAB, ■ (0.50 CO_2 + 0.50 N_2)+0.4 TBAB.

TBAB (fraction massique)	P/MPa	T/K
0.10	0.00	279.70
	1.50	284.70
	3.65	288.50
	6.71	289.50
	8.34	290.00
0.20	0.00	282.10
	2.24	289.00
	4.62	291.20
	7.09	292.00
	9.23	293.00
0.30	0.00	284.50
	2.39	289.60
	5.25	292.20
	7.21	293.00
	9.09	294.00
0.40	0.00	284.79
	1.50	286.20
	2.50	286.74
	4.00	288.44
	6.00	289.78
	8.10	290.82

Tableau III-10. Températures de dissociation pour les systèmes d'hydrates formés à partir de (0.50 CO_2 + 0.50 N_2) et des fractions massiques de TBAB de (0.10, 0.20, 0.30, 0.40)

III.5. Récapitulation

Les résultats présentés dans ce chapitre appellent les remarques suivantes.

Parmi les mélanges binaires de gaz étudiés, on peut identifier deux comportements bien distincts. Les mélanges CO_2 + CH_4 forment des hydrates qui ne changent pas de structure d'une extrémité à l'autre du domaine de compositions. Les hydrates mixtes formés sont donc logiquement proches, du point de vue de leurs domaines de stabilité, des hydrates simples formés par chacun des gaz. Il en va de même avec les enthalpies de dissociation, du moins si on les exprime par rapport à une quantité de matière parfaitement connue telle que la masse d'eau. Dans le cas des binaires CO_2 + H_2 et CO_2 + N_2, il y a une zone de transition entre la structure I, formée par le CO_2 pur, et la structure II, formée par chacun des autres gaz. Le problème se complique encore pour ces deux gaz, qui tous deux forment des hydrates avec occupation multiple des cavités. Cet aspect n'est pas vraiment mis en évidence par nos résultats sur le binaire CO_2 + H_2, pour lequel nous n'avons étudié qu'une composition équimolaire. Il est clairement observé pour les hydrates formés avec le binaire CO_2 + N_2. Il résulte de ces observations que, en absence d'additif stabilisant, un procédé de séparation de gaz à base d'hydrates devrait présenter une bien meilleure sélectivité pour les mélanges CO_2 + H_2 et CO_2 + N_2 que pour le binaire CO_2 + CH_4.

L'addition de TBAB aux systèmes formateurs d'hydrates stabilise fortement ceux-ci. Plus exactement, le TBAB promeut la formation de structures d'hydrates ayant des domaines de formation plus étendus en température et en pression. Compte tenu de la complexité du comportement de phases observé dans le binaire H_2O-TBAB, il y a une ambiguïté sur la nature des hydrates mixtes formés en présence de gaz. Si on s'en tient à la représentation la plus simple reportée dans la littérature, à savoir les deux structures A et B correspondant respectivement aux deux stœchiométries TBAB.26H_2O et TBAB.38H_2O, nos résultats confirment que les hydrates mixtes de TBAB + CH_4 et TBAB + CO_2 appartiennent au type B. La stabilisation apportée par l'addition de gaz à la structure solide entraîne un changement visible sur les diagrammes isobares *x*-*T*, la phase a fusion non congruente en absence de gaz (type B) devenant la phase à fusion congruente. Le binaire CO_2 + CH_4 donne des résultats cohérents avec ce qui est observé pour les gaz individuels.

Les choses sont moins simples en présence d'azote. L'étude des hydrates mixtes TBAB + N_2 semble montrer l'apparition d'un nouveau composé à fusion congruente ayant un contenu en eau nettement supérieur à ceux des types A et B. Comme nous ne disposons d'aucune étude cristallographique pour prouver l'existence de cette phase nouvelle, nous ne pouvons qu'en rester au stade des hypothèses. Les mesures réalisées avec un mélange équimolaire CO_2 + N_2 confirment que le maximum de stabilité est obtenu pour des compositions inhabituellement riches en eau.

Dans une perspective de développement de procédé, il est essentiel de disposer non pas de mesures ponctuelles mais d'un modèle capable de représenter de manière continue les variations des propriétés des matériaux en fonction des paramètres de fonctionnement. Dans le chapitre suivant nous présentons le travail de modélisation réalisé à partir de certains de nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE IV. Modélisation thermodynamique des semi-clathrates

Depuis leur découverte, les hydrates clathrates de gaz ont été abondamment étudiés. Ceux qui se forment avec les constituants du pétrole ou du gaz naturel (hydrocarbures légers, CO_2, H_2S…) ont très tôt suscité un intérêt tout particulier en raison des problèmes qu'ils posent dans le forage, l'extraction ou le raffinage des hydrocarbures. La modélisation des conditions thermodynamique de stabilité de ces hydrates a donc été réalisée dès 1959, par van der Waals et Platteuw.[100]

Les semi-clathrates permettent d'abaisser considérablement les pressions de formation des hydrates de gaz. Ces hydrates mixtes suscitent un intérêt, récent mais rapidement croissant, en raison de leurs applications potentielles, comme réfrigérants ou comme matériaux de séparation ou de stockage de gaz par exemple. La modélisation thermodynamique des semi-clathrates, avec ou sans gaz, était jusque très récemment inexistante. Paricaud[101] est le premier à avoir appliqué une démarche similaire à celle de van der Waals et Platteuw au cas des hydrates mixtes de TBAB avec du CO_2.

Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de cette modélisation et nous présentons les travaux réalisés au cours de cette thèse sur l'extension au système H_2O + TBAB + CH_4.

Les systèmes étudiés sont composés de trois phases en équilibre : liquide, vapeur et solide (hydrate). On a déjà vu qu'il existe plusieurs types d'hydrates de TBAB, différant par leurs nombres d'hydratation. Pour la modélisation, nous nous sommes basés sur les deux types A et B de Shimada *et al*.[78] L'interaction entre chaque phase sera traitée par une série d'équations exprimant l'équilibre mis en jeu. L'équilibre liquide-vapeur est traité par l'équation d'électrolyte SAFT-VRE, et l'équilibre solide-liquide est résolu en minimisant l'énergie de Gibbs du système. Enfin, l'équilibre triphasique SLV sera modélisé en combinant l'équation SAFT-VRE avec la théorie d'adsorption de Van der Waals et Platteuw.

IV.1. Principes de la modélisation

IV.1.1. Exposé de la démarche

Une solution d'électrolyte formée à partir d'un sel $C_{\nu C}A_{\nu A}$, où C et A sont le cation et l'anion, se dissociant complètement selon la formule $C_{\nu C}A_{\nu A} \rightarrow \nu_C C + \nu_A A$, peut présenter plusieurs régions d'équilibre solide-liquide dans le domaine des compositions et des températures compris entre l'état entièrement solide et le domaine monophasique liquide. L'approche pour laquelle nous avons opté commence par une modélisation de l'équilibre entre la glace et l'hydrate de sel, qui représente la région très diluée et des températures juste en dessous de 0 °C. Ensuite nous étendons l'étude aux semi-clathrates en combinant l'approche précédente avec le model de Van der Waals et Platteuw pour les hydrates de gaz dans la région à molalités intermédiaires, où plusieurs hydrates peuvent coexister. Les équations SAFT-VRE sont particulièrement efficaces dans cette zone pour traiter les équilibres liquide-vapeur. La région où la solution est fortement concentrée n'est pas traitée par ce modèle.

L'approche thermodynamique de la modélisation consiste donc à trouver les paramètres SAFT (m, ε, λ et σ; cf. Chapitre I) pour chaque corps pur, soit l'eau, le sel et les gaz. Ces paramètres ont été obtenus par régression à partir de données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur des corps purs en question, ainsi que des données de densité en fonction de la température. Ne connaissant pas les paramètres SAFT pour les sels de tetralkylamonium (TBAB dans notre cas), nous les avons déterminés à partir des données d'équilibre du système binaire eau + TBAB. Les paramètres d'interaction binaires (k_{ij} et l_{ij}) permettant de modéliser les propriétés de mélanges ont été obtenus par régression sur les données de solubilité des gaz dans l'eau. L'équilibre solide-liquide entre la solution de TBAB et l'hydrate mixte a été pris en compte en choisissant une phase solide de référence pour laquelle on a déterminé les propriétés de fusion Δh^0 et ΔCp à la température de fusion T_0. Enfin, la modélisation de l'équilibre Solide-Liquide-Hydrate réside dans la détermination des paramètres de la constante de Langmuir : le volume libre de cellule et l'énergie ε de cellule qui permettront de régresser les résultats obtenus par le modèle avec les points expérimentaux sur le diagramme de la pression en fonction de la température du système à étudier.

IV.1.2. L'équation SAFT VRE

La théorie SAFT-VR (SAFT- Variable Range), établie par Jackson *et al.*[75] en 1997, a été décrite au Chapitre I. Dans cette théorie, les molécules sont modélisées comme étant des chaînes extensibles formées à partir de segments sphériques tangents. Chaque segment d'une chaîne i a le même diamètre σ_i, tandis que les segments des autres chaînes peuvent avoir des diamètres différents.

Les interactions de dispersion sont représentées par un potentiel intermoléculaire (potentiel de puits carrés, de Sutherland, de Yukawa ou de Mie ; Figure IV-1) de portée variable λ et de profondeur ε. Dans notre étude, nous avons choisi le potentiel de puits carrés, car il permet de bien représenter les interactions mises en jeu et de simplifier les expressions de l'énergie libre. Une extension de SAFT-VR pour les systèmes avec électrolytes a été publiée par la suite. Elle consiste à rajouter une contribution ionique aux équations générales de l'énergie d'Helmholtz, pour obtenir l'équation SAFT-VRE (SAFT à portées variables appliquée aux électrolytes).[102] L'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions est défini par :

$$u(r)=\frac{q_1 q_2}{\varepsilon_m r} \qquad \text{(IV-1)}$$

où q_1 et q_2 sont les deux charges séparée par une distance r.

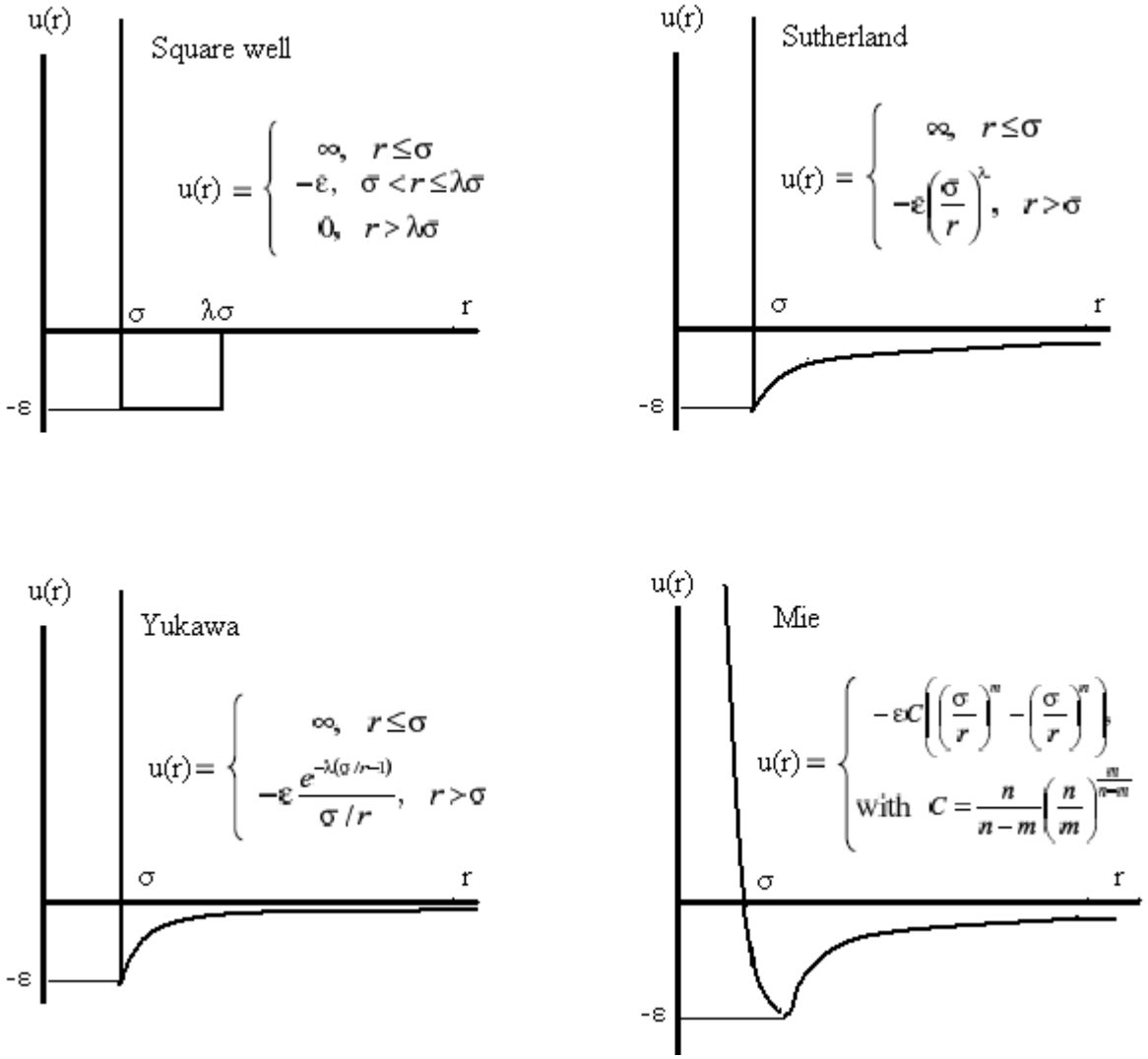


Figure IV-1. Différents potentiels d'interactions pour SAFT-VRE

IV.1.3. Expression de l'énergie libre d'Helmholtz pour SAFT-VRE

Dans l'approche SAFT-VRE, la molécule de gaz est modélisée comme un composant non associatif, et les ions sont considérés comme des sphères dures chargées de diamètres σ_{ion}. On fait l'hypothèse que les paramètres de SAFT-VRE pour les cations et les anions sont égaux pour minimiser les paramètres caractérisant le sel. Cette approche a déjà été adoptée par d'autres auteurs[103 104 105].

Certaines molécules polaires, comme l'eau, nécessitent des paramètres spécifiques. Dans notre cas, la molécule d'eau est représentée par un potentiel à puits carré de diamètre σ = 3.036 Å, λ = 1.8 où la profondeur du puits est de ε/k = 253.3 K. Les liaisons hydrogène sont

représentées par quatre sites d'association à courte portée: deux donneurs H et deux accepteurs E représentant la paire d'électron sur l'atome d'oxygène (Figure IV-2).

L'interaction ε_{ij} entre les ions est négligée, suivant l'approche de Galindo *et al.*[102], mais nous prenons en compte les interactions de solvatation eau-ion à travers un puits carré à courte portée $\lambda_{w\text{-}ion}$ et de profondeur $\varepsilon_{w\text{-}ion}$ qui peut être calculée par la corrélation dépendant de la température suivante :

$$\varepsilon_{w-ion}/k=\varepsilon_{w-ion}^{(298)}/k+C\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298.15}\right) \qquad \text{(IV-2)}$$

$\varepsilon_{w-ion}^{(298)}$ est un paramètre ajusté sur les propriétés thermodynamiques (densités et coefficients d'activité) de la solution d'électrolyte à 298.15 K. La constante C sert à modéliser l'enthalpie apparente relative molale *i.e.* l'effet de la température sur les coefficients d'activité. Dans ce modèle on considére que l'union d'ions en paire n'a pas lieu, ce qui n'est pas vrai pour les solutions hautement concentrées ou pour les sels tetralkylamonium comme le TBAB qui présente des paires d'ions même à faibles concentrations.[106] Cependant, nous avons décidé de négliger ce phénomène pour simplifier notre approche et éviter d'introduire d'autres paramètres à ajuster.

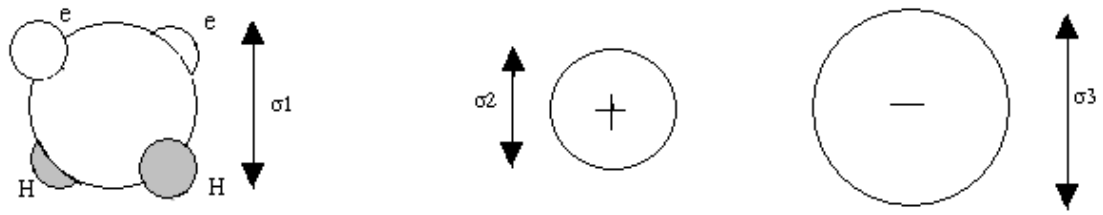


Figure IV-2. Représentation des différents composants par le mécanisme SAFT

Le modèle SAFT-VRE, tout comme la version originale de SAFT, représente un système à travers son énergie libre d'Helmholtz résiduelle exprimée sous la forme de plusieurs contributions. La différence réside en un terme ajouté qui est dû à la présence d'ions dans la solution (la contribution ionique), et le terme de contribution des monomères est modifié. L'équation principale du modèle SAFT-VRE est donnée par :

$$\frac{A^{res}}{NkT}=\frac{A^{mono}}{NkT}+\frac{A^{chain}}{NkT}+\frac{A^{assoc}}{NkT}+\frac{A^{ion}}{NkT} \qquad \text{(IV-3)}$$

IV.1.3.1. Contribution des monomères

L'énergie libre est donnée par :

$$\frac{A^{mono}}{NkT}=\left(\sum_{i=1}^{n}x_i m_i\right)\frac{A^{M}}{NkT}=\left(\sum_{i=1}^{n}x_i m_i\right)a^{M} \qquad \text{(IV-4)}$$

où m_i est le nombre de segments sphériques de la chaîne i et a^M l'énergie libre de monomère par segment :

$$a^M = \frac{A^M}{N_s kT} \tag{IV-5}$$

donné par :

$$a^M = a^{HS} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 \tag{IV-6}$$

avec $\beta = 1/kT$, k : constante de Boltzmann.

L'énergie libre en référence aux sphères dures est donnée par l'expression de Boublik et Mansoori[107]:

$$a^{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s}\left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0\right)\ln(1-\zeta_3) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2}\right] \tag{IV-7}$$

$\rho_s = \frac{N_s}{V}$ est la densité du mélange en terme de nombre de segments sphériques, avec $\rho_s = \rho\left(\sum_i x_i m_i\right)$ où ρ est la densité molaire totale du mélange.

La densité réduite ζ_l est définie comme :

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6}\rho_s\left[\sum_{i=1}^{n} x_{s,i}(\sigma_i)^l\right] \tag{IV-8}$$

σ_i est le diamètre des segments sphériques de la chaîne i

$x_{s,i}$ est la fraction des segments de type i dans le mélange

ζ, la densité réduite est équivalente à η dans le cas d'un composant pur.

Le terme attractif moyen a_1 du mélange est la somme des termes pour chaque type d'interaction entre paires de molécules :

$$a_1 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_{s,i} x_{s,j} a_1^{ij} \tag{IV-9}$$

et

$$a_1^{ij} = -\rho \alpha_{ij}^{VDW} \, g_{ij}^{HS}\left[\sigma_{ij}; \zeta_3^{eff}\right] \tag{IV-10}$$

α_{ij}^{VDW} est la constante de van der Waals représentant les interactions attractives entre i et j. Elle est donnée par :

$$\alpha_{ij}^{VDW} = \frac{2}{3}\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3\left(\lambda_{ij}^3 - 1\right) \tag{IV-11}$$

g_{ij}^{HS} est la fonction de distribution radiale pour un mélange de sphères dures,

$$g_{ij}^{HS}\left[\sigma_{ij}; \zeta_3^{eff}\right] = \frac{1}{1-\zeta_3^{eff}} + 3\frac{D_{ij}\zeta_3^{eff}}{(1-\zeta_3^{eff})^2} + 2\frac{(D_{ij}\zeta_3^{eff})^2}{(1-\zeta_3^{eff})^3} \tag{IV-12}$$

avec :

$$D_{ij}=\frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i\sigma_{ii}^2}{\sum_{i=1}^{n}x_i\sigma_{ii}^3} \qquad \text{(IV-13)}$$

ζ_3^{eff} est la densité réduite effective,

$$\zeta_3^{eff}(\zeta_3,\lambda_{ij})=c_1(\lambda_{ij})\zeta_3+c_2(\lambda_{ij})\zeta_3^2+c_3(\lambda_{ij})\zeta_3^3 \qquad \text{(IV-14)}$$

Les coefficient c_1, c_2 et c_3 sont donnés par la matrice :

$$\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2.25855 & -1.50349 & 0.249434\\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739\\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\\lambda_{ij}\\\lambda_{ij}^2\end{pmatrix} \qquad \text{(IV-15)}$$

Pour le terme de fluctuation a_2, il est donné par l'expression :

$$a_2=\sum_i^n x_{s,i}x_{s,j}a_2^{ij} \qquad \text{(IV-16)}$$

Le terme a_2^{ij} est donné pour chaque type d'interaction entre paire de molécules par :

$$a_2^{ij}=\frac{1}{2}\varepsilon_{ij}K^{HS}\rho_s\frac{\partial a_1^{ij}}{\partial\rho_s} \qquad \text{(IV-17)}$$

L'expression de Percus-Yevick[108] donne K^{HS},qui représente la compressibilité isotherme de sphères dures :

$$K^{HS}=\frac{\zeta_0(1-\zeta_3)^4}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2+6\zeta_1\zeta_2(1-\zeta_3)+9\zeta_2^3} \qquad \text{(IV-18)}$$

donc a_2 s'écrit :

$$a_2=-\frac{1}{2}\rho K^{HS}\sum_i^n\sum_j^n x_i x_j\varepsilon_{ij}\alpha_{ij}^{VDW}\left(g_{ij}^{HS}\left[\sigma_{ij};\zeta_3^{eff}\right]+\rho\frac{\partial g_{ij}^{HS}\left[\sigma_{ij};\zeta_3^{eff}\right]}{\partial\rho}\right) \qquad \text{(IV-19)}$$

Notons que lorsque $\varepsilon_{22}=0$, $\varepsilon_{33}=0$ et $\varepsilon_{32}=\varepsilon_{23}=0$, l'expression de a_2 devient :

$$a_2=x_1^2a_2^{11}+x_1x_2a_2^{12}+2x_1x_3a_2^{13} \qquad \text{(IV-20)}$$

IV.1.3.2. Contribution des ions

Pour traiter les interactions ion-ion en solution, on utilise le modèle RPM (restricted primitive model) avec l'approximation que les cations et les anions sont modélisés en tant que sphères dures de diamètres égaux, interagissant à travers un espace de constante diélectrique D. Le potentiel d'interaction entre ions est donné par[102] :

$$u_{ij}(r)=\begin{cases}+\infty & si\ r\le\tilde{\sigma}\\ \dfrac{z_i z_j e^2}{Dr} & si\ r\ge\tilde{\sigma}\end{cases} \qquad \text{(IV-21)}$$

avec :

$$\tilde{\sigma}=\sum_{j=2}^{\tilde{n}}\tilde{x}_j\sigma_{jj} \tag{IV-22}$$

$$\frac{A^{ION}}{NkT}=-\frac{3x^2+6x+2-2(1+2x)^{3/2}}{12\pi\tilde{\sigma}^3} \tag{IV-23}$$

où :

$$x=k\tilde{\sigma} \tag{IV-24}$$

$$k=\frac{4\pi e^2}{DkT}\sum_{j=1}^{n}\rho_j z_j^2 \tag{IV-25}$$

IV.1.4. Equilibre entre la glace et la solution d'électrolyte

Lorsque le système est fortement dilué, l'équilibre s'établit entre la glace et la solution d'électrolyte. Cet équilibre est résolu en imposant l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la glace et dans la phase liquide[101] (en solution) : $\mu_w^{liq}=\mu_w^{ice}$. Notons que le potentiel chimique dans la phase liquide s'écrit :

$$\mu_w^{liq}=\mu_w^{liq*}+RT\ln a_w=RT\ln x_w\gamma_w \tag{IV-26}$$

et est le potentiel liquide de l'eau pure est μ_w^{liq*}.

L'équilibre est donc donné par l'équation suivante :

$$\mu_w^{liq}=\mu_w^{liq*}+RT\ln a_w=RT\ln x_w\gamma_w=\mu_w^{sol*}=\mu_w^{ice} \tag{IV-27}$$

Il faut préciser que :

1/ $\mu_w^{liq\,*}(T,P)-\mu_w^{ice}(T,P)\neq 0$

2/ $\mu_w^{liq*}(T_f,P_0)-\mu_w^{ice}(T_f,P_0)=0$ à $T_{f,}$ température de fusion = 0°C et P_0= pression atmosphérique

Considérant la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT}=-\frac{H}{T^2} \tag{IV-28}$$

on a à T et P

$$\frac{d\left(\frac{\Delta g}{T}\right)}{dT}=-\frac{\Delta h_{mf}}{T^2} \tag{IV-29}$$

l'indice f représente la fusion.

avec :

$$\Delta h_{mf}(T,P)=\Delta h_{mf}(T_f,P_0)+\Delta Cp(T-T_f)$$
$$\Delta h_{mf}=h_{mf}^{liq}-h_{mf}^{sol} \quad \text{(IV-30)}$$
$$\Delta Cp=Cp^{liq}-Cp^{sol}$$

En intégrant cette équation par rapport à la température à P_0 =1atm constante,

$$\int_{T_f}^{T}\frac{d\left(\frac{\Delta g}{T}\right)}{dT}dt=\int_{T_f}^{T}-\frac{\Delta h_{mf}(T_f,P_0)+\Delta Cp(T-T_f)}{T^2}dt \quad \text{(IV-31)}$$

$$\frac{\Delta g}{T}-\frac{\Delta g_f}{T_f}=\frac{\Delta h_{mf}}{T}\left(1-\frac{T}{T_f}\right)-\Delta Cp\left(\frac{T_f}{T}-1\right)+\Delta Cp\left(\ln\frac{T_f}{T}\right) \quad \text{(IV-32)}$$

et Δg_f =0 car

$$\Delta g_f(T_f,P_0)=\mu_w^{liq*}(T_f,P_0)-\mu_w^{ice}(T_f,P_0)=0 \quad \text{(IV-33)}$$

$$\mu=\frac{G}{N}=\bar{h}-T\bar{s} \quad \text{(IV-34)}$$

avec :

$\bar{h}$: enthalpie molaire

$\bar{s}$: entropie molaire.

D'un autre côté, puisque $\int_{P_0}^{P}\left(\frac{dG}{dP}\right)_T=\int_{P_0}^{P}\bar{v}dP$

$$\Delta g(T,P_0)=\Delta g(T,P)-\Delta\bar{v}(P-P_0) \quad \text{(IV-35)}$$

et

$$\Delta g(T,P)=\mu_w^{liq*}(T,P)-\mu_w^{ice}(T,P)=RT\ln x_w\gamma_w\neq 0 \quad \text{(IV-36)}$$

En remplaçant dans l'équation (IV-32), on obtient :

$$\frac{\Delta g}{T}(T,P)=-\frac{\Delta h_{mf}}{T}\left(1-\frac{T}{T_f}\right)+\Delta Cp\left(\frac{T_f}{T}-1\right)-\Delta Cp\left(\ln\frac{T_f}{T}\right)-\Delta\bar{v}(P-P_0)=RT\ln x_w\gamma_w \quad \text{(IV-37)}$$

D'où l'équation finale exprimant l'équilibre entre la solution d'électrolyte et la glace:

$$\ln(x_w\gamma_w)=-\frac{\Delta h_{mw}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{mw}}\right)+\frac{\Delta Cp_w}{R}\left(\frac{T_{mw}-T}{T}\right)-\frac{\Delta Cp_w}{R}\ln\left(\frac{T_{mw}}{T}\right)-\frac{\Delta v_w}{RT}(P-P_0) \quad \text{(IV-38)}$$

où T_{mw} est la température de fusion et Δh_{mw} l'enthalpie de fusion molaire de la glace ; R est la constante des gaz parfaits ; Δv_w la différence entre les volumes molaires de l'eau liquide pure et la glace ; et ΔCp_w est la différence entre les chaleurs spécifiques molaires de l'eau liquide pure et de la glace.

On a fait l'hypothèse que ΔCp_w et Δv_w sont constants sur les intervalles de pressions et de températures opératoires et on utilise leurs valeurs expérimentales obtenues au point de fusion de l'eau :

Δh_{mw} = 6.01 kJ.mol^{-1} ; T_{mw} = 273.15 K ; ΔCp_w = 40.9 J.mol^{-1}.K^{-1} ; Δv_w = -1.6 cm^3.mol^{-1}

IV.1.5. Equilibre entre la solution d'électrolyte et les composants de l'hydrate

Pour traiter les équilibres liquide-solide entre la phase liquide et un hydrate formée de v_w molécules d'eau par molécule de sel $C_{vC}A_{vA}$, nous utilisons comme condition d'équilibre la minimisation de l'énergie de Gibbs du système exprimée par :

$$G_{sys}=N_w^{liq}\mu_w^{liq}+N_C^{liq}\mu_C^{liq}+N_A^{liq}\mu_A^{liq}+N_w^{hyd}\mu_w^{hyd}+N_C^{hyd}\mu_C^{hyd}+N_A^{hyd}\mu_A^{hyd} \qquad \text{(IV-39)}$$

où N_w^{liq}, N_C^{liq}, N_A^{liq} et N_w^{hyd}, N_C^{hyd}, N_A^{hyd} représentent le nombre de molécules d'eau, des cations et des anions dans la phase liquide et les phases hydrates respectivement.

μ_w^{liq}, μ_C^{liq}, μ_A^{liq}, μ_w^{hyd}, μ_A^{hyd}, μ_C^{hyd} correspondent aux potentiels chimiques. Les équations de conservation donnent :

$$\frac{dN_w^{liq}}{\nu_w}=\frac{dN_C^{liq}}{\nu_C}=\frac{dN_A^{liq}}{\nu_A} \; et \; \frac{dN_w^{hyd}}{\nu_w}=\frac{dN_C^{hyd}}{\nu_C}=\frac{dN_A^{hyd}}{\nu_A} \qquad \text{(IV-40)}$$

$$dN_i^{liq}=-dN_i^{hyd} \quad \text{(pour toutes les espèces } i\text{)} \qquad \text{(IV-41)}$$

En appliquant le bilan stœchiométrique de l'équation (IV-40) et le bilan de matière entre la phase liquide et les phases hydrate (IV-41), on peut écrire :

$$dG_{sys}=\frac{dN_w^{hyd}}{\nu_w}\left(\nu_w\mu_w^{liq}+\nu_C\mu_C^{liq}+\nu_A\mu_A^{liq}-(\nu_w\mu_w^{hyd}+\nu_C\mu_C^{hyd}+\nu_A\mu_A^{hyd})\right) \qquad \text{(IV-42)}$$

Vu que dN_w^{hyd} n'est pas nul, la condition d'équilibre s'exprime sous la forme :

$$\Delta g_{dis}=\nu_w\mu_w^{liq}+\nu_C\mu_C^{liq}+\nu_A\mu_A^{liq}-\nu_w\mu_w^{hyd}-\nu_C\mu_C^{hyd}-\nu_A\mu_A^{hyd}=0 \qquad \text{(IV-43)}$$

et Δg_{dis} est l'énergie libre de Gibbs par molécule de sel.

Cette dernière équation est en concordance avec la méthode proposée par Tumakaka *et al.*[109] pour les calculs d'équilibres solide-liquide et elle reste valable pour les systèmes contenant des semi-clathrates. Rappelons que dans la phase liquide, le potentiel chimique s'écrit : $\mu_i^{liq}=\mu_i^{ref(x)}+kT\ln(x_i\gamma_i)$, où $\mu_i^{ref(x)}$ est le potentiel chimique à l'état de référence pris comme l'état de dilution infinie dans l'eau pure à T et P. Soit l'énergie libre de Gibbs de la phase hydrate par molécule de sel μ^{hyd}, qui ne dépend que de T et P, tel que :

$$\mu^{hyd}=\nu_w\mu_w^{hyd}+\nu_C\mu_C^{hyd}+\nu_A\mu_A^{hyd} \quad \text{(IV-44)}$$

La condition d'équilibre devient :

$$\frac{\Delta g_{dis}}{kT}=\frac{\Delta g^0}{kT}+\nu_w\ln(x_w\gamma_w)+\nu_C\ln(x_C\gamma_C)+\nu_A\ln(x_A\gamma_A)=0 \quad \text{(IV-45)}$$

où $\Delta g^0=\nu_w\mu_w^{liq*}+\nu_C\mu_C^{ref(x)}+\nu_A\mu_A^{ref(x)}-\mu^{hyd}$ et ne dépend que de T et P.

Pour modéliser l'équilibre solide-liquide sur un large intervalle de composition avec quelques paramètres ajustables, il suffit d'exprimer Δg^0 au point congruent (à la composition stœchiométrique). Si T_0 est la température de fusion de l'hydrate à la composition stœchiométrique et P_0 la pression atmosphérique, $\Delta g^0(T_0,P_0)$ peut être déterminée par le modèle SAFR-VRE à travers l'équation suivante :

$$\frac{\Delta g^0(T_0,P_0)}{kT_0}=-\nu_w\ln(x_w^{(st)}\gamma_w^{(st)})-\nu_C\ln(x_C^{(st)}\gamma_C^{(st)})-\nu_A\ln(x_A^{(st)}\gamma_A^{(st)}) \quad \text{(IV-46)}$$

avec

$$\frac{x_w^{(st)}}{\nu_w}=\frac{x_C^{(st)}}{\nu_C}=\frac{x_A^{(st)}}{\nu_A}=\frac{1}{\nu_w+\nu_C+\nu_A} \quad \text{(IV-47)}$$

On peut exprimer $\Delta g^0(T,P)$ comme suit :

$$\frac{\Delta g^0}{kT}=+\frac{\Delta h^0}{kT}\left(1-\frac{T}{T_0}\right)-\frac{\Delta Cp^0}{k}\left(\frac{T_0-T}{T}\right)+\frac{\Delta Cp^0}{k}\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)+\frac{\Delta\nu^0}{kT}(P-P_0)+\frac{\Delta g^0(T_0,P_0)}{kT_0} \quad \text{(IV-48)}$$

où est la contribution de l'enthalpie qui peut être ajustée sur la courbe de coexistence de l'équilibre solide-liquide et l'enthalpie de dissociation de l'hydrate ; $^{\Delta Cp^0}$ peut aussi être utilisé pour ajuster les diagrammes *T-x*, les enthalpies de dissociation et les chaleurs spécifiques ; $^{\Delta\nu^0}$ est nécessaire pour prédire l'effet de la pression sur le point de fusion du système (sel+eau).On aboutit à l'expression finale exprimant l'équilibre :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta g_{dis}}{kT}=&\frac{\Delta h^0}{kT}\left(1-\frac{T}{T_0}\right)-\frac{\Delta Cp^0}{k}\left(\frac{T_0-T}{T}\right)\\&+\frac{\Delta Cp^0}{k}\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)+\frac{\Delta\nu^0}{kT}(P-P_0)+\frac{\Delta g^0(T_0,P_0)}{kT_0}\\&+\nu_w\ln(x_w\gamma_w)+\nu_C\ln(x_C\gamma_C)+\nu_A\ln(x_A\gamma_A)=0\end{aligned} \quad \text{(IV-49)}$$

Les valeurs de ΔCp^0, Δv^0, Δh^0 *et* T^0 sont différentes pour chaque type d'hydrate.

Après vérification que le ΔCp^0 n'avait pas une grande influence sur les résultats de la modélisation, on considère que ce dernier est nul pour réduire le nombre de paramètres à ajuster. L'enthalpie de dissociation Δh_{diss} est donnée par la formule suivante :

$$\Delta h_{diss} = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{\Delta g_{diss}}{T}\right)}{\partial T} \tag{IV-50}$$

et au niveau de la fusion congruente (T=T_0 et P=P_0), on l'obtient avec la formule :

$$\Delta h_{diss} = \Delta h^0 - kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\nu_C \ln \gamma_C + \nu_A \ln \gamma_A + \nu_w \ln \gamma_w) \tag{IV-51}$$

L'énergie libre de dissociation Δg_{diss} est nulle à l'équilibre mais sa dérivée par rapport à T, à P et composition fixées, n'est pas nulle et est obtenue en dérivant l'équation (IV-49).

L'approche que nous considérons est une combinaison entre le modèle pour les sels d'hydrates développé précédemment et le modèle de Van der Waals et Platteuw pour les hydrates de gaz. Il s'agit de considérer que la phase métastable β de l'hydrate vide peut avoir différentes structures qui correspondent à différentes structures du semi-clathrate observé dans le système binaire (eau+sel). Dans le cas du TBAB, on considère qu'il forme deux types d'hydrates, le type A dont le nombre d'hydratation est 26 et le type B dont le nombre d'hydratation est 38.

Un équilibre thermodynamique peut être représenté par une fonction de partition, qui est une fonction de la température et d'autres paramètres qui relie les propriétés statistiques d'un système donné.

Dans le cas de la phase hydrate d'un semi-clathrate, sa fonction de partition peut être dérivée de la même façon que proposé par Wierzchowski et Monson[110] en utilisant les hypothèses suggérées par van der Waals et Platteuw, à savoir que la position des molécules hôtes (eau, cations, anions) est fixe, que les cavités sont considérées sphériques, ne peuvent contenir qu'une seule molécule de gaz et ne sont pas déformées par l'insertion des molécules de gaz. Les interactions entre les molécules de gaz sont négligées.

La fonction de partition est donnée comme suit :

$$\ln\Xi = -\frac{A^{hyd,\beta}}{kT} + N_{salt}\sum_{i=1}^{N_{cav}} n_i \ln(1+\sum_{j=1}^{N_g} q_{ij}\lambda_j \tag{IV-52}$$

Après dérivation on aboutit à l'équation suivante :

$$-d(\ln\Xi) = -SdT - PdV + \mu_C^{hyd,F} dN_C + \mu_A^{hyd,F} dN_A + \mu_w^{hyd,F} dN_w - \sum_{j=1}^{N_g} N_j d\lambda_j/\lambda_j \tag{IV-53}$$

tel que

$$N_j = \sum_{i=1}^{N_{cage}} N_{ij} \tag{IV-54}$$

et selon la composition stœchiométrique de l'hydrate :

$$N_{sel} = \frac{N_C}{\nu_C} = \frac{N_A}{\nu_A} = \frac{N_w}{\nu_w} \tag{IV-55}$$

L'équation (IV-53) peut alors être écrite comme suit :

$$-d(\ln\Xi) = -SdT - PdV + (\nu_C \mu_C^{hyd,F} + \nu_A \mu_A^{hyd,F} + \nu_w \mu_w^{hyd,F})\, dN_{salt} - \sum_{j=1}^{N_g} N_j d\lambda_j / \lambda_j \tag{IV-56}$$

On considère un potentiel chimique d'hydrate $\mu^{hyd,\,F}$ tel que :

$$\mu^{hyd,F} = \nu_C \mu_C^{hyd,F} + \nu_A \mu_A^{hyd,F} + \nu_w \mu_w^{hyd,F} \tag{IV-57}$$

De l'équation (IV-53) et (IV-56), on peut écrire que :

$$\mu^{hyd,F} = -\nu_C \left(\frac{\partial \ln\Xi}{dN_C}\right)_{T,V,N_w,N_A,\lambda_i} - \nu_A \left(\frac{\partial \ln\Xi}{dN_A}\right)_{T,V,N_w,N_C,\lambda_i} - \nu_w \left(\frac{\partial \ln\Xi}{dN_w}\right)_{T,V,N_C,N_A,\lambda_i} = -\left(\frac{\partial \ln\Xi}{dN_{salt}}\right)_{T,V,\lambda_i} \tag{IV-58}$$

En combinant les équation (IV-52) et (IV-58) on aboutit à l'équation suivante :

$$\mu^{hyd,F} = \mu^{hyd,\beta} + kT \sum_{i=1}^{N_{cav}} n_i \ln\left(1 - \sum_{j=1}^{N_g} Y_{ij}\right) \tag{IV-59}$$

tel que Y_{ij} est la fraction d'occupation d'une cavité de type i par une molécule de gaz de type j, définie par van der Waals et Platteuw comme suit:

$$Y_{ij} = \frac{q_{ij}\lambda_j}{1 + \sum_{k=1}^{N_g} q_{ik}\lambda_k} \tag{IV-60}$$

$\mu^{\mathrm{hyd}},^{\beta}$ est le potentiel chimique de la phase d'hydrate métastable sans gaz. On peut définir la constante de Langmuir C_{ij}[62], $C_{ij} = q_{ij}\,\lambda_j/f_j$, où f_j est la fugacité de la molécule j.

En considérant les cavités sphériques, on peut aussi l'écrire sous la forme suivante :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cav,i}} \exp\left(\frac{-w_{ij}(r)}{kT}\right) r^2\, dr \tag{IV-61}$$

$R_{cav,i}$: rayon effectif de la cavité i ; r : distance entre le centre de gravité de la molécule de gaz et le centre de la cavité ; w_{ij} : potentiel de cellule entre la molécule de gaz j et les molécules hôtes.

En se basant sur les travaux de Barrer et Edge[111] et Parrish et Prausnitz[62], on utilise un potentiel à puits carré pour le calcul de w_{ij}. On aboutit à la formule suivante pour la constante de Langmuir, en fonction de la profondeur du puits ε_{ij} et du volume libre V_{ij} de la molécule j dans la cavité i :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} V_{ij}^{cell} \exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}^{cell}}{kT}\right) \tag{IV-62}$$

IV.1.6. Equilibre triphasique vapeur – hydrate - liquide

L'équilibre triphasique est calculé selon la procédure suivante : à la limite d'apparition de la phase hydrate, on néglige la masse d'hydrate présente dans le système par rapport au liquide et à la vapeur. Les conditions d'équilibre liquide – vapeur (VLE) sont l'égalité des pressions, températures et potentiels chimiques de toutes les espèces présentes dans la vapeur et le liquide. Pour une température, une pression et une composition globale données du mélange, le VLE peut être résolu en effectuant un calcul de flash (Annexe I), qui fournit les compositions des phases liquide et vapeur. Trouver les conditions de formation de l'hydrate consiste à trouver la pression à laquelle apparaît le premier cristal d'hydrate pour une température et une composition globale données. En appliquant le critère de minimisation de l'énergie libre, la condition d'équilibre pour la formation du semi-clathrate peut s'écrire :

$$\nu_C \mu_C^{liq} + \nu_A \mu_A^{liq} + \nu_W \mu_W^{liq} - \nu_C \mu_C^{hyd,F} - \nu_A \mu_A^{hyd,F} - \nu_W \mu_W^{hyd,F} = 0 \qquad (\text{IV-63})$$

En combinant les équations (IV-52), (IV-53) et (IV-63) on aboutit à la formule générale exprimant l'équilibre triphasique :

$$\frac{\Delta h^0}{kT}\left(1-\frac{T}{T_0}\right) - \frac{\Delta Cp^0}{k}\left(\frac{T_0 - T}{T}\right) + \frac{\Delta Cp^0}{k}\ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{\Delta \nu^0}{kT}(P - P_0)$$

$$+ \frac{\Delta g^0(T_0, P_0)}{kT_0} - \sum_{i=1}^{N_{cav}} n_i \ln\left(1 - \sum_{j=1}^{N_g} Y_{ij}\right) \qquad (\text{IV-64})$$

$$= -\nu_w \ln(x_w \gamma_w) - \nu_C \ln(x_C \gamma_C) - \nu_A \ln(x_A \gamma_A)$$

Tant que T_0, Δh_0, Δv_0 sont connus, ce modèle peut prédire un changement de phases de l'hydrate dans le cas de l'existence de plusieurs structures à différentes compositions stœchiométriques. L'équilibre solide liquide (SLE) est résolu en choisissant la phase hydrate ayant l'énergie de Gibbs minimale. Le modèle présente une certaine ressemblance à l'approche qu'ont adopté Chen et Guo[112], qui est basée sur un mécanisme en deux étapes pour la formation de la phase hydrate. Un autre modèle qui se rapproche de celui proposé est le modèle de Papadimitriou *et al.*[113] qui est exprimé en termes de potentiel chimique de l'eau, alors que dans le modèle que nous utilisons le SLE est exprimé en termes de la somme stœchiométrique des potentiels chimiques.

IV.2. Modélisation des semi-clathrates mixtes de TBAB + CH_4

Le but de ce volet du travail de thèse est de faire progresser la modélisation des semi-clathrates mixtes de TBAB avec les gaz purs, ce qui permettra ensuite de passer à la modélisation des semi-clathrates mixtes de TBAB avec des mélanges de gaz. Le premier semi-clathrate mixte à avoir été modélisé selon la démarche décrite au début de ce chapitre était l'hydrate de TBAB + CO_2 (Paricaud[101]). Nous présentons ici les résultats obtenus pour la modélisation du semi-clathrate de TBAB + méthane, qui sont basés sur les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent ainsi que des résultats antérieurs publiés par d'autres auteurs.

Les différentes étapes qui ont permis de déterminer les paramètres du modèle relatifs au méthane pur, aux interactions eau – méthane et eau – TBAB, à la phase hydrate de référence et, finalement, aux hydrates mixtes de TBAB + méthane, sont successivement décrites dans les sections suivantes. On retrouvera les valeurs obtenues pour l'ensemble des paramètres dans le Tableau IV-1.

IV.2.1. Détermination des paramètres SAFT du méthane

La première étape est de trouver les paramètres SAFT (m, ε, σ, λ) pour le méthane pur. Pour cela, nous avons ajusté les courbes prédites par le modèle avec les données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur du méthane. Les données P-T (Figure IV-3), ainsi que les données de densité molaire (Figure IV-4) utilisées dans cette phase étaient tirées du NIST WebBook.*

On observe sur les deux courbes une représentation correcte des données à faible pression, tandis que les écarts atteignent 18 % au voisinage du point critique.

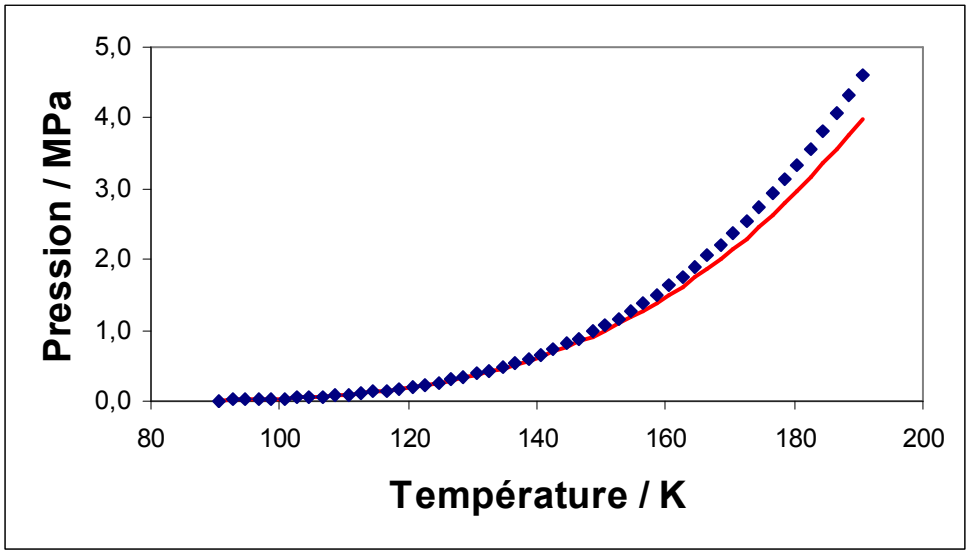


Figure IV-3. Diagramme température – pression saturante du méthane pur. ♦ : points expérimentaux, — prédictions du modèle SAFT-VRE

*Base de données standard de référence NIST numéro 69 ; http://webbook.nist.gov/chemistry/

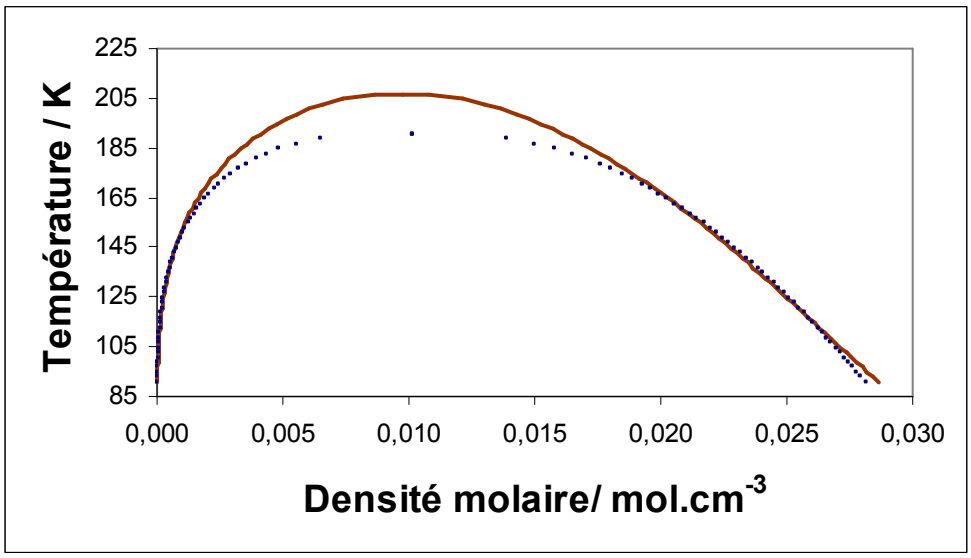


Figure IV-4. Diagramme densité molaire - température du méthane pur. ■ : points expérimentaux, — prédictions du modèle SAFT-VRE

Ces résultats restent acceptables car les mesures que nous voulons modéliser se situent loin de la pression critique du méthane.

IV.2.2. Détermination des paramètres d'interaction binaires

IV.2.2.1. Paramètres d'interaction eau – méthane

La seconde étape consistait à déterminer les paramètres k_{ij} *et* l_{ij} servant à représenter les interactions entre les molécules d'eau et de m éthane.

Nous avons pour cela ajusté les paramètres sur les données expérimentales de solubilité du méthane dans l'eau publiées par Tohidi *et al.*[114] La Figure IV-5 représente les résultats sous forme de diagramme *x-P* à différentes températures. On constate un très bon accord entre les résultats du modèle et les données sur tout le domaine de pressions et températures étudié.

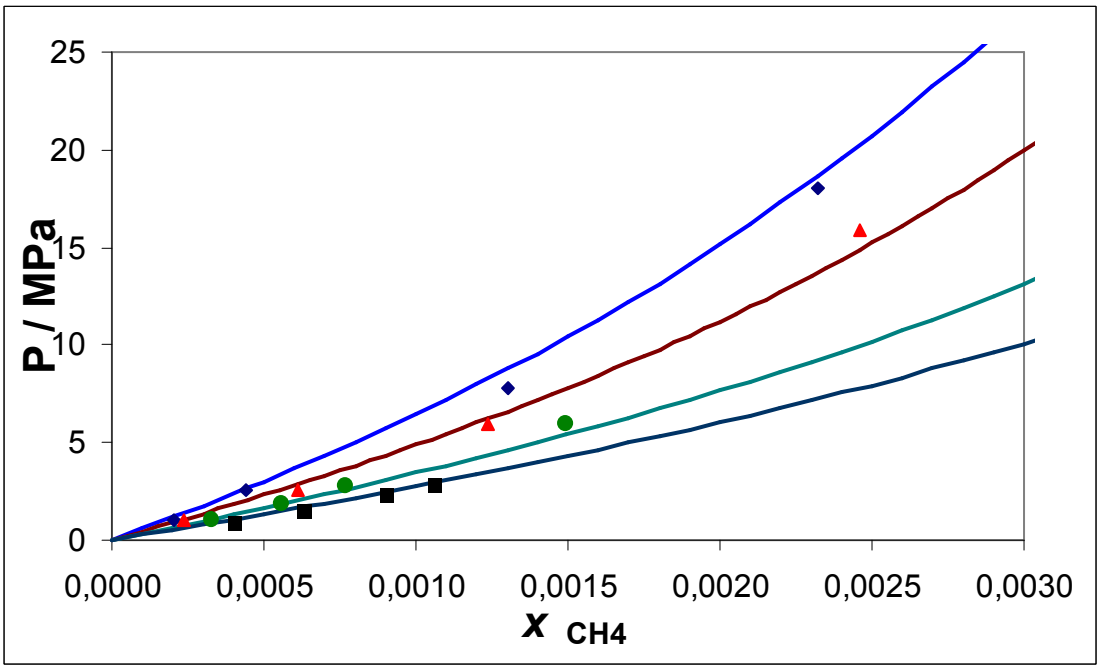


Figure IV-5. Pression en fonction de la fraction molaire du méthane dans l'eau à ♦ : 313.11 K ; ▲ : 298.15 K ; ● : 283.13 K ; ■ : 275.11 K ; lignes continues : prédictions du modèle SAFT-VRE aux mêmes températures

IV.2.2.2. Paramètres d'interaction eau – TBAB

L'étape suivante a permis de déterminer les paramètres d'interactions entre l'eau et le TBAB, à savoir les paramètres $\sigma_{ion\text{-}eau}$ et les paramètres de solvatation $\varepsilon_{ion\text{-}eau}$ *et* $\lambda_{ion\text{-}eau}$. On a considéré dans ces calculs que $\sigma_{TBAB^+-eau}=\sigma_{Br^--eau}$, $\lambda_{TBAB^+-eau}=\lambda_{Br^--eau}$ et $\varepsilon_{TBAB^+-eau}=\varepsilon_{Br^--eau}$. Ces paramètres ont été obtenus par régression sur les données expérimentales du coefficient d'activité moyen ou du coefficient osmotique des solutions en fonction de la molalité *m* du TBAB dans l'eau. On rappelle que le coefficient d'activité moyen $\gamma^{\pm}$ pour un sel $A\nu_A C\nu_C$ se définit à partir des coefficients d'activité de l'anion γ_A et du cation γ_C par :

$$\gamma^{\pm} = \left(\gamma_A{}^{\nu_A}\gamma_C{}^{\nu_C}\right)^{\frac{1}{\nu_A+\nu_C}}$$

Le coefficient d'activité moyen est utilisé pour les solutions d'électrolytes car le coefficient d'activité d'un anion ou d'un cation ne peut être déterminé expérimentalement. Il dépend du nombre d'ions dissous lorsque la molécule se dissocie.

Le coefficient osmotique, quant à lui, est une quantité qui caractérise la déviation d'un solvant du comportement idéal. Le coefficient osmotique ϕ d'une solution est donné en fonction de l'activité a_S du solvant et des fractions molaires des constituants par :

$$\phi = -\ln a_S \frac{x_S}{\sum_{ions} x_i}$$

Ces grandeurs ont été déterminées pour les solutions aqueuses de TBAB par Lindenbaum *et al.*[106] et Amado *et al.*[115]. Les représentations de ces propriétés, avec les valeurs prédites par le

modèle, sont données sur la Figure IV-6, pour le coefficient d'activité moyen et sur la Figure IV-7, pour le coefficient osmotique.

On note une légère déviation entre le modèle et les points expérimentaux sur la courbe du coefficient osmotique pour les molalités comprises dans l'intervalle [2 ; 5] mol.kg^{-1}, ce qui peut être dû aux incertitudes expérimentales ou aux arrondis utilisés dans l'optimisation des paramètres du modèle. Toutefois, cela n'affecte pas significativement les autres paramètres.

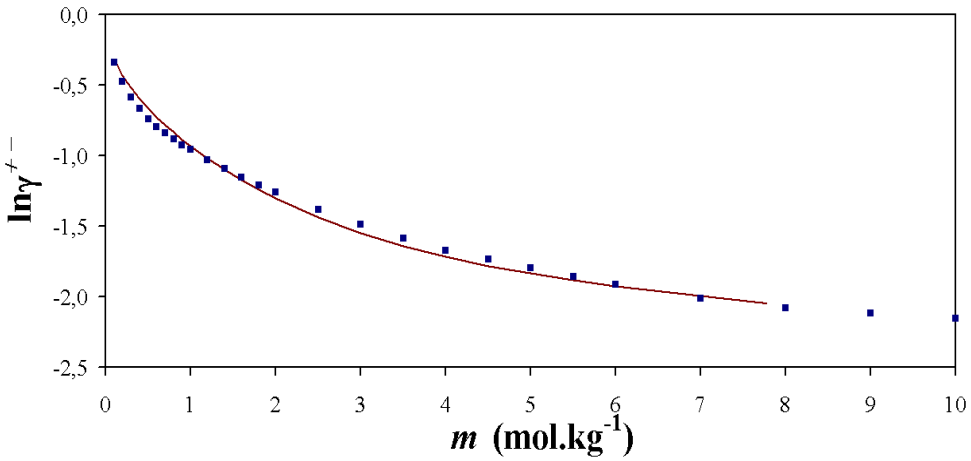


Figure IV-6. Coefficient d'activité moyen en fonction de la molalité du méthane pur. ■ : points expérimentaux, — prédictions du modèle SAFT-VRE

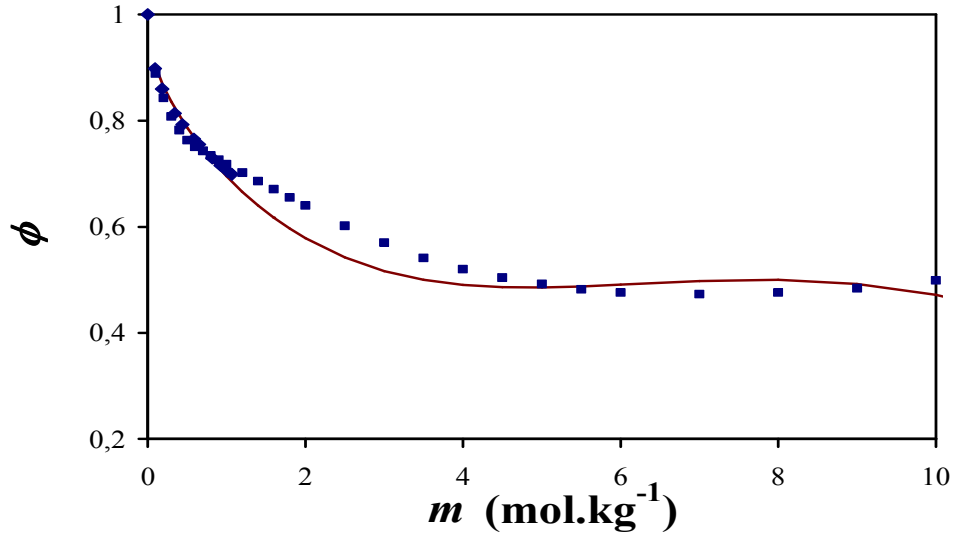


Figure IV-7. Coefficient d'osmose en fonction de la molalité du méthane pur. ■ : points expérimentaux, — prédictions du modèle SAFT-VRE

IV.2.3. Détermination des paramètres de référence pour la phase hydrate vide

Lorsqu'on n'applique pas de pression de gaz, c'est un hydrate de TBAB qui se forme. Les données d'équilibre tirées du diagramme *x*-*T* du binaire H_2O – TBAB publié par Oyama *et al*. [77] ont permis d'ajuster l'enthalpie de dissociation ΔH_0 ainsi que la température de fusion T_0 de chaque hydrate, les ΔCp étant négligés comme cela a été précisé plus haut. La Figure IV-8 montre le diagramme dans la zone de composition intéressante, avec les courbes de liquidus expérimentales et les résultats du modèle. On y retrouve les deux hydrates de types A et B et on peut constater que le modèle est programmé pour déterminer lequel des deux types d'hydrates est le plus stable pour une composition donnée.

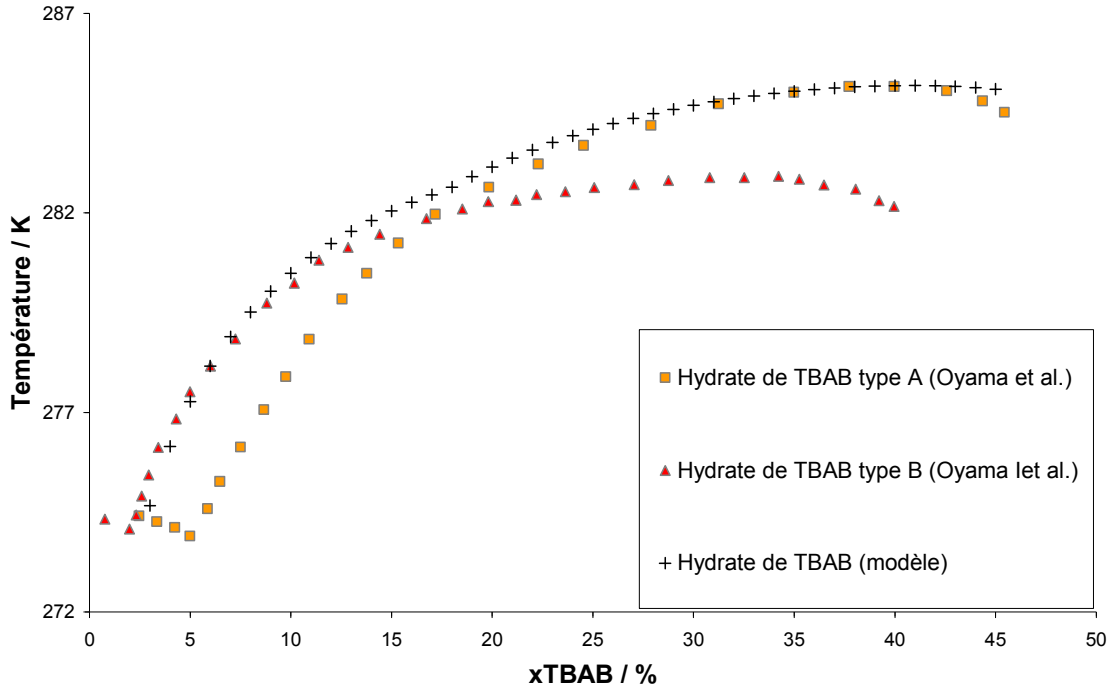


Figure IV-8. Diagramme de phase binaire TBAB – H2O

IV.2.4. Détermination des paramètres de la constante de Langmuir

Enfin, les données d'équilibre des hydrates mixtes de TBAB + CH_4 on été exploitées pour optimiser les paramètres de la constante de Langmuir afin de pouvoir modéliser le système hydrate – liquide – vapeur.

Les données expérimentales utilisées pour l'optimisation des paramètres étaient celle présentées dans le chapitre III de ce mémoire ainsi que les données publiées en 2007 par Arjmandi *et al*.[116] La Figure IV-9 permet de comparer les données expérimentales d'équilibre des hydrates mixtes de TBAB + CH_4 en présence de solutions de TBAB de différentes concentrations avec les résultats du modèle. On peut constater un très bon accord sur l'ensemble du domaine de compositions, pressions et températures étudié.

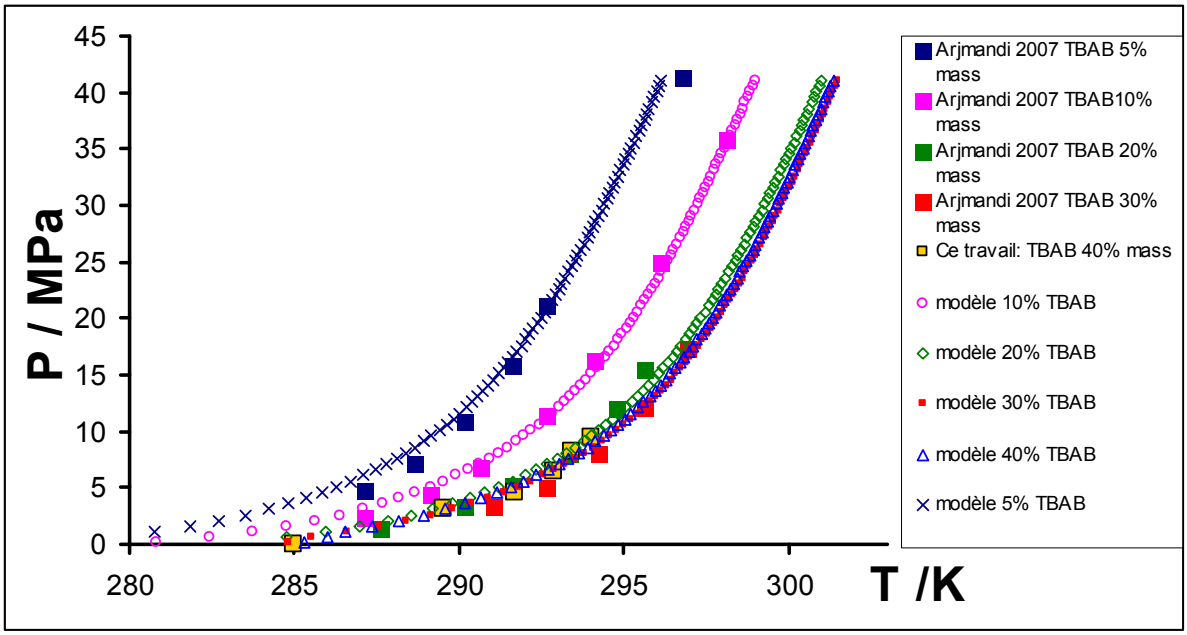


Figure IV-9. Température en fonction de la pression à différentes fractions de TBAB

IV.2.5. Discussion des résultats du modèle

Pour récapituler cette présentation, on présente tout d'abord dans le tableau Tableau IV-1 les valeurs des paramètres ajustés lors des étapes précédentes.

La Figure IV-10 illustre la qualité des prédictions du modèle en représentant les limites de stabilité des hydrates mixtes sous forme de diagrammes x_{TBAB}-T sous différentes pressions de CH_4 (0, 5,10 et 15 MPa).

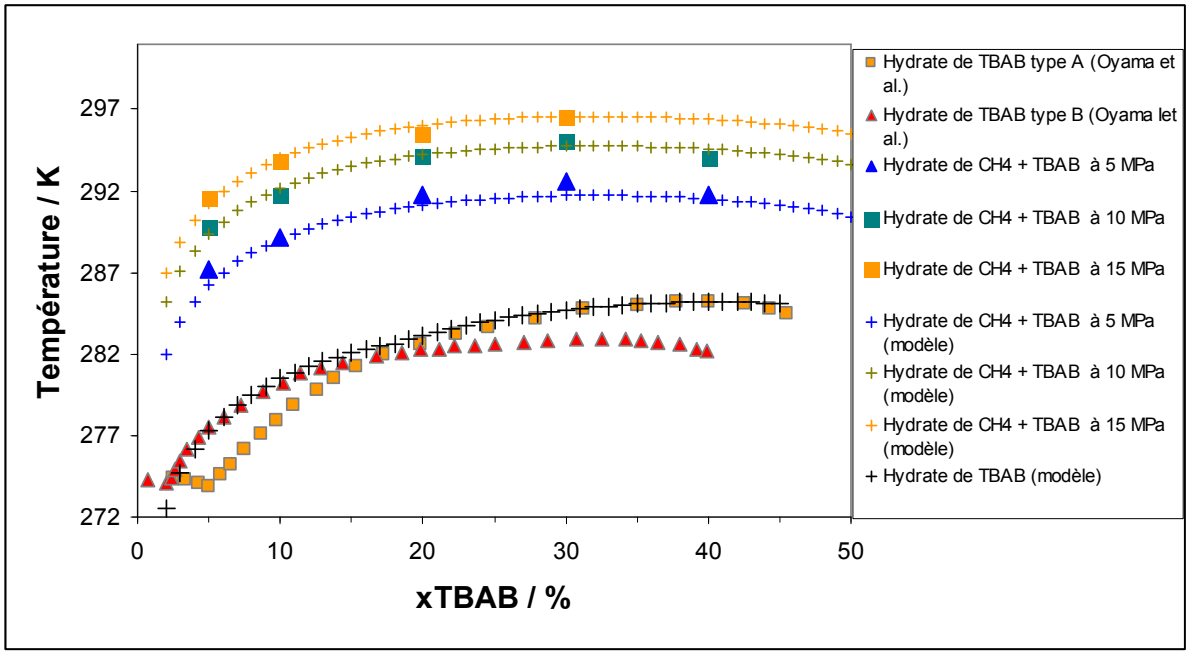


Figure IV-10. Diagramme de phase de l'hydrate CH_4+TBAB à différentes pressions.

Paramètres SAFT (corps purs)				
méthane	$m = 1$	$\varepsilon/k = 136.44452$ J	$\sigma = 3.568$ Å	$\lambda = 1.5849$
eau	$m = 1$	$\varepsilon/k = 253.3$ J	$\sigma = 3.036$ Å	$\lambda = 1.8$
Paramètres d'interaction binaires (eau – méthane)				
k_{ij}	0.59			
l_{ij}	-0.356			
Paramètres d'ajustement (solution – hydrates de TBAB)				
Hydrate de TBAB (type A, n = 26)	ΔH^o/kJ.mol^{-1}	150.2		
	T^0/K	285		
Hydrate de TBAB (type B, n = 38)	ΔH^o/kJ.mol^{-1}	200.7		
	T^0/K	283.5		
Paramètres de la constante de Langmuir (CH_4 – hydrate de TBAB)				
V/Å^3	0.015			
ε/k /J	2550			

Tableau IV-1. Paramètres d'ajustement du modèle.

L'ensemble des points présentés montre une représentation fidèle des données expérimentales par le modèle. On constate notamment que, sous pression de méthane, c'est bien le type B qui est la structure stable sur tout le domaine de composition, avec un point de fusion congruente pour x_{TBAB} = 32 % mas. Ce résultat est conforme à ce que suggèrent les mesures expérimentales.

Dans le cadre de ce travail, la modélisation du système d'hydrate N_2 + TBAB était prévue. On s'est toutefois heurté à une difficulté pour représenter les mesures réalisées sur le système H_2O – TBAB – N_2. Comme on l'a vu au Chapitre III, les résultats obtenus dans ce cas évoquent en effet la possibilité d'une autre structure que les types A et B connus jusqu'ici. Il conviendra donc de confirmer et d'identifier cette structure afin de pouvoir déterminer un nouveau jeu de paramètres de référence et ainsi parvenir à modéliser ce système.

Une étape suivante, que nous n'avons pas explorée par manque de temps, sera de réaliser la modélisation des semi-clathrates mixtes de TBAB et de mélanges de gaz. On dispose en fait des paramètres nécessaires pour représenter les mélanges CO_2 + CH_4. Cela demandera seulement la détermination d'un paramètre d'interaction binaire CO_2/CH_4, qui pourra être obtenu grâce aux résultats expérimentaux de notre travail. Pour les autres mélanges, l'étape intermédiaire de modélisation des hydrates mixtes de TBAB + (N_2 ou H_2) reste à accomplir.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les objectifs de cette thèse, menée dans une perspective de développement de procédés de capture du dioxyde de carbone à base d'hydrates de gaz pour diverses applications industrielles, étaient au nombre de trois.

Le premier objectif était l'étude expérimentale des conditions de stabilité et des enthalpies de dissociation d'hydrates formés à partir de mélanges de gaz à base de CO_2. Grâce à la technique d'analyse calorimétrique différentielle sous atmosphère gazeuse contrôlée mise en œuvre dans ce travail, nous avons pu mesurer les domaines *p-T* d'existence et les enthalpies de dissociation des hydrates en présence de mélanges $CO_2 + CH_4$, $CO_2 + H_2$ et $CO_2 + N_2$. Ces résultats montrent que les gaz CO_2 et CH_4 ont un comportement proche, du point de vue des conditions de formation d'hydrates, ce qui laisse penser que la technique de séparation aux hydrates pourrait s'avérer peu sélective. Les gaz H_2 et N_2 montrent au contraire d'importantes différences par rapport au CO_2. Non seulement les pressions de formation des hydrates de H_2 et de N_2 sont très supérieures à celles des hydrates de CO_2 mais les structures formées sont différentes. Dans ces conditions, on peut s'attendre à une bonne sélectivité de la séparation appliquée aux gaz de combustion (mélange $CO_2 + N_2$) ou au gaz de synthèse (mélange $CO_2 + H_2$).

Le deuxième objectif de ce travail était l'étude de l'influence d'un additif stabilisant, le bromure de tétrabutymammonium (TBAB), sur les pressions et températures d'équilibre des hydrates de gaz et sur les enthalpies correspondantes. Nos résultats montrent l'efficacité du TBAB comme stabilisateur d'hydrates, les températures de dissociation étant relevées de plus de dix degrés et les pressions de formation fortement réduites. Du point de vue du développement de procédés industriels, un tel additif apporterait donc un avantage important en abaissant les besoins en énergie pour comprimer le gaz ou le refroidir jusqu'au point de formation des hydrates. Les mesures d'enthalpies réalisées contribueront par ailleurs aux calculs de bilan énergétique des futurs procédés de séparation à base d'hydrates.

Notre troisième objectif était de contribuer au progrès de la modélisation thermodynamique des hydrates mixtes de type semi-clathrates. Au cours de ce travail, nous avons poursuivi la démarche initiée au laboratoire sur les hydrates mixtes de TBAB et CO_2, en l'appliquant aux hydrates mixtes de TBAB et CH_4. Pour cela, la méthode dérivée de la théorie de l'adsorption utilisée depuis de nombreuses années pour la modélisation des hydrates clathrates a été étendue aux semi-clathrates de TBAB qui possèdent des cavités capables d'accueillir des molécules de gaz. Le caractère innovant du modèle utilisé réside dans l'emploi de l'équation d'état SAFT-VRE pour la représentation des phases liquide et vapeur. Ce modèle est prédictif dans le domaine *p-T-x* correspondant aux conditions de l'étude et permet notamment de prévoir le changement de type d'hydrate en fonction de la composition de la solution de TBAB.

Le temps de la thèse n'a pas permis d'aller plus loin en modélisant les semi-clathrates mixtes de TBAB en présence d'azote, d'hydrogène ou de mélanges de gaz. L'application du modèle aux mélanges de gaz $CO_2 + CH_4$ est une perspective facilement accessible à partir des paramètres déterminés au préalable (CO_2) et de ceux déterminés au cours de ce travail (CH_4). Avant d'étendre la modélisation aux mélanges $CO_2 + N_2$, il faudra être en mesure de modéliser correctement le gaz N_2 individuellement. Cette perspective ne pourra être atteinte sans avoir identifié les structures d'hydrates semi-clathrates de TBAB, apparemment inhabituelles, qui se forment en présence de ce gaz. L'extension du modèle aux mélanges

CO_2 + H_2 est une autre perspective ouverte par notre travail. Elle suppose également de savoir modéliser les semi-clathrates mixtes de TBAB + H_2, puis de mesurer des points expérimentaux sur les hydrates mixtes de TBAB + CO_2 + H_2. On disposera alors d'un modèle applicable aux procédés de capture du CO_2 par voie hydrate stabilisé au TBAB, dans un ensemble de mélanges d'intérêt industriel.

Une extension de l'étude, tant du point de vue expérimental que de celui de la modélisation, à d'autres stabilisateurs d'hydrates pourrait constituer une autre perspective de poursuite de ce travail. On sait en effet qu'il existe une grande variété de sels quaternaires capables d'abaisser les pressions de formation des hydrates de gaz, dont certains présentent des domaines de températures de stabilité bien plus élevés que les hydrates de TBAB. Ce dernier reste cependant un très bon candidat car son coût et sa disponibilité sont compatibles avec des applications industrielles.

Les résultats de cette thèse complètent les résultats apportés par l'ensemble des partenaires du projet SECOHYA et pourront contribuer à l'évaluation technico-économique et, le cas échéant, au développement de procédés nouveaux pour la séparation du CO_2 dans différentes applications. On pense en particulier à l'épuration des fumées de combustion, la désacidification du gaz naturel ou la purification du méthane dans les biogaz ou encore de l'hydrogène dans le gaz de reformage.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Lee, S.-P. Kang, and B.-J. Ryu, *Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide+nitrogen), and (carbon dioxide+nitroegn+tetrahydrofuran)*. *J. Chem. Thermodyn.* 2001; 33, 513.

[2] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, edited by G. Jeffrey, D. D. MacNicol, F. Toda, and R. Bishop (1992), Vol. 6.

[3] T. A. Strobel, K. C. Hester, C. A. Koh, A. K. Sum, and E. D. Sloan, *Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage*. *Chem. Phys. Lett.* 2009; 478, 97.

[4] E. D. Sloan and F. Fleyfel, *Hydrate dissociation enthalpy and guest size*. *Fluid Phase Equilib.* 1992; 76, 123.

[5] *Clathrate hydrates of natural gases*, edited by E. D. Sloan and C. Koh (CRC Press).

[6] *Inclusion compounds*, edited by G. A. Jeffrey (1984), Vol. 1.

[7] T. Uchida, T. Ebinuma, S. Takeya, J. Nagao, and H. Narita, *Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media*. *J. Phys. Chem. B* 2002; 106, 820.

[8] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, and J. S. Tse, *he NMR of 129Xe trapped in clathrates and some other solids. J.Chem.Soc.Faraday Trans.* 1988; 184, 3731.

[9] A. K. Sum, R. C. Burruss, and E. D. Sloan, *Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. J. Phys. Chem.* 1997; 101 (7331-7377)

[10] T. Uchida, *Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. AIChE Journal* 1999; 45 (12), 2641–2645.

[11] W. Shimada, M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, and H. Narita, *Tetra-n-butylammonium bromide + water (1/38)*. *Acta Cryst.* 2005; C61, o65.

[12] N. Hamed, *Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 10 novembre 2006.

[13] D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall, and C. A. Kraus, *Some unusual hydrates of quaternary ammonium salts*. *J. Am. Chem. Soc.* 1940; 62, 1140–1142.

[14] G. A. Jeffrey and R. K. McMullan, *Comprehensive X-ray studies of clathrate and clathratelike hydrates. Prog. Inorg. Chem.* 1967; 8 (43)

[15] Y. A. Dyadin and K. A. Udachin, *Clathrate formation in water-peralkylonium salts systems*. *J. Inclusion Phenomena* 1984; 2, 61.

[16] W. Shimada, T. Ebinuma, H. Oyama, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, and H. Narita, *Separation of gas molecule using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals*. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003; 42, L129.

[17] B. Tohidi, R. Anderson, and A. Chapoy, *Effect of clathrate structure and promoter on the phase behaviour of hydrogen clathraets*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[18] L. S. Aladko, Y. A. Dyadin, T. V. Rodionova, and I. S. Terekhova, *Effect of size and shape of cations and anions on clathrate formation in the system: halogenides of quaternary ammonium bases and water*. *J. Mol. Liq.* 2003; 106, 229.

[19] Y. D. Kim, H. J. Lee, Y. S. Kim, and J. D. Lee, *A study of desalination unsing CO_2 hydrate technology*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[20] J. M. Herri, M. DARBOURET, and M. Cournil, *Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants, International Journal of Refrigeration*. *Int. J. Refrig.* 2005; 28, (5), 663.

[21] L. Tanasawa and S. Takao, *Clathrate hydrate slurry of tetra-n-butylammonium bromide as cold storage material*. *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2002, 963.

[22] A. Delahaye, L. Fournaison, S. Marinhas, I. Chatti, J.-P. Petitet, D. Dalmazzone, and W. Fürst, *Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO2 hydrates applied to secondary refrigeration*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006; 45, 391.

[23] M. C. Martinez, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, and L. Fournaison, *Thermodynamic properties of THF +CO2 hydrates in relation with refrigeration applications*. *AiChE J.* 2008; 54, 1088.

[24] A. Delahaye, W. Lin, and L. Fournaison, *Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO2 + TBAB*. *Fluid Phase Equilibr.* 2008; 264, 220–227.

[25] S. Marinhas, A. Delahaye, D. Dalmazzone, L. Fournaison, W. Fürst, and J.-P. Petitet, *Etude dynamique d'un coulils d'hydrate de gaz appliquée à la réfrigération secondaire*. *Congrès Français de Thermique SFT* 2005;

[26] N. Mayoufi, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, and L. Fournaison, *CO2 enclathration in hydrates of peralkyl-(ammonium/phosphonium) salts: stability conditions and dissociation enthalpies*. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55, 1271.

[27] B. Beauchamp, *Natural gas hydrates: myths, facts and issues*. *C. R. Geoscience* 2004; 336, 751.

[28] R. L. Smith, H. Inomata, Y. Sato, M. Ota, H. Yoshioka, Y. Nagai, and C. J. Peters, *Binary hydrogen-tetrahydrofuran clathrate hydrate formation kinetics and models*. *AiChe* 2008; 54 (11), 3007.

[29] T. A. Strobel, C. J. Taylor, C. Keith, S. F. Dec, C. A. Koh, K. C. Hester, E. D. Sloan, and K. T. Miller, *Molecular Hydrogen Storage in Binary THF-H2 Clathrate Hydrates*. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110 (34), 17121–17125.

[30] W. L. Mao, H.-k. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, *Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate*. *Science* 2002; 297 (5590), 2247.

[31] D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, and L. Rousseau, *Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion*. *J. thermal analysis and calorimetry* 2006; 85 (2), 361.

[32] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, and E. D. Sloan, *Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate*. *Science* 2004; 306 (5695), 469.

[33] T. Kawamura, M. Ohtake, Y. Yamamoto, and S. Higuchi, *Hydrogen absorption behavior of organic-compound clathrate hydrates*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[34] T. A. Strobel, C. A. Koh, and E. D. Sloan, *Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials*. *Fluid Phase Equilib.* 2007; 261, 382–389.

[35] T. Uchida, S. Mae, and J. Kawabata, *Physical Data of CO_2 Hydrate*. *Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB)* 1995, 45.

[36] M. D. Max, K. Sheps, S. R. Tatro, and L. B. Osegovic, *Sea water desalination as a beneficial factor of CO_2 sequestration*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[37] H. S. Chen, The thermodynamics and composition of carbon dioxide hydrates, M.S. Thesis, Syracuse University, New York, 1972.

[38] H. Lee, C.-S. Lee, W.-M. Sung, and S.-P. Kang, *Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO2, N2 and tetrahydrofuran*. *Fluid Phase Equilib.* 2001; 185, 101.

[39] N. H. Duc, F. Chauvy, and J.-M. Herri, *CO2 capture by hydrate crystallization – A potential solution for gas emission of steelmaking industry*. *Energy. Conv. Manag.* 2007; 48, 1313–1322.

[40] D. W. Davidson, in *Water, a comprehensive treatise. Vol. 2 Water in crystalline hydrates; aqueous solutions of simple nonelectrolytes*, edited by F. Franks (Plenium Press, New York, 1973), pp. 140.

[41] P. Englezos, R. Kumar, and J. Ripmeester, *The gas hydrate process for separation of CO_2 from fuel gas mixture: macro and molecular level studies*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[42] A. Chapoy, F. Ahmadloo, G. Mali, and B. Tohidi, *Gas separation and storage using semi-clathrate hydrates*. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;

[43] P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, *he clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. J. Hazard. Mater.* 2007a; 149 (3), 625–629.

[44] S. P. Kang and H. Lee, *Recovery of CO2 from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. Environ. Sci. Technol.* 2000; 34 (20), 4397–4400.

[45] S. P. Kang, H. Lee, and B. J. Ryu, *Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide plus nitrogen), and (carbon dioxide plus nitrogen plus tetrahydrofuran). J. Chem. Thermodyn.* 2001; 33 (5), 513–521.

[46] R. Kumar, P. Linga, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, and P. Englezos, *Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities. AlChE J.* 2008; 54 (8), 2132–2144.

[47] J. Zhang, P. Yedlapalli, and J. W.Lee, *Thermodynamic analysisofhydrate-basedpre-combustioncaptureofCO2*. *Chem. Eng. Sci.* 2009; 64, 4732.

[48] D. Dalmazzone and M. Kharrat, *Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry*. *J. Chem. Thermodyn.* 2003; 35, 1489.

[49] D. Dalmazzone, M. Kharrat, V. Lacher, B. Fouconnier, and D. Clausse, *DSC and PVT measurements Methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002; 70, 493.

[50] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, V. Belandria, P. Théveneau, H. Legendre, and D. Richon, *Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system*. *Ind. End. Chem. Res.* 2011; 50, 5783.

[51] C. J. Rawn, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, S. L. Marshall, L. A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby, C. Y. Jones, and B. H. Toby, presented at the Proceedings of the Fourth International Hydrate Conference, Yokohama, Japan, 2002 (unpublished).

[52] X. Wang, A. J. Schultz, and Y. Halpern, presented at the Proceedings of the Fourth International Hydrate Conference, Yokohama, Japan, 2002 (unpublished).

[53] S. Subramanian and E. D. S. Jr, *Molecular measurements of methane hydrate formation*. *Fluid Phase Equilib.* 1999; 158-160, 813.

[54] L. D. Wilson, C. A. Tulk, and J. A. Ripmeester, presented at the Proceedings of the Fourth International Hydrate Conference, Yokohama, Japan, 2002 (unpublished).

[55] Y. F. Makogon, *Hydrates of Hydrocarbons*. (Tulsa, 1997).

[56] C. Ho, S. Honda, R. Ohmura, Y. H. MoriHydrate, and Y. Conference, Japan, , 2002, p. 850., presented at the Proceedings of the Fourth International Hydrate Conference, Yokohama, Japan, 2002 (unpublished).

[57] E. M. Freer, M. S. Selim, and E.D. Sloan, *E.M. Freer, M.S. Selim, E.D. Sloan, Fluid Phase Equilibria 185 (2001) 65*. *Fluid Phase Equilib.* 2001; 185, 65.

[58] E. D. Sloan, *Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic*. *J. Chem. Thermodyn.* 2003; 35, 41.

[59] P. LeParlouer and G. Etherington, *Characterization of gas hydrates formation and dissociation using high pressure DSC*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004; 78 (1), 33.

[60] A. A. Elgibaly and A. M. Elkamel, *A new correlation for predicting hydrate formation consitions for various gas mixtures and inhibitors*. *Fluid Phase Equilib.* 1998; 152, 23.

[61] T. Guo and G. Chen, *Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts*. *Fluid Phase Equilib.* 1996; 122, 43.

[62] W. R. Parrish and J. M. Prausnitz, *Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 1972; 11 (1), 26.

[63] J. Munck, S. S. Jørgensen, and P. Rasmussen, *Computations of the formation of gas hydrates*. *Chem. Eng. Sci.* 1988; 43, 2661.

[64] G. D. Holder, G. Corbin, and D. Papadopoulos, *Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980; 19, 282.

[65] M. C. Martinez Valentin-Gamazo, *Etude des coulis d'hydrates de CO_2 en présence d'additifs pour le réfrigération secondaire*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 21 avril 2009.

[66] W. G. Chapman, M. Radosz, G. Jackson, and K. E. Gubbins, *SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids*. *Fluid Phase Equilib.* 1989; 52, 31.

[67] E. A. Müller and K. E. Gubbins, *Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40, 2193.

[68] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Anderson, *Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids*. *J. Chem. Phys.* 1971; 54, 5237.

[69] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland, *Equilibrium thermodynamic properties of mixtures of hard spheres*. 1971; 54, 1523.

[70] M. S. Wertheim, *Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics*. *J. Stat. Phys.* 1984; 35 (1), 19.

[71] E. A. Müller and K. E. Gubbins, *An Equation of State for Water from a Simplified Intermolecular Potential*. *Ind. End. Chem. Res.* 1995; 34, 3662.

[72] T. Kraska and K. E. Gubbins, *Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. Pure Alkanes, Alkanols, and Water*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996; 35 (12), 4727.

[73] F. J. Blas and L. F. Vega, *Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory*. *Molec. Phys.* 1997; 92, 135.

[74] S. S. Chen and A. Kreglewski, *Application of the argumented van der Waals Theory of dluids: I. Pure*. *Fluids, Ber. Bunsen-Ges, Phys. Chem.* 1977; 81 (10), 1048.

[75] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, and G. Jackson, *Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. *J. Chem. Phys.* 1997; 106 (10), 4168.

[76] J. Lipkowski, V. Y. Komarov, T. V. Rodionova, Y. A. Dyadin, and L. S. Aladko, *The structure of tetrabutylammonium bromide hydrate*. *J. Supramolecular Chemistry* 2002; 2, 435.

[77] H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, and H. Narita, *Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals*. *Fluid Phase Equilibr.* 2005; 234, 131–135.

[78] W. Shimada, T. Ebinuma, H. Oyama, S. Kamata, and H. Narita, *Free-growth forms and growth kinetics of tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals*. *J. Cryst. Growth* 2005; 274, 246–250.

[79] S. Fukushima, S. Takao, H. Ogoshi, H. Ida, S. Matsumoto, T. Akiyama, and T. Otsuka, *NKK Technical Report* 1999, 65–70.

[80] H. Nakayama, *Solid-liquid and liquid-liquid phase equilibria in the symmetrical tetraalkylammonium halide–water systems*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981; 54, 3717.

[81] G. A. Jeffrey and R. McMullan, *Hydrates of the Tetra n-butyl and Tetra i-amyl Quaternary Ammonium Salts*. *J. Chem. Phys.* 1959; 31, 1231.

[82] S. Hashimoto, T. Tsuda, K. Ogata, T. Sugahara, Y. Inou, and K. Ohgaki, *Thermodynamic properties of hydrogen + tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate*. *Journal of Thermodynamics* 2010; 2010, 170819.

[83] M. Arjmandi, A. Chapoy, and B. Tohidi, *Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide*. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52, 2153.

[84] S. Adisasmito, R. J. Franck, and E. D.Sloan, *Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. J. Chem. Eng. Data* 1991; 36, 68–71.

[85] G. K. Anderson, *Enthalpy of dissociation and hydrationnumber of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation*. *J. Chem. Thermodynamics* 2003; 35, 1171–1183.

[86] J. Jhaveri and D. B. Robinson, *Hydrates in the methane-nitrogen system*. *J. Chem. Therm.* 1965; 43 (75)

[87] O. L. Roberts, E. R. Brownscombe, and L. S. Howe, *methane and ethane hydrates*. *oil and gas J.* 1940; 39 (30), 37.

[88] G. K. Anderson, *Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the clapeyron equation*. *J. Chem. Thermodyn.* 2004; 36, 1119.

[89] X. Li, H. Wu, Y. Li, Z. Feng, L. Tang, and S. Fan, *Hydrate dissociation conditions for gas mixtures containing carbon dioxide, hydrogen, hydrogen sulfide, nitrogen, and hydrocarbons using SAFT*. *J. Chem. Therm.* 2007; 39, 417.

[90] S. Marinhas, A. Delahaye, L. Fournaison, D. Dalmazzone, W. Fürst, and J.-P. Petitet, *Modelling of the available latent heat of a CO_2 hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration*. *Chem. Eng. Proc.* 2006; 45, 184.

[91] Y. P. Handa, *Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter*. *J. Chem. Thermodyn.* 1986; 18, 915.

[92] X.-S. Li, Z.-M. Xia, Z.-Y. Chen, K.-F. Yan, G. Li, and H.-J. Wu, *Equilibrium hydrate formation conditions for the mixtures of CO2 + H2 + tetrabutyl ammonium bromide*. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55, 2180–2184.

[93] K. Sugahara, Y. Tanaka, T. gahara, and K. Ohgaki, *Thermodynamic Stability and Structure of Nitrogen Hydrate Crystal*. *J. Supramolecular Chemistry* 2002; 2, 365.

[94] A. vanCleef and G. A. M. Diepen, *Gas hydrates of nitrogen and oxygen. II. Recl. trav. chim.* 1965; 84, 1085.

[95] A. Mohammadi and D. Richon, *Ice-Clathrate Hydrate-Gas Phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon, monoxide, methane, or ethane + water system*. *Ind. End. Chem. Res.* 2010; 49, 3976.

[96] J. Deschamps and D. Dalmazzone, *Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi–clathrate hydrates of N2, CO2, N2 + CO2 and CH4 + CO2*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009; 98, 113.

[97] Z. Sun and L. Sun, *Equilibrium Conditions of Semi-Clathrate Hydrate Dissociation for Methane + Tetra-n-butyl Ammonium Bromide*. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55, 3538.

[98] S. Li, S. Fan, J. Wang, X. Lang, and Y. Wang, *Semiclathrate hydrate phase equilibria for CO2 in the presence of tetra-n-butyl ammonium halide (bromide, chloride, or fluoride)*. *J. Chem. Eng. Data, in press* 2010;

[99] B. Tohidi, A. Chapoy, and M. Arjmandi, *Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide*. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52, 2153.

[100] J. H. vanderWaals and J. C. Platteeuw, *Clathrate solutions*. *Adv. Chem. Phys.* 1959; 2, 1.

[101] P. Paricaud, *Modeling of the Dissociation Conditions of Salt Hydrates and Gas Semiclathrate Hydrates. Application to Lithium Bromide, Hydrogen Iodide, and Tetra-n-butylammonium Bromide + Carbon Dioxide Systems*. *J. Chem. Phys. B* 2010, 1.

[102] A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson, and A. N. Burgess, *SAFT-VRE: phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. *J. Phys. Chem. B* 1999; 103, 10272.

[103] P. Paricaud, L. Tazi, and J.-M. Borgard, *Modeling the phase equilibria of the HIx mixture using the SAFT-VRE equation of state: Binary systems*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35, 978.

[104] Z. P. Liu, W. C. Wang, and Y. G. Li, *An equation of state for electrolyte solutions by a combination of low-density expansion of non-primitive mean spherical approximation and statistical associatinf fluid theory*. *Fluid Phase Equilibr.* 2005; 227, 147.

[105] J. A. Myers, S. I. Sandler, and R. H. Wood, *An equation of state for electrolyte solutions covering wide ranges of temperature, pressure, and composition*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41, 3282.

[106] S. Lindenbaum and G. E. Boyd, *Osmotic and activity coefficients for the symmetrical tetraalkyl ammonium halides in aqueous solution at 25°C*. *J. Phys. Chem.* 1964; 68, 911.

[107] T. Boublik and G. A. Mansoori, *Hard spheres equation of state*. *J. Chem. Phys.* 1970; 53 (28), 471.

[108] T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*. (New York, 1973).

[109] F. Tumakaka, I. V. Prikhodko, and G. Sadowski, *Modeling of solid–liquid equilibria for systems with solid-complex phase formation*. *Fluid Phase Equilibr.* 2007; 260, 98–104.

[110] S. J. Wierzchowski and P. A. Monson, *Calculating the phase behavior of gas-hydrate-forming systems from molecular models*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006; 45, 424.

[111] R. M. Barrer and A. V. J. Edge, *Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria*. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1967; 300, 1.

[112] T.-M. Guo and G.-J. Chen, *A new approach to gas hydrate modelling*. *Chem. Eng. J.* 1998; 71, 145.

[113] N. I. Papadimitriou, I. N. Tsimpanogiannis, and A. K. Stubos, *Gas content of binary clathrate hydrates with promoters*. *J. Chem. Phys.* 2009; 131, 044102.

[114] B. Tohidi, D. Richon, A. H. Mohammadi, and A. Chapoy, *Gas solubility measurement and modeling for methane–water and*

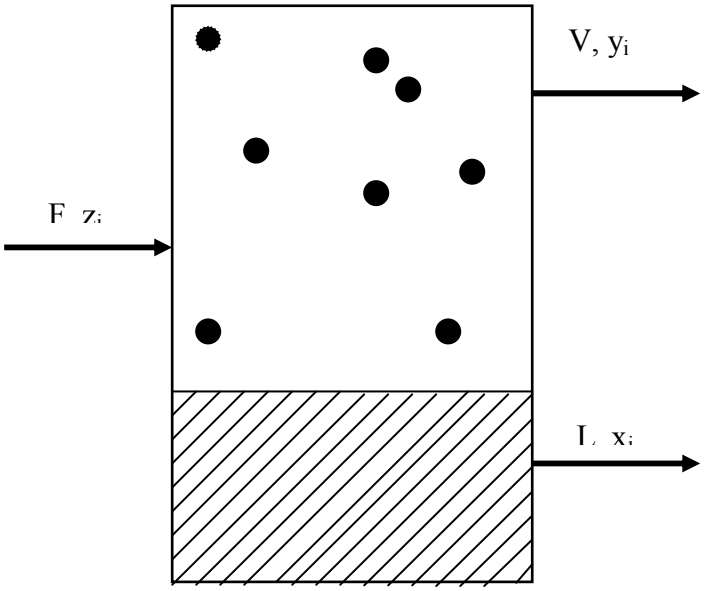
methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilib.* 2004; 220, 113.

[115] A. G. Amado and L. H. Blanco, *Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of dilute aqueous solutions of symmetrical and unsymmetrical quaternary ammonium bromides with a new isopiestic cell at 298.15K*. *Fluid Phase Equilibr.* 2005; 233, 230–233.

[116] M. Arjmandi, A. Chapoy, and B. Tohidi, *Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide*. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52, 2153.

Annexe : performance d'un calcul de flash

Un calcul de flash à deux phases (vapeur et liquide) consiste tout simplement à déterminer les débits molaires totaux et fractions molaires des composants V ; y_i, L, x_i, dans les phases vapeur et liquide respectivement, d'un certain débit molaire d'alimentation F dont les fractions molaires de ses différents composants sont notées z_i, i=1,2,3 …,c (somme z_i=1) à une température et pression données.



La condition d'équilibre de ce système peut s'écrire sous forme de l'égalité des fugacités dans chaque phase :

$$f_i^L(T,P,x) = f_i^V(T,P,y) \qquad i = 1, \ldots, c$$

Aussi, nous pouvons écrire le bilan de matière relatif à ce système comme suit :

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \qquad i = 1, \ldots, c$$

Précisons que la somme des fractions molaires dans chaque phase est égale à l'unité :

$$\sum_{i=1}^{c} x_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^{c} y_i = 1$$

Pour résoudre ces équation à (2c+2) inconnus, il existe deux méthodes :

La méthode des substitutions successives

La première méthode consiste en un technique itérative où une seule des fractions molaires en phase vapeur ou en phase liquide est nécessaire pour déterminer l'autre, et cela à travers le coefficient d'équilibre K_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Le bilan de matière molaire peut, donc, s'écrire :

$$Lx_i + VK_i x_i = Fz_i$$

$$L = F - V$$

On aboutit finalement à :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)(V/F)} \qquad i = 1, \ldots, c$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)(V/F)} \qquad i = 1, \ldots, c$$

En combinant ces deux dernières formules, ainsi que les conditions sur la somme des fractions molaires dans chaque phase, on aboutit à l'équation générale :

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)(V/F)} = 0$$

En posant $\alpha = \frac{V}{F}$, on aboutit à l'expression de Rachford-Rice (1952) :

$$h(\alpha) = \sum_{i=1}^{c} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + \alpha (K_i - 1)} = 0$$

On sait que les expressions des fugacités d'un composé i, dans la phase vapeur et dans la phase liquide, s'écrivent respectivement comme suit :

$$f_i^V = y_i \varphi_i^V P$$

$$f_i^V = x_i \varphi_i^L P$$

A partir de ces équations, on peut écrire qu'à l'équilibre ($f_i^V = f_i^L$), le coefficient d'équilibre K_i peut être défini grâce aux coefficients de fugacité dans les deux phases et qui dépendent de la température, de la pression et de la fraction molaire. Il s'écrit :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^V}{\varphi_i^L}$$

1. La première étape avant de commencer à effectuer les itérations, est d'estimer K_i pour lui donner une valeur initiale, ce qui peut se faire grâce à la corrélation de Wilson (1969) :

$$\ln K_i = 5.37(1+\omega_i)\left[1-(T_{ci}/T)\right]+\ln(P/P_{ci})$$

ω_i est le facteur de compressibilité

T_{ci} , P_{ci} sont respectivement, la température et la pression critiques

2. Il faut ensuite résoudre l'équation de Rachford-Rice pour α, puis calculer x_i et y_i avec les équations correspondantes, et déterminer les facteurs de compressibilité dans les phases vapeur et liquide avec une équation d'état.

L'équation de Rachford-Rice peut être résolue grâce à la méthode itérative de Newton tel que :

$$\alpha^{nouveau}=\alpha^{ancien}-(h/h')$$

avec :

$$h'(\alpha)=-\sum_{i=1}^{c}\frac{(K_i-1)^2 z_i}{\left[1+(K_i-1)\alpha\right]^2}$$

3. Calculer φ^V_i et φ^L_i
4. Calculer la nouvelle valeur de K_i tel que :

$$K_i^{nouevlle valeur}=K_i^{ancienne\ valeur}\exp(-\ln(\frac{f_i^V}{f_i^L}))$$

5. Tester la convergence. On peut prendre comme critère de convergence un rapprochement de l'équilibre tel que :

$$(1/c)\sum_{i=1}^{c}\left[\ln(f_i^V/f_i^L)\right]^2 < tolérance$$

Pour se rapprocher de l'équilibre, la valeur de la tolérance doit être la plus petite possible

Si le critère de convergence n'est pas satisfait, il faut répéter les itérations à partir de l'étape 2.