

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

par

Marvin José RICAURTE FERNÁNDEZ

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Génie des procédés**

**SÉPARATION DU CO₂ D'UN MÉLANGE CO₂-CH₄ PAR
CRISTALLISATION D'HYDRATES DE GAZ: INFLUENCE
D'ADDITIFS ET EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES**

soutenu le 09 Novembre 2012

Après avis de :

M. D. DALMAZZONE Professeur –École Nationale Supérieure des Techniques Avancées
Mme. L. FOURNAISON Directeur de Recherche - IRSTEA

Devant la Commission d'examen formée de :

M. D. BROSETA Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. D. DALMAZZONE Professeur – École Nationale Supérieure des Techniques Avancées
M. C. DICHARRY Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour
Mme. L. FOURNAISON Directeur de Recherche – IRSTEA
M. X. RENAUD Ingénieur – Total S.A
M. J.-P TORRÉ Chargé de recherche – Université de Pau et des Pays de l'Adour

A la mémoire de "CHEO SALSERO"

Un ami et un père extraordinaire!

Merci pour tous les enseignements et pour les grands moments partagés.

A la memoria de "CHEO SALSERO"

¡Un amigo y un padre extraordinario!

Gracias por todas tus enseñanzas y por los grandes momentos compartidos.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je voudrais remercier les autorités de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et celles du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R) pour m'avoir reçu en tant qu'étudiant de doctorat, ainsi que celles de la fondation Fundayacucho au Vénézuéla et de la Société Total en France pour avoir financé mon projet de thèse.

Mes premiers remerciements personnels sont destinés à mes directeurs de thèse Christophe DICHARRY et Jean-Philippe TORRÉ pour leurs conseils, leur disponibilité et pour toutes les discussions et les échanges d'idées que nous avons eu tout au long de ce travail. Merci beaucoup à tous les deux pour leur patience et leur compréhension. Aujourd'hui je peux affirmer que vous êtes, en plus de deux collègues, deux grands amis.

Ma gratitude très spéciale va à Joseph DIAZ pour son dévouement et son aide durant mon aventure en France. Merci beaucoup Joseph pour ta disponibilité et tes services amicaux dans les bons et les moins bons moments. Compte-moi comme un grand ami.

Mes remerciements à Xavier RENAUD, de la société Total, pour les discussions et éclairages sur le traitement des gaz de production.

Merci beaucoup à Daniel BROSETA pour m'avoir ouvert les portes du LFC-R. Mes remerciements vont également aux personnels du laboratoire pour leur aide, en particulier Alain BERTHELOT, Véronique GIANCOLA et Catherine URREA.

Ma reconnaissance à PDVSA Intevap pour m'avoir autorisé à effectuer mes études de doctorat. Ma gratitude à Alfredo VILORIA, Panfilo MASCIANGIOLI et Camilo GONZALEZ.

Merci beaucoup à Sohira ROJAS pour sa patience, son soutien et son dévouement à notre relation tout au long de ces trois années d'étude en France. De même, je voudrais remercier ma famille, en particulier ma mère et ma grand-mère, qui ont cru en moi et m'ont toujours soutenu.

Mes remerciements à José Antonio GARCÍA, Atiria FAJARDO et Fernando pour les nombreux moments partagés et leur amitié. Que Paloma NAVIA reçoive ici ma gratitude pour son soutien et ses bons conseils.

Je remercie également Rosa NADALES, Johanna CANO et Luis CASTILLO pour leur amitié et leurs réponses toujours opportunes à mes demandes.

Enfin je veux remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai échangé durant mon séjour : Henry et sa famille, Zenji, Francia, Virginia, Mauro, Lidia, Pompeyo, Robin, Ronald, Zoine, Georgia, Eric, Perveiz, Sultan, Hai, Matthieu...

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : GAZ NATUREL, PROCÉDES DE TRAITEMENT ET HYDRATES DE GAZ	3
I. Le gaz naturel comme vecteur énergétique du XXIème siècle.....	3
II. Procédés de séparation du CO ₂	6
II.1 Absorption.....	6
II.1.1 Par solvants chimiques.....	7
II.1.2 Par solvants physiques et hybrides.....	7
II.2 Adsorption.....	8
II.3 Membranes.....	9
II.4 Procédés alternatifs.....	10
II.4.1. Procédés "basses températures".....	10
II.4.2. Utilisation de liquides ioniques.....	11
II.4.3. Procédés utilisant des hydrates de gaz.....	12
III. Généralités sur les hydrates de gaz.....	13
III.1. Structures et propriétés des hydrates de gaz.....	13
III.2 Autres intérêts industriels des hydrates de gaz.....	16
IV. Hydrate de CO ₂ -CH ₄	17
IV.1. Propriétés structurales et taux d'occupation.....	17
IV.2. Aspects thermodynamiques.....	18
IV.3. Aspects cinétiques.....	20
V. Additifs promoteurs d'hydrates.....	21
V.1. Revue bibliographique sur les additifs.....	22
V.2. Sélection des additifs testés au cours de la thèse.....	25
CHAPITRE II : MOYENS EXPERIMENTAUX ET METHODES	27
Partie A : Matériels, dispositifs et protocoles expérimentaux	27
I. Matériels et préparation des échantillons.....	27
II. Pilote expérimental.....	29
III. Mise au point et optimisation des mesures de chromatographie en phase gazeuse.....	32
IV. Protocole de formation et de dissociation des hydrates de gaz.....	34
V. Détermination de la solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse.....	35
VI. Évaluation expérimentale du point de Krafft des additifs cinétiques.....	37
Partie B: Résumé des expériences réalisées et des conditions expérimentales investiguées	38
CHAPITRE III : TESTS PRELIMINAIRES ET MODELE THERMODYNAMIQUE SEMI-EMPIRIQUE POUR L'ESTIMATION DU TAUX DE CONVERSION DE L'EAU EN HYDRATES	40
Partie A : Définitions et tests préliminaires	41
I. Définitions de la quantité de gaz retirée et de la sélectivité du procédé.....	41
II. Expérience type de formation/décomposition d'hydrates de CO ₂ -CH ₄	42

II.1 Évolution des paramètres expérimentaux en fonction du temps.....	42
II.2 Courbe d'hystérésis.....	45
III. Influence de la présence du SDS et du THF sur la formation d'hydrates de CO ₂ -CH ₄	48
III.1. SDS et THF utilisés seuls ou en combinaison.....	48
III.2. Quantité de gaz retirée et sélectivité du procédé.....	51
Partie B : Modèle thermodynamique semi-empirique.....	53
I. Bases du modèle.....	53
II. Modélisations et expériences préliminaires.....	57
II.1. Modélisation et détermination expérimentale de la solubilité du CO ₂ dans des solutions aqueuses de SDS et/ou THF.....	57
II.1.1. Modélisation de la solubilité du CO ₂	57
II.1.2. Mesures de la solubilité du CO ₂	59
II.1.2.1. Système CO ₂ -H ₂ O-SDS.....	60
II.1.2.2. Système CO ₂ -H ₂ O-THF-SDS.....	61
II.1.2.3. Application aux mélanges CO ₂ -CH ₄	64
II.2. Mesures et ajustement mathématique de la densité de solutions aqueuses de THF.....	65
II.3. Évaluation expérimentale des formules des hydrates CH ₄ -CO ₂ -THF et CH ₄ -CO ₂	67
II.3.1. Hydrate mixte CH ₄ -CO ₂ -THF.....	67
II.3.2. Hydrate binaire CH ₄ -CO ₂	72
III. Vérification du modèle semi-empirique pour l'expérience type.....	77
CHAPITRE IV : EVALUATION DES ADDITIFS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES.....	81
Partie A : Système additifs thermodynamiques-SDS.....	83
I. Système THF-SDS.....	83
I.1. Effet de la concentration de SDS.....	83
I.2. Effet de la concentration de THF.....	86
I.3. Influence des conditions opératoires.....	90
I.3.1. Influence de la pression.....	90
I.3.2. Influence de la température.....	93
I.4. Tableaux récapitulatifs.....	95
II. Système 1,3-dioxolane (DIOX)-SDS.....	97
II.1. Expérience préliminaire.....	97
II.2. Effet de la concentration de DIOX.....	100
II.3. Influence de la pression.....	102
III. Système cyclopentane (CP)-SDS.....	105
III.1. Expérience préliminaire.....	105
III.2. Effet de la concentration de CP.....	107
III.3. Influence de la pression.....	109
IV. Système méthyl-tétrahydrofurane (m-THF)-SDS.....	111
IV.1. Expérience préliminaire.....	111
IV.2. Effets de la concentration de m-THF et de la pression.....	113
V. Comparaison des différents systèmes.....	113
Partie B : Systèmes THF-(autres) additifs cinétiques.....	117
I. Système THF-Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate (SDBS).....	118
I.1. Expérience préliminaire.....	118

I.2. Effet de la concentration de SDBS.....	120
II. Système THF-Dodécyl Triméthyl Ammonium Chloride (DATCl).....	121
II.1. Expérience préliminaire.....	121
II.2. Effet de la concentration de DATCl.....	123
III. Comparaison des différents systèmes.....	124
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	127
BIBLIOGRAPHIE.....	131
ANNEXE A-1 : PROCEDURE DE SELECTION DES ADDITIFS PROMOTEURS D'HYDRATES.....	148
ANNEXE A-2 : DEFINITION DE LA METHODE D'ANALYSE DU CPG AVEC LE LOGICIEL "CHEMSTATION".....	157
ANNEXE A-3 : CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC) ET POINT DE KRAFFT (T_K) DES ADDITIFS CINÉTIQUES.....	159

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1. Évolution de la production et de la consommation mondiale du gaz naturel pour la période 1986 – 2011 (BP, 2012)
- Figure I-2. Cavités et structures des hydrates de gaz (Sloan, 2003)
- Figure I-3. Comparaison entre la taille des molécules invitées et celle des cavités occupées (Sloan, 2003)
- Figure I-4. Conditions d'équilibre des hydrates simples de CO₂ et de CH₄ (Goel, 2006)
- Figure I-5. Courbes d'équilibre H-L-V des l'hydrates binaires CO₂-CH₄ obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991)
- Figure I-6. Diagramme de phases H-V des mélanges CO₂-CH₄ (Seo *et al.*, 2001(a))
- Figure II-1. Schéma simplifié du pilote expérimental développé pour l'étude des hydrates
- Figure II-2. Représentation détaillée du CPG utilisé pour l'analyse des gaz
- Figure II-3. Chromatogramme typique obtenu avec le CPG "optimisé"
- Figure II-4. Profil de température imposé au réacteur en fonction du temps pendant une expérience typique de formation et dissociation des hydrates de gaz
- Figure II-5. Profil de température imposé au système en fonction du temps pendant une expérience typique de mesure de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse
- Figure III-1. Expérience type de formation/décomposition d'hydrates de CO₂-CH₄ en présence de SDS et THF : (a) variation de la pression et de la température, et (b) variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée en fonction du temps
- Figure III-2. (a) Courbe d'hystérésis et (b) photos prises pour un cycle de formation/décomposition d'hydrates de CO₂-CH₄ en présence de SDS et THF
- Figure III-3. Variation de (a) la pression et (b) la température en fonction du temps pour les expériences réalisées avec et sans SDS et/ou THF
- Figure III-4. Observation visuelle des systèmes : (i) eau pure, (ii) SDS seul, (iii) THF seul, (iv) mélange SDS-THF. Pression initiale $P_{load} = 4$ MPa et température $T_{targ} = 275$ K
- Figure III-5. Quantité de gaz retirée et sélectivité du procédé de capture du CO₂ en présence ou non de SDS et/ou de THF
- Figure III-6. Constantes de Henry apparentes du CO₂ dans l'eau pure à différentes températures
- Figure III-7. Évolution de quantité de CO₂ dissous dans l'eau pure et dans une solution aqueuse de SDS (à 3000 ppm) à la température de 303 K
- Figure III-8. Solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses THF-SDS en fonction de la concentration de THF à différentes températures
- Figure III-9. Représentation 3D de la constante de Henry apparente du CO₂ en fonction de la température et de la concentration de THF. [SDS] = 3000 ppm

Figure III-10. Pressions d'équilibre mesurées et modélisées pour différentes températures et concentrations de THF

Figure III-11. Densité des solutions H₂O-THF à différentes températures et concentrations de THF

Figure III-12. Variation de la pression et de la température en fonction du temps pour l'expérience de détermination de la formule de l'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF

Figure III-13. (a) Courbe d'hystérésis pour l'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF et (b) photos prises à différents instants du cycle de formation/décomposition

Figure III-14. Évolution de la pression et de la température en fonction du temps. (a) V_{sol} = 50 cm³, (b) V_{sol} = 65 cm³

Figure III-15. Courbes d'hystérésis en fonction du volume de la phase aqueuse

Figure III-16. Répartition du CO₂ et CH₄ retirés entre les phases liquide, hydrate sI et hydrate sII

Figure IV-1. Détermination graphique de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour une expérience type

Figure IV-2. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) vitesse de consommation du gaz pour les différentes concentrations de SDS testées. La concentration de THF est constante et égale à 4 % massique

Figure IV-3. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de THF testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

Figure IV-4. Évolution (a) de la pression du réacteur et (b) de la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et THF ont été fixées à 3000 ppm et 4 % massique, respectivement

Figure IV-5. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) diagramme P - T des conditions finales pour les différentes températures cibles testées

Figure IV-6. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système DIOX-SDS

Figure IV-7. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de DIOX testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

Figure IV-8. Évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et DIOX valent respectivement 3000 ppm et 4 % massique

Figure IV-9. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système CP-SDS

Figure IV-10. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de CP testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

Figure IV-11. Évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et CP valent respectivement 3000 ppm et 4 % massique

Figure IV-12. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système m-THF-SDS

Figure IV-13. Variation (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la quantité de gaz retirée, et (d) photos prises à la fin de la phase de formation pour les systèmes contenant 4 % d'additif thermodynamique et 3000 ppm de SDS

Figure IV-14. Quantité de gaz retirée et sélectivité de la capture du CO_2 en présence des différents additifs thermodynamiques à 4 % massique (noté LC sur le graphe) et à la concentration stœchiométrique (noté HC sur le graphe). Pression initiale $P_{load} = 4$ MPa et température cible $T_{targ} = 275$ K

Figure IV-15. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système THF-SDBS

Figure IV-16. Évolution de la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes concentrations de SDBS testées en présence de THF à 4 % massique

Figure IV-17. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système THF-DATCI

Figure IV-18. Variation (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la quantité de gaz retirée, et (d) photos prises à la fin de la phase de formation pour les systèmes contenant 3000 ppm d'additif cinétique et 4 % de THF

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Rapports des tailles entre la molécule invitée et la cavité pour quelques molécules invitées (Sloan, 1998(a))

Tableau I-2. Liste initiale des composés identifiés lors la recherche bibliographique

Tableau II-1. Informations concernant les additifs promoteurs sélectionnés

Table II-2. Panorama des expériences réalisées et des conditions expérimentales investiguées

Tableau III-1. Concentrations du CO₂ dans la phase gazeuse mesurées et modélisées pour différentes températures et concentrations de THF

Tableau III-2. Détermination expérimentale de la formule d'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF de structure sII

Tableau III-3. Détermination expérimentale de la formule de l'hydrate binaire CO₂-CH₄

Table III-4. Comparaison de données de la composition de la phase hydrate

Tableau III-5. Comparaison des données expérimentales et des données issues du modèle semi-empirique

Tableau III-6. Taux de conversion de l'eau en hydrate estimés pour l'expérience type

Tableau IV-1. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de SDS testées

Tableau IV-2. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de THF testées

Tableau IV-3. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées

Table IV-4. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes températures cibles testées

Tableau IV-5. Confrontation des données expérimentales et des données obtenues à partir du modèle semi-empirique

Table IV-6. Tableau récapitulatif : système SDS-THF

Tableau IV-7. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de DIOX testées

Tableau IV-8. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées (système DIOX-SDS)

Tableau IV-9. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de CP testées

Tableau IV-10. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées (système CP-SDS)

Tableau IV-11. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différentes additifs thermodynamiques testées

Tableau IV-12. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différentes concentrations de SDBS testées

Tableau IV-13. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différents additifs cinétiques testés en présence du THF

NOMENCLATURE

CP	Cyclopentane
CPG	Chromatographe en phase gazeuse
DATCl	Dodécyl triméthyl ammonium chloride
DIOX	1,3 – Dioxolane
$\frac{dn}{dt}$	Vitesse maximale de consommation du gaz (mole / min)
$f_{CO_2}^L$	Fugacité du CO ₂ dans la phase liquide (MPa)
$f_{CO_2}^V$	Fugacité du CO ₂ dans la phase vapeur (MPa)
H_{CO_2}	Constante de Henry du CO ₂ dans la phase liquide (MPa)
$H_{CO_2}^*$	Constante apparente de Henry du CO ₂ dans la phase liquide (MPa)
H-L-V	Hydrate-Liquide-Vapeur
H-V	Hydrate-Vapeur
L-V	Liquide-Vapeur
m-THF	Méthyl - tétrahydrofurane
$n_{a,b}^c$	Nombre de moles des différents composés (mole)
$n_{removed}$	Quantité de gaz retirée de la phase gaz (mole)
P	Pression (MPa)
P_{load}	Pression de chargement (MPa)
P_{eq}^{H-L-V}	Pression d'équilibre triphasique H-L-V (MPa)
$P_{H_2O}^{sat}$	Pression de vapeur saturante de l'eau (MPa)
ppm	Partie par million en masse
S	Sélectivité du procédé (mole CO ₂ / mole CH ₄)
sI	Hydrates de structure I
sII	Hydrates de structure II
SDS	Sodium dodécyl sulfate
SDBS	Sodium dodécyl benzène sulfonate
T	Température (K)
T_{init}	Température initiale (K)
T_K	Température du point de Krafft (K)

T_{targ}	Température cible (K)
t_{final}	Temps final de l'expérience (min)
t_{init}	Temps initial de l'expérience (min)
$t_{50\%}$	Temps nécessaire pour que 50 % de la quantité finale de gaz retirée de la phase gaz soit consommée (min)
$t_{90\%}$	Temps nécessaire pour que 90 % de la quantité finale de gaz retirée de la phase gaz soit consommée (min)
THF	Tétrahydrofurane
$[THF]$	Concentration de THF (% massique)
V	Volume de la phase gazeuse (cm ³)
x_{CO_2}	Composition molaire du CO ₂ dans la phase liquide (% molaire)
y_{CO_2}	Composition molaire du CO ₂ dans la phase gazeuse (% molaire)
y^i	Composition molaire du composant i dans le mélange gazeux (% molaire)
z	Facteur de compressibilité

Symboles

%	Pourcentage massique
$\phi_{CO_2}^V$	Coefficient de fugacité du CO ₂ dans la phase vapeur
γ_{CO_2}	Coefficient d'activité du CO ₂ dans la phase liquide
$v_{CO_2}^\infty$	Volume molaire partiel du CO ₂ dans l'eau pure à dilution infinie (mole/m ³)
ρ_{sol}	Densité de la solution aqueuse contenant les additifs (g/cm ³)
ρ_e	Densité de l'eau (g/cm ³)
τ_{H_2O}	Taux de conversion de l'eau en hydrate (% molaire)

Indices

a	Composé (H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ ou THF)
b	Instant initial ou final

Exposants

c	Phase (liquide, hydrate (sI ou sII) ou vapeur)
i	Composé (CO ₂ ou CH ₄) du mélange gazeux

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le gaz naturel est une énergie fossile économiquement rentable, avec un prix compétitif, une bonne efficacité en tant que combustible et qui est par ailleurs plus "propre" que d'autres sources d'énergie primaires comme le charbon ou le pétrole (par exemple l'utilisation du gaz naturel à la place du charbon pour la génération d'électricité permet de diminuer les émissions de CO₂ jusqu'à 60 %). Actuellement troisième source d'énergie derrière le pétrole et le charbon, il est prévu que le gaz naturel soit d'ici 2040 la deuxième source d'énergie la plus utilisée au monde, ce qui représentera une augmentation de plus de 50 % par rapport à la demande actuelle (ExxonMobil, 2012).

A l'intérieur de la chaîne de valorisation du gaz naturel, il est nécessaire de séparer du méthane (CH₄) les gaz non ou peu valorisables, principalement le sulfure d'hydrogène (H₂S) mais aussi – et surtout – le dioxyde de carbone (CO₂) qui est généralement le plus fréquent et le plus concentré des "polluants" présents. Ce traitement du gaz est important non seulement pour se conformer aux spécifications du marché mais également pour des raisons de sécurité, de réduction des problèmes opérationnels (corrosion des tubes et des équipements par ces composés acides, par exemple) et pour réduire les rejets de gaz à effet de serre à l'atmosphère.

L'élimination des composants acides d'un gaz naturel, encore appelée adoucissement du gaz, peut être réalisée par différentes techniques (chimiques, physiques ou hybrides). Les plus utilisées (celles utilisant des solvants chimiques et/ou physiques) sont largement décrites dans la littérature. Elles sont en général très efficaces pour l'élimination sélective des gaz acides mais ont un coût énergétique souvent élevé (~ 21 \$/tonne de CO₂) (Deppe *et al.*, 2006). D'autres techniques, moins conventionnelles, sont actuellement à l'étude pour essayer de réduire ces coûts. La séparation des gaz par cristallisation d'hydrates de gaz fait partie de ces techniques en rupture qui pourraient représenter une alternative intéressante aux procédés conventionnels.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser au potentiel de ce procédé "hydrates" pour séparer le CO₂ d'un gaz de production (modélisé par un mélange CO₂-CH₄) riche en CO₂.

L'avantage de ce procédé est qu'il permet de réaliser la séparation des gaz à pression élevée, ce qui économiserait les coûts liés à l'étape de recompression du CO₂ nécessaire à sa réinjection dans le sous sol (pour une opération de récupération assistée des hydrocarbures (EOR) ou pour un stockage géologique). En revanche, avant d'envisager un éventuel déploiement de cette technologie à l'échelle industrielle, il faut que certains verrous scientifiques et technologiques soient levés (ou contournés). En effet, il est en priorité nécessaire d'obtenir une sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂ élevée et une cinétique de séparation des gaz rapide. Une des possibilités pour améliorer ces deux points pour le procédé hydrates est l'utilisation d'additifs chimiques. Ainsi, nous proposons d'étudier dans cette thèse l'influence d'additifs thermodynamiques et cinétiques (seuls ou associés) à la fois sur la sélectivité et la cinétique de la capture du CO₂, et ce pour différentes conditions opératoires au niveau du procédé (pression, température, concentration des additifs).

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre I présente en premier lieu les enjeux et le contexte permettant de positionner l'étude. Après une introduction portant sur le gaz naturel, les différents procédés de séparation du CO₂ sont présentés, en terminant par le procédé "hydrate". Quelques généralités sur les hydrates de gaz sont ensuite données, et la dernière partie du chapitre porte sur les additifs promoteurs d'hydrates. Le chapitre II détaille les matériels et dispositifs utilisés dans les différentes expériences, ainsi que les méthodes et protocoles expérimentaux mis en place.

Dans le chapitre III, des expériences préliminaires sont réalisées avec ou sans additifs de façon à évaluer si leur présence favorise ou non la formation des hydrates. Des mesures de solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses contenant le principal additif thermodynamique utilisé dans cette thèse sont présentées, ainsi que des expériences visant à établir les formules des hydrates formés. Par la suite, les données expérimentales obtenues sont utilisées pour développer un modèle semi-empirique permettant d'estimer dans la suite de l'étude le taux de conversion de l'eau en hydrate et la composition des différentes phases en présence (hydrate, liquide et vapeur). Enfin, le chapitre IV est dédié à l'étude de l'impact des différents additifs thermodynamiques et cinétiques sélectionnés, ainsi que de certaines de leurs combinaisons sur la cinétique de formation des hydrates et sur la sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂. L'effet des conditions opératoires comme la pression, la température ou la concentration d'additif(s) est également évalué.

CHAPITRE I

ENJEUX ET CONTEXTE DE L'ETUDE : GAZ NATUREL, PROCÉDES DE TRAITEMENT ET HYDRATES DE GAZ

I. Le gaz naturel comme vecteur énergétique du XXIème siècle

Le gaz naturel est un mélange composé essentiellement d'hydrocarbures de nature paraffinique, avec une teneur majoritaire en méthane et en proportions moins importantes de l'éthane, du propane, du butane et d'autres composés plus lourds. Il contient, généralement aussi des "polluants" tels que de la vapeur d'eau, des mercaptans, du dioxyde de carbone (CO₂), de l'azote, du sulfure d'hydrogène (H₂S), du mercure et de l'hélium, qui diminuent son pouvoir calorifique et peuvent causer des problèmes opérationnels (Maddox, 1982 ; Kohl and Nielsen, 1997).

Le gaz naturel a pour origine, tout comme le pétrole, la transformation de la matière organique provenant des animaux et végétaux, soumis à l'action bactérienne, sous hautes pressions et hautes températures, durant des millions d'années. Il se rencontre dans le sous-sol logé dans les espaces poreux de certaines roches, en structures qui peuvent être de trois types : (1) gisements de gaz associé, où le produit principal est le pétrole, (2) gisements de gaz libre, où le produit principal est le gaz lui-même, et (3) gisements de condensats, où le gaz naturel se trouve mélangé aux hydrocarbures liquides (Campbell, 2003).

Suivant sa composition, qui varie selon la formation et le gisement duquel il est extrait, le gaz naturel sera qualifié de "riche" (ou "pauvre"), "acide" (ou "non-acide"). Un gaz riche contient des fractions lourdes (C₃⁺) à partir desquelles on peut obtenir des quantités appréciables d'hydrocarbures liquides. Au contraire, un gaz pauvre contient principalement du méthane. Un gaz acide contient des quantités significatives d'H₂S et/ou de CO₂, ce qui généralement lui confère des propriétés toxiques et corrosives. Un gaz exempt de ces contaminants est dit non-acide.

Le gaz naturel est une source d'énergie polyvalente qui peut être utilisée comme combustible dans des domaines variés tels que la production de chaleur, de froid et d'électricité à des fins domestiques, commerciales et industrielles, ou encore comme matière première dans l'industrie chimique.

La Figure I-1 montre l'évolution de la production et de la demande de gaz naturel au niveau mondial pour la période 1986 – 2011 (BP, 2012). La consommation de gaz naturel connaît une croissance de près de 3 % en moyenne depuis plus de trente ans. En 2010, elle s'élevait à 3222,9 millions de m³. Pour répondre à la demande, la production de gaz a également augmenté au même rythme. Le gaz naturel est l'énergie fossile dont la progression a été la plus remarquable. Selon l'Agence internationale de l'énergie, elle pourrait croître de plus de 50 % d'ici 2030.

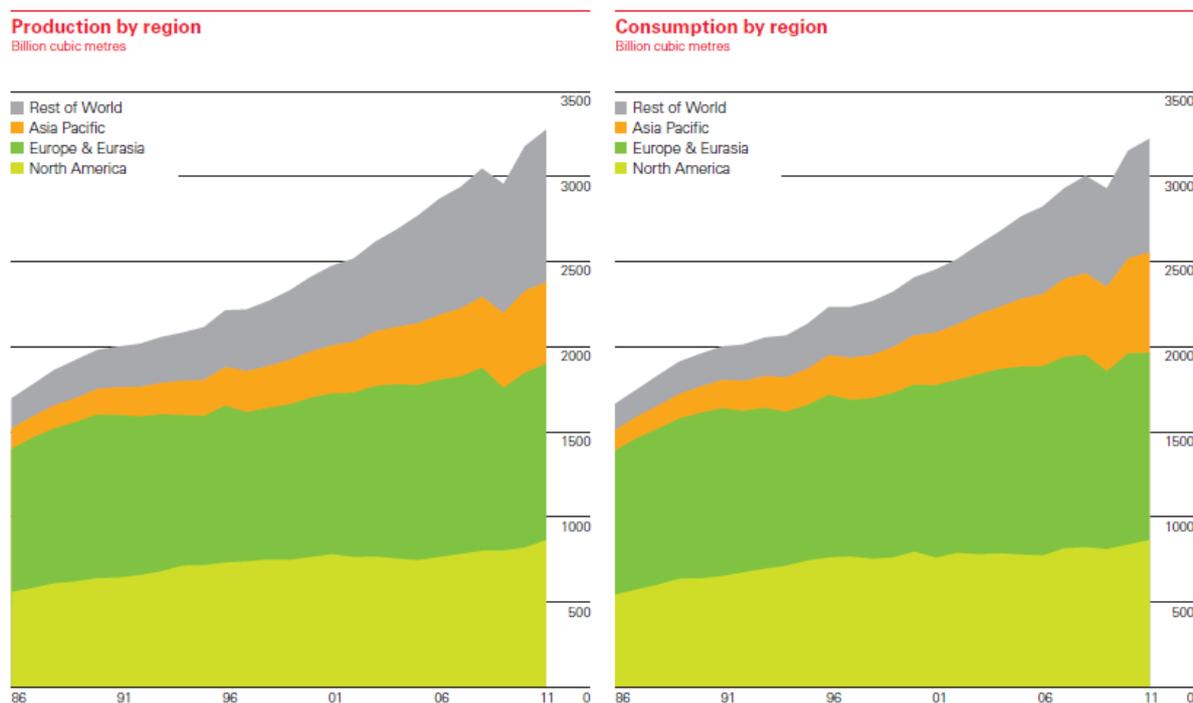


Figure I-1. Évolution de la production et de la consommation mondiale du gaz naturel pour la période 1986 – 2011 (BP, 2012)

Le gaz naturel doit sa montée en puissance à de nombreux atouts : (i) il est abondant – ses réserves connues, estimées à 180 000 milliards de m³, devraient permettre de couvrir, au rythme actuel, soixante ans de consommation –, (ii) il est considéré comme "propre" – sa

combustion dégageant moins de gaz à effet de serre que le pétrole ou le charbon –, (iii) il est "flexible", car disponible en permanence pour l'utilisateur final, que ce soit pour un usage domestique, collectif ou industriel, et (iv) il est efficace, car il permet d'atteindre des rendements énergétiques très élevés dans les centrales électriques de dernière génération, réduisant d'autant les consommations énergétiques et les émissions atmosphériques de gaz à effet de serre (Total, 2012).

Les réserves estimées de gaz naturel contenant des impuretés (H_2S et/ou CO_2) sont considérables. Le CO_2 est généralement le plus fréquent et le plus concentré des "polluants" présents. On estime, par exemple, que 50 % des ressources de gaz connues contiennent plus de 2 % molaire de CO_2 (Bellusi *et al.*, 2011) et dans quelques cas, cette concentration peut dépasser 50 % molaire (Economides *et al.*, 2011). La production de ce type de réserves entraîne un développement croissant des techniques de séparation de gaz, qui doivent être de plus en plus performantes et économes en énergie.

L'élimination des composants acides d'un gaz naturel, encore appelée *adoucisement du gaz*, est une étape clé à l'issue de laquelle le gaz traité doit satisfaire les spécifications imposées par : (i) les procédés de traitement mis en œuvre en aval du réservoir, (ii) les infrastructures de transport de gaz, et (iii) les clients. Par exemple, la concentration de CO_2 dans le gaz naturel doit être inférieure à 2 % molaire pour que le gaz puisse être introduit dans le réseau de distribution américain (Baker and Lokhandwala, 2008), mais cette concentration doit être abaissée à 50 ppmv pour que le même gaz puisse être utilisé dans une unité de cryogénie pour la production de gaz naturel liquéfié (LNG) (Hubbard, 2010). Une teneur résiduelle en CO_2 trop élevée pourra être responsable de problèmes d'encrassement et de corrosion des pipelines, et de blocage de certains éléments des installations cryogéniques.

Il existe plusieurs technologies (chimiques ou physiques) pour l'élimination de ces gaz acides et la sélection d'un procédé en particulier dépend de multiples facteurs comme par exemple le débit de gaz à traiter, le type et la quantité de polluants présents dans le gaz, les spécifications à atteindre pour le gaz traité, la sélectivité du processus vis-à-vis des gaz acides à extraire, les conditions de pression et de température du procédé, la possibilité de récupérer (ou non) du soufre, et le coût du procédé (Kohl and Nielsen, 1997 ; Campbell, 2003).

Nous nous intéresserons ici aux procédés permettant de séparer le CO₂ du gaz naturel. Les procédés spécifiques à l'élimination de l'H₂S ne seront pas abordés. En revanche, il est important de noter que plusieurs des technologies qui seront décrites pour la capture du CO₂, sont aussi sélectives (voire plus sélectives) pour l'H₂S (Rufford *et al.*, 2012).

II. Procédés de séparation du CO₂

Les principales techniques pour séparer le CO₂ des gaz de production sont basées sur les procédés d'absorption (chimique ou physique), les procédés d'adsorption, et les procédés membranaires. Outre ces procédés classiques qui seront brièvement décrits ci-dessous, il existe d'autres techniques de séparation à l'étude, dites "en rupture", basées sur des procédés fonctionnant à basses températures, ou utilisant des liquides ioniques, ou encore utilisant la cristallisation d'hydrates de gaz (ce dernier faisant l'objet dans cette thèse) (Datta and Sen, 2006 ; Mondal *et al.*, 2012).

II.1. Absorption

Le procédé d'absorption consiste à dissoudre un soluté contenu dans un mélange gazeux, à l'aide d'un solvant liquide dans lequel ce soluté est soluble. Ce type de procédé comprend plusieurs variantes selon la technologie utilisée mais son principe est toujours basé sur la succession des deux mêmes étapes :

- une phase d'absorption dans laquelle le gaz à traiter est mis en contact avec un solvant qui absorbe sélectivement le CO₂. Le solvant chargé en CO₂ est récupéré en fond d'absorbeur et les gaz épurés sortent en tête ;
- une phase de désorption au cours de laquelle le solvant est régénéré par changement des conditions de pression et/ou température.

Pour effectuer cette absorption/désorption, on distingue généralement trois catégories de solvants : les solvants chimiques, les solvants physiques et les solvants mixtes.

II.1.1. Par solvants chimiques

Les procédés utilisant des solvants dits "chimiques" permettent le traitement de grandes quantités de gaz naturel ($> 2,8 \text{ Mm}^3/\text{j}$). Dans ce type de procédé, les composants acides du gaz réagissent chimiquement avec un composé actif présent dans le solvant "chimique" pour former des composés instables. Ce solvant est ensuite régénéré par application de chaleur ou abaissement de la pression de travail. Le composant actif contenu dans la solution peut être une amine (alcanolamine), une solution ammoniacale ou une solution basique (carbonate de potassium ou carbonate de sodium), ces composés pouvant être utilisés avec ou sans additifs.

Parmi les principaux avantages des procédés d'adoucissement à l'aide de solvants chimiques on peut citer : l'élimination quasi-complète des gaz acides (très bonne sélectivité de la séparation), la possibilité de traitement de débits de gaz très importants, une cinétique de réaction rapide, et un coût d'opération par tonne de gaz acide éliminé modéré en comparaison des autres procédés. De plus, la composition de la solution absorbante peut être ajustée pour répondre à des variations de la composition du gaz, et dans certains cas permettre l'élimination des composés organiques soufrés, comme les mercaptans.

Les principaux inconvénients de ce procédé chimique résident dans la consommation d'énergie pour régénérer le solvant, le caractère corrosif des produits utilisés qui de plus ont tendance à se dégrader avec le temps, l'investissement initial important, le coût de maintenance des installations et la nécessité d'acquiescer des licences pour employer certaines des solutions absorbantes.

II.1.2. Par solvants physiques et hybrides

Les procédés utilisant des solvants dits "physiques" éliminent les gaz acides contenus dans le gaz naturel par absorption physique, la forte solubilité des gaz acides dans ce type de solvants étant la force motrice de ce procédé. Les solvants physiques sont fréquemment utilisés lorsque le gaz à traiter est disponible sous pression (généralement supérieure à 2 MPa) et lorsque la pression partielle des gaz acides à retirer est élevée (typiquement supérieure à 1 MPa) (Nichols *et al.*, 2009). A titre d'exemple, on peut citer les technologies Selexol™ (mélanges

de polyéthylène glycol diméthyle éthers) et Rectisol™ (méthanol utilisé à basse température) (Burr and Lyddon, 2008).

Les principaux avantages de l'utilisation de solvants physiques sont : un design des pilotes industriels plus réduit et de moindre coût que pour les procédés utilisant les solvants chimiques, une régénération nécessitant moins d'énergie que les procédés par absorption chimique, peu de problèmes de corrosion ou d'érosion des installations et pas de formation de mousse. Par ailleurs, lorsque du CO₂ est présent, les solvants physiques présentent une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'H₂S que les solvants chimiques. Ils permettent aussi de simultanément déshydrater le gaz traité. En revanche, ces solvants possèdent une capacité de solubilisation faible des gaz acides (comparativement aux amines) et l'inconvénient de solubiliser les hydrocarbures lourds, notamment les aromatiques et les insaturés (Kohl and Nielsen, 1997 ; Campbell, 2003).

Une solution intéressante consiste à combiner solvants chimiques et solvants physiques de façon à bénéficier de leur performance respective : les solvants obtenus sont alors qualifiés de "hybrides" (ou "mixtes"). L'un des plus connus pour l'absorption du CO₂ est le "Sulfinol-D™" (mélange de dioxyde de tétrahydrothiophène, de diisopropanolamine et d'eau).

Les avantages de ce type de solvant sont une énergie de régénération plus faible, une capacité d'absorption plus importante et une tendance au moussage et à corroder les installations moins élevée que les procédés chimiques (aux amines en particulier). Leur inconvénient majeur est une solubilisation des hydrocarbures plus élevée.

II.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules (gazeuses dans notre cas) viennent se fixer de façon réversible sur un substrat solide (l'adsorbat). Des procédés fonctionnant suivant ce principe sont utilisés couramment pour retirer l'eau, le soufre, le mercure et certaines fractions lourdes contenus dans le gaz naturel. L'adsorption préférentielle des composants à séparer peut se faire par un mécanisme thermodynamique, stérique ou cinétique. Comme pour les techniques basées sur le phénomène d'absorption, cette technique comprend une première phase au cours de laquelle l'espèce visée s'adsorbe

sur le substrat, et une seconde servant à régénérer l'adsorbant. Les techniques utilisées, appelées PSA ("Pressure Swing Adsorption") ou TSA ("Thermal Swing Adsorption") sont robustes et éprouvées et sont opérées en lits fixes, fluidisés ou circulants. En revanche, on estime que la capture du CO₂ par adsorption n'est pas intéressante au-delà d'une concentration de CO₂ dans le gaz à traiter supérieure à 2 % molaire, en raison de la trop grande quantité d'adsorbant qu'il serait nécessaire d'utiliser dans ce cas. De plus, ces technologies sont limitées à un débit d'alimentation en gaz plus faible que ce lui à traiter et rencontré habituellement avec les gaz de production.

Les qualités d'un bon adsorbant utilisable pour la capture du CO₂ sont : une sélectivité élevée et une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis du CO₂, une cinétique rapide d'adsorption et de désorption, une bonne stabilité lors des cycles imposés, et des conditions de régénération minimisant les coûts énergétiques. Les principaux adsorbants utilisés sont les tamis moléculaires, les zéolites et les charbons actifs. Des matériaux comme les MOF (Metal-Organic-Frameworks), les ZIF (Zeolitic Imidazolates Frameworks) ou les oxydes métalliques (type CaO) apparaissent comment extrêmement prometteurs en termes de sélectivité CO₂/CH₄ et de capacité d'adsorption de CO₂. En revanche, certains adsorbants (notamment les MOF) apparaissent encore comme ayant un coût trop élevé, et une stabilité chimique et thermique trop faible (Rufford *et al.*, 2012).

II.3. Membranes

L'utilisation de membranes perméables pour la séparation de gaz acides est un procédé dont l'intérêt a fortement cru au cours des dernières années. Le principe de la séparation repose sur les différences d'affinité, de taille ou de diffusivité des constituants du gaz au travers de la membrane. L'eau, le CO₂ et l'H₂S sont considérés comme de "bons" diffuseurs car ils peuvent traverser une membrane plus facilement que les hydrocarbures.

Ces membranes peuvent être fabriquées en différents matériaux qui peuvent être organiques (polymères), inorganiques (carbone, zéolites, céramique ou métallique) ou mixtes. On peut distinguer deux fonctionnements différents : (i) par perméation préférentielle d'un des constituants à travers les pores de la membrane, et (ii) par absorption du composé à séparer dans un solvant (la membrane est ainsi utilisée comme contacteur gaz/liquide).

Les membranes qui sont préférentiellement utilisées dans l'industrie du gaz naturel sont généralement des membranes polymères non poreuses. La plupart des simulations concernant des unités de séparation de CO₂ du gaz naturel basées sur l'utilisation de contacteurs membranaires, montrent qu'une configuration à 2 ou 3 étages de séparation serait nécessaire pour être efficace et économiquement compétitive (Rufford *et al.*, 2012). La séparation par membrane est un procédé énergétiquement avantageux car il ne nécessite pas d'étape de régénération et/ou de changement de conditions opératoires pour récupérer le CO₂.

II.4. Procédés alternatifs

De nombreux travaux sont actuellement menés pour développer des technologies alternatives aux procédés conventionnels (décrits ci-dessus). Parmi les voies explorées concernant la séparation du CO₂ du gaz naturel, nous détaillerons brièvement ici trois d'entre elles : les procédés dits "basses températures", l'utilisation de liquides ioniques et les procédés basés sur la formation/dissociation d'hydrates de gaz.

II.4.1. Procédés "basses températures"

Les procédés de séparation du CO₂ fonctionnant à des températures inférieures à 273 K peuvent être utilisés lorsque les teneurs en CO₂ sont très élevées (> 50 % molaire) (Mondal *et al.*, 2012). On peut distinguer deux catégories de procédés (notons que le terme "cryogénique" ne s'applique généralement que pour des procédés opérant à des températures inférieures à 120 K) :

- (i) Ceux pour lesquels la séparation gaz/liquide (distillation) est opérée au dessus du point triple du CO₂ (216,5 K). On citera par exemple le procédé SPREX[®]CO₂, développé par Total, permettant de traiter les gaz riches en CO₂ (typiquement > 40 vol%). Les composés légers comme le méthane sont évacués sous forme gazeuse en tête de colonne, alors que les constituants plus lourds comme le CO₂ sont récupérés en pied de colonne sous forme liquide, puis pressurisés pour (par exemple) être réinjectés dans une structure géologique. L'avantage principal de ce type de technique de séparation CO₂/CH₄ par rapport au procédé aux amines est la production de CO₂ liquide sous pression, facilitant son transport

et son utilisation ultérieure (pour la récupération assistée des hydrocarbures (EOR) par exemple).

(ii) Ceux pour lesquels la séparation gaz/solide (basée sur la "désublimation" du CO_2) est réalisée à des températures inférieures au point triple. Ces techniques sont surtout développées pour des applications en post-combustion (par exemple, le procédé nommé "anti-sublimation" de l'École des Mines de Paris et Alstom pour la séparation CO_2/N_2 (Clodic *et al.*, 2004)). On notera que très peu d'études ont été trouvées avec ce type de techniques pour la séparation de mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (Jensen *et al.*, 2012). Les coûts élevés des étapes de réfrigération de ce procédé, limitent fortement son utilisation et son déploiement (Mondal *et al.*, 2012) .

II.4.2. Utilisation de liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels organiques, constitués généralement de "gros" cations organiques associés à de "petits" anions. Par exemple, le 1-n-butyl-3-n-propylamine imidazolium tétrafluoroborate peut être utilisé pour la capture du CO_2 (Feng and Reddy, 2012). Les liquides ioniques possèdent des propriétés potentiellement très intéressantes pour la capture du CO_2 (bonne sélectivité, faible volatilité, non inflammabilité, stabilité chimique et thermique). En revanche, malgré les efforts faits pour développer de nouvelles molécules, la solubilité du CO_2 (sur une base volumique) reste comparable à celle de nombreux solvants organiques (Rufford *et al.*, 2012).

Une des méthodes qui apparaît être prometteuse est le couplage liquide ionique / amine(s), qui permet d'augmenter considérablement la solubilité du CO_2 dans le mélange (Bara *et al.*, 2010). On notera toutefois deux inconvénients à leur utilisation : (i) leur viscosité élevée peut entraîner des limitations aux transferts de matière, et (ii) leur caractère hygroscopique est gênant pour des applications d'adoucissement de gaz naturel contenant des traces d'eau (réduction de la capacité du solvant par absorption d'eau et problèmes de régénération).

II.4.3. Procédés utilisant des hydrates de gaz

Les clathrates hydrates de gaz, communément appelés "hydrates de gaz" (ou simplement "hydrates") sont des composés solides cristallins constitués de molécules d'eau et de gaz. Ils se forment généralement à des températures faibles (quelques degrés au dessus de 273 K) et des pressions relativement élevées (quelques MPa).

Le concept de séparation des gaz par formation d'hydrates avait déjà été exploré dès les années 1930 par Nikitin, (1937) qui avait utilisé des hydrates de SO_2 afin de séparer des gaz rares. La séparation gazeuse est basée sur la différence de capacité des gaz présents dans un mélange à former ou intégrer une structure d'hydrate. Cette différence aboutit à l'obtention d'une composition de gaz différente dans l'hydrate et dans le gaz résiduel (qui est en équilibre avec l'hydrate). L'hydrate ainsi formé (enrichi en l'un des gaz présents dans le mélange initial) peut ensuite être dissocié, et le gaz qu'il contenait récupéré. Une ou plusieurs étape(s) alternant formation et dissociation d'hydrates, pourrai(en)t être envisagée(s) pour concevoir un procédé de séparation (mono ou multi-étagé) basé sur ce concept.

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l' H_2S et le CO_2 peuvent facilement former des hydrates et cette propriété peut être mise à profit pour séparer ces gaz de mélanges gazeux divers. A ce jour, l'utilisation du procédé "hydrates" a été principalement étudiée pour la séparation du CO_2 dans les gaz de combustion ("flue gases") (Kang and Lee, 2000 ; Duc *et al.*, 2007 ; Linga *et al.*, 2010 ; Li *et al.*, 2010(a) ; Giavarini *et al.*, 2010), et pour la séparation du CO_2 et de l' H_2 du gaz de synthèse ("Syngas") (Fan *et al.*, 2009 ; Lee *et al.*, 2010(a) ; Linga *et al.*, 2010 ; Kim *et al.*, 2011 ; Gholinezhad *et al.*, 2011). En revanche, on peut noter que peu d'études expérimentales ont été consacrées à la séparation du CO_2 de mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ par ce type de procédé (van Denderen *et al.*, 2009 ; Dabrowski *et al.*, 2009).

D'un point de vue économique, la séparation du CO_2 au moyen d'hydrates de gaz pourrait être plus attractive que les procédés conventionnels de capture. Par exemple, l'étude "SIMTECHE" réalisée en 2006 par le Département d'Énergie des États-Unis sur la séparation du CO_2 contenu dans un flux de gaz de synthèse (mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2$) au moyen d'un réacteur contenant un "slurry" d'hydrates de gaz a évalué le coût de la capture à 8 \$/tonne de CO_2 ce qui représente un coût inférieur au procédé aux amines (21 \$/tonne de CO_2) et au procédé "Selexol™" (14 \$/tonne de CO_2) (Deppe *et al.*, 2006 ; Sabil *et al.*, 2011).

En revanche, plusieurs limitations importantes sont à considérer avec ce type de procédé comme par exemple : (i) les pressions de formation sont généralement élevées, ce qui peut engendrer un surcoût important s'il est nécessaire de pressuriser les flux de gaz entrant dans les réacteurs de formation, (ii) les cinétiques de cristallisation d'hydrates sont généralement trop lentes pour pouvoir être envisagées telles quelles dans un procédé industriel, et (iii) la sélectivité de la séparation en faveur du CO₂ peut être un facteur limitant si elle est trop basse.

Afin de contourner certains de ces verrous technologiques, plusieurs solutions sont envisagées notamment l'addition d'additifs promoteurs (thermodynamiques, cinétiques ou leurs combinaisons). Ce point sera détaillé dans le paragraphe IV de ce chapitre.

III. Généralités sur les hydrates de gaz

Les hydrates de gaz ont été découverts par hasard à la fin du XVIII^{ème} siècle par le chimiste anglais J. Priestley. C'est cependant qu'à partir des années 1930, où il a été mis en évidence que ces composés pouvaient se former dans les conduites de transport de gaz et les obturer, que l'intérêt scientifique qui leur était porté s'est fortement développé.

III.1. Structures et propriétés des hydrates de gaz

Les hydrates de gaz sont constitués de molécules d'eau associées en réseau tridimensionnel formant des cavités (encore appelées "cages") à l'intérieur desquelles sont emprisonnées des molécules de gaz de petite taille (< 10 Å) comme le méthane, l'éthane, le propane, le CO₂ ou l'H₂S. Les molécules de gaz sont généralement qualifiées de "molécules invitées" et les molécules d'eau constituant les cages de "molécules hôtes". Les molécules d'eau d'une cage sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes.

Cinq types de polyèdres constituent les cages, qui peuvent s'associer en trois structures cristallines différentes notées sI, sII et sH (Figure I-2) (Sloan, 2003). Les molécules invitées assurent la cohésion de l'ensemble de la structure formée grâce à des liaisons de type van der Waals.

Les cages sont décrites par la notation $n_i^{m_i}$, où n_i est le nombre d'arêtes des faces de type i et m_i est le nombre de faces de type i .

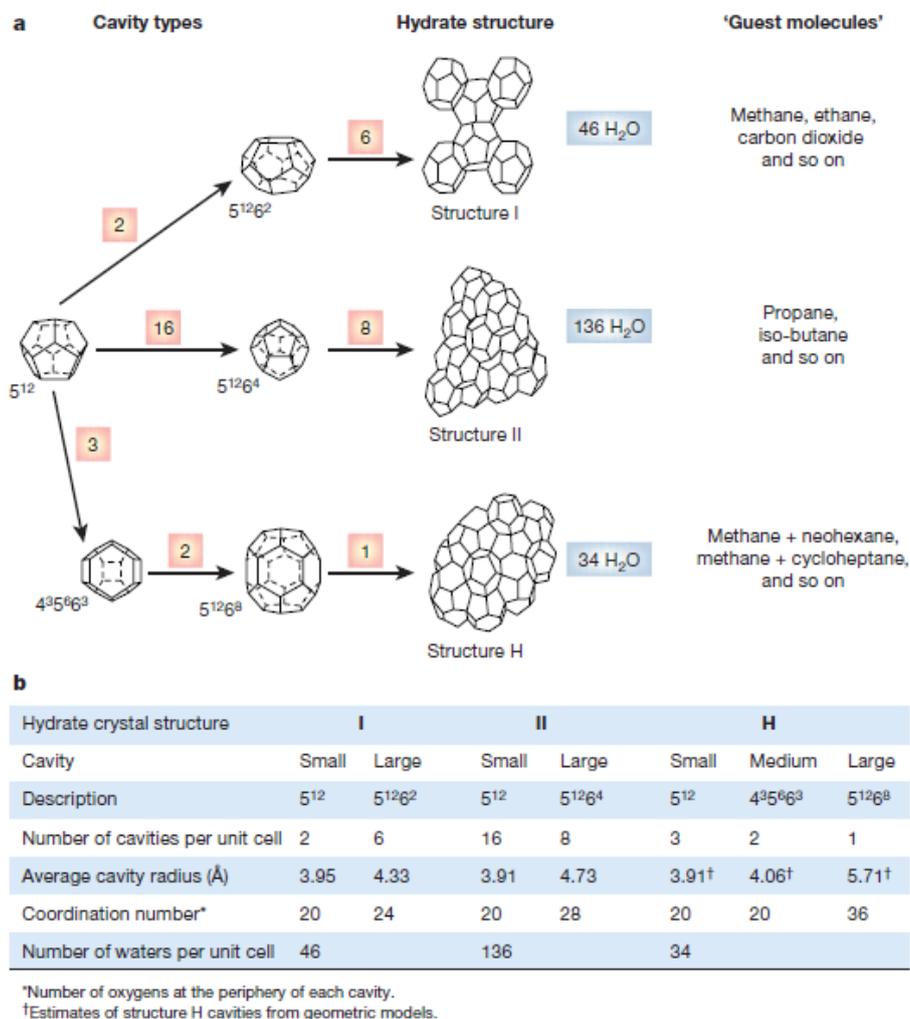


Figure I-2. Cavités et structures des hydrates de gaz (Sloan, 2003)

La structure sI est formée de deux cavités polyédrales 5^{12} et de six $5^{12}6^2$ et la structure sII de seize 5^{12} et huit $5^{12}6^4$. La structure sI accueille des composés de taille moléculaire plus petite que le propane (Figure I-3). Les hydrates de méthane, que l'on peut trouver à l'état naturel dans les fonds sous-marins ou dans le permafrost, sont de structure sI.

La structure sII peut accueillir des molécules de taille au plus égale à celle de l'isobutane (Figure I-3). Les hydrates les plus fréquemment rencontrés aux conditions opératoires de la production et du traitement des hydrocarbures et des gaz naturels sont de structure sII (Klauda *et al.*, 2003).

La structure sH est formée de trois cavités 5^{12} , deux $4^35^66^3$ et une $5^{12}6^8$. Cette structure peut emprisonner dans ses larges cavités des composés qui ont une taille moléculaire supérieure à 9 Å (Udachin *et al.*, 2001), comme par exemple l'éthylcyclohexane.

L'occupation d'une cavité d'hydrate dépend du rapport de tailles entre la cavité et la molécule invitée. Le Tableau I-1 donne le rapport entre la taille de quelques molécules invitées et la taille des cavités pour chacune des structures sI et sII. Il est en général considéré que ce rapport doit être inférieur à environ 0,9 pour permettre à la molécule de s'insérer dans une cavité donnée. Néanmoins, si le rapport est significativement inférieur à 0,9, la molécule n'est pas capable de stabiliser la cavité. D'un autre côté, quand ce rapport dépasse l'unité, la molécule ne peut plus s'insérer dans la cavité (Sloan, 1998(a)).

En présence d'un mélange gazeux, les plus grandes molécules déterminent généralement la structure formée. Par exemple, un mélange de propane et de méthane aura tendance à former des hydrates de structure sII.

Tableau I-1. Rapports des tailles entre la molécule invitée et la cavité pour quelques molécules invitées (Sloan, 1998(a))

molecule	guest dia (Å)	(molecular diameter)/(cavity diameter)			
		structure I		structure II	
		5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
N ₂	4.1	0.804	0.700	0.817 ^F	0.616 ^F
CH ₄	4.36	0.855 ^F	0.744 ^F	0.868	0.655
H ₂ S	4.58	0.898 ^F	0.782 ^F	0.912	0.687
CO ₂	5.12	1.00	0.834 ^F	1.02	0.769
C ₂ H ₆	5.5	1.08	0.939 ^F	1.10	0.826
C ₃ H ₈	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943 ^F
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	6.5	1.27	1.11	1.29	0.976 ^F
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7.1	1.39	1.21	1.41	1.07

F indicates the cavity occupied by the simple hydrate former.

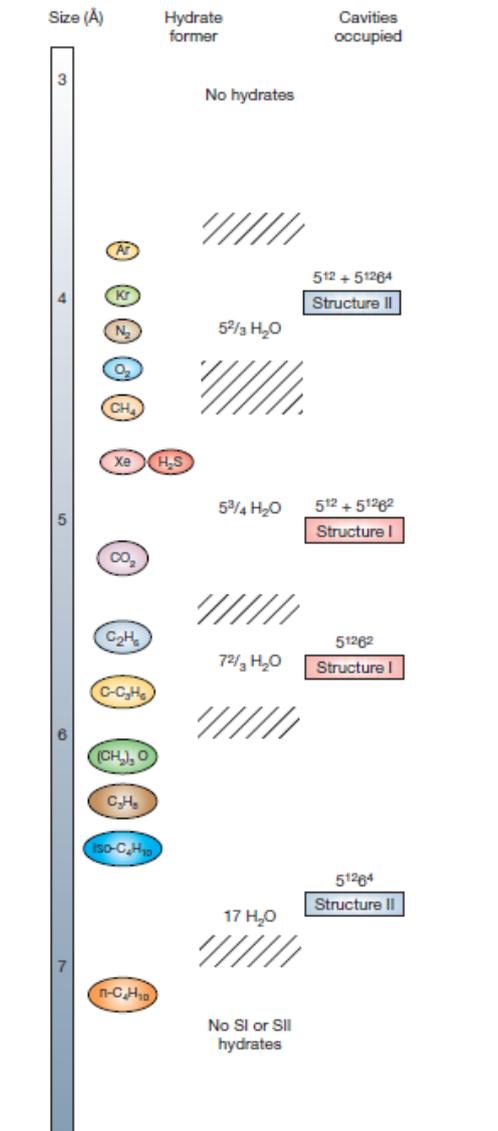


Figure I-3. Comparaison entre la taille des molécules invitées et celle des cavités occupées (Sloan, 2003)

III.2 Autres intérêts industriels des hydrates de gaz

Outre l'utilisation (potentielle) de la cristallisation des hydrates pour séparer les gaz, les études menées aujourd'hui sur les hydrates de gaz concernent de nombreux domaines d'intérêt industriel (Sum *et al.*, 2009 ; Jerbi *et al.*, 2010), comme par exemple : (i) la maîtrise des écoulements ("flow assurance") dans les conduites d'acheminement des fluides pétroliers et gaziers (Zerpa *et al.*, 2011), (ii) l'exploitation des réserves naturelles d'hydrates de gaz comme sources potentielles de gaz naturels (essentiellement de méthane) (Lee *et al.*, 2003 ; Goel, 2006 ; Voronov *et al.*, 2010), ou encore (iii) le stockage et le transport du gaz (Uchida *et al.*,

2005). Le lecteur pourra se reporter au livre de Sloan and Koh (2008) ainsi qu'aux récents articles de Sun *et al.* (2011) et de Koh *et al.* (2011) où il trouvera une synthèse récente de nombreuses recherches menées dans ces divers domaines.

IV. Hydrate de CO₂-CH₄

Divers travaux sur les hydrates de CO₂-CH₄ ont été publiés. Ces travaux incluent la détermination des structures formées (Sum *et al.*, 1997), les différentes morphologies observées (Uchida *et al.*, 2005), la détermination des conditions d'équilibre thermodynamique (Adisasmito *et al.*, 1991 ; Seo and Lee, 2001 ; Seo *et al.*, 2001(a) ; Belandria *et al.*, 2011 ; Herri *et al.*, 2011), ainsi que certains éléments concernant la cinétique de formation et de dissociation des hydrates de CO₂, de CH₄ et leurs mélanges (Uchida *et al.*, 2005 ; Golombok *et al.*, 2009 ; He *et al.*, 2011, Bao *et al.*, 2011).

IV.1. Propriétés structurales et taux d'occupation

Il est connu que le CO₂ et le CH₄ forment chacun des hydrates simples de structure sI (Sloan, 1998(b)). Il a également été montré que le mélange CO₂-CH₄ conduit également à la formation d'hydrates binaires de structures sI (Sum *et al.*, 1997 ; Uchida *et al.*, 2005).

Sum *et al.* (1997) ont mesuré par spectroscopie Raman l'occupation des cages et le nombre d'hydratation des hydrates binaires obtenus pour deux mélanges CO₂-CH₄ de composition égale à 34 et 58 % molaire de CO₂. Ces auteurs ont montré que les hydrates formés sont de structure sI avec les grandes cavités quasiment entièrement occupées par les deux types de molécules, alors que seule une fraction des petites cavités est occupée et uniquement par le CH₄. Les nombres d'hydratation calculés par Sum *et al.* (1997) à partir de leurs données expérimentales varient entre 7,27 à 7,45.

Les conclusions de Sum *et al.* (1997) sont conformes aux précédentes observations réalisées par Uchida *et al.* (2005), qui avaient également déterminé différentes propriétés de la structure de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ par diffraction des rayons X : ce mélange de gaz forme une

unique structure type sI où le CH_4 occupe de façon préférentielle les petites cages tandis que le CO_2 occupe les grandes cages.

IV.2. Aspects thermodynamiques

La Figure I-4 montre les courbes d'équilibre H-L-V où coexistent les trois phases hydrate, liquide et vapeur, pour les hydrates simples de CH_4 et de CO_2 (Goel, 2006).

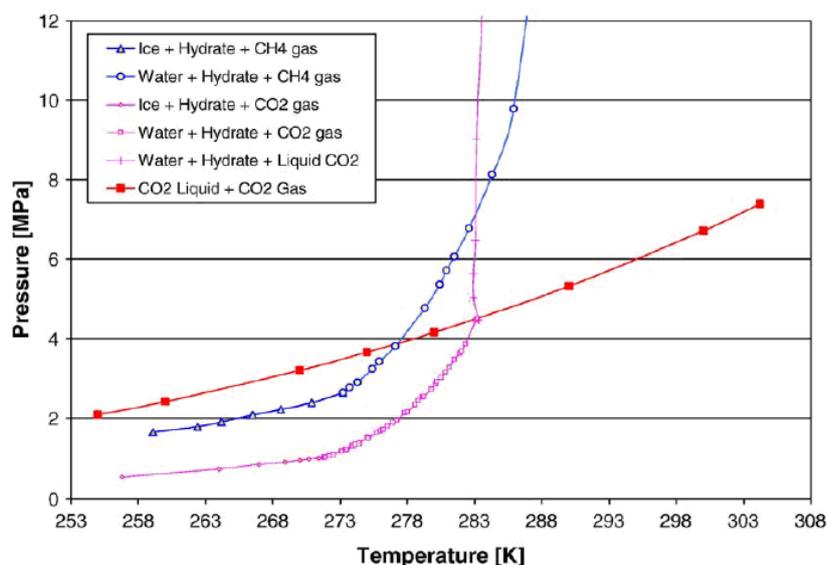


Figure I-4. Conditions d'équilibre des hydrates simples de CO_2 et de CH_4 (Goel, 2006)

Concernant les hydrates binaires CO_2 - CH_4 , les courbes d'équilibre dépendent (en plus de la pression et la température du système) de la composition du ciel gazeux, et se positionnent naturellement entre celles des hydrates simples de CO_2 et de CH_4 . La Figure I-5 montre les différentes courbes d'équilibre obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) pour différentes concentrations en CO_2 .

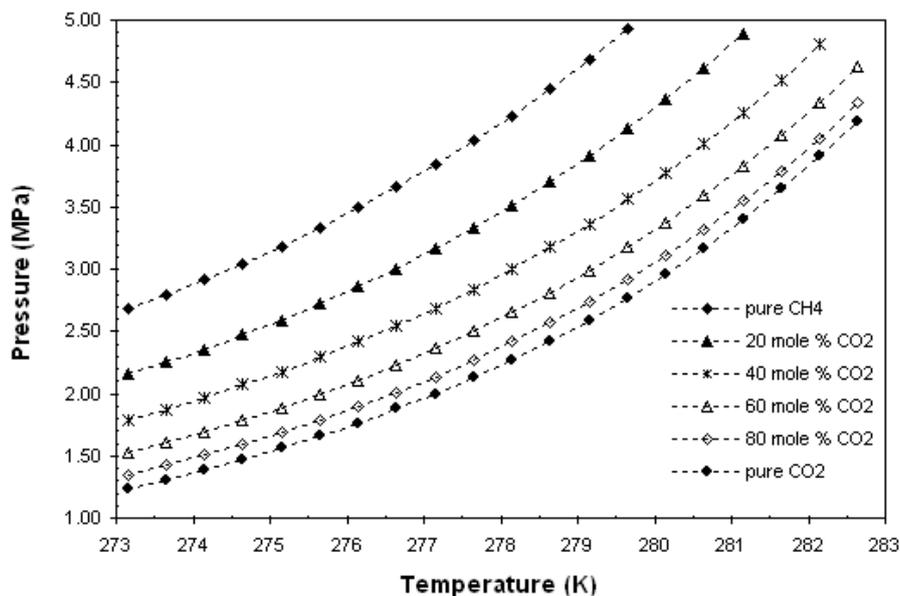


Figure I-5. Courbes d'équilibre H-L-V des l'hydrates binaires $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991)

Seo *et al.* (2001(a)) ont établi expérimentalement des diagrammes de phases H-V des hydrates binaires $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à différentes pressions. Pour cela, les phases gazeuse et hydrate ont été prélevées et analysées par chromatographie pour connaître leur composition. Les enveloppes de phases ainsi obtenues sont représentées sur la Figure I-6. Les fuseaux larges formés par les courbes de composition des phases hydrate et vapeur suggèrent une sélectivité intéressante pour la séparation $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

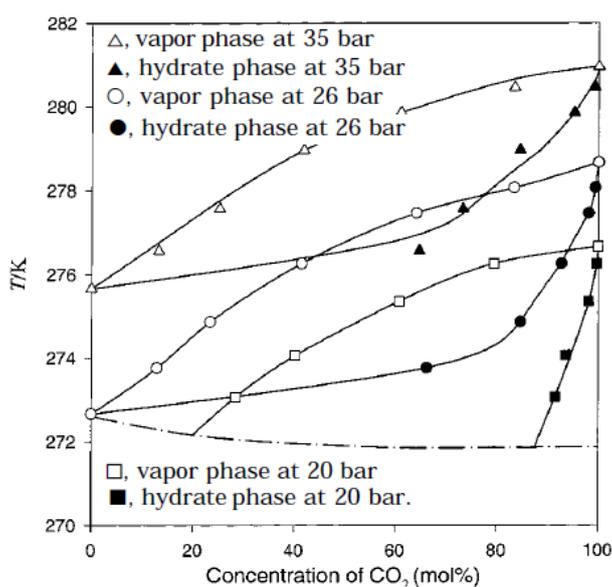


Figure I-6. Diagramme de phases H-V des mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (Seo *et al.*, 2001(a))

On voit que la phase hydrate est majoritairement composée de CO_2 sur toute la gamme de composition testée. Par exemple, pour une concentration de 60 % molaire de CO_2 dans la phase gazeuse, la composition en CO_2 de la phase hydrate obtenue correspondante est comprise entre 95 et 98 % molaire suivant les conditions de pression et température considérées, ce qui en terme de sélectivité conduit à des valeurs comprises entre 20 et 50 moles de CO_2 par mole de CH_4 présentes dans l'hydrate. Notons que les auteurs n'ont donné aucun détail sur la procédure de prélèvement et d'analyse de la phase hydrate.

Les données publiées par Seo *et al.* (2001(a)) sont contradictoires avec d'autres obtenues plus récemment par Belandria *et al.* (2011), Herri *et al.* (2011), Yingxia and Zhang (2011), et Kwon *et al.* (2011), où des protocoles différents ont été utilisés pour obtenir la composition de la phase hydrate.

Par exemple, Herri *et al.* (2011) a effectué à l'équilibre un dosage de l'eau libre résiduelle non convertie en hydrate (par chromatographie ionique) couplé à une analyse de la phase gazeuse (par chromatographie en phase gazeuse), et par bilan matière, en a déduit la composition de la phase hydrate. Les mesures réalisées par Herri *et al.* (2011) font apparaître des fuseaux de courbes de composition des phases hydrate et vapeur beaucoup plus étroits que ceux publiés par Seo *et al.* (2001(a)), induisant de fait une séparation des deux gaz par formation d'hydrates moins favorable.

Des études de modélisation thermodynamique ont été également entreprises par certains auteurs pour tenter de démontrer la faisabilité (ou non) de la séparation du CO_2 d'un mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ par un procédé "hydrates". Dabrowski *et al.* (2009) ont comparé les résultats numériques qu'ils ont obtenus avec ceux de procédés classiques de séparation du CO_2 et ont conclu, sur des considérations purement thermodynamiques, que la sélectivité de la séparation en faveur du CO_2 ne présentait pas un réel potentiel pour l'élimination du CO_2 d'un flux de gaz naturel.

IV.3. Aspects cinétiques

Il n'existe que très peu d'études portant sur la cinétique de formation des hydrates binaires $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Uchida *et al.* (2005) ont étudié la cinétique de formation et la stabilité de tels hydrates à basse température (190 K). Durant la phase de formation, ils ont observé une consommation préférentielle du CO₂ en accord avec les analyses spectroscopiques et ont montré qu'il existe une "compétition cinétique" entre ces deux molécules pour s'insérer à l'intérieur de la structure de l'hydrate formé. De la même manière, He *et al.* (2011) ont montré que la vitesse de formation de l'hydrate de CO₂ est environ trois fois plus rapide que celle de l'hydrate de CH₄ à 276 K.

Golombok *et al.* (2009) ont réalisé une analyse de la cinétique de formation pour les hydrates de CO₂ et de CH₄ en utilisant un système de mise en pression au sein du liquide avec un gaz préalablement refroidi. Ils ont mis en évidence une réduction du temps d'induction de la formation d'hydrates en augmentant la vitesse d'agitation de la phase liquide. Dans tous les cas, ce temps d'induction a été trouvé plus faible pour le CO₂ que pour le CH₄, ce qui montre que les hydrates de CO₂ ont tendance à se former plus facilement (Malegaonkar *et al.*, 1997).

Peu d'études expérimentales couplant les aspects thermodynamiques et cinétiques, existent pour étayer le fait que la séparation du CO₂ d'un mélange CO₂-CH₄ par voie hydrates serait difficile à réaliser. A notre connaissance, il n'existe que les résultats obtenus par van Denderen *et al.* (2009) qui montrent que la sélectivité¹ du procédé vis-à-vis du CO₂ varie entre 1,5 et 2,8 selon la pression utilisée, que cette sélectivité est favorisée en diminuant la pression du système, et enfin que la vitesse de formation des hydrates peut être accélérée grâce à l'utilisation d'additifs cinétiques tels que des tensioactifs cationiques et non ioniques.

V. Additifs promoteurs d'hydrates

Une des possibilités pour promouvoir la formation des hydrates est l'utilisation d'additifs chimiques (solubles ou non dans l'eau), comme des tensioactifs (Okutani *et al.*, 2008), des composés organiques (Seo *et al.*, 2003 ; Seo *et al.*, 2001(b) ; Park *et al.*, 2008), des polymères (Karaaslan and Parlaktuna, 2002) et des sels d'ammonium quaternaires (Arjmandi *et al.*,

¹ La sélectivité du procédé utilisée par van Denderen *et al.* (2009), basée sur les valeurs de composition de la phase gaz entre les instants initial et final, a pour expression $(y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CH}_4})^{\text{initial}} / (y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CH}_4})^{\text{final}}$

2007 ; Li *et al.*, 2010(a) ; Li *et al.*, 2010(b) ; Makino *et al.*, 2010 ; Mayoufi *et al.*, 2010). Classiquement, ces additifs promoteurs peuvent être regroupés dans deux sous-classes : les "promoteurs cinétiques" et les "promoteurs thermodynamiques" (Sloan, 2003).

Les promoteurs cinétiques – comme par exemple certains surfactants – ont pour effet d'accélérer la vitesse de formation d'hydrates sans modifier les conditions d'équilibre (Kalogerakis *et al.*, 1993 ; Torr  *et al.*, 2012). Par exemple, il a été montré que l'ajout d'une faible quantité (quelques dizaines à quelques centaines de ppm dans la phase aqueuse) de SDS (le sodium dodécyl sulfate est un tensioactif anionique) permet d'augmenter de façon considérable la cinétique de formation de hydrates de méthane et la quantité d'eau convertie en hydrate par rapport au même système sans additifs (Gayet *et al.*, 2005; Kalogerakis *et al.*, 1993).

Les promoteurs thermodynamiques – comme par exemple certains éthers cycliques – permettent la formation d'hydrates "mixtes" (qui incluent à la fois des molécules de gaz et des molécules d'additif) à des températures plus élevées et/ou des pressions plus faibles (occasionnant donc un décalage des courbes d'équilibre vers des conditions de formation plus favorables). On peut citer le THF (le tétrahydrofurane est un éther aliphatique cyclique), qui est l'un des promoteurs thermodynamiques les plus connus. Par exemple, l'ajout de 3,8 % massique de THF permet la formation d'un hydrate mixte CO₂-THF à environ un cinquième de la pression nécessaire pour former l'hydrate de CO₂ pur à 280 K (Delahaye *et al.*, 2006).

Dans la littérature, il existe un nombre important de travaux concernant l'influence des additifs cinétiques et thermodynamiques sur la vitesse de formation des hydrates et/ou des conditions d'équilibre H-L-V. En revanche, il est intéressant de noter que le mécanisme d'action par lequel les promoteurs cinétiques accélèrent la formation d'hydrate n'est à ce jour pas élucidé, et est encore largement débattu dans la littérature (Zhong and Rogers, 2000 ; Karanjkar *et al.*, 2012 ; Verrett *et al.*, 2012) .

V.1. Revue bibliographique sur les additifs

Une importante revue bibliographique, réalisée sur les vingt dernières années, a été réalisée durant la thèse, afin de rechercher des additifs chimiques susceptibles à la fois de promouvoir

la cristallisation d'hydrates de gaz, et de favoriser éventuellement la sélectivité de la capture (dans le cas de mélanges de gaz) vis-à-vis d'un des composés présents. Plus de 150 publications et travaux scientifiques dans le domaine d'intérêt pour ce travail ont été trouvés et analysés.

On notera que plus de la moitié des articles identifiés ont été publiés entre 2008 et 2012, cela témoigne de l'intérêt récent des scientifiques pour l'utilisation potentielle des hydrates de gaz comme procédé alternatif de séparation et de capture des gaz à effet de serre (en particulier le CO₂) (Collett *et al.*, 2000 ; Beltran *et al.*, 2012 ; Tohidi *et al.*, 2012 ; Koh *et al.*, 2012).

A partir de la revue bibliographique effectuée et des connaissances préalables disponibles au LFC-R, une liste initiale d'additifs comportant 67 composés a pu être établie. Le Tableau I-2 regroupe ces composés classés selon leur nature "chimique".

Parmi les additifs qui ont été trouvés, la majeure partie des additifs cinétiques sont des agents tensioactifs, ce qui n'est pas très étonnant puisque la cristallisation des hydrates de gaz est un phénomène interfacial. En revanche, les additifs thermodynamiques sont soit des molécules formatrices d'hydrates (éthers cycliques, sels organiques, etc.), soit des molécules hydrosolubles (alcools, sels inorganiques, etc.) capables d'établir des interactions (liaisons hydrogènes, solvation) avec les molécules d'eau. Certaines comme les éthers cycliques possèdent les deux propriétés.

On notera que les additifs cinétique et thermodynamique les plus fréquemment étudiés et cités dans la littérature sont respectivement le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le tétrahydrofurane (THF) (Kalogerakis *et al.*, 1993 ; Kang *et al.*, 2000 ; Zhong and Rogers, 2000 ; Kang *et al.*, 2001 ; Sun *et al.*, 2003 ; Gayet *et al.*, 2005 ; Wilson *et al.*, 2005 ; Di Profio *et al.*, 2005 ; Ganji *et al.*, 2007 ; Liu *et al.*, 2008 ; Okutani *et al.*, 2008 ; Zhang et Lee, 2009(a), Zhang et Lee, 2009(b) ; Martínez *et al.*, 2009 ; Lee *et al.*, 2010(a) ; Long *et al.*, 2010 ; Linga *et al.*, 2010 ; Torrè *et al.*, 2011 ; Torrè *et al.*, 2012). L'utilisation des composés inorganiques tels que les hydroxydes, les peroxydes, et les liquides ioniques en tant que promoteurs d'hydrates est très peu documentée (Fan *et al.*, 2002 ; Gnanendran *et al.*, 2003 ; Chen *et al.*, 2008 ; Wilson *et al.*, 2005).

KINETIC ADDITIVES	
Anionic surfactants	Sodium dodecyl sulfate (SDS), Sodium Laurate (SL), Sodium Oleate (SO), 4-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), Linear alkyl benzene sulfonate (LABS), Sorbitan laurate (Span 20) Sodium tetradecyl sulfate (STS), Sodium hexadecyl sulfate (SHS), Fluorosurfactant (FS - 62) para-toluene sulfonic acid (p-TSA),
Cationic surfactants	Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), Dodecylamine hydrochloride (DAHCl) Dodecyl trimethyl ammonium chloride (DATCl)
Nonionic surfactants	Polysorbate 80 (Tween 80), Polyoxyethylene nonyl phenyl ether (PNPE) Mixture of diethanolamide of C12 - C14 carboxylic acid (CADA), Polyglycerol oleate (PGO), EO/PO derivate (LS54) Dodecyl polysaccharide glycoside (DPG), Ethoxylated nonylphenol (ENP), Polysorbate 20 (Tween 20) Dodecafluoro-7-trifluoromethyl octyl acrylate (DTFMOA)
Biosurfactants	Polysaccharide - lipid complex (PSLC), Glycolipids (GL), Lipoprotein - lipopeptides (LPLPe) Phospholipides (PL), Alkylpolyglucoside (APG)
Polymers	Ethylene oxide-propylene oxide (EO-PO), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Poly (acrylic acid) sodium salt (PSA)
Organic salts	Potassium oxalate monohydrate (POM)
THERMODYNAMIC ADDITIVES	
Alcohols	Methanol (Me-OH), Ethanol (Et-OH), 2-methyl-2-propanol (MPOH) 3,3-dimethyl-2-butanol (Pinacolyl alcohol)
Cyclic ethers	Tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane (DIOX), Tetrahydropyran (THP), 1,3-dioxane 2-Methyl-Tetrahydrofuran (m-THF)
Alkanes	Propane (C3H8), Neohexane (Neo-C6), n-pentane (n-C5), Neopentane (Neo-C5)
Cycloalkanes	Cyclopentane (CP), 1,3 dimethylcyclohexane (DMCH), Methyl cyclopentane (MCP), Cyclohexane (CH) Methylcyclohexane (MCH)
Aromatics	Benzene (C6H6)
Organic salts	Tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB), Tetra-n-butyl ammonium fluoride (TBAF) Tetra-n-butyl ammonium chloride (TBAC), Tetrabutylphosphonium bromide (TBPB)
Ketones	Acetone (C3H6O), 3,3-dimethyl-2-butanone (Pinacolone), Cyclobutanone (CB)
Fluoroalkanes	Fluoroform (CHF3), Tetrafluoromethane (CF4)
Inorganic compounds	Sodium chloride (NaCl), Calcium hypochlorite (Ca(ClO)2), Silver iodide (AgI) Sodium Hydroxide (NaOH), Hydrogen peroxide (H2O2)
Ionic liquids	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C4mim][BF4])

Tableau I-2. Liste initiale des composés identifiés lors la recherche bibliographique

Globalement, les additifs cinétiques ont été étudiés pour des concentrations comprises entre quelques ppm et à environ 10 000 ppm (Zhong and Rogers, 2000 ; Zhang *et al.*, 2004 ; Torr  *et al.*, 2012), et les additifs thermodynamiques pour des concentrations pouvant être inférieures à 1 % en masse de la phase aqueuse (Sun *et al.*, 2003 ; Okutani *et al.*, 2008 ; Kuo *et al.*, 2010 ; Torr  *et al.*, 2011) jusqu'à plus de 40 % en masse (Servio *et al.*, 1999 ; Mooijer-van den Heuvel *et al.*, 2000(a) ; Sinquin *et al.*, 2008 ; Zhang and Lee, 2009(a) ; Liang *et al.*, 2010).

Dans les différentes publications, outre la nature et la concentration des additifs, nous avons relevé la nature des gaz (ou des mélanges de gaz), les conditions opératoires (gammes de pression et de température) et la nature de la phase aqueuse (présence de sels, d'alcool, etc.) utilisés. Une attention particulière a été portée aux informations données sur les effets cinétiques et/ou thermodynamiques obtenus avec les différents additifs. On notera que la majeure partie des travaux rapportés ne traitent des effets obtenus qu'avec un seul type d'additif (cinétique ou thermodynamique) : peu d'auteurs se sont intéressés à la combinaison des deux types d'additifs (Liu *et al.*, 2008 ; Torr  *et al.* 2011 ; Torr  *et al.*, 2012).

V.2. Sélection des additifs testés au cours de la thèse

Après avoir défini des critères d'évaluation reposant sur des observations techniques (comme par exemple la capacité du composé à accélérer la formation des hydrates) et sur des critères secondaires (coût, respect de l'environnement, etc.), une liste réduite de 22 composés a été constituée. La sélection finale, réalisée sur cette liste réduite, a alors été effectuée à l'aide d'une matrice de sélection multicritères et avec la définition d'une échelle d'évaluation. La procédure complète de sélection des additifs est détaillée en Annexe A-1.

La liste finale des additifs retenus comporte sept composés : trois répertoriés dans la littérature comme additifs cinétiques et quatre répertoriés comme additifs thermodynamiques.

➤ Pour les additifs cinétiques :

- le Sodium Dodécyl Sulfate (**SDS**),
- le Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate (**SDBS**),
- et le Dodécyl Triméthyl Ammonium Chloride (**DATCI**).

- Pour les additifs thermodynamiques :
- le Tétrahydrofurane (**THF**),
 - le 1,3-Dioxolane (**DIOX**),
 - le méthyl – Tétrahydrofurane (**m-THF**),
 - et le Cyclopentane (**CP**).

Quelques remarques concernant ces additifs :

- ✓ Les deux les plus cités dans la littérature, le SDS et le THF, font partie de la sélection finale.
- ✓ Deux additifs qualifiés de "verts" (au sens où ils sont intéressants d'un point de vue environnemental et préconisés dans le domaine de la "green chemistry"), le m-THF et le DIOX, sont présents dans la sélection.
- ✓ Les additifs cinétiques étant des tensioactifs ioniques, il conviendra de déterminer leur point de Krafft (température au-dessous de laquelle le tensioactif ne peut plus former de micelles et précipite) qui pourra selon l'additif être supérieure à la température à laquelle la formation d'hydrates sera réalisée dans nos expériences.

CHAPITRE II

MOYENS EXPERIMENTAUX ET METHODES

Dans ce chapitre, nous décrirons les matériels et dispositifs utilisés dans les différentes expériences ainsi que les méthodes et protocoles expérimentaux mis en place. En fin de chapitre, un panorama de l'ensemble des conditions opératoires (pression, température, concentrations en additifs, etc.) testées au cours de cette thèse sera présenté.

Partie A : Matériels, dispositifs et protocoles expérimentaux

Les principaux matériels, dispositifs et protocoles utilisés pour le travail expérimental sont présentés dans cette partie.

I. Matériels et préparation des échantillons

Les composés chimiques sélectionnés et dont nous évaluerons l'influence sur la cristallisation d'hydrates de gaz formés à partir d'un mélange de CO₂ et CH₄ sont présentés dans le Tableau II-1. Ces composés ont été utilisés sans purification supplémentaire.

L'eau utilisée dans toutes les expériences a été produite par une unité de production d'eau déionisée (résistivité > 18,2 MΩ.cm), modèle "PureLab Classic" de ELGA Water.

Les solutions aqueuses ont été préparées en dissolvant d'abord l'additif cinétique dans 50 g d'eau déionisée, l'ensemble étant maintenu sous agitation pendant 5 min. Ensuite, la masse souhaitée d'additif thermodynamique est ajoutée (si nécessaire) et la solution est complétée jusqu'à 200,00 ± 0,01 g avec de l'eau déionisée. La solution obtenue est alors agitée pendant 5 min.

Type	Molécule	Name	Structure	CAS registry number	Molecular formula	Purity (%)	Supplier
Kinetic Additives	SDS	Sodium dodecyl sulfate		151-21-3	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	>98	Chem Lab
	SDBS	Sodium dodecyl benzene sulfonate		25155-30-0	NaC ₁₈ H ₂₉ SO ₃	88	Acros Organics
	DATCI	Dodecyl trimethyl ammonium chloride		112-00-5	C ₁₅ H ₃₄ ClN	98	Acros Organics
Thermodynamic Additives	THF	Tetrahydrofuran		109-99-9	C ₄ H ₈ O	>99.9	Sigma-Aldrich
	CP	Cyclopentane		287-92-3	C ₅ H ₁₀	99	Acros Organics
	DIOX	1,3-dioxolane		646-06-0	C ₃ H ₆ O ₂	99.5	Alfa-Aesar
	m-THF	2-methyl tetrahydrofuran		96-47-9	C ₅ H ₁₀ O	>99	Acros Organics

Tableau II-1. Informations concernant les additifs promoteurs sélectionnés

Le mélange de gaz a été choisi pour représenter un flux de gaz naturel riche en CO₂. La majeure partie des expériences a été réalisée avec un mélange contenant 75,02 ± 0,51 % molaire de CO₂ et 24,98 ± 0,51 % molaire de CH₄ (ce mélange sera noté 75-25 dans le reste du manuscrit). Des expériences sur la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse contenant des additifs (THF et/ou SDS) ont été réalisées avec du CO₂ pur (pureté > 99,995 %). Le mélange de gaz a été fourni par la société Air Liquide et le CO₂ pur a été fourni par la société Linde Gas. Méthane, CO₂, et mélanges CO₂-CH₄ à 25-75, 50-50 et 75-25 % molaire (fournis et certifiés par Air Liquide) ont servi à la calibration du chromatographe à phase gazeuse utilisé dans ce travail. L'hydrogène utilisé comme gaz vecteur dans les analyses chromatographiques en phase gazeuse a été produit par un générateur d'hydrogène "NMH2-250" de la société Schmidlin.

Les pesées effectuées lors de la préparation des échantillons ont été réalisées à l'aide d'une balance électronique "PI-403" de chez Denver Instrument (précision ± 0,001 g).

Pour la détermination expérimentale du point du Krafft des additifs cinétiques, des tubes en verre d'une capacité égale à 20 cm³ (avec une précision de ± 0,1 cm³) ont été utilisés.

II. Pilote expérimental

La Figure II-1 montre un schéma simplifié du pilote expérimental conçu et construit au laboratoire pendant la thèse, pour l'étude de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz. Comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre III, ce pilote a également été utilisé pour étudier la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse contenant du THF et/ou du SDS.

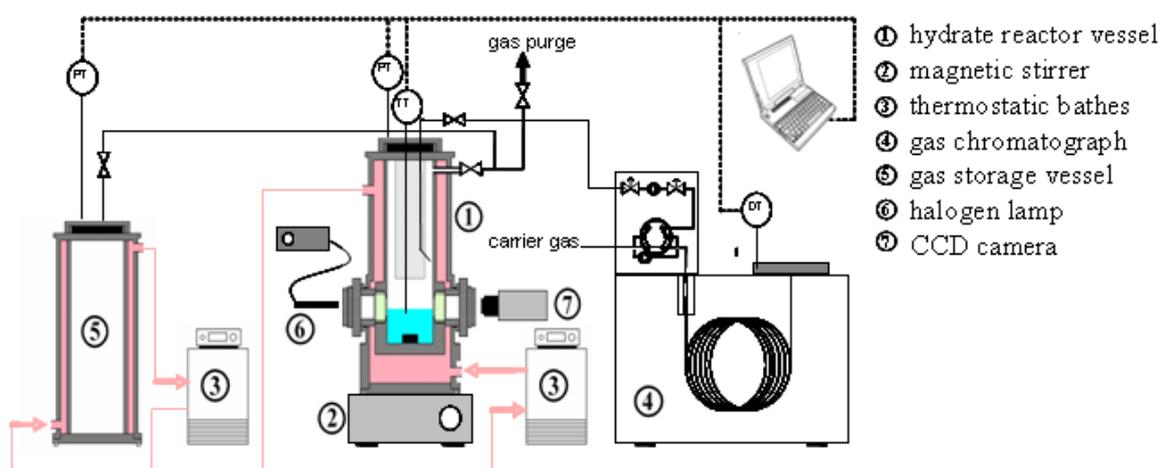


Figure II-1. Schéma simplifié du pilote expérimental développé pour l'étude des hydrates

Le principal élément du pilote est le réacteur (repéré par ① sur la Figure II-1) dans lequel les formations et décompositions d'hydrates de gaz ont été réalisées. Ce réacteur, de forme cylindrique et de capacité $364,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$, est fabriqué en titane et peut supporter une pression de travail de 20 MPa. Il est muni d'une double enveloppe, dans laquelle circule le fluide de refroidissement permettant de contrôler la température du système lors des expériences. Deux fenêtres en saphir de 20 mm de diamètre permettent l'observation visuelle de l'intérieur du réacteur. Les événements se produisant dans le réacteur sont visualisés en temps réel à l'aide d'une webcam "OptiaII" de chez Creative Labs et enregistrés sur le disque dur d'un ordinateur. La solution aqueuse introduite dans le réacteur peut être agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique "Hei-Mix" de chez Heidolph sur lequel le réacteur est placé.

Les températures des phases aqueuse et gazeuse à l'intérieur du réacteur sont mesurées à l'aide de deux sondes de température PT 100. L'incertitude sur la mesure des températures est de $\pm 0,2$ K. La pression à l'intérieur du réacteur est mesurée à l'aide d'un capteur de pression 0-10 MPa "PA23SY" de chez Keller. L'incertitude sur la mesure de pression est de $\pm 0,03$ MPa.

Une seconde cellule cylindrique (⑤ sur la Figure II-1 et appelée "réservoir de gaz" dans la suite du manuscrit) fabriquée en inox 316L, de volume interne $370,4 \pm 0,9$ cm³, munie comme le réacteur principal d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide de refroidissement, est connectée au réacteur principal par un système de tubing et de vannes et est utilisée comme unité d'approvisionnement des gaz sous pression.

La régulation de température nécessaire à la réalisation des expériences de formation/décomposition d'hydrates de gaz a été assurée par des bains thermostatés "Polystat 37" de chez Fischer Scientific (le réservoir de gaz et le réacteur possèdent chacun un bain thermostaté indépendant). Le fluide de refroidissement utilisé est un mélange de propylène glycol et d'eau.

Un régulateur de pression "modèle 44-1100 series" de chez TESCOM Industrial Control, positionné entre le réservoir de gaz et le réacteur permet de pressuriser ce dernier à la pression d'étude choisie. L'acquisition des données expérimentales (pressions, températures) et leurs tracés en temps réel sont réalisées sur un ordinateur standard via une interface LabView[®] développée dans notre laboratoire. La partie haute du réacteur principal est reliée par un système de tubing et d'électrovannes à un chromatographe en phase gazeuse (noté CPG dans la suite du manuscrit) modèle 6980 de chez Agilent.

Ce CPG est équipé de deux colonnes de chromatographie, d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La première colonne est un capillaire contenant du polystyrène-divinylbenzène greffé (modèle "HP-PLOT Q" de chez Agilent) permettant de séparer divers composés polaires et apolaires dont en particulier le méthane et le dioxyde de carbone. La deuxième colonne est un tamis moléculaire (modèle "HP-PLOT Molesieve" de chez Agilent) permettant de séparer les mélanges contenant des composés tels que l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone ou le méthane. La température maximale de travail de ces colonnes est 250 °C (523 K). En raison de la nature du mélange de

gaz ($\text{CO}_2\text{-CH}_4$) choisi pour cette étude, seuls la colonne capillaire et le détecteur TCD du CPG ont été utilisés pour analyser la composition de la phase gazeuse au cours des différentes expériences.

La Figure II-2 donne une représentation détaillée du CPG avec ses principaux équipements. Le réacteur contenant la phase gazeuse dont la composition est à déterminer ("sample" sur la Figure II-1) est relié au CPG par l'intermédiaire d'une canne de prélèvement T-01.

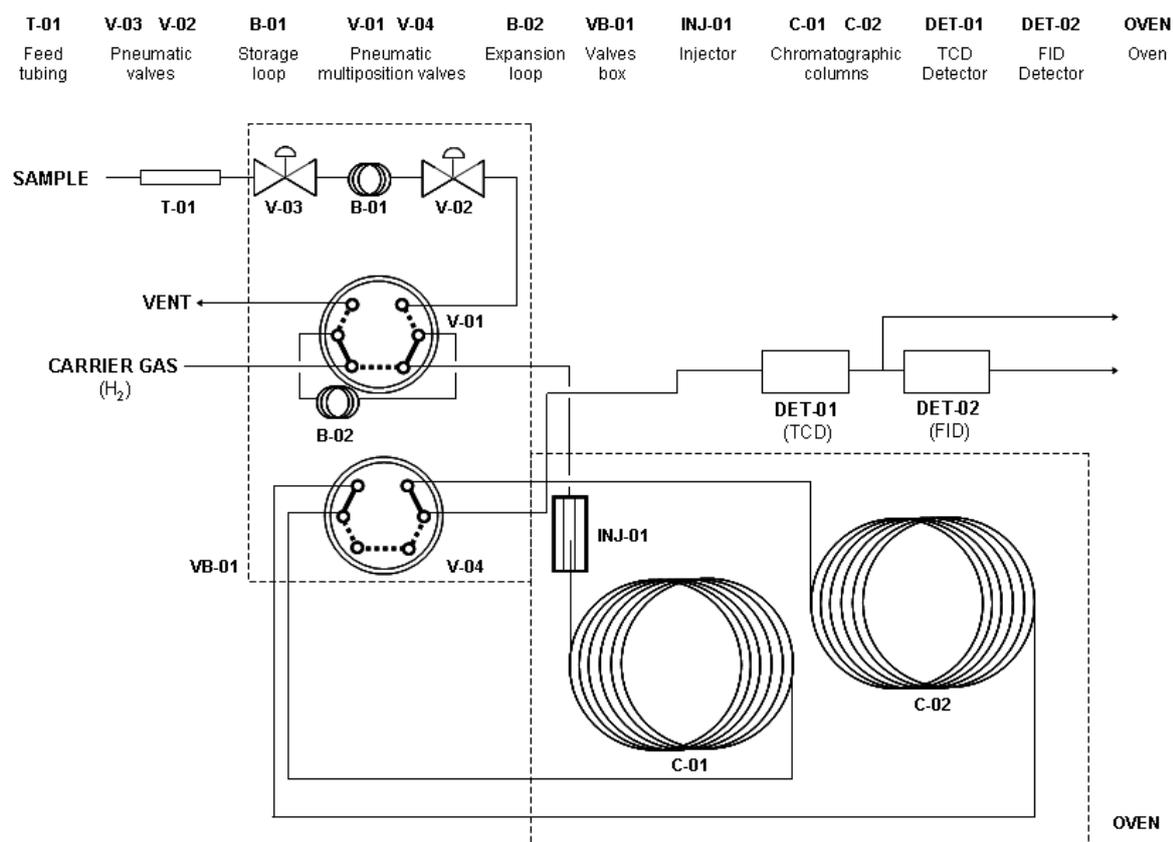


Figure II-2. Représentation détaillée du CPG utilisé pour l'analyse des gaz

Lors de la réalisation d'une mesure, l'ouverture de l'électrovanne V-03 permet à une faible quantité du gaz contenu dans le réacteur de pénétrer sous pression dans la boucle de rétention B-01. L'ouverture de l'électrovanne V-02 permet ensuite au gaz échantillonné de se détendre jusqu'à la pression atmosphérique dans la boucle de détente B-02. L'ouverture de la vanne V-01 entraîne le mélange d'une partie de l'échantillon avec le gaz vecteur. Le mélange pénètre alors via l'orifice d'injection INJ-01 dans la colonne capillaire C-01 où il est séparé avant de passer devant le détecteur TCD. Le pilotage de l'ouverture et de la fermeture des

électrovannes et l'enregistrement et l'analyse des chromatogrammes des échantillons prélevés sont réalisés via le logiciel "ChemStation" fourni par Agilent.

III. Mise au point et optimisation des mesures de chromatographie en phase gazeuse

Pour réaliser une analyse chromatographique, il est nécessaire de définir au préalable une méthode d'analyse. La méthode d'analyse regroupe l'ensemble des commandes et paramètres permettant de piloter le CPG lors de la réalisation d'une mesure et établit la procédure suivie pour intégrer les chromatogrammes. Elle contient également les éléments utiles à la calibration de l'appareil et définit les données qui apparaîtront dans le rapport final d'analyse du chromatogramme d'un échantillon donné (voir Annexe A-2).

L'optimisation des mesures chromatographiques a consisté principalement à réduire le temps d'analyse du mélange gazeux ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) et à diminuer le volume prélevé lors de chaque échantillonnage. L'objectif de cette optimisation était de permettre des analyses rapprochées de la composition du ciel gazeux, tout en évitant que les échantillonnages successifs ne modifient significativement les conditions expérimentales (en particulier la pression et la composition du système).

Pour obtenir un temps d'analyse court tout en assurant une bonne résolution des pics, il convient d'établir la méthode de travail la mieux adaptée. Pour cela, les principaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer sont le mode opératoire de la colonne, la température du four, le débit du gaz vecteur et le "rapport de split" (voir annexe A-2).

Pour diminuer le volume de gaz total échantillonné lors d'une expérience de formation d'hydrates, il est possible de jouer sur :

- Le nombre de purges effectuées entre deux mesures : ces purges ont pour but de limiter la "pollution" d'un échantillon par l'échantillon précédemment analysé et dont une faible quantité reste présente dans les lignes. Il convient donc d'optimiser leur nombre.

- Le volume interne du tubing d'échantillonnage (tube plongeant dans le réacteur, canne de prélèvement (T0-1), boucles de rétention (B-01) et de détente (B-02)). La modification de ces volumes impacte la quantité de gaz prélevée et par conséquent joue sur la concentration des molécules à détecter. Il convient donc d'obtenir le meilleur compromis entre une quantité prélevée la plus petite possible et une analyse chromatographique correcte.

Les premières expériences réalisées avec le CPG "non optimisé" nécessitaient une durée moyenne d'analyse supérieure à 10 minutes et conduisaient à une chute de pression moyenne par échantillonnage de 0,030 MPa.

L'optimisation de la méthode de travail a permis de réduire la durée moyenne de chaque analyse à 3,40 min. La diminution du volume interne du tubing d'échantillonnage (utilisation de tubes inox de 0,12 mm de diamètre interne contre 0,572 mm dans le montage initial)² et l'optimisation du nombre de purges ont permis de limiter la chute de pression moyenne par échantillonnage à 0,001 MPa.

Les principales conditions opératoires de la méthode de travail "optimisée" sont :

Mode opératoire : débit constant

Température du four : 333 K (60 °C)

Flux du gaz vecteur : 15,0 cm³/min

Rapport de split : 1 : 1

La réalisation d'analyses chromatographiques nécessite une calibration préalable du CPG. Cette calibration a été réalisée ici avec des gaz purs (CO₂ et CH₄) et des mélanges CO₂-CH₄ (75-25, 50-50, 25-75 % molaire). Les temps de rétention moyens du CH₄ et du CO₂ (établis sur 25 analyses chromatographiques) sont respectivement de 2,51 et 2,74 minutes. La courbe d'étalonnage a été déterminée à partir de l'ajustement quadratique de l'aire des pics obtenus en fonction de la concentration molaire des gaz correspondants.

La Figure II-3 montre un chromatogramme typique obtenu avec le CPG "optimisé" pour le mélange étalon 75-25 (75,02 ± 0,51 % molaire de CO₂ et 24,98 ± 0,51 % molaire de CH₄).

² Le volume prélevé à chaque échantillonnage pour le CPG optimisé a été ainsi réduit d'un facteur 50.

L'écart moyen relatif entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées données par le fournisseur des gaz est inférieur à 2,0 % molaire.

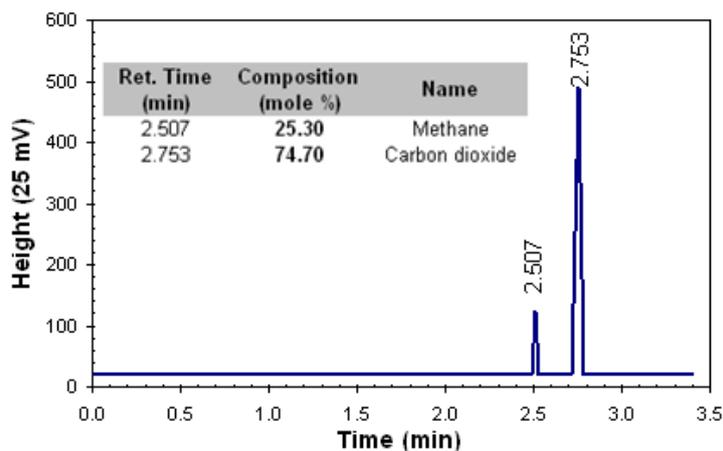


Figure II-3. Chromatogramme typique obtenu avec le CPG "optimisé"

Afin de s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité des mesures chromatographiques réalisées tout au long de la thèse, il a été effectué avant chaque expérience de formation d'hydrates une vérification de la calibration du CPG à l'aide d'un échantillon gazeux de référence.

IV. Protocole de formation et de dissociation des hydrates de gaz

Lors de la réalisation d'une expérience, une quantité donnée de solution aqueuse (en général $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$) est introduite dans le réacteur. Le volume choisi permet de visualiser l'interface gaz-liquide à travers les hublots en saphir. Le réacteur est fermé et relié au reste de l'équipement. La température du système est fixée initialement à $T_{init} = 293 \text{ K}$ et le réacteur est purgé deux fois avec le mélange gazeux avant pressurisation à la pression souhaitée, notée P_{load} . Toutes les expériences seront réalisées en mode dit "batch" : une fois le remplissage initial du réacteur effectué jusqu'à une pression P_{load} donnée la connexion avec le réservoir de gaz est fermée. L'agitateur magnétique est démarré et la vitesse de rotation du barreau aimanté est fixée à 600 trs/min. L'agitation est maintenue pendant 120 minutes de façon à atteindre l'équilibre de solubilisation des gaz dans la solution à T_{init} . Le ciel gazeux est alors échantillonné et analysé à l'aide du CPG.

Ensuite, le réacteur est refroidi à la température souhaitée, notée T_{targ} (supérieure à 273 K), à une vitesse de refroidissement égale à 0,9 K/min, de façon à promouvoir la formation des hydrates. Cette température est ensuite maintenue constante pendant au moins 180 minutes. Le système est enfin réchauffé jusqu'à T_{init} à la vitesse de 1,5 K/min. Cette étape entraîne la décomposition des hydrates de gaz qui se sont généralement formés à l'étape précédente. Au cours de ces différentes étapes, la composition du ciel gazeux est mesurée à intervalles réguliers. La Figure II-4 résume les différentes phases du protocole opératoire utilisé et montre le profil de température typique imposé au réacteur en fonction du temps.

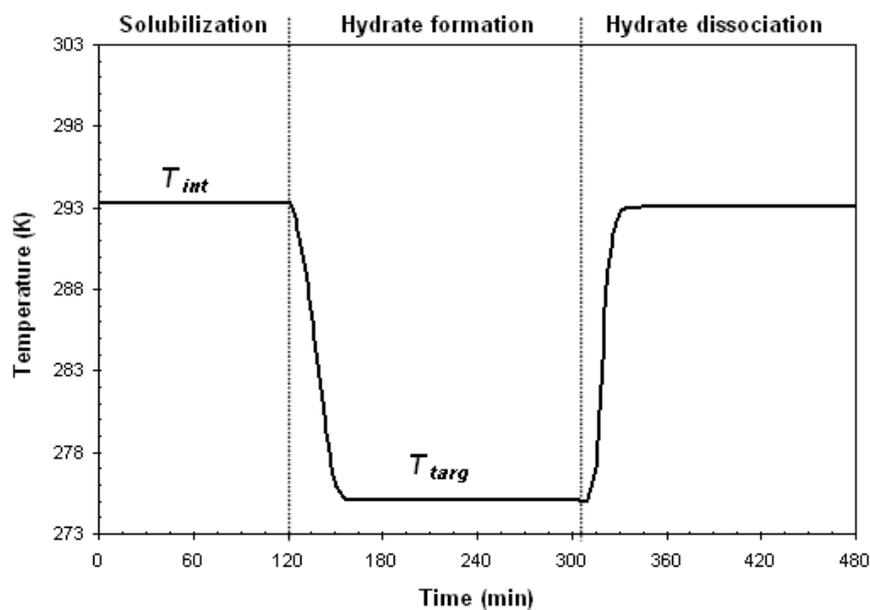


Figure II-4. Profil de température imposé au réacteur en fonction du temps pendant une expérience typique de formation et dissociation des hydrates de gaz

V. Détermination de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse

Le protocole opératoire mis en place pour mesurer la solubilité de CO₂ dans des solutions aqueuses contenant des additifs cinétique et/ou thermodynamique est très similaire, en ce qui concerne les étapes de préparation et de chargement du réacteur et de solubilisation des gaz, à celui utilisé pour les expériences de formation/dissociation des hydrates de gaz.

Pour les expériences de solubilisation, la température initiale du système a été fixée à 303 K et le réacteur a été pressurisé (sans agitation) avec 4 MPa de CO₂. La quantité initiale de gaz introduite dans le réacteur est calculée en utilisant une équation d'état (ici, l'équation de Peng Robinson (PR-EoS) (Peng and Robinson, 1976).

L'agitation est alors démarrée et maintenue à 600 trs/min pendant toute la durée de l'expérience. Comme il sera vu plus en détail dans le chapitre III, la pression du ciel gazeux diminue en raison de la solubilisation partielle des gaz dans la solution aqueuse puis se stabilise. L'équilibre de solubilisation entre la phase aqueuse et la phase gazeuse est généralement atteint en moins de 30 minutes. La pression d'équilibre, notée P_{eq} , est cependant relevée au bout de 120 minutes.

La température du système est ensuite abaissée, à une vitesse de refroidissement de 0,9 K/min, par pas de 5 K de 303 à 283 K et par pas de 2,5 K à partir de 283 K jusqu'à 274 K. La Figure II-5 montre le profil de température typique imposé au système en fonction du temps lors de ces expériences de solubilisation. Le système est maintenu 120 minutes sur chaque palier de température. La pression d'équilibre P_{eq} est alors relevée et la quantité de gaz dans le ciel gazeux calculée à l'aide de l'équation d'état choisie.

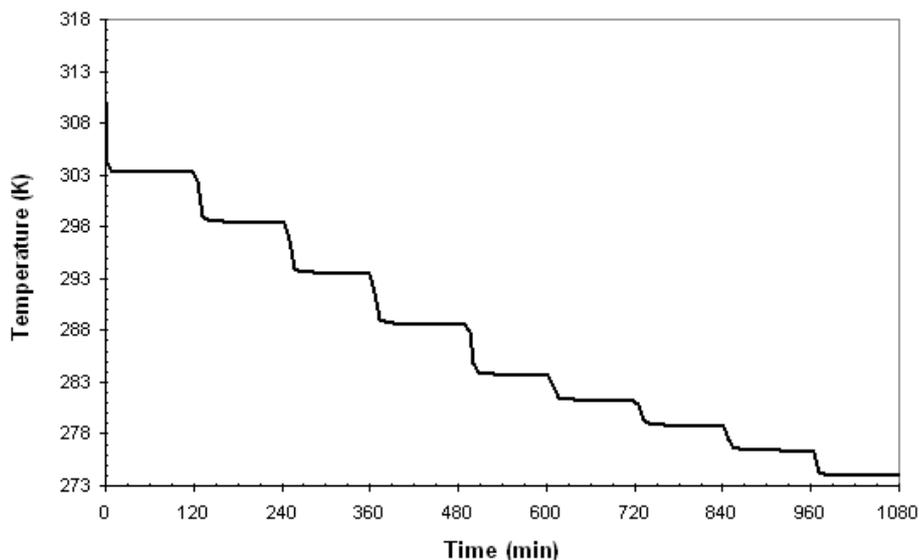


Figure II-5. Profil de température imposé au système en fonction du temps pendant une expérience typique de mesure de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse

Lorsque des additifs promoteurs d'hydrates sont présents en solution, l'expérience est arrêtée dès que la formation d'hydrates se produit. Cette formation est facilement détectée à la fois par l'augmentation soudaine de la température du système (due à l'exothermicité de la cristallisation) et par les observations visuelles directes à travers les hublots en saphir. Pour chaque système testé, trois expériences indépendantes ont été réalisées pour évaluer la reproductibilité des résultats.

VI. Évaluation expérimentale du point de Krafft des additifs cinétiques

La température (ou point) de Krafft, notée T_K , de chaque additif cinétique a été déterminée à une concentration dix fois supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) de l'additif dans l'eau pure à température ambiante. Cette concentration a été choisie de façon à faciliter l'observation du précipité lorsque la température imposée est inférieure à T_K .

L'influence de la présence d'un additif thermodynamique (le THF) et de sa concentration sur le point de Krafft de l'additif cinétique considéré a été également évaluée.

D'un point de vue pratique, des tubes en verre sont remplis avec 10 cm^3 de solution aqueuse contenant l'additif cinétique en question et dans certains cas du THF à une concentration donnée, puis sont fermés et plongés dans un bain thermostaté dont la température a été fixée initialement à 274 K (au-dessus de la température de formation de la glace mais au-dessous de la température T_{targ} à laquelle la formation des hydrates sera étudiée).

La température du bain est ensuite augmentée par pas de 1 K, et chaque palier de température est maintenu 24 heures. Avant chaque incrément de température, des observations visuelles sont réalisées pour déterminer si des précipités sont présents dans la solution. Le point de Krafft est défini comme la température à partir de laquelle, visuellement, le précipité disparaît. L'incertitude de la mesure peut donc être évaluée à $\pm 1 \text{ K}$.

Partie B: Résumé des expériences réalisées et des conditions expérimentales investiguées

L'étude bibliographique portant sur les additifs promoteurs d'hydrates (développée dans le chapitre I) suggère que le SDS et le THF présentent a priori le meilleur potentiel pour favoriser la cristallisation des hydrates de gaz, et éventuellement orienter la sélectivité de la capture. Nous avons donc choisi de consacrer une part importante de notre travail à étudier l'impact de ces deux additifs, mais aussi et surtout de leur combinaison, sur la cinétique de cristallisation des hydrates réalisée à partir du mélange 75-25 de CO₂-CH₄ et sur la sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂.

Le Tableau II-2 résume l'ensemble des conditions expérimentales investiguées (pression, température, concentration des additifs, etc.) pour les différentes expériences réalisées, qui seront présentées en détail et commentées dans les chapitres III et IV.

Table II-2. Panorama des expériences réalisées et des conditions expérimentales investiguées

Chapitre	Experiments		Gas	P_{load} (MPa)	T_{targ} (K)	Kinetic additives [Concentration] (ppm)	Thermo. additives [Concentration] (wt. %)
III	Preliminary tests		CO ₂ - CH ₄	4.0	275	only water	
						SDS [3000]	-
						-	THF [4.0]
						SDS [3000]	THF [4.0]
	HLV Thermodynamic model	CO ₂ solubility	Pure CO ₂	4.0	274 - 303	SDS [3000]	THF [0.0 - 10.0]
			CO ₂ - CH ₄	4.0	275 - 293	SDS [3000]	THF [0.0 - 4.0]
		Density measures	-	P_{atm}	278 - 303	-	THF [0.0 - 10.0]
	sl hydrate formula	CO ₂ - CH ₄	4.6	275	SDS [3000]	-	
	sll hydrate formula		4.0 - 4.6	275	SDS [3000]	THF [19.2]	
IV	SDS - THF system	SDS concentration	CO ₂ - CH ₄	4.0	275	SDS [0 - 4800]	THF [4.0]
		Krafft's point	-	P_{atm}	293 - 274	SDS [3000]	THF [0.0 - 5.0]
		THF concentration	CO ₂ - CH ₄	4.0	275	SDS [3000]	THF [0.0 - 19.2]
		Loading pressure		3.0 - 4.6	275	SDS [3000]	THF [4.0]
		Target temperature		4.0	275 - 283	SDS [3000]	THF [4.0]
	Thermodynamic additives system	Additive concentration	CO ₂ - CH ₄	4.0	275	SDS [3000]	DIOX [0.0 - 19.6] CP [0.0 - 18.8] mTHF [0.0 - 12.5]
		Loading pressure		3.0 - 4.0	275	SDS [3000]	DIOX [4.0] CP [4.0] mTHF [4.0]
	Kinetic additives system	Additive concentration	CO ₂ - CH ₄	4.0	275	DATCI [0 - 7300] SDBS [0 - 5800]	THF [4.0]
		Krafft's point	-	P_{atm}	333 - 274	DATCI [7300 ppm] SDBS [5800 ppm]	-

CHAPITRE III

TESTS PRELIMINAIRES ET MODELE THERMODYNAMIQUE SEMI-EMPIRIQUE POUR L'ESTIMATION DU TAUX DE CONVERSION DE L'EAU EN HYDRATES

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une expérience type de formation et décomposition d'hydrates réalisées à partir du mélange 75-25 de CO₂ et CH₄ et en présence de SDS et THF. Les courbes types de variation de la pression, de la température et de la composition de la phase gazeuse en fonction du temps ainsi que de la quantité de gaz retirée seront présentées et commentées.

Afin de répondre à la question de la nécessité ou pas de l'emploi d'additif(s) pour former des hydrates de gaz à partir du mélange 75-25, des expériences sans additifs et des expériences avec SDS et/ou THF ont été réalisées. Pour chaque cas, nous regarderons en particulier la quantité de gaz retirée et la sélectivité de la séparation.

Dans la seconde partie du chapitre, un modèle thermodynamique semi-empirique est développé de façon à pouvoir estimer le taux de conversion de l'eau en hydrates ainsi que la composition à l'équilibre des différentes phases en présence (hydrate, liquide et vapeur). Le développement de ce modèle a nécessité au préalable la réalisation de diverses expériences dont : (i) des mesures de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de SDS et/ou THF, (ii) des mesures de densité des solutions aqueuses de SDS et/ou THF, et (iii) des mesures pour déterminer les formules des hydrates mixtes formés à partir du mélange de gaz 75-25 en présence des additifs étudiés.

Partie A : Définitions et tests préliminaires

I. Définitions de la quantité de gaz retirée et de la sélectivité du procédé

La quantité de matière retirée ($n_{removed}$) de la phase gazeuse, exprimée en mole, durant chaque expérience est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$n_{removed}^i = n_g^i \Big|_{t_{init}} - n_g^i \Big|_{t_{final}} = \frac{y^i PV}{zRT} \Big|_{t_{init}} - \frac{y^i PV}{zRT} \Big|_{t_{final}} \quad (\text{Eq. III-1})$$

où l'exposant i correspond au composant (CO_2 ou CH_4) du mélange gazeux, y^i est la composition molaire du composant i dans ce même mélange, z est le facteur de compressibilité calculé à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson, notée PR-EoS (Peng et Robinson, 1976), P et T sont les conditions expérimentales de pression et de température, V est le volume de la phase gazeuse, et t_{init} et t_{final} sont les instants initial et final de l'expérience.

La sélectivité du procédé est un paramètre important pour quantifier l'efficacité de la séparation des gaz (Kohl et Nielsen, 1997). Dans ce travail, la sélectivité (S) du procédé a été définie comme le rapport des quantités de matière de CO_2 et de CH_4 retirées de la phase gazeuse :

$$S = \frac{n_{removed}^{CO_2}}{n_{removed}^{CH_4}} \quad (\text{Eq. III-2})$$

La présence d'eau et de THF sous forme vapeur n'a pas été prise en compte dans le calcul de la quantité de matière présente dans la phase gazeuse. Pour justifier ce préalable, une étude théorique de la composition du gaz a été réalisée aux conditions de plus basse pression et de plus haute température (conditions pour lesquelles les quantités d'eau et de THF dans la phase gazeuse seraient les plus élevées) testées dans cette thèse. Le modèle NRTL (Renon and Prausnitz, 1968), qui permet de représenter de façon très satisfaisante les équilibres L-V d'un grand nombre de systèmes binaires polaires ou non polaires (Vidal, 1997), a été utilisé avec les coefficients d'interaction binaires proposés par Masuda *et al.* (2011) pour le système H_2O -THF. Le calcul a été effectué pour une concentration initiale de THF dans l'eau égale à 10 % massique, une pression de 2 MPa, une température de 303 K, et de l'azote (N_2) comme gaz non condensable. Les concentrations molaires maximales de THF et d'eau dans la phase gazeuse sont dans ces conditions égales à $y_{THF} = 0,037$ % molaire et $y_{H_2O} = 0,207$ %

molaire, respectivement. Par conséquent, il apparaît raisonnable de négliger la présence de ces deux composés dans la phase gazeuse lors de nos expériences.

Les incertitudes expérimentales maximales correspondant à la quantité de gaz retirée et à la sélectivité ont été estimées, respectivement, à 10 % et 7 %. Ces valeurs prennent en compte la propagation de l'erreur (calcul d'incertitude) et la reproductibilité des expériences.

II. Expérience type de formation/décomposition d'hydrates de CO₂-CH₄

L'expérience présentée et commentée ci-dessous montre l'évolution typique de la pression, de la température et de la composition de la phase gazeuse obtenue au cours d'un cycle de formation et de décomposition des hydrates formés à partir du mélange de gaz 75-25 et en présence de SDS et THF. La concentration de SDS utilisée dans cette expérience a été choisie à partir des résultats publiés par Torrè *et al.* (2011) sur l'hydrate de CO₂ pur où il a été montré qu'il existe une concentration seuil de SDS (1500 ppm dans leur cas) au-delà de laquelle la cinétique de formation de l'hydrate n'est plus améliorée. Celle de THF a été choisie à partir des travaux de Lee *et al.* (2010(a)) qui ont montré qu'une concentration de 4 % massique de THF était suffisante pour catalyser la séparation du CO₂ par cristallisation des hydrates, à partir dans leur cas d'un mélange CO₂-H₂. Nos conditions expérimentales utilisées pour cette expérience type sont :

Gaz : mélange 75-25

Volume de gaz : $299,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$

Additifs : SDS ($3000 \pm 100 \text{ ppm}$) + THF ($4,00 \pm 0,01 \%$ en masse)

Volume de la solution (eau + additifs) : $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$

Agitation magnétique : 600 trs/min (avant la formation des hydrates)

Pression initiale : $P_{load} = 4,00 \pm 0,03 \text{ MPa}$

Température cible : $T_{targ} = 275,0 \pm 0,2 \text{ K}$

II.1 Évolution des paramètres expérimentaux en fonction du temps

La variation dans le réacteur de la pression, de la température, de la composition du gaz et de la quantité de gaz retirée en fonction du temps est présentée sur la Figure III-1.

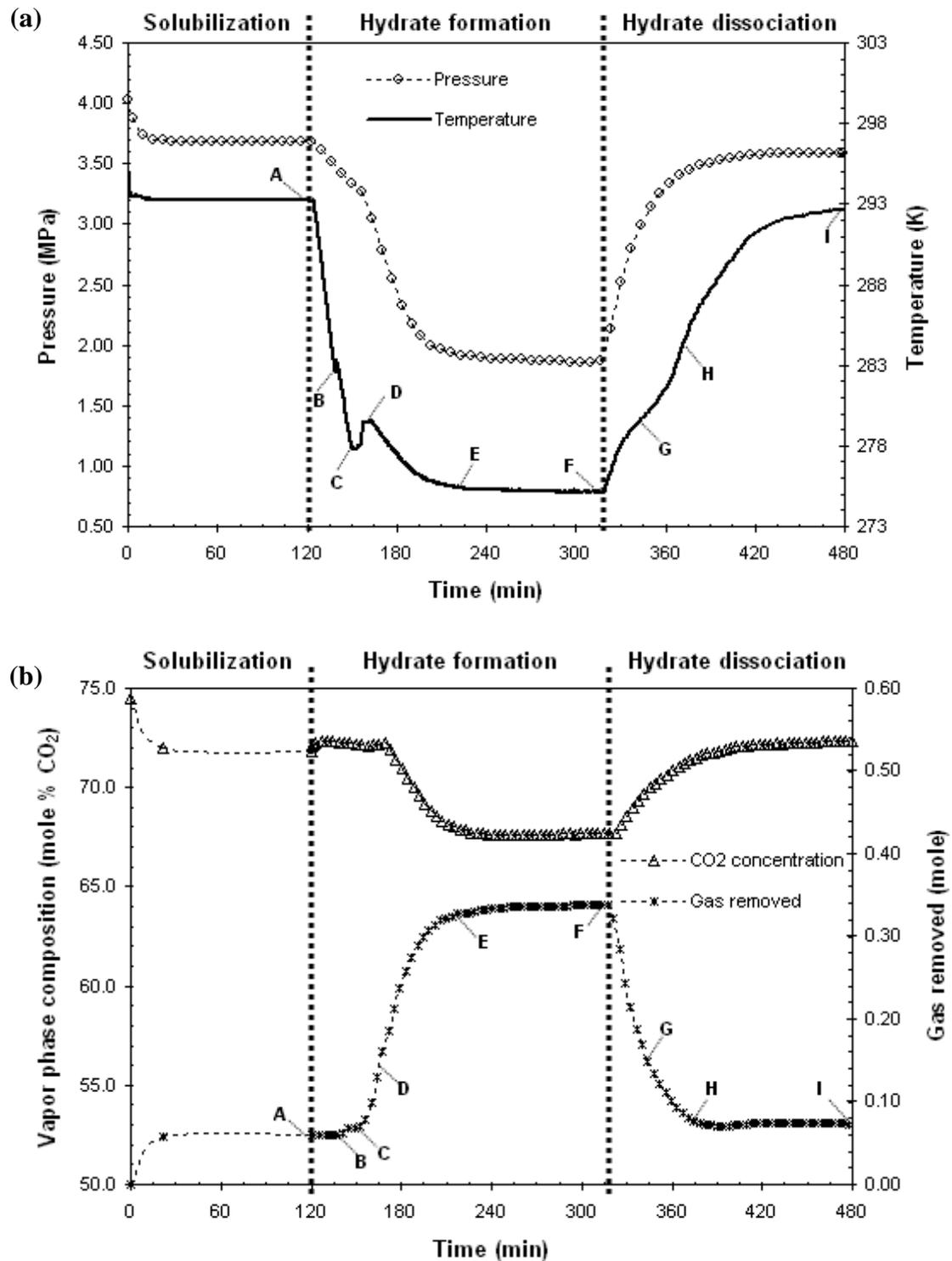


Figure III-1. Expérience type de formation/décomposition d'hydrates de CO₂-CH₄ en présence de SDS et THF : (a) variation de la pression et de la température, et (b) variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée en fonction du temps

Durant les 30 premières minutes, la solubilisation du CO₂ dans la phase aqueuse à 293 K (Figure III-1(a)) entraîne une baisse rapide de la pression et de la concentration du CO₂ dans

la phase gazeuse. L'équilibre de solubilisation atteint, la pression se stabilise à 3,69 MPa et la concentration de CO₂ à 71,8 % molaire. La quantité de gaz retirée est alors égale à 0,060 moles, ce qui représente 9,8 % de la quantité initiale.

A partir du point A, la température est abaissée jusqu'à 275 K à une vitesse de refroidissement de 0,9 K/min. La pression diminue du fait de la contraction des gaz et de la solubilisation du CO₂ dans la phase aqueuse qui augmente. Au point B, on observe une élévation de la température correspondant à une première cristallisation d'hydrates, confirmée par l'observation directe de l'apparition de cristaux dans la solution (voir photo B de la Figure III-2(b)).

On notera que le barreau aimanté assurant l'agitation des fluides s'arrête très rapidement après la formation des premiers cristaux d'hydrates. Par conséquent, nous pouvons considérer que la formation, ou du moins la croissance des hydrates, se déroule dans un milieu non agité. Une fois que la chaleur libérée par la cristallisation est compensée par les frigories apportées par le fluide caloporteur, la baisse de température et de pression se poursuit jusqu'au point C où une seconde cristallisation d'hydrates se produit. Le pic exothermique correspondant à cette cristallisation est généralement très prononcé (plusieurs K), ce qui traduit la formation rapide d'une quantité importante d'hydrates.

A partir du point C et jusqu'au point E, la pression et la concentration de CO₂ dans la phase vapeur diminuent de façon significative. L'essentiel de la consommation de gaz mesurée pendant l'expérience se produit au cours de cette phase où par ailleurs des changements importants dans l'aspect visuel (morphologie) des hydrates de gaz formés sont observés (voir la séquence de photos de la Figure III-2(b)). Au point F, la pression, la température et la composition de la phase gazeuse sont constantes indiquant que la réaction d'enclathration est terminée. Dans cette expérience, la pression, la composition de la phase gazeuse et la quantité de gaz retirée ont pour valeurs respectives 1,86 MPa, 67,7 % molaire et 0,338 moles (cette quantité de gaz représentant 55,5 % de la quantité de gaz chargée initialement dans le réacteur).

La température est ensuite remontée à sa valeur initiale (293 K) à une vitesse de 1,5 K/min. Durant cette phase, on observe en général deux "perturbations" endothermiques (points G et H) sur le profil de température correspondant à la décomposition des hydrates de gaz formés

lors de la première phase de l'expérience. La pression augmente et se stabilise à une valeur légèrement inférieure à celle qu'elle avait à la fin de l'étape de solubilisation (cf. point A), la petite différence de pression constatée ($<0,09$ MPa) étant due à la centaine d'échantillons prélevés pour les analyses chromatographiques.

II.2 Courbe d'hystérésis

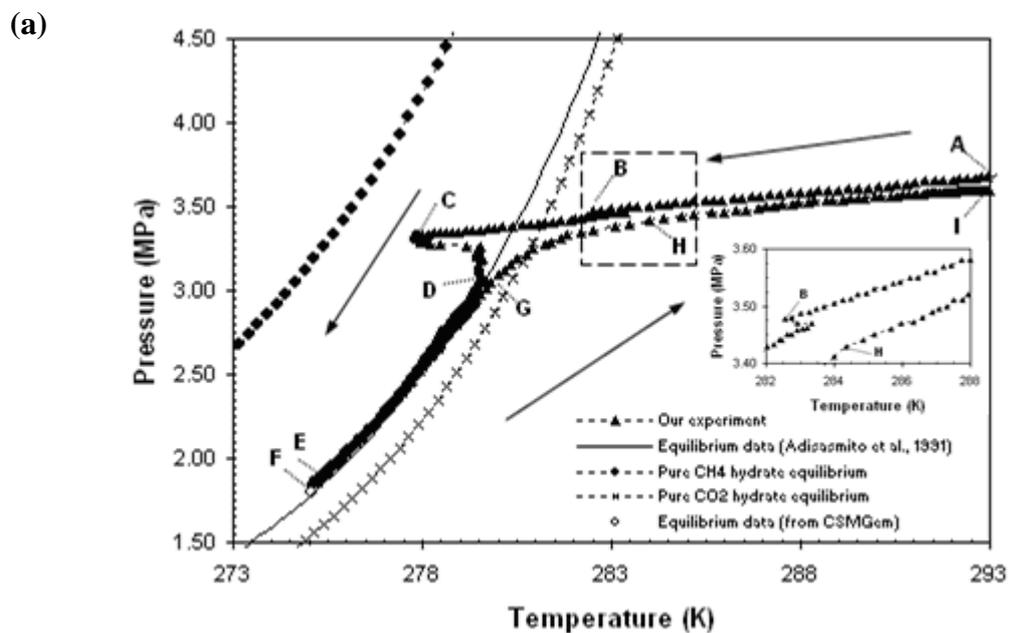
La Figure III-2(a) est une représentation de l'expérience précédente dans un diagramme Pression-Température. Les lignes d'équilibre triphasique L-H-V des hydrates purs de CH_4 et de CO_2 sont également données. La courbe P - T complète forme une courbe "fermée" dite courbe d'hystérésis. Les points A à I de la Figure III-1 ont été reportés sur cette figure et des photos correspondant à différents instants du processus de formation sont également présentées (Figure III-2(b)).

Au point A (fin de la phase de solubilisation), la solution est transparente et limpide (photo A) – le vortex observé est produit par les rotations du barreau magnétique –. Du point A au point B, la pression diminue de façon linéaire jusqu'à ce que la première cristallisation d'hydrates se produise. La température augmente alors légèrement et la phase aqueuse se trouble en raison de l'apparition des cristaux d'hydrates (photo B). Ensuite, la pression continue à diminuer avec la température et le système entre dans la zone de stabilité de l'hydrate de CO_2 pur. Au point C, la seconde cristallisation se produit, la quantité d'hydrates formée augmente brutalement et les cristaux d'hydrates "grimpent" sur les hublots (photo C) et les parois du réacteur³. La pression diminue alors fortement traduisant une consommation importante de gaz à mesure que les hydrates se forment.

Les photos C à F montrent les modifications de l'aspect visuel des hydrates au cours de la capture des gaz. Les hydrates relativement clairs visibles au début de la cristallisation (photo C) deviennent progressivement plus sombres (photo D). Ces zones sombres progressent en formant des efflorescences qui finissent par envahir la totalité du champ visuel (photos E et F). Selon Schicks *et al.* (2006), cette différence d'aspect résulterait d'une différence de densité

³ Constaté en dépressurant et ouvrant le réacteur à 275,0 K.

du gaz piégé dans la zone observée : les zones les plus claires contiendraient des inclusions de gaz libre alors que les zones sombres ne seraient constituées que d'hydrates.



(b)

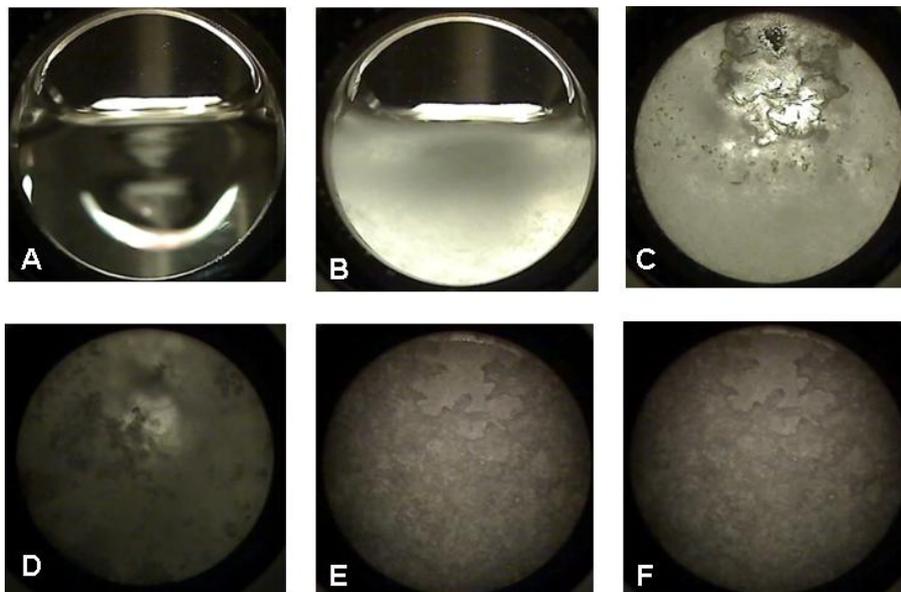


Figure III-2. (a) Courbe d'hystérésis et (b) photos prises pour un cycle de formation/décomposition d'hydrates de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ en présence de SDS et THF

Au point F, le processus de cristallisation est achevé et la température, la pression et la composition de la phase gazeuse prennent des valeurs constantes. Les valeurs de pression et de température obtenues coïncident avec celles prédites par la corrélation empirique proposée

par Adisasmito *et al.* (1991) pour un mélange gazeux composé de 67,7 % molaire de CO₂ et de 32,3 % molaire de CH₄ (qui est la composition finale mesurée avec le CPG à la fin du processus de cristallisation). Nos résultats sont également cohérents avec ceux obtenus par Herri *et al.*, (2011) et par Belandria *et al.* (2012) pour le système CO₂-CH₄-eau (sans additif).

A partir du point F, la température est augmentée progressivement entraînant la décomposition du dernier hydrate formé : la pression suit alors la ligne d'équilibre triphasique H-L-V de cet hydrate jusqu'au point G. Au-delà du point G, la courbe d'hystérésis croise la ligne d'équilibre triphasique de l'hydrate de CO₂ pur puis s'en éloigne pour arriver au point H où une petite cassure dans le profil de la courbe peut être observée. Cette cassure traduit la décomposition de l'hydrate formé au point B. La pression évolue ensuite quasi linéairement avec la température jusqu'à atteindre une valeur très proche de sa valeur initiale (point I).

Nous pouvons à ce stade faire plusieurs remarques et commentaires :

- ✓ La première formation d'hydrate (point B) intervient à l'extérieur de la zone de stabilité des hydrates de CO₂ et de CH₄ purs, ce qui indique que le THF est à l'origine de cette première formation.
- ✓ Compte tenu du fait que lorsqu'il est seul dans une solution aqueuse ou associé avec du CO₂ ou du CH₄, le THF forme des hydrates de structure sII (Dyadin *et al.*, 1991 ; Seo *et al.*, 2003) le premier hydrate formé correspond très certainement à un hydrate mixte CO₂-CH₄-THF de structure sII.
- ✓ La pression et la température atteintes à la fin de l'étape de formation (point F) correspondent aux conditions d'équilibre de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ de structure sI sans SDS ni THF. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Torr  *et al.* (2012) pour le système CO₂-eau-THF-SDS, ainsi qu'avec ceux obtenus par Shin *et al.* (2009) pour le système CO₂-eau-THF-1,4-dioxane.
- ✓ Les observations réalisées et les données recueillies suggèrent que la capture du CO₂ se déroule selon le scénario suivant : des cristaux d'un hydrate mixte CO₂-CH₄-THF se forment initialement et "catalysent", lorsque le sous-refroidissement (différence entre la température d'équilibre de l'hydrate final formé et la température du système, à la pression

du point considéré) est suffisant, la cristallisation d'un hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ de structure sI. La majeure partie du gaz est piégée par les hydrates formés lors de cette seconde cristallisation. Torr  *et al.* (2012), Zhang and Lee (2009(b)), Zhang and Lee (2009(c), Uchida *et al.* (2004) et Seo *et al.*, 2003) ont proposé un mécanisme similaire pour la formation d'hydrates à partir des systèmes THF- CO_2 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-CO}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$ et THF- CH_4 , où l'additif thermodynamique utilisé (le THF, le C_5H_{10} et le C_3H_8) a la particularité de former des hydrates de structure II.

- ✓ Le rôle joué par le SDS sur la formation des hydrates sera étudié plus en détail dans le chapitre IV. Nous regarderons en particulier si les comportements observés pour l'expérience type varient lorsque les concentrations de SDS et THF changent.

III. Influence de la présence du SDS et du THF sur la formation d'hydrates de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

III.1. SDS et THF utilisés seuls ou en combinaison

Afin de vérifier s'il est nécessaire ou non de combiner le SDS et le THF pour favoriser la formation d'hydrates binaires $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, des expériences ont été réalisées dans quatre configurations différentes : (i) sans additif, (ii) avec 4 % massique de THF, (iii) avec 3000 ppm de SDS et (iv) avec 4 % massique de THF et 3000 ppm de SDS.

Les conditions expérimentales utilisées pour ces expériences sont :

Gaz : mélange 75-25

Volume de gaz : $299,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$

Volume de solution : $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$

Additifs : sans additifs (eau pure)

SDS seul ($3000 \pm 100 \text{ ppm}$)

THF seul ($4,00 \pm 0,01 \text{ % massique}$)

SDS ($3000 \pm 100 \text{ ppm}$) + THF ($4,00 \pm 0,01 \text{ % massique}$)

Agitation magnétique : 600 trs/min (avant formation d'hydrates)

Pression initiale : $P_{load} = 4,00 \pm 0,03 \text{ MPa}$

Température cible : $T_{targ} = 275,0 \pm 0,2 \text{ K}$

L'évolution de la pression et de la température en fonction du temps pour les différents tests réalisés est représentée sur la Figure III-3.

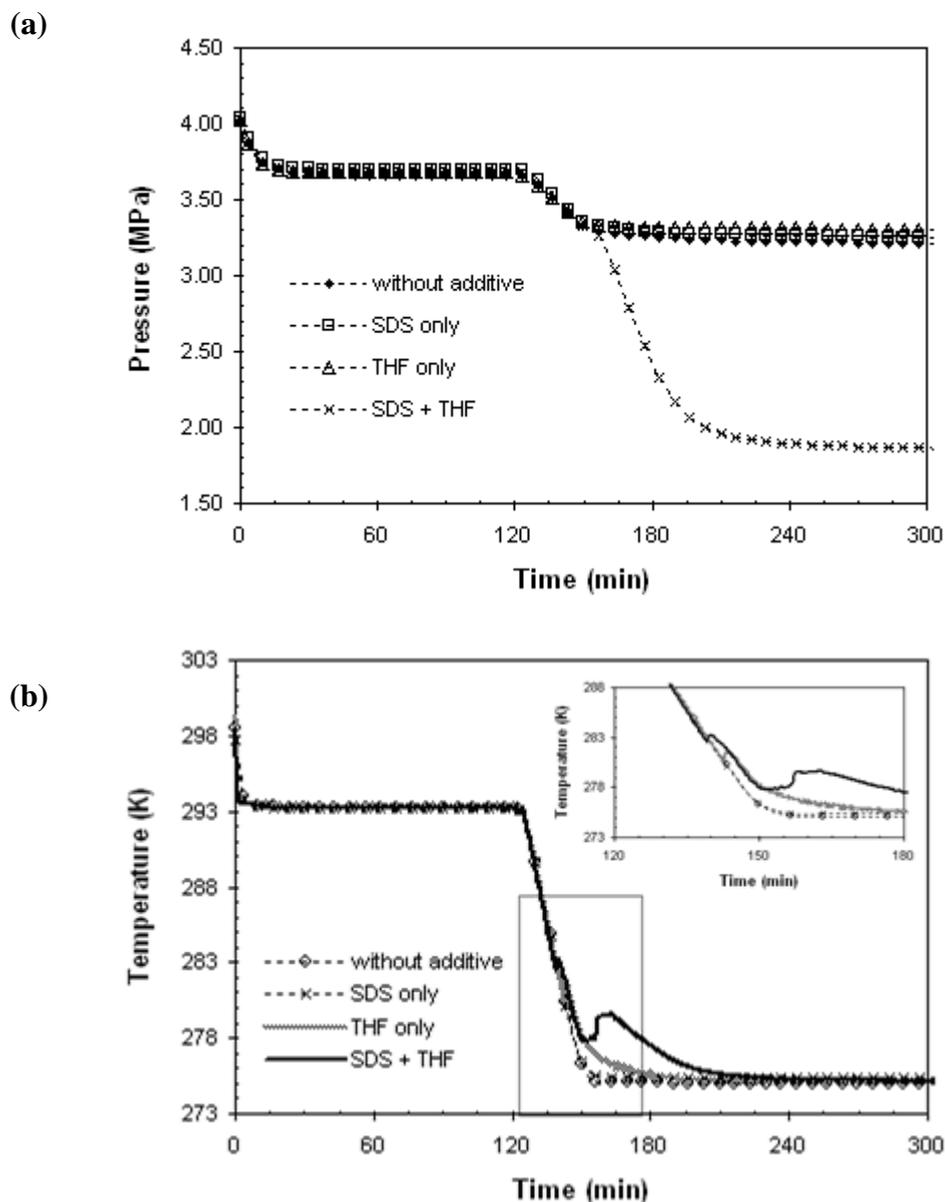


Figure III-3. Variation de (a) la pression et (b) la température en fonction du temps pour les expériences réalisées avec et sans SDS et/ou THF

On notera que la pression de chargement du réacteur et la température cible imposées permettent aux conditions de pression et de température du système de se situer en cours d'expérience nettement dans la zone de stabilité de l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (voir Figure III-2(a)). Le sous-refroidissement au point C, calculé par rapport à la courbe d'équilibre triphasique H-L-V établie par Adisasmito *et al.* (1991) est d'environ 2,5 K.

Dans l'expérience réalisée avec l'eau pure ou avec la solution de SDS, aucun hydrate ne se forme même si le système est laissé pendant plus de 24 heures sous agitation à T_{targ} . La faible chute de pression observée est uniquement due à la solubilisation du CO_2 dans l'eau et à la contraction de la phase gazeuse avec la diminution de la température. Cela montre que la présence d'autres additifs est nécessaire pour promouvoir la formation de l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (du moins dans des délais raisonnables pour les conditions testées) et que le SDS ne promeut pas à lui seul cette formation. On notera que la solution de SDS à 275 K est trouble (photo *ii* de la Figure III-4), alors qu'à 293 K celle-ci est parfaitement transparente (photo A de la Figure III-2(b)). Cet aspect de la solution témoigne très probablement de la précipitation du SDS qui, à T_{targ} , se trouve plusieurs degrés en dessous de son point de Krafft estimé selon la littérature à 285 ± 4 K (Watanabe *et al.*, 2005).

L'expérience réalisée avec la solution de THF montre une formation d'hydrates à une température de 280,8 K et une pression de 3,44 MPa, mais aucune baisse significative de la pression n'est constatée suite à cette cristallisation. Dans ce cas, les hydrates produits semblent former une phase solide, blanche et compacte (photo *iii* de la Figure III-4).

Comme vu précédemment, lorsque les deux additifs sont présents en solution, deux cristallisations d'hydrates sont observées, la seconde entraînant une chute importante de la pression. Dans ce cas, les hydrates forment des agglomérats granuleux relativement sombres qui envahissent les hublots du réacteur (photo *iv* de la Figure III-4).

Les expériences réalisées montrent donc que l'utilisation combinée du SDS et du THF est déterminante pour la formation de l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. On voit également que la présence de ces additifs, seul (pour le THF) ou combinés, impacte le type et la morphologie des hydrates formés. Des techniques d'analyse spectrale in-situ, telles que la RMN ou l'analyse Raman (Yasuda *et al.*, 2009 ; Uchida *et al.*, 2005 ; Nakano *et al.*, 2000 ; Sun *et al.*, 1997), seraient nécessaires pour caractériser ces hydrates et pour en particulier déterminer leur composition précise. Ne disposant pas pour le moment de ce type d'équipements dans notre laboratoire, nos discussions s'appuieront essentiellement sur la comparaison de nos résultats expérimentaux et observations visuelles avec les études et observations réalisées précédemment par d'autres auteurs sur des systèmes "similaires" aux nôtres.

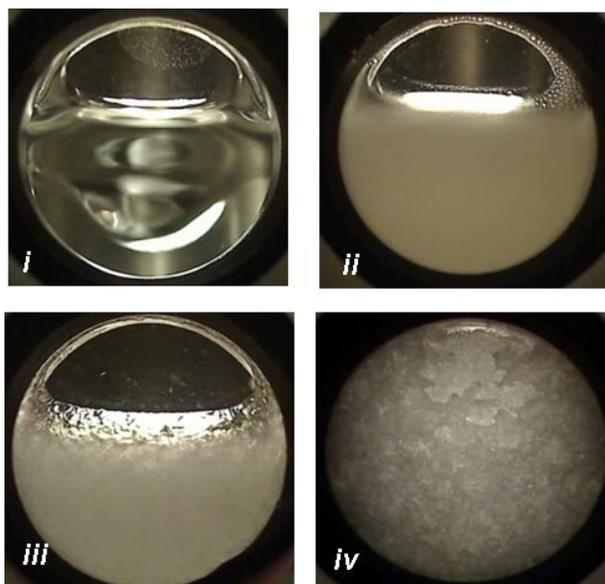


Figure III-4. Observation visuelle des systèmes : (i) eau pure, (ii) SDS seul, (iii) THF seul, (iv) mélange SDS-THF. Pression initiale $P_{load} = 4$ MPa et température $T_{targ} = 275$ K

III.2. Quantité de gaz retirée et sélectivité du procédé

Sur la Figure III-5 sont reportées la quantité de gaz retirée et la sélectivité du procédé de capture du CO_2 , calculées à partir des équations III-1 et III-2, pour les différents systèmes (avec ou sans additifs) étudiés dans le paragraphe précédent.

Dans l'expérience réalisée avec l'eau pure ou avec la solution de SDS, la quantité de gaz retirée correspond simplement à celle du gaz solubilisé dans la phase liquide, puisque pour ces systèmes aucun hydrate ne se forme. Dans les deux cas, la quantité de gaz retirée est aux incertitudes près identique, ce qui suggère que la présence de SDS ne modifie pas la solubilité des gaz dans la solution aqueuse.

Le CO_2 ayant une solubilité très supérieure à celle du CH_4 , le gaz retiré lors de ces expériences est donc principalement du CO_2 . Il en résulte une valeur de la sélectivité (proche de 28) équivalente pour les deux systèmes. On notera, qu'à 275 K et à 3 MPa, la solubilité théorique du CO_2 dans l'eau est 25 à 30 fois plus grande que celle du CH_4 (Qin *et al.*, 2008 ; Bergeron and Servio, 2009 ; Bruusgaard and Servio, 2011), ce qui est cohérent avec la valeur de la sélectivité obtenue dans nos deux expériences.

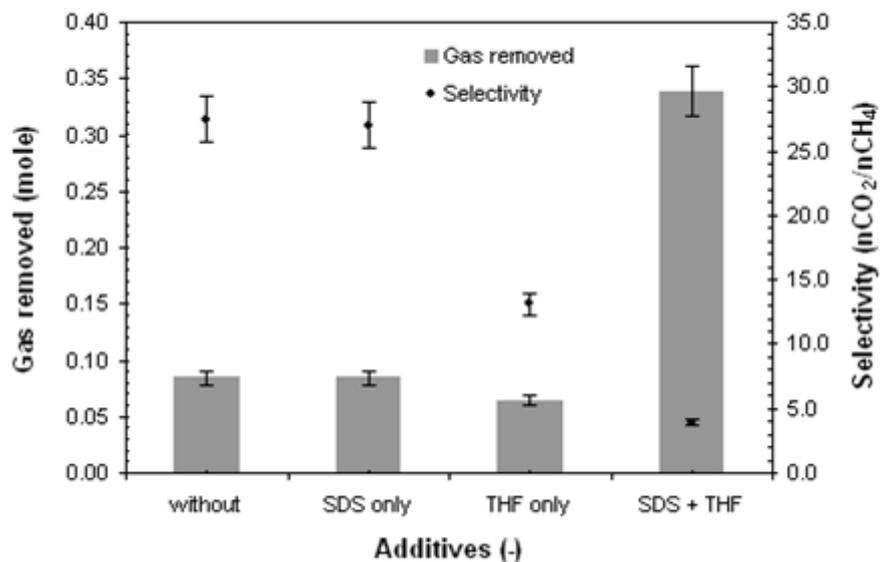


Figure III-5. Quantité de gaz retirée et sélectivité du procédé de capture du CO₂ en présence ou non de SDS et/ou de THF

Avec la solution de THF, la quantité de gaz retirée est plus faible que pour les expériences précédentes. Ce résultat suggère que l'hydrate formé ici contient peu de CO₂ et/ou CH₄. Par ailleurs, la cristallisation de cet hydrate réduit la quantité d'eau liquide dans le système, ce qui a pour conséquence de diminuer la quantité de CO₂ solubilisée dans la phase aqueuse, et donc la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse. La sélectivité prend alors une valeur inférieure (proche de 13) à celle des deux cas précédents.

Lorsque les deux additifs (SDS et THF) sont présents, la quantité de gaz retirée est plus de cinq fois supérieure aux trois cas précédents. La cristallisation du second hydrate est responsable de la diminution importante du nombre de moles de gaz présent dans le ciel gazeux. Dans ce cas la sélectivité est proche 4, signifiant que environ 4 fois plus de CO₂ que de CH₄ se trouve piégé, et ce principalement dans le second hydrate formé.

Partie B : Modèle thermodynamique semi-empirique

I. Bases du modèle

A partir des phénomènes observés au cours des expériences préliminaires et du scénario proposé pour la formation des hydrates pour le système $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-SDS-THF-H}_2\text{O}$, à savoir une première formation d'un hydrate mixte de $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-THF}$ suivie par la cristallisation d'un hydrate binaire de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, nous proposons ici d'élaborer un modèle thermodynamique semi-empirique qui nous permettra de quantifier le taux de conversion de l'eau en hydrates (τ_{H_2O}) et la composition à l'équilibre des différentes phases en présence (hydrates, liquide et vapeur).

Les principales hypothèses posées pour la formulation et le développement du modèle sont :

- ✓ la présence du SDS n'influence pas les équilibres de phase (Torré *et al.*, 2012),
- ✓ la présence d'eau et de THF dans la phase gazeuse est négligée,
- ✓ la solubilité du CH_4 dans la phase liquide est négligée,
- ✓ l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-THF}$ est de structure sII,
- ✓ l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ est de structure sI,
- ✓ l'hydrate mixte de structure sII (formé en premier) reste stable jusqu'à la phase finale de dissociation des hydrates et coexiste par la suite sous sa forme initiale, avec l'hydrate binaire de structure sI (formé en second) qui lui se trouve à l'équilibre thermodynamique,
- ✓ la totalité du THF présent dans la phase liquide est consommée lors de la cristallisation de l'hydrate de structure sII, et l'hydrate formé contient 17 moles d'eau par mole de THF présente dans l'hydrate (Dyadin *et al.* 1991),

- ✓ la réduction de volume de la phase vapeur due à l'expansion de volume de la phase liquide convertie en hydrate n'est pas prise en compte.

Le développement du modèle est basé sur la réalisation du bilan de matière des différents composés liquides (THF, H₂O) et gazeux (CO₂, CH₄) présents dans le réacteur. Dans ce qui suit le nombre de moles des différents composés sera noté $n_{a,b}^c$, où l'indice a indique le composé (H₂O, CO₂, CH₄ ou THF), l'indice b l'instant considéré (initial ou final) et l'exposant c la phase concernée (liquide (L), hydrate (sI ou sII) ou vapeur (V)).

On peut alors écrire :

Le bilan de matière global :

$$n_{init}^V + n_{init}^L = n_{final}^V + n_{final}^L + n_{final}^{sI} + n_{final}^{sII} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Les bilans de matière par composé :

$$n_{CO_2}^{init} = \left[n_{CO_2}^V + n_{CO_2}^L + n_{CO_2}^{sI} + n_{CO_2}^{sII} \right]_{final} \quad (\text{Eq. III-4})$$

$$n_{CH_4}^{init} = \left[n_{CH_4}^V + n_{CH_4}^L + n_{CH_4}^{sI} + n_{CH_4}^{sII} \right]_{final} \quad (\text{Eq. III-5})$$

$$n_{H_2O}^{init} = \left[n_{H_2O}^V + n_{H_2O}^L + n_{H_2O}^{sI} + n_{H_2O}^{sII} \right]_{final} \quad (\text{Eq. III-6})$$

$$n_{THF}^{init} = \left[n_{THF}^V + n_{THF}^L + n_{THF}^{sI} + n_{THF}^{sII} \right]_{final} \quad (\text{Eq. III-7})$$

Comme d'après nos hypothèses $n_{H_2O}^V = n_{THF}^V \approx 0$ et $n_{CH_4}^L \approx 0$, ces relations peuvent être réécrites comme :

$$\begin{cases} n_{CO_2}^{init} = \left[n_{CO_2}^V + n_{CO_2}^L + n_{CO_2}^{sI} + n_{CO_2}^{sII} \right]_{final} \\ n_{CH_4}^{init} = \left[n_{CH_4}^V + n_{CH_4}^{sI} + n_{CH_4}^{sII} \right]_{final} \\ n_{H_2O}^{init} = \left[n_{H_2O}^L + n_{H_2O}^{sI} + n_{H_2O}^{sII} \right]_{final} \\ n_{THF}^{init} = \left[n_{THF}^L + n_{THF}^{sI} + n_{THF}^{sII} \right]_{final} \end{cases} \quad (\text{Eq. III-8})$$

La résolution de ce système nécessite la connaissance d'autres éléments, comme en particulier :

- **Les conditions initiales de pression, température et composition de la phase gazeuse**, pour calculer les nombres de moles de CO₂ et de CH₄ présents initialement dans cette phase. Comme cela a été mentionné précédemment, ces calculs seront réalisés à l'aide de l'équation d'état PR-EoS (Peng and Robinson, 1976).
- **La solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de THF**, pour déterminer le nombre de moles de CO₂ dissous dans la phase liquide.

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'information relative à la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses faiblement concentrées en THF. Nous avons donc déterminé expérimentalement cette solubilité au laboratoire. Ces mesures nous ont par ailleurs permis de développer un modèle semi-empirique de solubilité du CO₂ dans des solutions de THF (Ricaurte *et al.* 2012).

- **La densité des solutions aqueuses de THF pour la gamme de concentration investiguée (≤ 10 % massique)**, pour déterminer les nombres de moles de THF et de H₂O présents dans un volume de solution donné.

Dans la littérature, les données relatives à la densité des solutions aqueuses de THF sont rares (Kiyohara *et al.* 1978 ; Belandria *et al.*, 2009) et mesurées à des concentrations plus élevées que celles utilisées dans cette étude (généralement > 10 % massique), et des températures relativement élevées (> 288 K). Pour obtenir les données d'intérêt pour notre étude, nous avons réalisé au laboratoire des mesures de densité de solutions aqueuses de THF dans une gamme de concentration en THF allant de 0 à 10 % massique et pour des températures variant de 278 à 303 K.

- **Les formules de l'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF et de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ formés et les nombres d'hydratations correspondants**, pour connaître le nombre de moles de chaque composé inséré dans les différentes structures d'hydrates formées.
 - ♦ L'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF, supposé de structure sII, a pour formule générale :

$$n_{CH_4}^{sII} CH_4 - n_{CO_2}^{sII} CO_2 - n_{THF}^{sII} THF - n_{H_2O}^{sII} H_2O \quad (\text{Eq. III-9})$$

- ♦ L'hydrate binaire CO₂-CH₄, supposé de structure sI, a pour formule générale :

$$n_{CH_4}^{sI} CH_4 - n_{CO_2}^{sI} CO_2 - n_{H_2O}^{sI} H_2O \quad (\text{Eq. III-10})$$

Dans la littérature, il est possible de trouver quelques études expérimentales et de modélisation (Ohgaki *et al.*, 1996 ; Sum *et al.*, 1997 ; Seo *et al.*, 2003 ; Goel, 2006, Gaudette *et al.*, 2007 ; Bouchemoua *et al.*, 2009 ; Voronov *et al.*, 2010 ; Belandria *et al.*, 2011 ; Herri *et al.*, 2011), concernant la composition et le nombre d'hydratation des hydrates mixtes CO₂-CH₄. Par contre, à notre connaissance, aucune information relative aux hydrates mixtes CO₂-CH₄-THF n'est disponible. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc décidé de réaliser une évaluation expérimentale des formules des hydrates mixtes CO₂-CH₄-THF et CO₂-CH₄ formés dans nos expériences.

- **Les conditions à l'équilibre triphasique V-L-H pour le système CO₂-CH₄-H₂O**, afin de connaître les valeurs de la pression et de la composition de la phase gazeuse à l'équilibre à la température cible T_{targ} .

Pour le calcul de la pression d'équilibre à une température et une composition de la phase gazeuse données, nous avons utilisé la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) :

$$\ln(P_{eq}^{H-L-V}) = 175,3 - \frac{89009}{T} + 0,07392 \cdot y + \frac{1,1307 \cdot 10^7}{T^2} - \frac{23,392 \cdot y}{T} + 3,9555 \cdot 10^{-5} \cdot y^2$$

(Eq. III-11)

où (P_{eq}^{H-L-V}) est la pression d'équilibre (en MPa), T est la température du système (pour nous T_{targ}) (en K) et y est le pourcentage molaire du CO₂ dans la phase gazeuse.

Cette relation peut être utilisée pour le CO₂ pur, le CH₄ pur et dans toute la gamme de concentration du mélange CO₂-CH₄. Les conditions de pression et température d'application de l'équation III-11 sont les suivantes :

$$273 \text{ K} < T < 288 \text{ K}$$

$$1,20 \text{ MPa} < P_{eq}^{H-L-V} < 11,00 \text{ MPa}$$

On notera que dans cette gamme de pression et de température, la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) donne les pressions d'équilibre triphasique H-L-V avec moins de 1,3 % d'erreur.

Les différentes modélisations et expériences préalables à l'élaboration du modèle sont décrites dans le paragraphe suivant.

II. Modélisations et expériences préliminaires

II.1. Modélisation et détermination expérimentale de la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de SDS et/ou THF

II.1.1. Modélisation de la solubilité du CO₂

Un modèle thermodynamique a été développé afin de convertir les données expérimentales brutes obtenues (pression et composition de la phase gazeuse après solubilisation à une température donnée) en données de solubilité en CO₂, exprimées sous la forme de constantes de Henry apparentes, lesquelles dépendent de la température et de la concentration en additifs. Moyennant la connaissance des conditions initiales (pression, température et composition de la phase gazeuse) et la température finale du système, l'utilisation de ce modèle nous permettra par la suite de prédire la pression d'équilibre et la composition finale d'une phase gazeuse de CO₂ et CH₄ après solubilisation du CO₂ dans des solutions aqueuses de SDS et/ou THF.

Le modèle développé repose sur les considérations suivantes :

- À l'équilibre thermodynamique, la fugacité de chaque composant est la même dans les phases vapeur et liquide. Pour le CO₂, il vient :

$$f_{CO_2}^L(P, T) = f_{CO_2}^V(P, T) \quad (\text{Eq. III-12})$$

- La fugacité du CO₂ dans la phase vapeur est exprimée par :

$$f_{CO_2}^V(P, T) = y_{CO_2} P \varphi_{CO_2}^V \quad (\text{Eq. III-13})$$

où y_{CO_2} et $\varphi_{CO_2}^V$ sont respectivement la fraction molaire et le coefficient de fugacité du CO₂ dans la phase vapeur.

- La fugacité du CO₂ dans la phase liquide est exprimée par :

$$f_{CO_2}^L(P, T) = x_{CO_2} \gamma_{CO_2} H_{CO_2} \exp\left(\frac{v_{CO_2}^\infty}{RT} (P - P_{H_2O}^{sat})\right) = x_{CO_2} H_{CO_2}^* \exp\left(\frac{v_{CO_2}^\infty}{RT} (P - P_{H_2O}^{sat})\right) \quad (\text{Eq. III-14})$$

où x_{CO_2} est la fraction molaire du CO₂ dans la phase liquide, γ_{CO_2} et H_{CO_2} sont respectivement le coefficient d'activité du CO₂ dans la phase liquide et la constante d'Henry à une température T donnée, $v_{CO_2}^\infty$ est le volume molaire partiel du CO₂ dans l'eau pure à dilution infinie et $P_{H_2O}^{sat}$ est la pression de vapeur de l'eau à la température T . Pour simplifier, l'expression de la fugacité du CO₂ dans le liquide est exprimée en utilisant la constante d'Henry apparente, noté $H_{CO_2}^*$ dans la suite, telle que $H_{CO_2}^* = \gamma_{CO_2} H_{CO_2}$.

Par ailleurs, trois hypothèses simplificatrices ont été prises :

- ✓ à la concentration utilisée, le SDS n'a qu'un effet cinétique : il accélère la dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse, mais ne modifie pas les propriétés d'équilibre, en particulier la quantité de CO₂ dissoute (comme cela est suggéré par les résultats présentés dans la Figure III-7). En conséquence, la constante de Henry apparente dépend seulement de la température et de la concentration en THF : $H_{CO_2}^* = H_{CO_2}^*(T, [THF])$,
- ✓ la quantité d'eau et de THF dans la phase gazeuse est négligeable,
- ✓ la quantité de CH₄ dissous et la concentration de SDS dans la phase liquide sont négligeables.

Pour un mélange CO₂-CH₄, les équations III-13 et III-14 mises dans l'équation III-12 permettent d'obtenir l'expression suivante de la constante de Henry apparente pour le CO₂ :

$$H_{CO_2}^* = \frac{y_{CO_2} P \varphi_{CO_2}^V}{x_{CO_2} \exp\left(\frac{v_{CO_2}^\infty}{RT} (P - P_{H_2O}^{sat})\right)} \quad (\text{Eq. III-15})$$

Le coefficient de fugacité du CO₂ ($\varphi_{CO_2}^V$) est calculé en utilisant l'équation d'état PR-EoS. Le volume molaire partiel du CO₂ dans l'eau pure à dilution infinie ($v_{CO_2}^\infty$) a été estimé en utilisant le modèle de Diamond *et al.* (2003). La pression de vapeur de l'eau pure ($P_{H_2O}^{sat}$) est calculée en utilisant une corrélation proposée par Perry and Green (1999).

II.1.2. Mesures de la solubilité du CO₂

Dans une expérience préliminaire réalisée (Figure III-6) avec le système CO₂-H₂O et en suivant le protocole expérimental présenté dans le paragraphe V de la partie A du chapitre II, nous avons trouvé une corrélation linéaire entre le logarithme népérien de la constante de Henry apparente donnée par l'équation III-15 et l'inverse de la température, ce qui confirme que, pour les conditions expérimentales testées, la solubilité du CO₂ dans l'eau pure est convenablement représentée avec cette loi. Par ailleurs, les valeurs de $H_{CO_2}^*$ obtenues sont en très bon accord avec celles calculées en utilisant la corrélation proposée par Sloan (1998), ce qui permet de valider le protocole expérimental utilisé pour déterminer les constantes de Henry apparentes du CO₂ dans des solutions aqueuses.

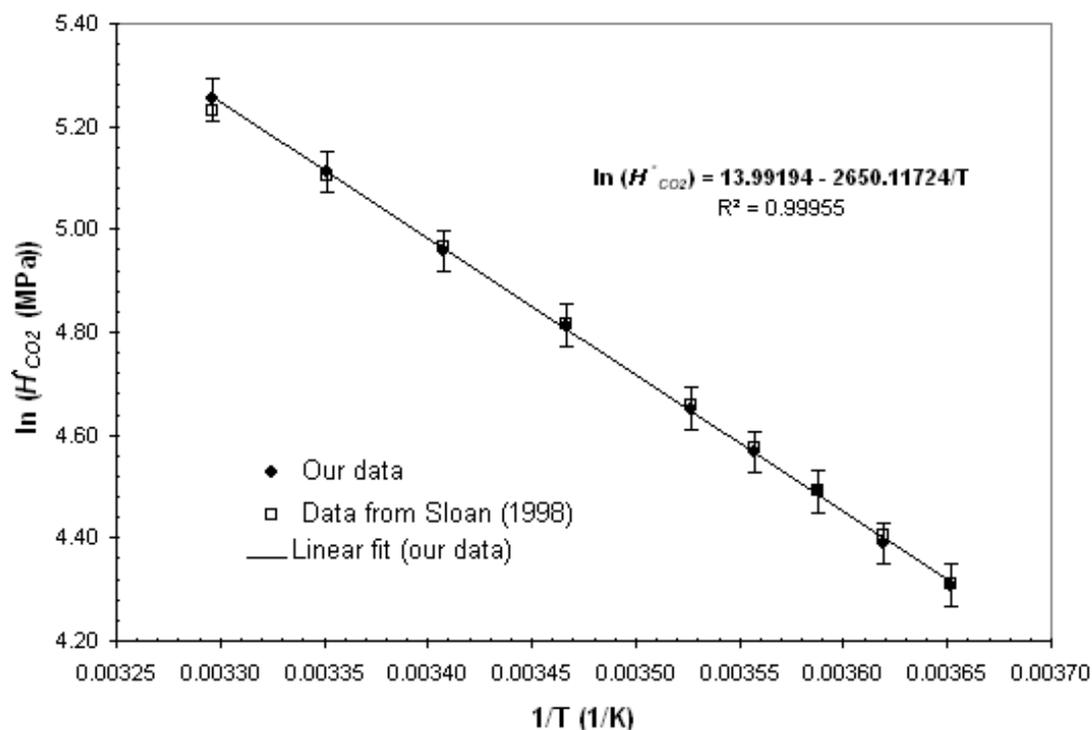


Figure III-6. Constantes de Henry apparentes du CO₂ dans l'eau pure à différentes températures

II.1.2.1. Système CO₂-H₂O-SDS

Les premières expériences réalisées ont eu pour but de déterminer si la présence de SDS modifie ou non la solubilité du CO₂ dans la solution. Ce point a été uniquement étudié pour la concentration de SDS égale à 3000 ppm, qui est la concentration qui sera généralement utilisée lors des expériences de formation des hydrates. La Figure III-7 compare l'évolution de la quantité de CO₂ dissous en fonction du temps dans l'eau pure et dans la solution de SDS à la température de 303 K, les fluides étant agités par un barreau magnétique (600 trs/min) tout au long de l'expérience.

La Figure III-7 montre clairement que le CO₂ se solubilise plus rapidement dans la solution de SDS que dans l'eau pure. Néanmoins, à l'équilibre, les quantités de CO₂ solubilisées sont, aux incertitudes près, identiques. La présence de SDS impacte donc uniquement la cinétique de solubilisation, pas l'équilibre de solubilisation. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Farajzadeh *et al.* (2007) qui ont étudié le transfert de masse du CO₂ dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses de SDS sans agitation ainsi qu'avec ceux de Kalogerakis *et al.* (1993)

obtenus pour le système $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-SDS}$. On notera toutefois, que d'autres études, effectuées également avec le SDS (Ownby *et al.*, 1988 ; Roy *et al.*, 1997) mais pour des concentrations très supérieures (2,9 à 11,5 % massique) à celles utilisées dans nos expériences, rapportent que la solubilité du CO_2 augmente linéairement avec la concentration en tensioactif.

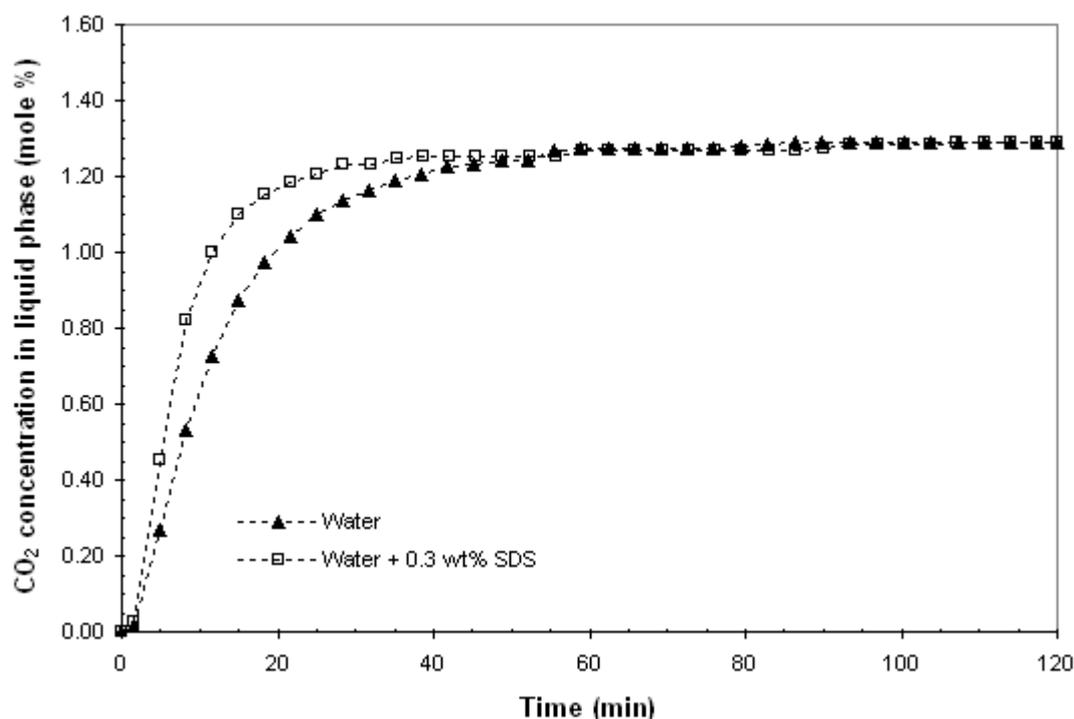


Figure III-7. Évolution de quantité de CO_2 dissous dans l'eau pure et dans une solution aqueuse de SDS (à 3000 ppm) à la température de 303 K

II.1.2.2. Système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-THF-SDS}$

Pour toute la gamme de concentration en THF (0 à 10 % massique) testée dans cette étude, la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses de THF et de SDS (3000 ppm) peut être bien représentée avec la loi de Henry. Comme le montre la Figure III-8, à une concentration de THF donnée, la solubilité du CO_2 dans la phase liquide décroît avec l'augmentation de la température.

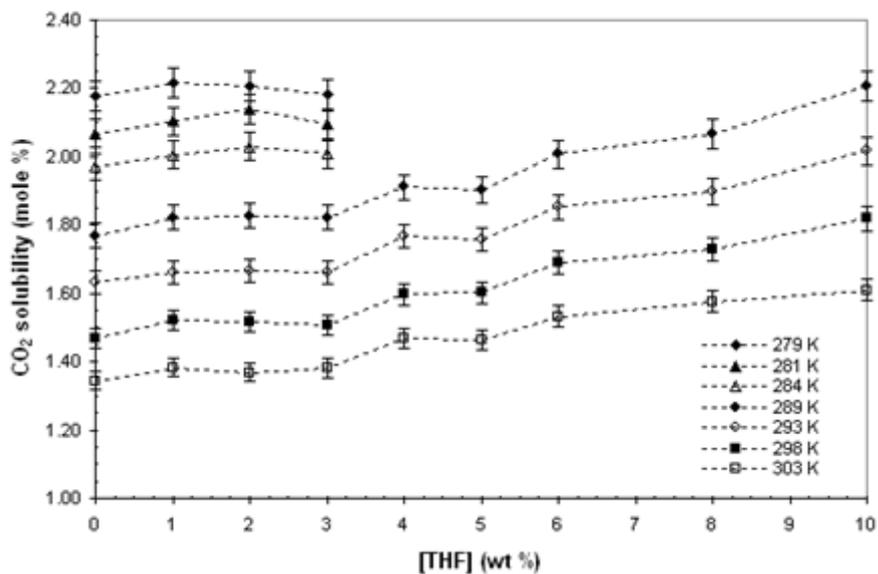


Figure III-8. Solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses THF-SDS en fonction de la concentration de THF à différentes températures

Lorsque la concentration de THF augmente, la valeur de la constante de Henry apparente diminue, ce qui témoigne d'une plus forte solubilisation du CO₂ dans la solution. Ce résultat était attendu car le THF pur est connu pour solubiliser des quantités élevées de CO₂ (Gennaro *et al.*, 1990).

Il est important de noter que pour les concentrations de THF supérieures à 3 % massique et les températures inférieures à 284 K, la formation d'hydrates se produit dans le réacteur rendant impossible la détermination de la solubilité du CO₂ dans la phase liquide à ces conditions (Anderson, 2002 ; Hashemi *et al.*, 2006).

Les valeurs de la constante de Henry apparente du CO₂ obtenues expérimentalement pour les différentes solutions aqueuses THF-SDS ont été utilisées pour construire une corrélation empirique de la solubilité du CO₂ en fonction de la température et de la concentration de THF. La Figure III-9 montre un tracé 3D de cette constante en fonction de la température et de la concentration de THF.

Comme mentionné précédemment, la constante de Henry apparente augmente avec la température et diminue avec la concentration de THF. Dans la gamme des paramètres expérimentaux testés dans cette étude, on voit ici que l'effet de la température sur la constante

apparente de Henry est supérieur à celui de la concentration de THF. Les valeurs de $H_{CO_2}^*$ représentées sur la Figure III-9 ont été ajustées mathématiquement à l'aide de la méthode des moindres carrés. Parmi, les diverses équations donnant un ajustement correct, l'équation retenue (Eq. III-16) est le produit d'une fonction d'un terme quadratique par la concentration massique de THF et un terme proportionnel à l'exponentielle de $1/T$, qui a bien un sens physique réel quant à la forme de la loi de Henry.

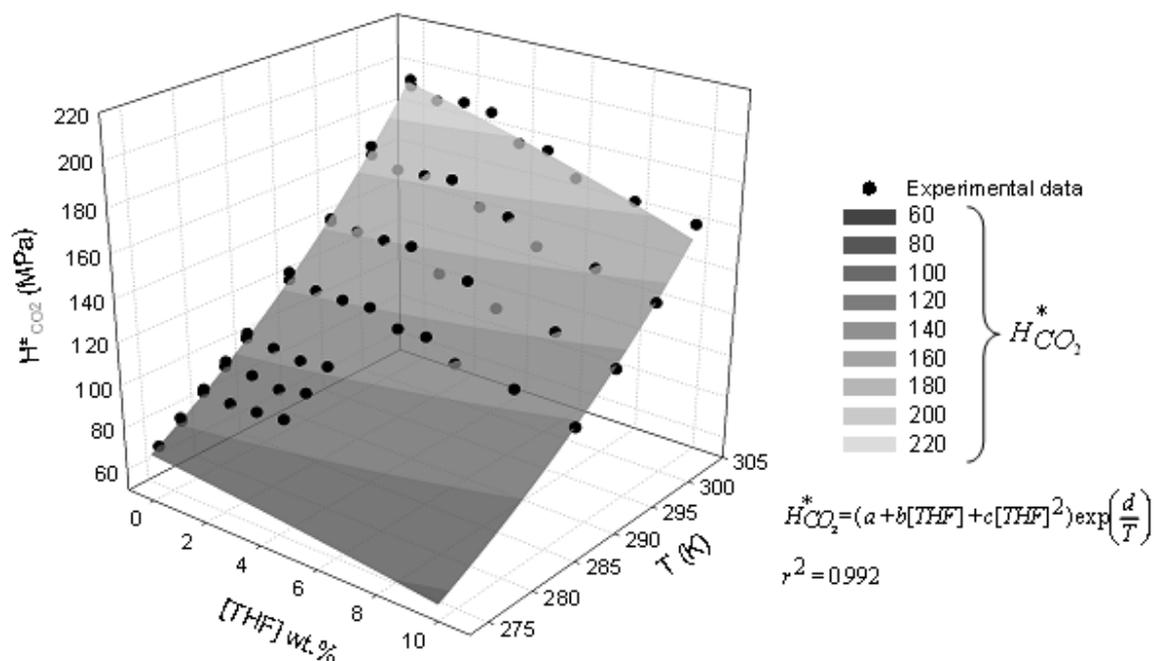


Figure III-9. Représentation 3D de la constante de Henry apparente du CO_2 en fonction de la température et de la concentration de THF. [SDS] = 3000 ppm

Le coefficient de corrélation (R^2) et l'écart absolu moyen (AAD) entre nos données expérimentales (108 expériences) et les valeurs données par l'équation III-16 sont respectivement 0,992 et 1,7 %.

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{CO_2}^* = (a + b[THF] + c[THF]^2) \exp\left(\frac{d}{T}\right) \\ 274 \text{ K} \leq T \leq 303 \text{ K for } [THF]=0 \\ 278 \text{ K} \leq T \leq 303 \text{ K for } 0 < [THF] \leq 10 \text{ wt.}\% \end{array} \right. \quad (\text{Eq. III-16})$$

où $a = 1.525 \times 10^6$, $b = -2.410 \times 10^4$, $c = -7.044 \times 10^2$ et $d = -2.718 \times 10^3$.

Cette corrélation facile à manipuler peut être utilisée pour déterminer la constante de Henry apparente et ainsi estimer (avec moins de 1,7 % d'erreur) la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses THF-SDS à des températures différentes.

II.1.2.3. Application aux mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

Nous vérifions ici l'applicabilité du modèle de solubilité du CO_2 développé au mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 75-25. Pour cela, nous avons comparé, dans les zones de pression et de température où aucune formation d'hydrates ne se produit, les données expérimentales (pression d'équilibre et composition de la phase gazeuse obtenues après solubilisation) et les résultats de la modélisation pour différentes températures et concentrations de THF. Comme le montre la Figure III-10, il existe une correspondance presque parfaite entre les pressions d'équilibre mesurées et celles modélisées sur l'ensemble de la plage de concentrations de THF et pour les différentes températures considérées. Dans ces expériences, la composition de la phase gazeuse a été analysée avec le CPG et les résultats sont résumés dans le Tableau III-1.

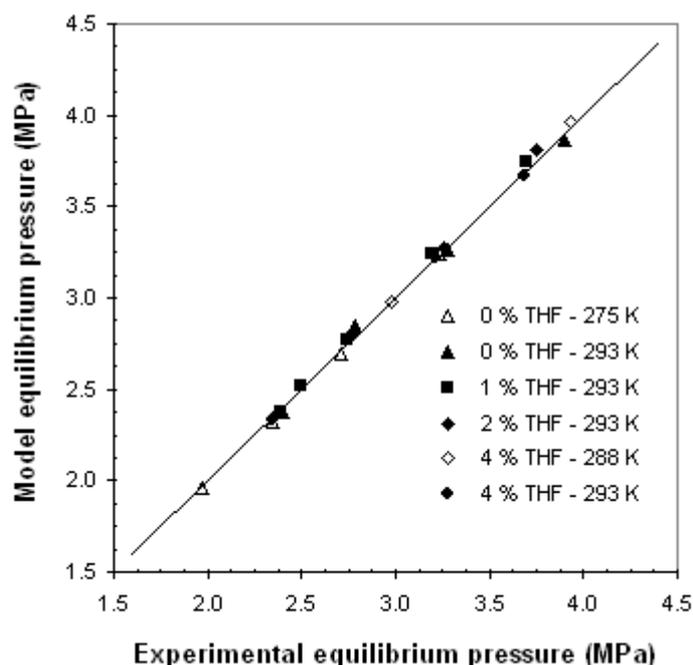


Figure III-10. Pressions d'équilibre mesurées et modélisées pour différentes températures et concentrations de THF

Tableau III-1. Concentrations du CO₂ dans la phase gazeuse mesurées et modélisées pour différentes températures et concentrations de THF

[THF]	[CO ₂] model (mole %)	[CO ₂] exp (mole %)	AD (%)
0	67.4	66.9	0.7
0	67.5	67.3	0.3
0	68.2	67.4	1.2
0	68.7	68.2	0.7
1	67.4	66.7	1.0
1	67.4	66.7	1.0
1	67.2	67.0	0.3
1	68.1	67.4	1.0
1	68.5	67.8	1.0
2	67.1	66.7	0.6
2	67.3	67.1	0.3
2	67.4	67.3	0.1
2	68.3	67.8	0.7
4	66.3	66.7	0.6
4	67.1	66.9	0.3
4	67.5	67.4	0.1
4	68.2	67.9	0.4
		AD D (%)	0.6

L'accord entre les valeurs expérimentales et modélisées est très bon (écart moyen $\leq 0,6$ %), quelles que soient la concentration de THF et la température considérées. Le modèle développé peut donc être utilisé pour déterminer la pression d'équilibre et la composition de la phase gazeuse obtenues après solubilisation de CO₂ pur ou issu d'un mélange CH₄-CO₂ dans des solutions aqueuses de THF-SDS.

II.2. Mesures et ajustement mathématique de la densité de solutions aqueuses de THF

Les mesures de densité ont été effectuées sur un densimètre à tube vibrant Anton Parr (modèles DMA HPM et mPDS 2000). Ces expériences ont été réalisées sans SDS, puisque nous avons montré par ailleurs que la différence de densité entre une solution de SDS à 3000 ppm et l'eau pure reste inférieure à 0,13 % dans toute la gamme de température d'intérêt pour cette thèse. La concentration de THF investiguée varie entre 0 et 10 % massique et les températures sont comprises entre 278 et 303 K.

Dans une première série d'expériences, réalisées à 293 K, nous avons vérifié : (i) la cohérence de nos mesures avec celles publiées par Kiyohara *et al.* (1978) dans toute la gamme de concentration de THF testée, et (ii) le comportement non-idéal des solutions H₂O-THF (Matous *et al.*, 1970 ; Gmehling *et al.*, 1995 ; Lazzaroni *et al.*, 2004 ; Belandria *et al.* 2009).

Un modèle mathématique inspiré de la littérature (Chen *et al.*, 2009 ; Novotny and Sohnel, 1988) a été utilisé pour corrélérer la densité des solutions aqueuses de THF à la concentration de THF et à la température du système. L'équation retenue a pour expression :

$$\rho_{sol} = \rho_e(T) + B_1[THF] + B_2[THF]^2 + B_3[THF]^3 \quad (\text{Eq. III-17})$$

où $\rho_e(T)$ est la densité de l'eau, $[THF]$ la concentration de THF (en % massique), T la température (en K) et $B_i(T) = e_i + f_iT + g_iT^2 + h_iT^3$. Les coefficients utilisés dans l'équation $B_i(T)$ sont reportés dans l'article Ricaurte *et al.* (2012).

Sur la Figure III-11 sont représentées la densité des solutions aqueuses de THF mesurées à différentes températures ainsi que les courbes correspondant à l'ajustement de ces valeurs par l'équation III-17.

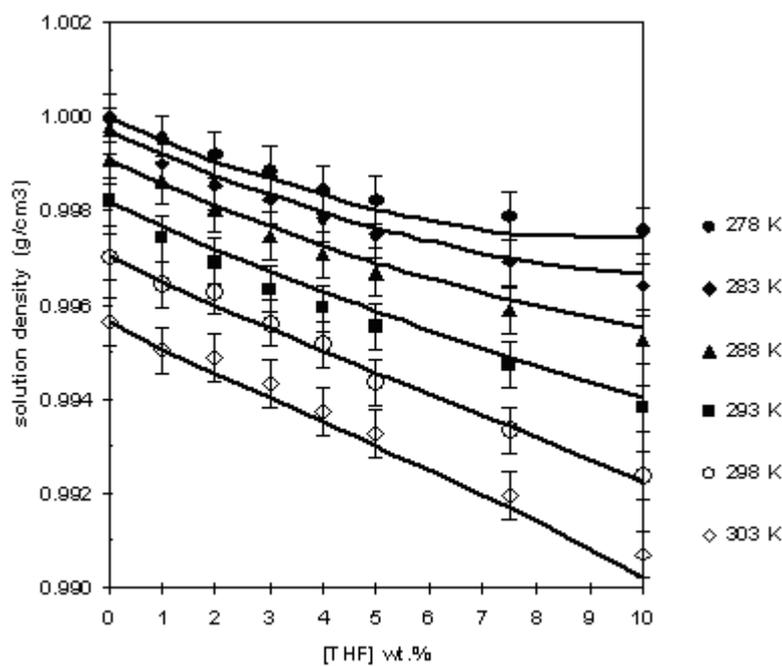


Figure III-11. Densité des solutions H₂O-THF à différentes températures et concentrations de THF

La figure ci-dessus montre que l'équation III-17 permet d'ajuster correctement les données expérimentales. Par conséquent, celle-ci sera utilisée par la suite pour déterminer le nombre de moles de THF et de H₂O dans un volume de solution donné.

II.3. Évaluation expérimentale des formules des hydrates CH₄-CO₂-THF et CH₄-CO₂

II.3.1. Hydrate mixte CH₄-CO₂-THF

Dans le but de déterminer la formule de l'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF formé dans notre étude, nous avons effectué des expériences à deux pressions initiales différentes pour des solutions aqueuses contenant 19,2 % massique de THF, cette concentration correspondant à la stœchiométrie de l'hydrate de THF (Dyadin *et al.*, 1991 ; Kawamura *et al.*, 2011). Une formule moyenne de l'hydrate formé a été ensuite établie à partir de bilans de matière réalisés entre des points d'équilibre de chacune de ces expériences. Le protocole expérimental suivi ici est similaire à celui déjà décrit pour les expériences de formation/décomposition des hydrates.

Les conditions expérimentales sont :

Gaz : mélange 75-25

Volume de gaz : $299,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$

Volume de solution : $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$

Additifs : SDS ($3000 \pm 100 \text{ ppm}$) + $19,20 \pm 0,01 \%$ massique THF

Agitation magnétique : 600 trs/min (avant formation d'hydrates)

Pression initiale : P_{load} = variable ($4,00 - 4,60 \pm 0,03 \text{ MPa}$)

Température cible : $T_{targ} = 275,0 \pm 0,2 \text{ K}$

La Figure III-12 montre l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps au cours de l'expérience. Après la phase de solubilisation à 293 K (point A à B), la consigne de la température est abaissée à 275 K. La cristallisation de l'hydrate, repérée par une brutale augmentation de la température, se produit autour de 288 K (point C). La température du système rejoint ensuite la température de consigne où la pression et la composition de la phase gaz se stabilisent (point D).

On notera qu'aucun autre pic exothermique n'est observé, ce qui indique qu'un seul hydrate est formé dans cette expérience. L'absence de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ est confirmée lors de la remontée de la température (point D à E) où aucun "pic" endothermique n'est observé.

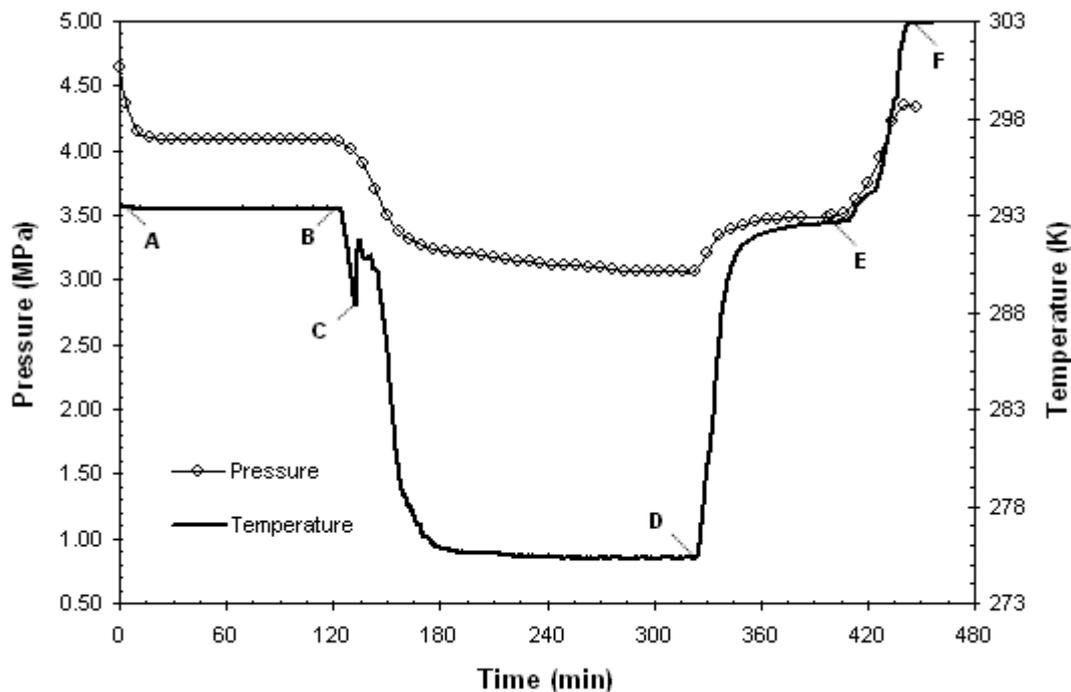


Figure III-12. Variation de la pression et de la température en fonction du temps pour l'expérience de détermination de la formule de l'hydrate mixte $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-THF}$

Par ailleurs, lorsque le système rejoint la température initiale (point E, $T = 293 \text{ K}$), on peut constater que la pression ne retrouve pas sa valeur initiale, ce qui indique que l'hydrate formé au point C n'est pas dissocié. Pour décomposer cet hydrate, nous avons imposé au système une température de 303 K . Lors de l'augmentation de la température (point E à F), il est possible de distinguer une perturbation "endothermique" sur le profil de température (au voisinage de 294 K) qui témoigne de la décomposition de l'hydrate.

La Figure III-13 montre la courbe d'hystérésis correspondante à l'expérience de formation/décomposition de l'hydrate de $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-THF}$. Les lignes d'équilibre triphasique H-L-V des hydrates purs de CH_4 et de CO_2 sont également représentées sur cette figure, ainsi que des photos prises à différents instants du cycle.

On notera que si la solution est parfaitement transparente juste après le chargement du réacteur (photo A), celle-ci se trouble une fois que le CO_2 est solubilisé (photo B). La chute de pression induite par la solubilisation du CO_2 dans cette phase aqueuse riche en THF (point A à B) est sensiblement plus importante que celle constatée pour les systèmes contenant 4 % massique ou moins de THF, et ce en raison de la forte solubilité du CO_2 dans le THF (Matous

et al., 1970 ; Gmehling *et al.*, 1995 ; Lazzaroni *et al.*, 2004). Au point B, l'arrêt momentané de l'agitateur magnétique fait apparaître une séparation de phases au sein de la phase liquide (photo B').

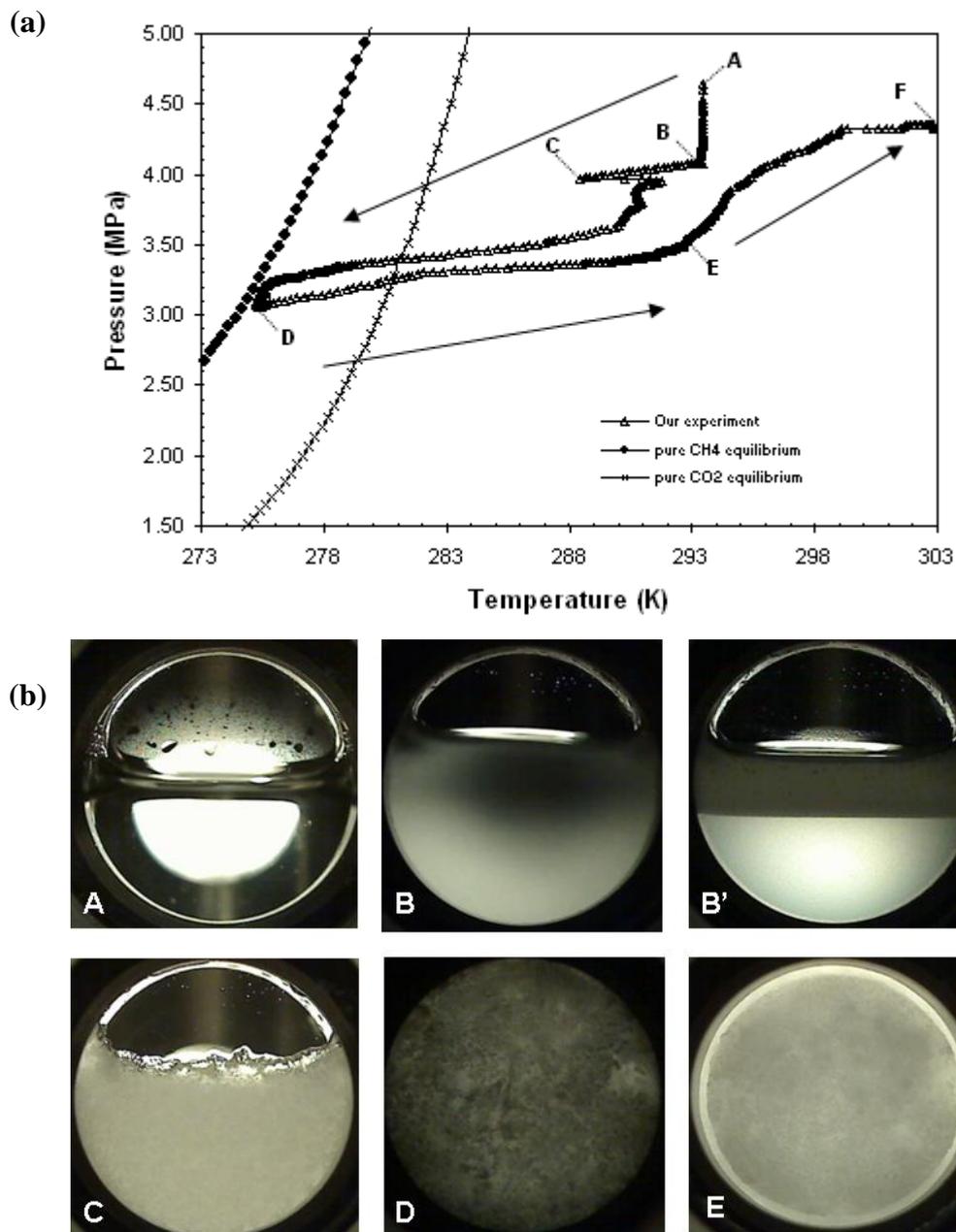


Figure III-13. (a) Courbe d'hystérésis pour l'hydrate mixte $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-THF}$ et (b) photos prises à différents instants du cycle de formation/décomposition

Différents auteurs ont étudié le système binaire $\text{THF-H}_2\text{O}$ (Matous *et al.*, 1970 ; Gmehling *et al.*, 1995) et le système ternaire $\text{CO}_2\text{-THF-H}_2\text{O}$ (Lazzaroni *et al.*, 2004 ; Sabil *et al.*, 2010(a)).

Le THF est miscible à l'eau en toutes proportions à température et pression ambiantes. En l'absence de CO₂, le système THF-H₂O présente une zone fermée dans l'espace température-composition ("*close-loop*"), où le système démixte pour des températures comprises entre 345 et 410 K, donc deux phases liquides peuvent être observées dans cette zone (Gmehling *et al.*, 1995). La présence de CO₂ réduit de façon significative (jusqu'à plusieurs dizaines de degrés) la température à laquelle le THF et l'eau forment ces deux phases liquides (Lazzaroni *et al.*, 2004).

En présence de CO₂, il est donc observé l'apparition rapide d'une phase liquide riche en eau et d'une autre phase liquide riche en THF, cette dernière contenant la presque totalité du CO₂ dissous (la phase riche en eau est plus dense que celle riche en THF). Sur la photo B', la phase supérieure trouble est donc la phase riche en THF et CO₂; la phase inférieure étant par conséquent celle riche en eau. Lors de l'abaissement de la température du système, la cristallisation de l'hydrate (point C et photo C) se produit en dehors de la zone de stabilité des hydrates de CO₂ et CH₄. Lorsque la température atteint une valeur voisine de 281 K, le système pénètre dans la zone de stabilité des hydrates binaires de CO₂ et CH₄. Cette partie de la courbe d'hystérésis ne présente aucune perturbation thermique dans son profil, ce qui confirme à nouveau qu'aucun hydrate autres que ceux formés au point C ne cristallise dans le système.

L'hydrate relativement clair visible au début de la cristallisation (photo C) envahit progressivement les hublots du réacteur (photo D), en formant des zones granuleuses contrastées (claires et foncées), à mesure que la pression et la température diminuent. Comme déjà décrit plus haut, le passage de la teinte claire à foncée témoigne a priori de l'enrichissement en gaz de l'hydrate. La photo prise au point E, lorsque la température du système retrouve sa valeur initiale, montre clairement que l'hydrate formé recouvre encore l'ensemble des hublots. Par ailleurs, la chute de pression constatée entre les points B et E confirme que l'hydrate présent est un hydrate mixte CO₂-CH₄-THF.

La littérature ne rapportant aucun travail sur les hydrates mixtes CO₂-CH₄-THF, il ne nous ait par conséquent pas possible de confronter nos observations et résultats à ceux obtenus par d'autres chercheurs. On peut cependant trouver quelques articles concernant les hydrates mixtes de CO₂-THF et CH₄-THF. Pour les hydrates de CO₂-THF, Delahaye *et al.* (2006), Sabil *et al.* (2010)(a), Sabil *et al.* (2010)(b), Torr  *et al.* (2012) et Shin *et al.* (2009) ont

proposé une structure sII avec les grandes cages occupées par le THF et les petites cages par le CO₂ (démonstré notamment par les mesures Raman réalisées par Shin *et al.* (2009)). Pour les hydrates de CH₄-THF, Seo *et al.* (2003) ont montré qu'à la concentration stœchiométrique (19,2 % massique) seuls des hydrates mixtes CH₄-THF de structure sII se formaient, et ce même si les conditions de pression et de température imposées au système se trouvaient dans le domaine de stabilité de l'hydrate de CH₄ pur. Ces mêmes auteurs concluent à partir d'une étude spectroscopique que le THF occupe seulement les grandes cages de la structure sII formée et que le CH₄ occupe 60 % des petites cages.

Pour évaluer la formule de l'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF formé dans nos expériences, nous avons réalisé des bilans de matière entre les points A et D de la Figure III-12. Les hypothèses suivantes ont été prises pour effectuer ce calcul : (i) l'hydrate formé est de structure sII, (ii) tout le THF et toute l'eau présents dans le système sont consommés lors de la cristallisation de l'hydrate et (iii) le THF occupe uniquement les grandes cages, et ce dans la proportion stœchiométrique (THF-17H₂O). Ce dernier point implique que le gaz retiré de la phase gazeuse occupe seulement les petites cages de la structure. Dans le Tableau III-2 sont reportées pour les deux pressions initiales étudiées les conditions d'équilibre (pression et composition de la phase gaz) obtenues à 275 K, une estimation de l'occupation des petites cages par les molécules de CO₂ et CH₄, ainsi que la formule de l'hydrate déduite des bilans de matière réalisés. On obtient la formule moyenne suivante pour l'hydrate formé : 0,24CH₄ - 0,96CO₂ - THF - 17H₂O avec un taux moyen d'occupation des petites cages de 60 %. On notera que ce taux d'occupation est identique à celui trouvé par Seo *et al.*, (2003) pour l'hydrate binaire CH₄-THF également de structure sII.

Tableau III-2. Détermination expérimentale de la formule d'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF de structure sII

Initial Pressure (MPa)	Equilibrium conditions at 275 K		Small cages Occupancy (%)	Hydrate formula
	Pressure (MPa)	y _{CO2} (mole % CO ₂)		
4.00	2.82	71.7	70	0.25CH ₄ -1.15CO ₂ -THF-17H ₂ O
4.60	3.06	71.7	50	0.18CH ₄ -0.82CO ₂ -THF-17H ₂ O
		average occupancy	60	
0.24CH₄-0.96CO₂-THF-17H₂O				

II.3.2. Hydrate binaire CH₄-CO₂

Pour établir la formule de l'hydrate binaire CH₄-CO₂, nous avons réalisé une série d'expériences de formation d'hydrates pour différents volumes de phase aqueuse exempte de THF. L'objectif était de trouver la quantité d'eau exacte telle que, pour la principale condition de température utilisée pour former des hydrates dans cette thèse (à savoir 275 K), toute l'eau présente dans le réacteur soit convertie en hydrate, l'analyse chromatographique de la phase gazeuse devant permettre ensuite de déduire la composition de l'hydrate formé.

Le protocole expérimental suivi ici est similaire à celui décrit pour les expériences de formation/décomposition des hydrates. Toutefois, l'absence de THF dans la phase aqueuse, et par suite de la formation de l'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF promoteur de l'hydrate CO₂-CH₄ recherché, nous a conduit à utiliser une étape préliminaire de formation de glace pour "forcer" la cristallisation de ce dernier (Gnanendran and Amin, 2003). De ce fait, la température T_{targ} visée lors du refroidissement initial du système est inférieure de quelques degrés à 273 K. Ensuite, la température du système est remontée et fixée à 275 K où la composition de l'hydrate CO₂-CH₄ est étudiée.

Dans toutes ces expériences, la présence de SDS s'est avérée nécessaire pour empêcher la formation d'une croûte d'hydrate à l'interface eau/gaz interrompant la réaction de cristallisation.

Les conditions expérimentales sont :

Gaz : mélange 75-25

Volume de gaz : variable (324,7 – 299,7 ± 0,9 cm³)

Volume de solution : variable (40,0 – 65,0 ± 0,1 cm³)

Additifs : SDS (3000 ppm)

Agitation magnétique : 600 trs/min (avant formation des hydrates)

Pression initiale : $P_{load} = 4,60 \pm 0,03$ MPa

Température cible : $T_{targ} = 275,0 \pm 0,2$ K

La Figure III-14 montre l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps pour deux volumes de solution différents, l'une des deux expériences (Figure III-14(a)) ayant nécessité plusieurs cycles de formation/décomposition de la glace avant de réussir à

déclencher la cristallisation et la croissance de l'hydrate. Dans chaque cas, l'expérience est arrêtée et l'hydrate décomposé, lorsque la pression et la composition du ciel gazeux sont stables à la température imposée.

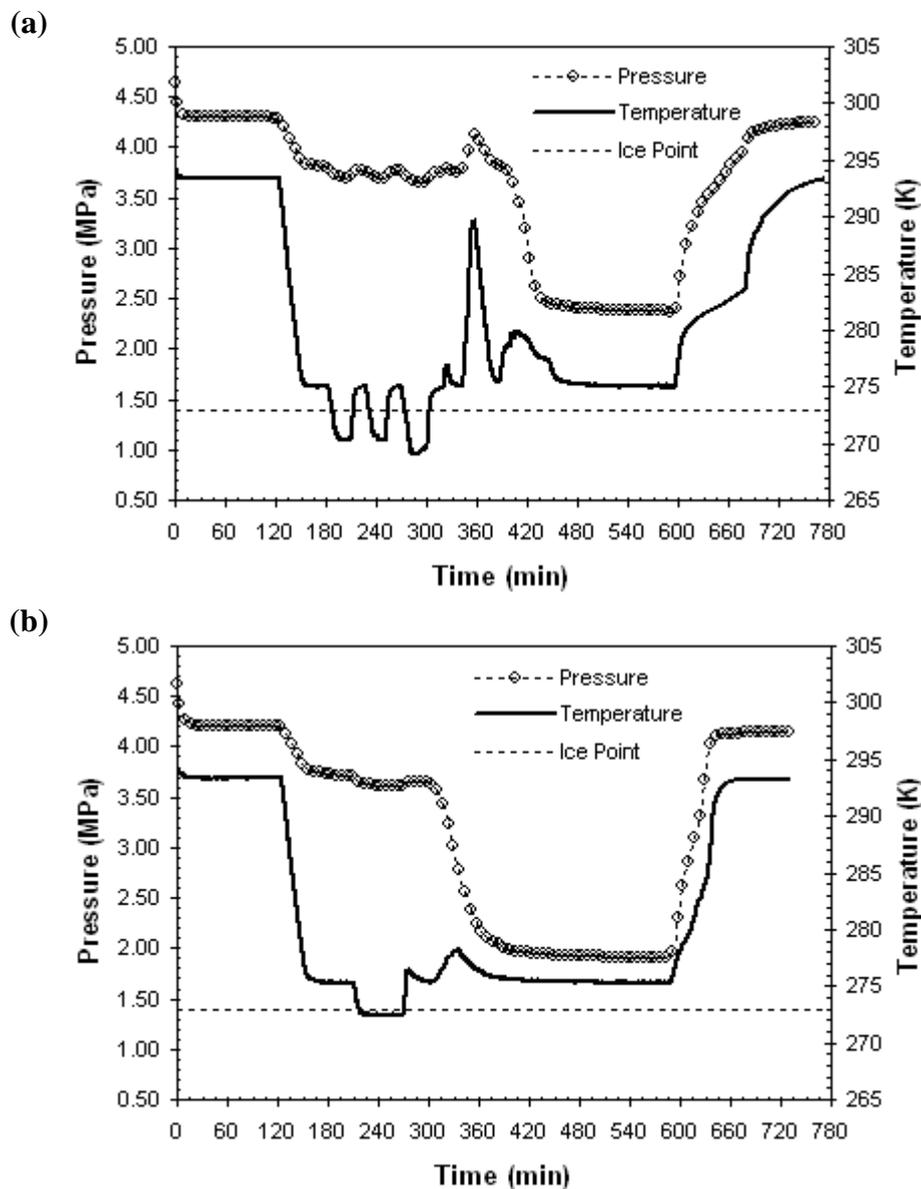


Figure III-14. Évolution de la pression et de la température en fonction du temps.

(a) $V_{sol}=50 \text{ cm}^3$, (b) $V_{sol} = 65 \text{ cm}^3$

La Figure III.15 montre la partie avant décomposition des hydrates des courbes d'hystérésis obtenues pour les différentes expériences réalisées. La ligne d'équilibre triphasique H-L-V de l'hydrate $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, prédite par la corrélation empirique d'Adisasmito *et al.* (1991) pour le mélange gazeux composé de 65,2 % molaire de CO_2 et de 34,8 % molaire de CH_4 (qui est la

composition finale de la phase gazeuse mesurée à la fin de la formation des hydrates pour la solution de 65 cm³), ainsi que la ligne d'équilibre de la glace sont également représentées sur cette figure.

Pour des raisons de clarté, les lignes d'équilibre triphasique H-L-V prédites pour les compositions finales des mélanges gazeux obtenues avec un volume de solution différent de 65 cm³ ne sont pas représentées sur cette figure (ces lignes étant en effet très proches de celle tracée sur le graphe). Toutefois, l'écart absolu entre la pression d'équilibre mesurée et la pression correspondante prédite par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) à 275 K est donné pour chaque expérience réalisée dans le Tableau III-3 (colonne AD(%)). Dans tous les cas étudiés, une fois la cristallisation de l'hydrate déclenchée, les conditions de pression et de température du système tendent à se rapprocher de la courbe d'équilibre H-L-V. La pression finale est d'autant plus proche de cette courbe que le volume de solution est élevé.

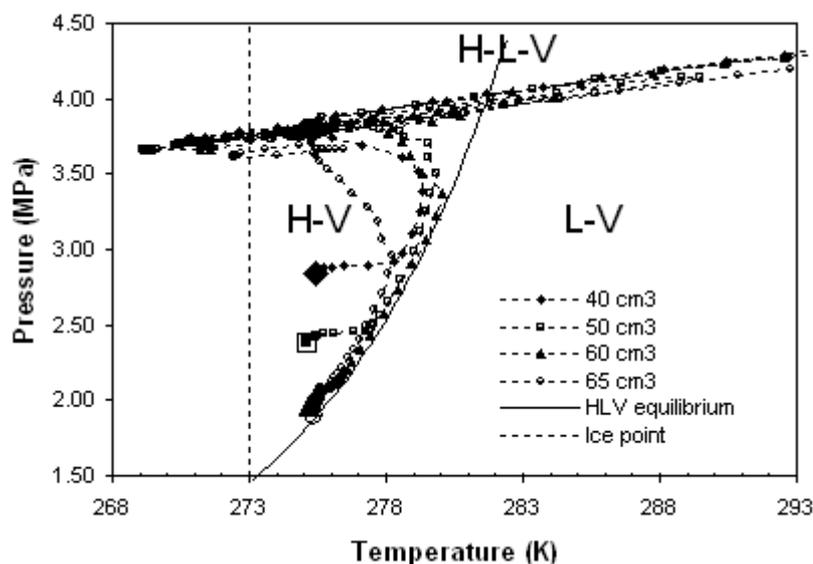


Figure III-15. Courbes d'hystérésis en fonction du volume de la phase aqueuse⁴

On notera que pour les volumes de 40 et 50 cm³, la pression se stabilise nettement au dessus de la pression d'équilibre donnée par la courbe H-L-V correspondante (voir la colonne AD(%) du Tableau III-3). Les volumes de 60 et 65 cm³ conduisent à des pressions finales proches l'une de l'autre et situées au voisinage immédiat de la courbe H-L-V pour le premier

⁴ Pour des raisons de clarté, la partie de la courbe d'hystérésis correspondant à la décomposition de l'hydrate n'a pas été représentée.

volume, et sur cette courbe pour le second⁵. Ces résultats suggèrent que pour les volumes de solution de 40, 50 et 60 cm³, la (quasi-)totalité de l'eau présente dans le système est convertie en hydrate et que pour le volume de 65 cm³ ce n'est plus le cas (il reste de l'eau résiduelle).

Des bilans de matière ont été réalisés pour les expériences dans lesquelles le volume de solution est de 40, 50 et 60 cm³, en supposant la conversion totale de l'eau en hydrate. Cette hypothèse implique que les moles de gaz retirées du ciel gazeux participent toutes à la structure de l'hydrate formé.

Dans le Tableau III-3 sont reportés pour chacune des expériences réalisées, la pression et la composition de la phase gazeuse mesurées à 275 K, la pression d'équilibre calculée à partir de la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) pour la composition de la phase gazeuse mesurée, l'écart absolu entre la pression d'équilibre mesurée et la pression d'équilibre prédite, le taux de conversion d'eau en hydrate estimé. Le nombre d'hydratation (calculé en considérant que l'hydrate formé est de structure sI) et la formule de l'hydrate déduits des bilans de matière. La moyenne des nombres d'hydratation obtenus permet d'établir la formule suivante pour l'hydrate binaire CO₂-CH₄ formé dans nos expériences : 0,20CH₄ – 0,80CO₂ – 7,32H₂O.

Tableau III-3. Détermination expérimentale de la formule de l'hydrate binaire CO₂-CH₄

Equilibrium conditions at 275 K									
Our data			Theoretical data (Adisasmito <i>et al.</i> , (1991))		τ _{H2O} (%)	N	Hydrate formula		
V _{H2O} (cm ³)	P _{exp} (MPa)	y _{CO2} (mole % CO ₂)	P _{eq} (MPa)	AD (%)					
40	2.84	69.49	1.84	54.3	100	7.36	0.19CH ₄ -0.81CO ₂ -7.36H ₂ O		
50	2.37	68.05	1.86	27.4	100	7.19	0.20CH ₄ -0.80CO ₂ -7.19H ₂ O		
60	1.98	65.81	1.88	5.3	100	7.40	0.20CH ₄ -0.80CO ₂ -7.40H ₂ O		
65	1.90	65.16	1.89	0.5	< 100	-	-		
AD = [(P _{exp} - P _{eq})/P _{eq}]*100					average N		7.32		
0.20CH₄-0.80CO₂-7.32H₂O									

Le nombre d'hydratation moyen de 7,32 obtenu ici est supérieur à 5,75 qui est la valeur minimale admissible pour un hydrate de structure sI (Sloan, 1998(b) ; Lee *et al.*, (2003) ; Sivaraman, 2003). Comme attendu, le taux d'occupation de l'hydrate binaire formé n'est donc

⁵ La corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) fournit pour les systèmes CO₂/CH₄/H₂O les pressions d'équilibre avec une incertitude de 1,3 % selon les auteurs.

pas maximal. Sum *et al.* (1997) ont utilisé la spectroscopie Raman pour mesurer l'occupation des cages et déterminer le nombre d'hydratation des hydrates de gaz formés à partir de mélanges de CO₂ et CH₄ pour différentes concentrations en CO₂ et pour plusieurs températures de formation. Ces auteurs ont obtenu des valeurs du nombre d'hydratation comprises entre 7,27 et 7,45. La valeur déduite de nos expériences (7,32) est donc cohérente avec les données de la littérature.

Dans le Tableau III-4 est reportée la composition en CO₂ de la phase hydrate aux mêmes conditions de pression et de température (1,90 MPa et 275 K), formée à partir d'un mélange CO₂-CH₄ (sans tenir compte du nombre de moles d'eau impliquées dans la structure de l'hydrate formé), déterminée expérimentalement ou par modélisation (différents auteurs). L'écart absolu entre la valeur que nous avons obtenue et celle donnée par chaque auteur est aussi présenté.

Table III-4. Comparaison de données de la composition de la phase hydrate (sans tenir compte de la quantité d'eau impliquée dans la structure de l'hydrate formé)

Authors	Hydrate phase	
	z _{CO2} (mole % CO ₂)*	AD (%)
Our data	80.0	-
Seo <i>et al.</i> (2001(a))	98.2	22.8
CSMGem model (2008)	83.2	4.0
Belandria <i>et al.</i> (2011)	83.1	3.9
Herri <i>et al.</i> (2011)	74.0	7.5

*: water free base

La valeur que nous avons obtenue présente un écart de plus de 20 % avec celle publiée par Seo *et al.* (2001(a)). Comme déjà précisé dans le chapitre I, on notera que les données publiées par ces auteurs ont été remises en question (Belandria *et al.*, 2011 ; Herri *et al.*, 2011 ; Yingxia and Zhang, 2011 ; Kwon *et al.*, 2011), notamment en raison du protocole expérimental utilisé pour récupérer les échantillons d'hydrates à analyser.

Globalement, la valeur déduite de nos expériences est cohérente avec celles données par les autres auteurs, qu'elles soient issues de modélisation (par utilisation du modèle CSMGem (Sloan and Koh, 2008 ; Yingxia and Zhang, 2011) ou d'expériences (Belandria *et al.*, 2011 ;

Kwon *et al.*, 2011 ; Herri *et al.*, 2012). Ceci valide le protocole expérimental utilisé dans notre travail.

III. Vérification du modèle semi-empirique pour l'expérience type

Afin de vérifier le modèle semi-empirique développé pour quantifier la quantité d'eau convertie en hydrates, il est nécessaire de résoudre le bilan de matière présenté dans l'équation III-8, en utilisant les hypothèses et toutes les informations supplémentaires développées tout au long du chapitre. Nous présentons ici les différentes étapes de l'algorithme de calcul établi pour résoudre ce bilan de matière :

1. A partir des conditions initiales de pression (P_{load}), température (T_{init}) et composition en CO_2 de la phase gazeuse ($y_{CO_2}^{init}$) et du volume de cette phase (V), il est possible, moyennant l'utilisation d'une équation d'état (ici Peng Robinson), de calculer le nombre de moles de CO_2 ($n_{CO_2}^{init}$) et de CH_4 ($n_{CH_4}^{init}$) présentes dans cette phase initialement.
2. Connaissant le volume de la solution aqueuse et la concentration de THF ($V_{liq, [THF]}$), nous pouvons calculer le nombre de moles d'eau et de THF initialement présentes dans la phase liquide ($n_{H_2O}^{init}, n_{THF}^{init}$), en utilisant l'équation III-17 du modèle mathématique de densité.
3. Pour initialiser le calcul, nous fixons arbitrairement la valeur de ($y_{CO_2}^{final}$) à la composition initiale de la phase gazeuse.
4. A partir de la température finale imposée (T_{arg}) et de la composition de la phase gazeuse supposée à l'étape précédente, nous pouvons estimer la pression finale ou pression d'équilibre du système (P_{eq}), en utilisant la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) (Eq. III-11).

5. Les nombres de moles de CO_2 et de CH_4 présents dans la phase gazeuse à l'équilibre $(n_{\text{CO}_2}^V, n_{\text{CH}_4}^V)$ sont déduits des conditions finales $(P_{eq}, T_{\text{arg}}, y_{\text{CO}_2}^{\text{final}}, V)$ en utilisant l'équation de Peng Robinson (PR-EoS).
6. Le nombre de moles de THF initial $(n_{\text{THF}}^{\text{init}})$ permet de calculer le nombre de moles des différents composés $(n_{\text{CO}_2}^{\text{sII}}, n_{\text{CH}_4}^{\text{sII}}, n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sII}}, n_{\text{THF}}^{\text{sII}})$ présents dans l'hydrate de structure sII formé, en utilisant la formule établie pour l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-THF}$, à savoir: $0,24\text{CH}_4 - 0,96\text{CO}_2 - \text{THF} - 17\text{H}_2\text{O}$.
7. A partir de la relation $(n_{\text{CH}_4}^{\text{sI}} = n_{\text{CH}_4}^{\text{init}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{sII}})$ et en utilisant la formule $0,20\text{CH}_4 - 0,80\text{CO}_2 - 7,32\text{H}_2\text{O}$ établie pour l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ de structure sI formé, nous pouvons calculer le nombre de moles des différents composés présents dans cet hydrate $(n_{\text{CO}_2}^{\text{sI}}, n_{\text{CH}_4}^{\text{sI}}, n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sI}})$.
8. Les nombres de moles finaux de CO_2 et de H_2O présents dans la phase liquide $(n_{\text{CO}_2}^L, n_{\text{H}_2\text{O}}^L)$ peuvent être alors déduits des expressions suivantes :

$$\begin{cases} n_{\text{CO}_2}^L = n_{\text{CO}_2}^{\text{init}} - n_{\text{CO}_2}^V - n_{\text{CO}_2}^{\text{sII}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{sI}} \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^L = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{init}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^V - n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sII}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sI}} \end{cases} \quad (\text{Eq. III-18})$$

9. Les valeurs $n_{\text{CO}_2}^L$ et $n_{\text{H}_2\text{O}}^L$ permettent ensuite de calculer le rapport de solubilité $x_{\text{CO}_2}^{\text{bilan}}$ défini par l'équation III-19, à partir du bilan matière :

$$x_{\text{CO}_2}^{\text{bilan}} = \frac{n_{\text{CO}_2}^L}{n_{\text{H}_2\text{O}}^L} \quad (\text{Eq. III-19})$$

10. Pour les conditions finales $(P_{eq}, T_{\text{arg}}, y_{\text{CO}_2}^{\text{final}}, V)$, nous pouvons calculer ce même rapport de solubilité x_{CO_2} mais cette fois à partir de l'équation III-15 établie dans le modèle de solubilité.

11. On compare alors les valeurs des rapports de solubilité $(x_{CO_2}^{bilan}, x_{CO_2})$ calculés dans les étapes 9 et 10. Tant que le critère de convergence choisi $|x_{CO_2}^{bilan} - x_{CO_2}|^2 \leq 10^{-5}$ n'est pas satisfait, les calculs sont recommencés à partir de l'étape 3 (processus itératif à réalisé par le solveur d'Excel).

12. Le taux de conversion de l'eau en hydrates (τ_{H_2O}) peut être alors calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\tau_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}^{sI} + n_{H_2O}^{sII}}{n_{H_2O}^{init}} * 100 = \frac{n_{H_2O}^{init} - n_{H_2O}^L}{n_{H_2O}^{init}} * 100 \quad (\text{Eq. III-20})$$

La Tableau III-5 confronte les conditions d'équilibre (pression et composition de la phase gazeuse) ainsi que la quantité de gaz retirée mesurées pour l'expérience type (3000 ppm de SDS et 4 % massique de THF) (Figure III-1) avec celles calculées en utilisant le modèle semi-empirique et l'algorithme de calcul détaillé précédemment.

Tableau III-5. Comparaison des données expérimentales et des données issues du modèle semi-empirique

Data	Pressure (MPa)	y _{CO2} (mole % CO ₂)	Gas removed (mole)
Experimental	1.86	67.69	0.338
Model	1.80	66.15	0.349
AD (%)	3.3	2.3	3.1

L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites est inférieure à 4 %, ce qui valide l'approche utilisée. Les taux de conversion de l'eau en hydrate (en % molaire) estimés pour l'expérience type sont donnés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Taux de conversion de l'eau en hydrate estimés pour l'expérience type

Hydrate	τ_{H_2O} (mole %)
sl	62.8
sII	17.7
Total (sl + sII)	80.5

L'estimation du taux de conversion total de l'eau en hydrate donne pour cette expérience une valeur de 80,5 %. Comme attendu, la plus grande quantité de l'eau convertie se trouve dans l'hydrate de structure sI. Le calcul montre également que la quantité d'eau convertie dans la structure de sII n'est pas négligeable (17,7 %).

La Figure III-16 montre la répartition du CO₂ et CH₄ retirés de la phase gazeuse entre les phases liquide, hydrate de structure sII, et hydrate de structure sI présents à la fin de l'expérience type. Cette répartition a été estimée à partir des résultats expérimentaux obtenus ci-dessus et en utilisant le modèle thermodynamique semi-empirique développé. Plus de 85 % de la quantité totale de gaz retirée se trouve dans l'hydrate de structure sI, 12,3 % dans l'hydrate de structure sII et près de 3 % dans la phase liquide. Notons que si on ne considère que les gaz contenus par les phases liquide et solides présentes à la fin de l'expérience, le CO₂ est largement majoritaire par rapport au CH₄ avec 80 % dans l'hydrate de structure sI, 80 % dans l'hydrate de structure sII et 100 % dans la phase liquide.

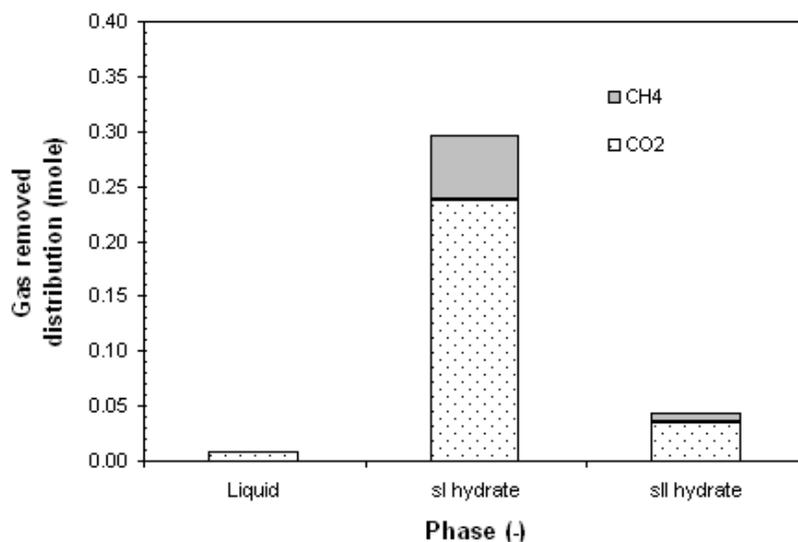


Figure III-16. Répartition du CO₂ et CH₄ retirés entre les phases liquide, hydrate sI et hydrate sII

Comme il sera détaillé dans le chapitre IV, le modèle développé a été validé et vérifié pour différentes conditions opératoires (pressions de chargement et températures de formation de l'hydrate binaire CO₂-CH₄) et pour plusieurs concentrations de THF. Dans tous les cas, l'erreur obtenue entre les valeurs expérimentales et prédites de la pression, de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée est inférieure à 3 %.

CHAPITRE IV

EVALUATION DES ADDITIFS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'influence des différents additifs cinétiques et thermodynamiques sélectionnés au chapitre I ainsi que de certaines de leurs combinaisons sur la cinétique de formation des hydrates et sur la sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂.

Trois paramètres, notés $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$, sont utilisés pour comparer les cinétiques de formation obtenues dans les différents cas :

- (i) les paramètres $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$ représentent le temps (en minutes) nécessaire pour que respectivement 50 % et 90 % de la quantité totale du gaz retirée de la phase gazeuse à la fin de chaque expérience ait disparu de cette phase. Ces deux paramètres sont calculés à partir du tracé de la fonction de distribution cumulée de la quantité de gaz retirée en utilisant la formule suivante :

$$\bar{n}_{n_{removed}}(\%) = \frac{n_{removed}|_t}{n_{removed}|_{t_{final}}} \times 100 \quad (\text{Eq. IV-1})$$

- (ii) le paramètre $\frac{dn}{dt}$, exprimé en moles par minute, correspond à la vitesse maximale de consommation du gaz. Il est calculé par régression linéaire autour du point d'inflexion de la courbe représentative de la quantité molaire de gaz retirée en fonction du temps.

Les incertitudes expérimentales maximales correspondant aux paramètres $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ ont été estimées, respectivement, à 2%, 5% et 10 %. Ces valeurs prennent en compte la reproductibilité des expériences.

La Figure IV-1 repère graphiquement les trois paramètres pour une expérience type d'étude de la cinétique de formation des hydrates.

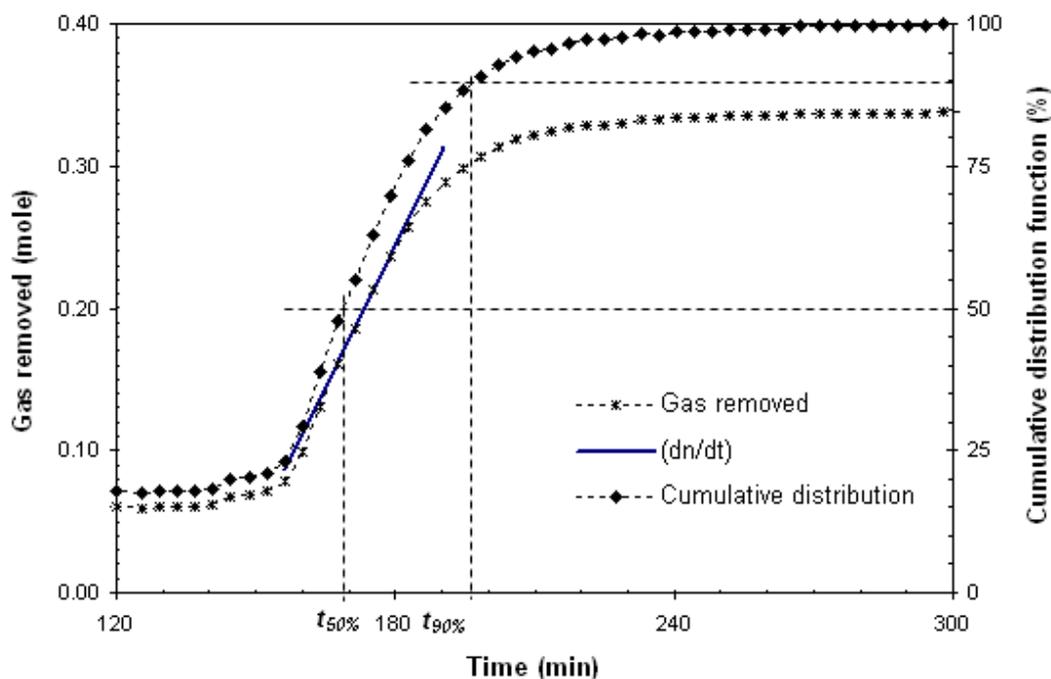


Figure IV-1. Détermination graphique de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour une expérience type

La sélectivité de la capture vis-à-vis du CO_2 est, quant à elle, évaluée à l'aide de l'équation III-2 du chapitre III. Le taux de conversion de l'eau en hydrate et la répartition de la quantité de gaz retirée entre les phases liquide, hydrate sI et hydrate sII présentes à la fin de chaque expérience, sont également estimés en utilisant le modèle thermodynamique semi-empirique développé au chapitre III.

Dans la première partie de ce chapitre, les différents additifs thermodynamiques (THF, DIOX, CP et m-THF) sont combinés au SDS. Nous présentons tout d'abord une étude détaillée du système THF-SDS où l'effet de la concentration de ces deux additifs et des conditions opératoires (pression et température) est évalué. Les combinaisons des trois autres additifs thermodynamiques avec le SDS sont ensuite étudiées pour deux concentrations (à une pression de chargement fixée) et trois niveaux de pression (à une concentration d'additif fixée). Une comparaison des différents résultats et comportements observés est proposée en fin de cette partie.

Dans la seconde partie du chapitre, les deux autres additifs cinétiques sélectionnés (SDBS et DATCl) sont combinés au THF et testés à différentes concentrations, toutes les autres conditions restant par ailleurs constantes (pression de chargement, température cible,

concentration de THF). Une comparaison des résultats obtenus et observations réalisées avec les différents additifs cinétiques testés dans cette thèse est proposée en fin de cette partie.

Pour tous les systèmes étudiés dans ce chapitre, le gaz utilisé reste le mélange 75-25, les volumes de gaz et de solution valent respectivement $299,7 \pm 0,9 \text{ cm}^3$ et $65,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$, et la solution est maintenue sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique tournant à 600 trs/min jusqu'à l'apparition des premiers hydrates. Les variables étudiées (concentration, pression, température) et leur domaine de variation sont indiqués dans les différentes parties.

Le protocole expérimental est en tout point identique (sauf mention particulière) à celui décrit dans le chapitre II et déjà utilisé pour l'expérience type réalisée avec le mélange THF-SDS (chapitre III).

Partie A : Système additifs thermodynamiques-SDS

Nous évaluerons dans cette partie l'effet de la combinaison du SDS avec les différents additifs thermodynamiques (THF, DIOX, CP et m-THF) sélectionnés dans le chapitre II sur l'efficacité de la capture du CO_2 pour différentes conditions expérimentales.

I. Système THF-SDS

I.1. Effet de la concentration de SDS

Pour cette étude, la concentration de THF a été maintenue constante et égale à 4 % massique et les concentrations de 0, 500, 1000, 1600, 3000 et 4800 ppm de SDS ont été utilisées. La pression de chargement des gaz P_{load} a été fixée à 4 MPa et la température cible T_{targ} à 275 K.

La Figure VI-2 montre (a) la variation de la quantité de gaz retirée en fonction du temps et (b) la vitesse de consommation du gaz pour les différentes concentrations de SDS testées. Les données quantitatives extraites de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-1.

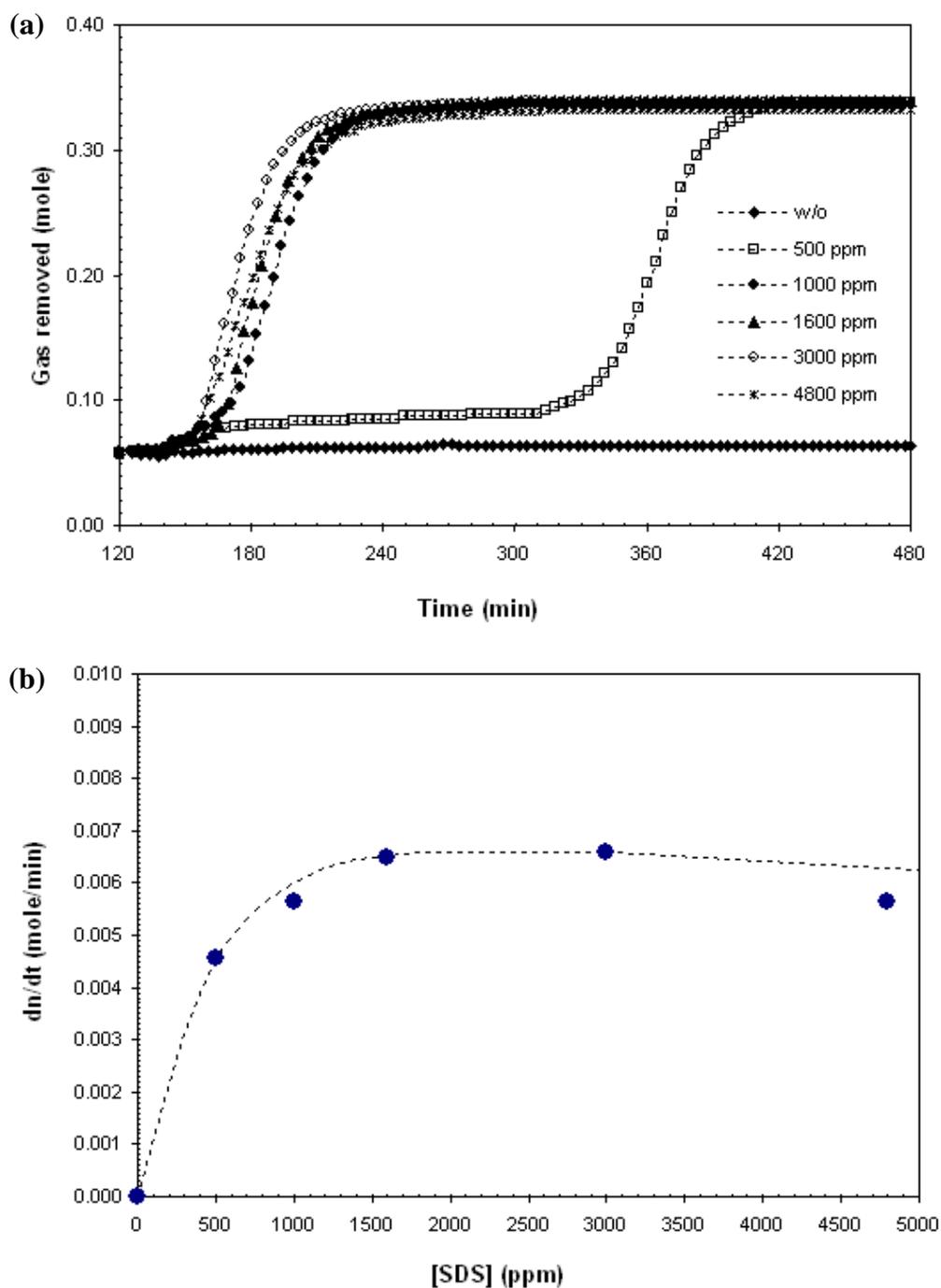


Figure IV-2. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) vitesse de consommation du gaz pour les différentes concentrations de SDS testées. La concentration de THF est constante et égale à 4 % massique

La Figure IV-2(a) montre que suivant la concentration de SDS utilisée la cinétique de formation des hydrates peut sensiblement différer d'un cas à l'autre. Comme déjà vu dans le chapitre III, en l'absence de SDS et bien qu'il y ait eu une formation d'hydrates due à la présence du THF, aucune consommation de gaz significative n'est mesurée.

Lorsque les deux additifs sont présents, la quantité totale de gaz retirée est, aux incertitudes près, la même dans toutes les expériences (voir le Tableau IV-1). On peut cependant constater que pour la plus faible concentration de SDS testée (500 ppm), la cristallisation de l'hydrate permettant la consommation rapide d'une quantité importante de gaz est fortement retardée comparé aux autres concentrations de SDS.

La Figure IV-2(b) montre que la vitesse de consommation du gaz $\frac{dn}{dt}$ croît rapidement avec la concentration jusqu'à environ 1000 ppm de SDS, passe par une valeur maximale pour les concentrations comprises entre 1600 et 3000 ppm et tend à décroître au-delà. On notera que pour 3000 ppm de SDS, les valeurs de $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$ sont minimales (Tableau IV-1).

La sélectivité de la capture est quant à elle voisine de 4 dans tous les cas où le SDS est présent, ce qui confirme que ce tensioactif n'impacte pas, ou du moins pas significativement, la composition des hydrates formés.

Le modèle thermodynamique semi-empirique utilisé ne dépend que de la pression de chargement initiale, de la température cible, la composition initiale du gaz et de la concentration de THF. C'est pour cette raison que, lorsque ces paramètres sont laissés constants, la valeur du taux de conversion d'eau en hydrates calculée reste la même (ici 78 %) quelle que soit la concentration de SDS utilisée. Le modèle montre que la majeure partie du gaz retiré est contenue par l'hydrate de structure sI (84,2 % de la quantité totale de gaz retirée). L'hydrate de structure sII en contient 12,7 % et l'eau résiduelle 3 %.

Tableau IV-1. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différentes concentrations de SDS testées

[SDS] (wt.%)	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model							
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed		Selectivity	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^{-3}$ (mole/min)	τ_{H_2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)			
			mole	(%)	(nCO_2/nCH_4)					L	sI	sII	
0	3.30	72.3	0.064	10.6	13.1	-	-	0.000					
500	1.82	67.2	0.337	56.4	4.0	356	389	4.563					
1000	1.88	67.1	0.336	55.1	4.1	185	214	5.645	78.0	3.0	84.2	12.7	
1600	1.84	67.3	0.340	55.9	4.0	179	207	6.503					
3000	1.86	67.7	0.338	55.5	3.9	169	198	6.572					
4800	1.87	68.2	0.332	54.9	3.8	174	210	5.642					

Si le SDS joue un rôle déterminant dans le processus d'enclathration du gaz, son mécanisme d'action n'est pas bien compris pour le moment. Un des mécanismes possibles (Torré *et al.*, 2012) serait que l'anion DS^- s'adsorbe sur la surface des hydrates mixtes formés, comme cela a déjà été montré expérimentalement pour les hydrates de THF pur (Zhang *et al.*, 2008) et les hydrates de cyclopentane (Lo *et al.*, 2010). L'adsorption des anions DS^- serait responsable de la cristallisation des hydrates en grains séparés (et non plus en masse comme en l'absence de SDS) et leur conférerait des propriétés antiagglomérantes (Anklam *et al.*, 2008) conduisant à la formation d'une structure poreuse ouverte. L'eau libre imbiberait alors par effet capillaire cette structure (mouillable à l'eau) formant ainsi une large surface d'échange gaz/liquide favorable à la poursuite de cristallisation de l'eau en hydrate. D'autres observations directes, effectuées au notre laboratoire sur la formation de l'hydrate de CO_2 (Torré *et al.*, 2012) et sur l'hydrate de C_3H_8 (Gayet *et al.*, 2005) en présence de SDS, abondent dans le sens de ce mécanisme que l'on peut qualifier de "capillary driven".

Il est intéressant de noter que ce mécanisme est effectif à des concentrations de SDS a priori bien inférieures à la concentration micellaire critique (CMC) du SDS, qui vaut 2300 ppm dans des conditions "normales" (sans THF, ni CO_2 et à 298 K). C'est probablement encore le cas aux conditions de ces expériences puisque la présence de THF et la dissolution du CO_2 , qui accroissent la polarité de la phase aqueuse, doivent a priori induire une augmentation de la valeur de la CMC comparé aux conditions "normales" (Naorem *et al.*, 2006 ; Bakshi *et al.*, 1993).

Par ailleurs, la température de Krafft du SDS dans une solution à 4 % de THF et aux conditions de pression ambiantes (sans CO_2) a été déterminée à $T_k = 280 \pm 1$ K (voir Annexe A-3). Il est donc possible, qu'à la température T_{targ} ($< T_k$) imposée pour cette étude, que le SDS ne puisse être présent sous forme micellaire (puisque'il est précipité) à aucune des concentrations testées.

I.2. Effet de la concentration de THF

Pour cette étude, la concentration de SDS a été maintenue constante et égale à 3000 ppm et les concentrations de 1, 2, 4 et 19,2 % massique de THF ont été utilisées. P_{load} et T_{targ} ont pour valeur respective 4 MPa et 275 K. Notons qu'à la concentration de 19,2 % massique, la

solution démixte en deux phases distinctes en présence de CO_2 . La Figure IV-3 montre (a) la variation de la quantité de gaz retirée et (b) le profil de température en fonction du temps pour les différentes concentrations de THF testées. Les données quantitatives extraites de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-2.

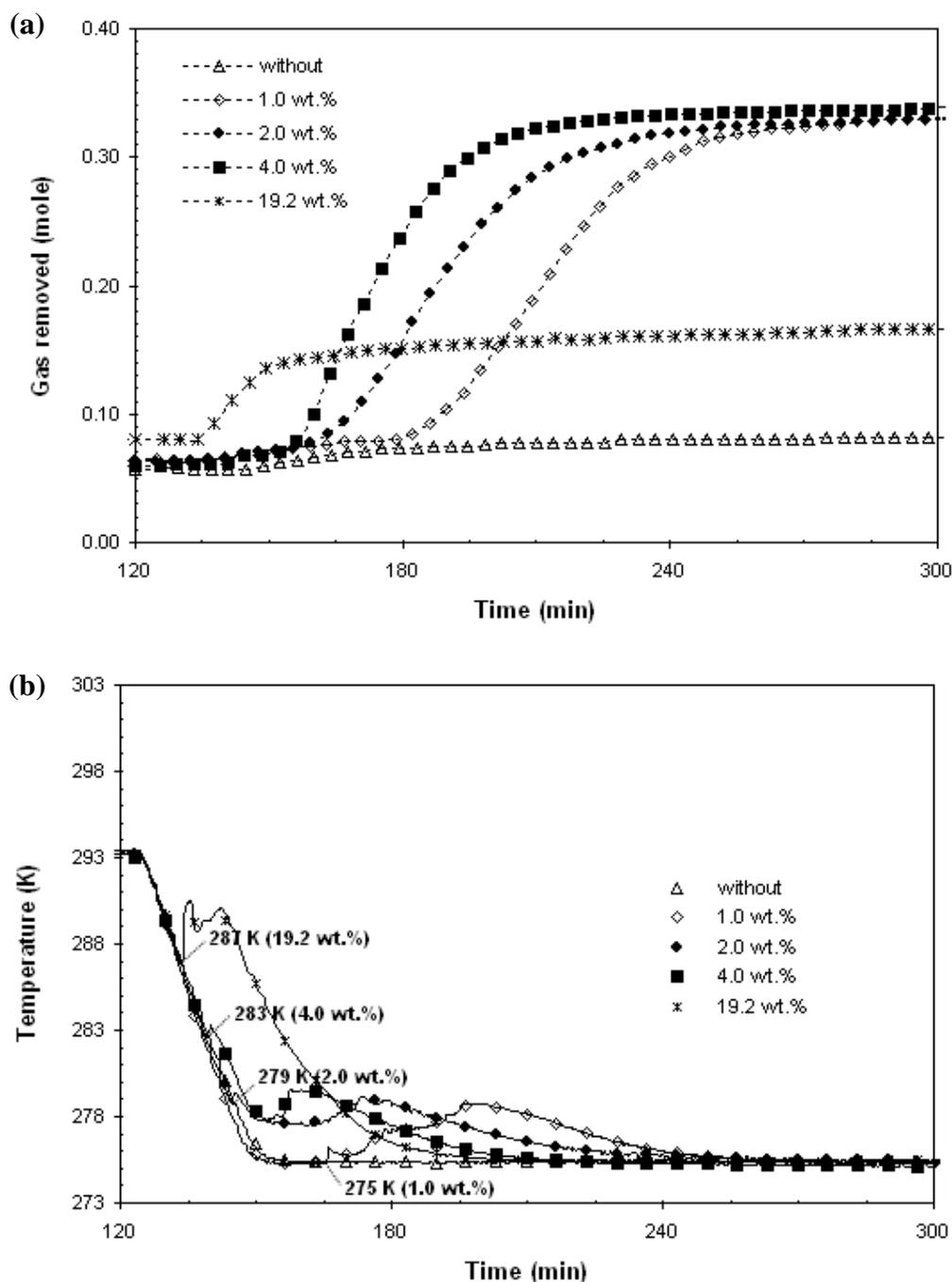


Figure IV-3. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de THF testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

La Figure IV-3(a) montre que la quantité totale de gaz consommée est beaucoup plus élevée pour les systèmes contenant les deux additifs que pour celui contenant le SDS seul. Pour les concentrations de THF de 1 à 4 % massique, la quantité de gaz consommée augmente légèrement avec la concentration de THF (voir Tableau IV-2).⁶

Pour 19,2 % de THF, qui correspond à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation de l'hydrate de THF (de formule THF-17H₂O), a priori seul l'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF se forme. Cela entraîne une diminution sensible de la quantité totale de gaz retirée comparé aux trois autres concentrations de THF pour lesquelles l'hydrate binaire CO₂-CH₄ se forme en quantité importante.

On notera que l'instant auquel se produit le déclenchement de la consommation de gaz dépend de la concentration de THF : il se produit d'autant plus tard que la concentration de THF est basse. Ce comportement est le résultat de la baisse de l'effet thermodynamique du THF lorsque sa concentration décroît : plus celle-ci est basse moins la courbe d'équilibre du premier hydrate formé est décalée vers les températures élevées, ce qui demande alors d'imposer une température plus basse pour déclencher la cristallisation. C'est la raison pour laquelle on voit sur la Figure IV-3(b) la cristallisation se produire sur le palier de température pour 1 % de THF alors qu'elle se produit lors de la descente en température pour les concentrations de THF plus élevées.

Tableau IV-2. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de THF testées

[THF] (wt.%)	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model						
	P _{exp} (MPa)	y _{CO2} (mole %)	gas removed mole	gas removed (%)	Selectivity (nCO ₂ /nCH ₄)	t _{50%} (min)	t _{90%} (min)	dn/dt*10 ⁻³ (mole/min)	τ _{H2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)		
										L	sl	sll
0.00	3.24	71.1	0.084	13.8	27.0	-	-	-	0.0	100.0	-	-
1.00	1.85	64.7	0.324	54.7	4.6	205	239	4.672	68.7	4.3	92.5	3.2
2.00	1.87	66.4	0.328	54.8	4.3	181	217	4.902	72.8	3.7	90.0	6.3
4.00	1.86	67.7	0.340	55.5	3.9	169	198	6.572	80.5	2.6	85.1	12.3
19.20	2.82	71.7	0.168	27.6	4.6	136	176	3.718	100.0	-	-	100.0

⁶ On notera, même si cela n'est pas donné dans le Tableau IV-2, que comme pour l'expérience type présentée au chapitre III, la pression finale mesurée dans le réacteur pour chacune de ces trois concentrations de THF correspond à la pression d'équilibre de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ calculée en utilisant la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) (Eq. III-11 du chapitre III) avec la composition finale mesurée pour la phase gazeuse correspondante.

L'amplitude et la surface des pics de température observés lors des différentes expériences (Figure IV-3(b)) suggèrent que la quantité d'hydrate mixte CH₄-CO₂-THF formé augmente avec la quantité de THF présente dans le système. Les calculs effectués à l'aide de notre modèle semi-empirique confirment cette tendance en donnant des taux de conversion d'eau en hydrate mixte CH₄-CO₂-THF variant de 4,3 % molaire à 17,7 % molaire lorsque la concentration de THF varie de 1 à 4 %. Pour 19,2 % de THF, (quasi)totalité de l'eau est transformée en cet hydrate mixte.

Comme le montrent à la fois la Figure IV-3(a) et les valeurs du paramètre cinétique $\frac{dn}{dt}$ présentées dans le Tableau IV-2, la vitesse de consommation du gaz augmente significativement (environ 40 %) lorsque la concentration de THF passe de 1 à 4 %. Cette augmentation de vitesse d'enclathration a également été observée lors des expériences conduites avec du CO₂ pur en mode semi-continu (Torré *et al.*, 2012). Pour 19,2 % de THF, $\frac{dn}{dt}$ chute fortement et prend une valeur quasiment deux fois inférieure à celle obtenue à 4 % de THF. Il existe donc une concentration de THF optimale, située entre 4 et 19,2 %, pour laquelle $\frac{dn}{dt}$ passe par une valeur maximale. Nous n'avons pas recherché cette valeur puisque notre objectif est de travailler avec des concentrations de THF faibles (de l'ordre de quelques pourcents massique).

Avec le mécanisme précédemment proposé, à savoir, la formation d'un hydrate mixte CO₂-CH₄-THF suivie (quand le THF est utilisé en combinaison avec le SDS) par celle d'un hydrate binaire CO₂-CH₄ au cours de laquelle la consommation du gaz se produit, l'augmentation de $\frac{dn}{dt}$ (lorsque la concentration de THF varie de 1 à 4 %) ne peut pas être attribuée à un effet cinétique direct du THF, puisque ce dernier est supposé être consommé en totalité lors de la formation de l'hydrate mixte. Cette augmentation pourrait être liée à la plus grande quantité d'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF initialement formée qui permettrait de générer une plus large surface d'échange gaz-liquide favorable au mécanisme "capillary driven" précédemment décrit.

Un autre possibilité pour expliquer cette augmentation de $\frac{dn}{dt}$ serait que la coexistence des deux structures d'hydrates (sII et sI) dans le réacteur conduise à la formation d'une forme

solide de porosité globale plus fine (comme cela a déjà été observé par d'autres auteurs (Schicks and Ripmeester, 2004)), donc favorable au mécanisme "capillary driven".

La présence de THF induit une forte diminution de la valeur du paramètre de sélectivité (S), qui passe de 27 pour la solution sans THF à 4,6 pour celle qui en contient 1 %. Il est également noté une faible diminution de la sélectivité lorsque la concentration en THF passe de 1 à 4 %. Ce comportement est la conséquence directe à la fois de la diminution de la quantité d'eau libre résiduelle (100 % d'eau libre à 0 % de THF, 31,3 % à 1 % de THF, et 19,5 % à 4 % de THF) – et donc de la plus faible quantité de CO_2 retirée de la phase gazeuse par solubilisation qui en résulte –, et de la proportion de CH_4 non négligeable (1 mole de CH_4 pour 4 mole de CO_2) contenue par les deux hydrates formés. À 19,2 % de THF, la valeur de S obtenue correspond à la formule de l'hydrate $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-THF}$ déterminée au chapitre III pour la pression de chargement de 4 MPa. La sélectivité de la séparation variant en sens contraire de la conversion d'eau en hydrates (du moins pour les concentrations de THF de 1 à 4 %), la recherche d'un compromis entre la sélectivité du procédé et la conversion d'eau en hydrates sera donc un point important à considérer dans la perspective d'un éventuel développement de ce procédé.

I.3. Influence des conditions opératoires

Cette section présente l'influence de la pression de chargement du mélange de gaz (P_{load}) et de la température cible du réacteur (T_{targ}) sur la cinétique de capture des gaz, la quantité de gaz retirée et la sélectivité de la séparation. Les concentrations des additifs ont été fixées à 3000 ppm de SDS et 4 % massique de THF de manière à maximiser la vitesse de consommation du gaz, comme cela a été montré dans les deux paragraphes précédents.

I.3.1. Influence de la pression

Nous étudions ici l'influence de la pression de chargement du mélange de gaz (P_{load}). Trois niveaux de pression ont été envisagés pour cette étude: 3, 3,5 et 4 MPa ; T_{targ} est fixée à 275 K.

La Figure IV-4 montre l'évolution de (a) la pression du réacteur et (b) de la quantité de gaz retirée en fonction du temps pour les trois expériences, et le Tableau IV-3 présente les données obtenues.

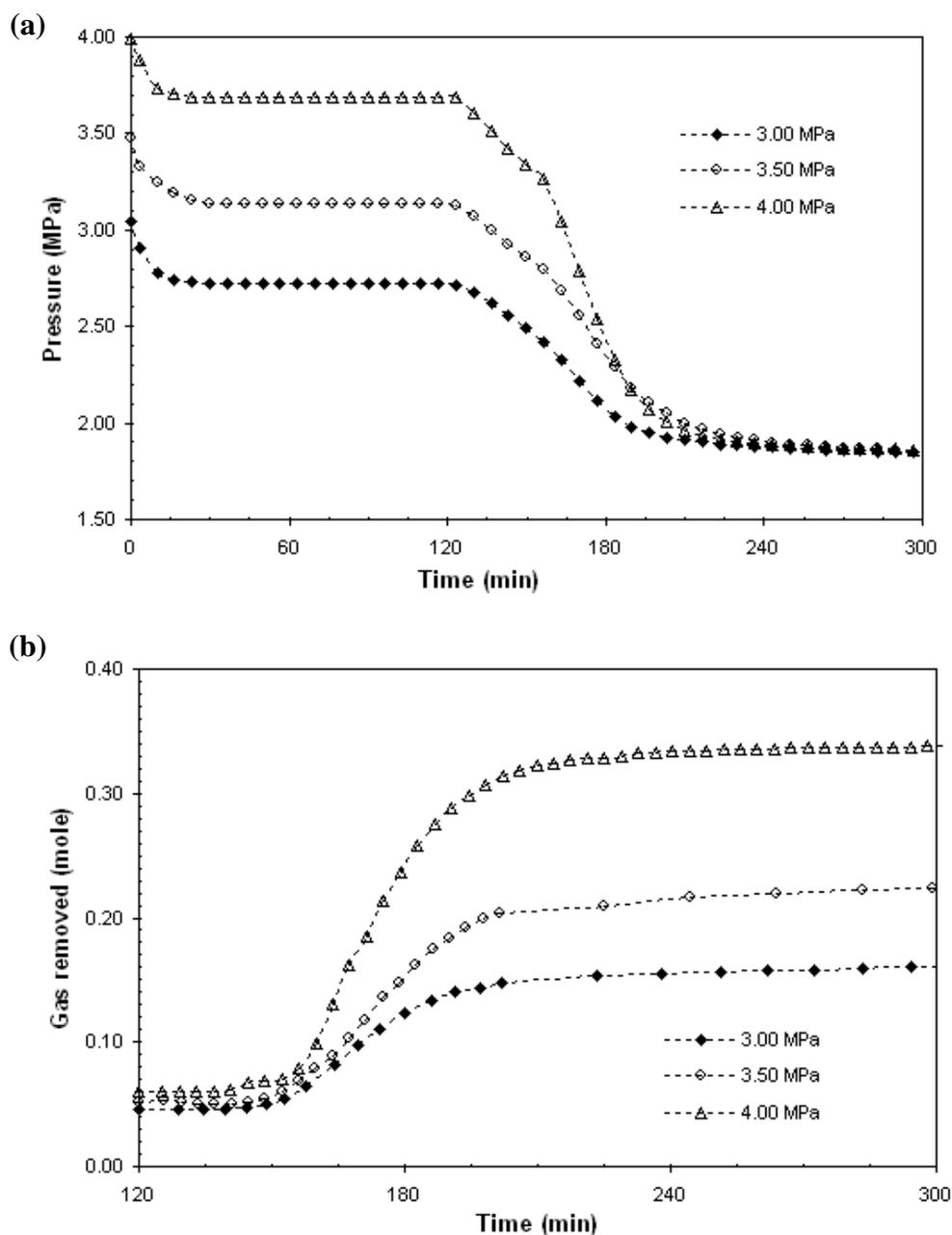


Figure IV-4. Évolution (a) de la pression du réacteur et (b) de la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et THF ont été fixées à 3000 ppm et 4 % massique, respectivement

Tableau IV-3. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées

[P _{load}] (MPa)	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model							
	P _{exp} (MPa)	y _{CO2} (mole %)	gas removed mole	Selectivity (%)	(nCO ₂ /nCH ₄)	t _{50%} (min)	t _{90%} (min)	dn/dt*10 ⁻³ (mole/min)	τ _{H2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)			
										L	sl	sll	
3.00	1.85	68.5	0.160	37.2	5.2	168	200	2.398	38.5	16.9	57.7	25.4	
3.50	1.85	67.2	0.225	45.5	4.8	170	201	3.329	52.2	9.8	71.3	18.9	
4.00	1.86	67.7	0.338	55.5	3.9	169	198	6.572	80.5	2.6	85.1	12.3	

Ces expériences montrent que : (i) la chute de pression, donc la quantité de gaz retirée, augmente avec P_{load} , (ii) la pression à l'équilibre est, aux incertitudes près, la même dans les trois cas étudiés, (iii) la vitesse de consommation du gaz augmente avec P_{load} , et (iv) la sélectivité de la capture diminue quand P_{load} augmente.

Le point (i) s'explique par le fait que l'augmentation de P_{load} entraîne une augmentation significative du taux de conversion de l'eau présente en hydrate (80,5 % de conversion à 4 MPa contre 38,5 % de conversion à 3 MPa).

L'invariance observée de la pression d'équilibre avec P_{load} (point (ii)) résulte probablement de l'incertitude expérimentale sur la mesure des pressions qui ne permet pas de détecter de trop faibles variations de cette grandeur physique. La composition globale finale du système changeant avec la pression de chargement du réacteur, il est très peu probable que la pression d'équilibre soit *exactement* la même pour les différentes pressions de chargement utilisées.

L'augmentation de la vitesse de consommation du gaz (point (iii)) résulte de l'application d'une force motrice plus élevée lorsque P_{load} augmente à T_{targ} fixée. En effet, la force motrice est proportionnelle à la différence entre la température d'équilibre de l'hydrate (Kashchiev et al. and Firoozabadi, 2007), qui augmente avec la pression, et la température dans le réacteur.

La diminution de la sélectivité lorsque P_{load} augmente (point (iv)) est, comme précédemment, due à la baisse de la quantité d'eau libre résiduelle, qui entraîne une chute de la quantité de CO₂ retirée de la phase gazeuse par solubilisation : selon notre modèle 16,9 % du gaz retiré de la phase gazeuse se trouve dans l'eau libre résiduelle à 3 MPa contre 2,6 % à 4 MPa, ce qui (converti en nombre de moles) représente trois fois plus de gaz solubilisé à 3 qu'à 4 MPa.

I.3.2. Influence de la température

L'influence de la température cible du réacteur (T_{targ}) sur le processus a été étudiée pour des températures égales à 275, 277, 279, 281 et 283 K. La pression initiale P_{load} est fixée à 4 MPa.

Le comportement de la pression dans le réacteur en fonction du temps pour les différentes températures cibles est présenté sur la Figure IV-5(a) et les résultats sont résumés dans le Tableau IV-4. Pour chaque température testée, la Figure IV-5(b) montre le diagramme pression-température établi à partir des conditions finales obtenues pour chaque expérience. Sur cette figure sont également représentées les courbes d'équilibre H-L-V des hydrates de CH₄ et de CO₂ purs, ainsi que celles des hydrates binaires CO₂-THF obtenues à 4 % massique de THF (Torré *et al.*, 2012) et CH₄-THF à 4,2 % massique de THF (de Deugd *et al.* 2011). Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données d'équilibre H-L-V pour les hydrates mixtes CO₂-CH₄-THF.

Les résultats présentés dans le Figure IV-5 et Tableau IV-4 montrent que l'augmentation de T_{targ} diminue très fortement la quantité de gaz retirée. Par exemple, plus de 55 % de la quantité de gaz initialement chargée dans le réacteur sont retirés de la phase gazeuse à 275 K contre 27 % à 279 K. L'augmentation de T_{targ} impacte également de façon significative la vitesse de consommation du gaz qui passe de $6,572 \times 10^{-3}$ mol/min pour $T_{targ} = 275$ K à $7,540 \times 10^{-4}$ mol/min pour $T_{targ} = 279$ K. Cette baisse est la conséquence directe de la réduction de la force motrice imposée au système lorsque T_{targ} augmente.

La sélectivité de la séparation, quant à elle, diminue avec T_{targ} , ce qui est à nouveau lié à la présence d'une plus petite quantité d'eau libre résiduelle, donc à une quantité de CO₂ solubilisée plus faible, mais aussi de la proportion de CH₄ non négligeable contenue par les hydrates formés.

Il est intéressant de constater que pour les deux températures cibles les plus élevées (281 et 283 K), les coordonnées P - T obtenues à la fin de l'expérience sont situées en dehors des zones de stabilité des hydrates de CO₂ et CH₄ purs: la formation d'hydrates binaires CO₂-CH₄ n'est par conséquent pas possible dans ces deux cas. En revanche, ces points se trouvent à l'intérieur des zones de stabilité des hydrates mixtes CO₂-THF et CH₄-THF obtenues pour une

concentration de (ou voisine de) 4 % massique en THF. Il est donc fortement probable que l'hydrate formé à ces températures soit l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-THF}$.

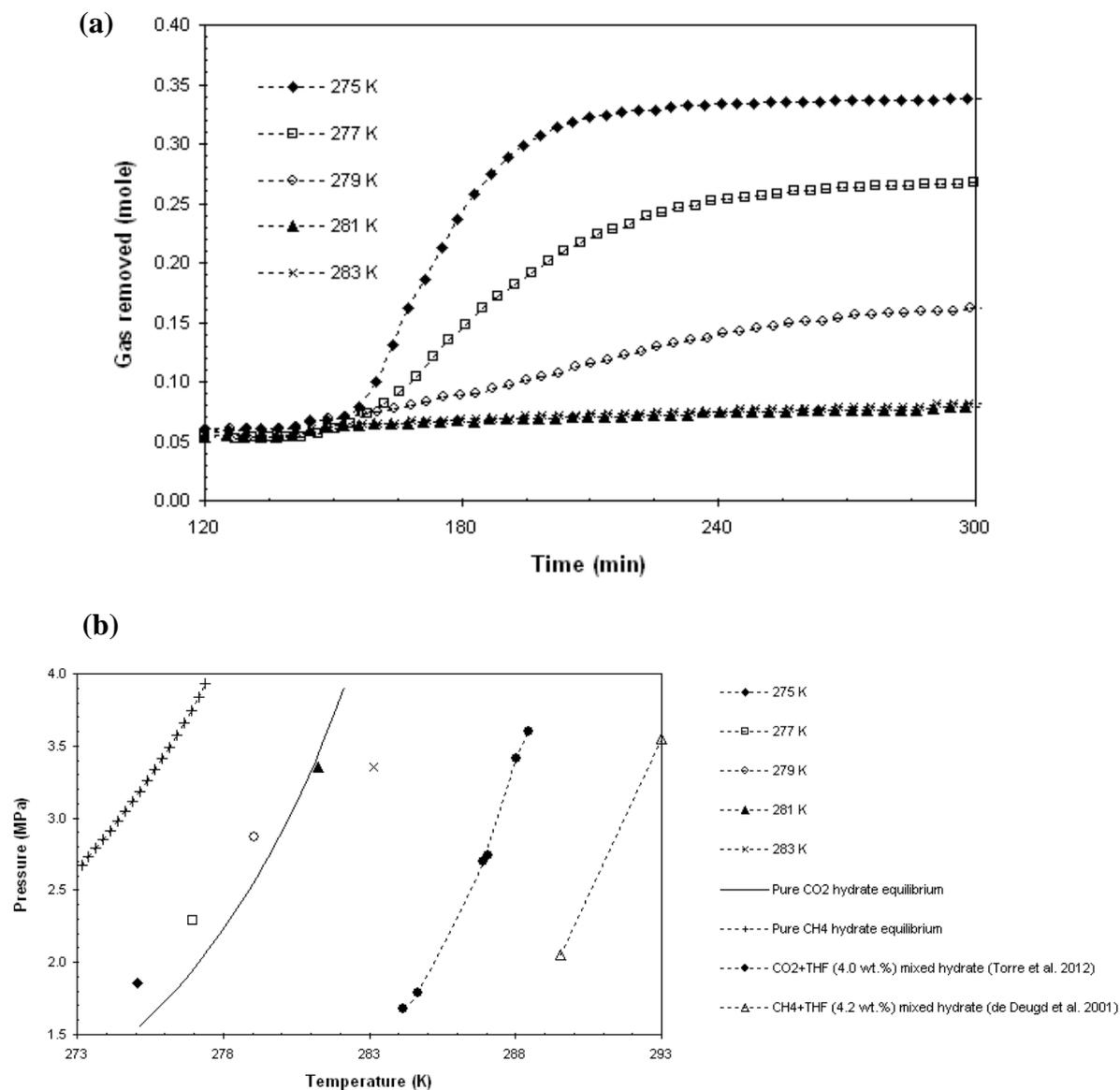


Figure IV-5. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) diagramme P - T des conditions finales pour les différentes températures cibles testées

Table IV-4. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes températures cibles testées

T_{targ} (K)	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model						
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed mole	gas removed (%)	Selectivity ($n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}$)	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (mole %)	Gas removed distribution (mole %)		
										L	sl	sll
275	1.86	67.7	0.338	55.5	3.9	169	198	6.572	80.5	2.6	85.1	12.3
277	2.29	69.4	0.268	44.1	4.1	173	226	2.954	64.5	6.6	78.2	15.2
279	2.87	70.8	0.165	27.2	5.2	172	256	0.754	38.0	21.5	54.1	24.4
281	3.35	71.6	0.080	13.0	9.9	-	-	-	-	-	-	-
283	3.35	71.8	0.084	13.8	8.7	-	-	-	-	-	-	-

I.4. Tableaux récapitulatifs

Le Tableau IV-5 regroupe l'ensemble des données expérimentales et de modélisation à l'équilibre obtenues dans les études décrites dans les paragraphes précédents.

On notera que les résultats issus de la modélisation, qui ont pu être confrontés aux données expérimentales, donnent des erreurs relatives moyennes inférieures à 3 % pour chacun des paramètres étudiés, à savoir : la pression finale, la proportion de CO_2 dans la phase gazeuse et la quantité de gaz retirée.

Tableau IV-5. Confrontation des données expérimentales et des données obtenues à partir du modèle semi-empirique

P _{load} (MPa)	T _{targ} (K)	[SDS] (ppm)	[THF] (wt. %)	Equilibrium conditions										Using the semiempirical model									
				P _{exp} (MPa)	P _{model} (MPa)	AD (%)	y _{CO2 exp} (mole %)	y _{CO2 model} (mole %)	AD (%)	gas removed _{exp} (mole)	gas removed _{model} (mole)	AD (%)	Selectivity (nCO ₂ /nCH ₄)	x _{H2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)								
															L	sl	sll						
4.00	275		4.00	0	3.30	-	72.3	-	0.064	-	13.1												
				500	1.82	0.5	67.2	1.0	0.337	0.6	4.0												
				1000	1.88	1.83	2.7	67.1	66.5	0.9	0.336	0.339	0.9	4.1	78.0	3.0	84.2	12.7					
				1600	1.84	0.5	67.3	1.1	0.340	0.3	4.0												
				3000	1.86	1.6	67.7	1.7	0.338	0.3	3.9												
				4800	1.87	2.1	68.2	2.5	0.332	2.1	3.8												
4.00	275	3000		0.00	3.24	3.26	0.6	71.1	70.7	0.6	0.084	0.082	3.0	27.0	0.0	100.0	-	-					
				1.00	1.90	1.81	4.7	64.7	65.5	1.3	0.324	0.336	3.6	4.6	68.7	4.3	92.5	3.2					
				2.00	1.91	1.82	4.7	66.4	66.2	0.3	0.328	0.327	0.4	4.3	72.8	3.7	90.0	6.3					
				4.00	1.86	1.80	3.2	67.7	66.2	2.3	0.340	0.351	3.1	3.9	80.5	2.6	85.1	12.3					
				19.20	2.82	-	-	71.7	-	-	0.168	-	-	4.6	100.0	-	-	100.0					
3.00				1.85	1.78	3.8	68.5	68.1	0.6	0.160	0.168	5.1	5.2	38.5	16.9	57.7	25.4						
3.50	275	3000	4.00	1.85	1.82	1.6	67.1	67.6	0.7	0.225	0.229	1.9	4.8	52.2	9.8	71.3	18.9						
4.00				1.86	1.80	3.2	67.7	66.2	2.3	0.338	0.348	3.1	3.9	80.5	2.6	85.1	12.3						
	275			1.86	1.80	3.2	67.7	66.2	2.3	0.338	0.348	3.1	3.9	80.5	2.6	85.1	12.3						
	277			2.29	2.21	3.5	69.4	68.0	2.0	0.268	0.283	5.5	4.1	64.5	6.6	78.2	15.2						
4.00	279	3000	4.00	2.87	2.81	2.1	70.8	70.3	0.8	0.165	0.175	5.9	5.2	38.0	21.5	54.1	24.4						
	281			3.35	-	-	71.6	-	-	0.080	-	-	9.9	-	-	-	-						
	283			3.35	-	-	71.8	-	-	0.084	-	-	8.7	-	-	-	-						
				ADD (%)			2.5			1.4			2.6										

Le Tableau IV-6 résume, sous une forme simplifiée, les principales tendances trouvées pour la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse ($n_{removed}$), la vitesse de consommation du gaz (dn/dt) et la sélectivité de la séparation (S), quand nous avons fait varier les concentrations de SDS et THF ($[SDS]$, $[THF]$), la pression de chargement du réacteur (P_{load}) et la température cible du réacteur (T_{targ}).

Table IV-6. Tableau récapitulatif : système SDS-THF

Increases in the variable	Influence on the parameters		
	gas removed ($n_{removed}$)	Selectivity (S)	Enclathration rate (dn/dt)
$[SDS]$	↔	↔	↑ (until 3000 ppm)
$[THF]^*$	↑	↓	↑
P_{load}	↑	↓	↑
T_{targ}	↓	↑	↓

Note: ↑ increasing effect; ↓ decreasing effect; ↔ no effect

*: excluding the stoichiometric concentration (19.20 wt%)

II. Système 1,3-dioxolane (DIOX)-SDS

Ici, le DIOX est associé au SDS, dont la concentration a été fixée à 3000 ppm. P_{load} et T_{targ} ont pour valeur respective 4 MPa et 275 K.

II.1. Expérience préliminaire

Pour cette expérience, la concentration de DIOX a été fixée à 4 % massique.

La Figure IV-6 montre : (a) l'évolution de la pression et de la température, (b) la variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, (c) le diagramme $P-T$ correspondant et (d) des photos prises au cours de l'expérience.

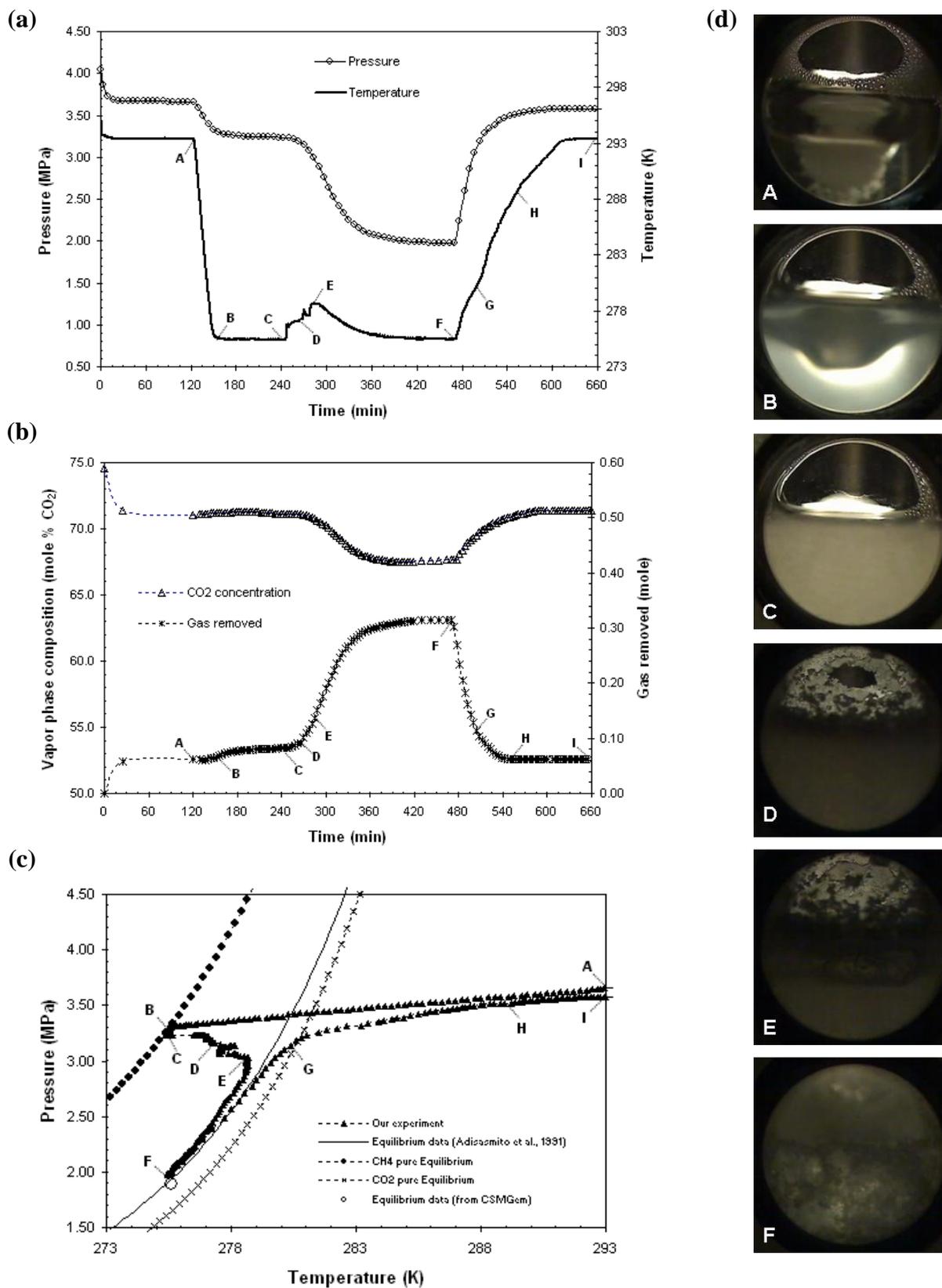


Figure IV-6. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système DIOX-SDS

Après solubilisation du CO₂ dans la phase aqueuse, la pression se stabilise à 3,66 MPa et la concentration de CO₂ à 71,1 % molaire (point A de la Figure IV-6(a) et (b)). La quantité de gaz retirée représente alors 10,1 % de la quantité initiale. Ces valeurs sont, aux incertitudes près, égales à celles obtenues pour le système THF-SDS, ce qui montre que la solubilité du CO₂ est quasiment la même dans les solutions de DIOX et de THF, tout au moins pour la concentration utilisée.

Contrairement aux observations réalisées pour le système THF-SDS, aucune cristallisation d'hydrate n'est constatée avant que la température du système n'atteigne T_{targ} . Le système se trouve alors plus de 5 K à l'intérieur de la zone de stabilité de l'hydrate de CO₂ pur et très proche (voire un peu à l'intérieur) de celle de l'hydrate de CH₄ pur (point B sur la Figure IV-6(c)).

La première cristallisation d'hydrate se produit au point C, où une augmentation brutale de la température du système est observée. Cette cristallisation est par ailleurs confirmée par l'observation directe à travers les hublots du réacteur (photo C). Il est probable que l'hydrate formé soit un hydrate mixte CO₂-CH₄-DIOX de structure sII, puisque le DIOX seul ou associé avec du CH₄ forme un hydrate de structure sII (Dyadin *et al.*, 1991 ; Mooijer-van den Heuvel *et al.*, 2000(b)).

La cristallisation de ce premier hydrate apparaît fortement retardée comparé au système contenant du THF. Le DIOX a par conséquent un effet thermodynamique moins "fort" que le THF. On constate néanmoins que comme pour ce dernier système la cristallisation du premier hydrate est rapidement suivie d'une seconde cristallisation (points D à E), et que ce n'est qu'à partir de ce moment que le gaz est consommé de façon importante et que la concentration de CO₂ dans la phase gazeuse diminue. Les différentes photos prises à partir du point D montrent que les hydrates formés "grimpent" sur les hublots, ce qui suggère que la formation suit ici aussi le mécanisme de "capillary driven".

La pression à l'équilibre (point F de la Figure IV-6(c)) tend à se rapprocher de la ligne d'équilibre triphasique H-L-V de l'hydrate de CO₂-CH₄ calculée par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) pour la composition de la phase gazeuse mesurée au point F (67,7 % molaire de CO₂ et 32,3 % molaire de CH₄). On notera que cette composition finale est identique à celle mesurée pour le système contenant du THF (Tableau IV-5).

Dans cette expérience, la quantité de gaz retirée finale est de 0,316 moles, ce qui correspond à 52,2 % de la quantité de gaz chargée initialement dans le réacteur. La quantité de gaz retirée semble donc un peu moins importante que pour le système contenant du THF où elle s'élevait à près de 56 %.

Comme pour le mélange THF-SDS, les valeurs de la pression et de la température obtenues à l'équilibre avec le mélange DIOX-SDS sont également cohérentes avec les prévisions du modèle CSMGem pour le système $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ sans additifs (Figure IV-6(c)).

Sur le profil de température obtenu lors du réchauffement du système (partie F à I) nous pouvons ici aussi identifier les deux "perturbations" endothermiques (points G et H) correspondant à la décomposition des deux hydrates formés. Au point I, la pression retrouve une valeur proche de celle qu'elle avait à la fin de l'étape de solubilisation.

II.2. Effet de la concentration de DIOX

Pour cette étude, les concentrations de 4 et 19,6 % massique de DIOX ont été utilisées. La concentration la plus élevée testée correspondant à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation de l'hydrate de DIOX ($\text{DIOX-17H}_2\text{O}$) de structure sII.

La Figure IV-7 montre (a) la variation de la quantité de gaz retirée et (b) le profil de température en fonction du temps pour les deux concentrations de DIOX testées et pour le système sans additif thermodynamique. Les données quantitatives extraites de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-7.

La quantité totale de gaz consommée pour 4 % de DIOX apparaît plus de deux fois plus élevée que pour la concentration stœchiométrique.

Pour 19,6 % de DIOX, le pic exothermique observé lors de la cristallisation de l'hydrate (Figure IV-7(b)) est très prononcé (près de 9 K). Pour cette concentration aucune cristallisation secondaire n'est constatée, ce qui suggère que tout le DIOX et l'eau présents dans le système sont consommés lors de cette cristallisation.

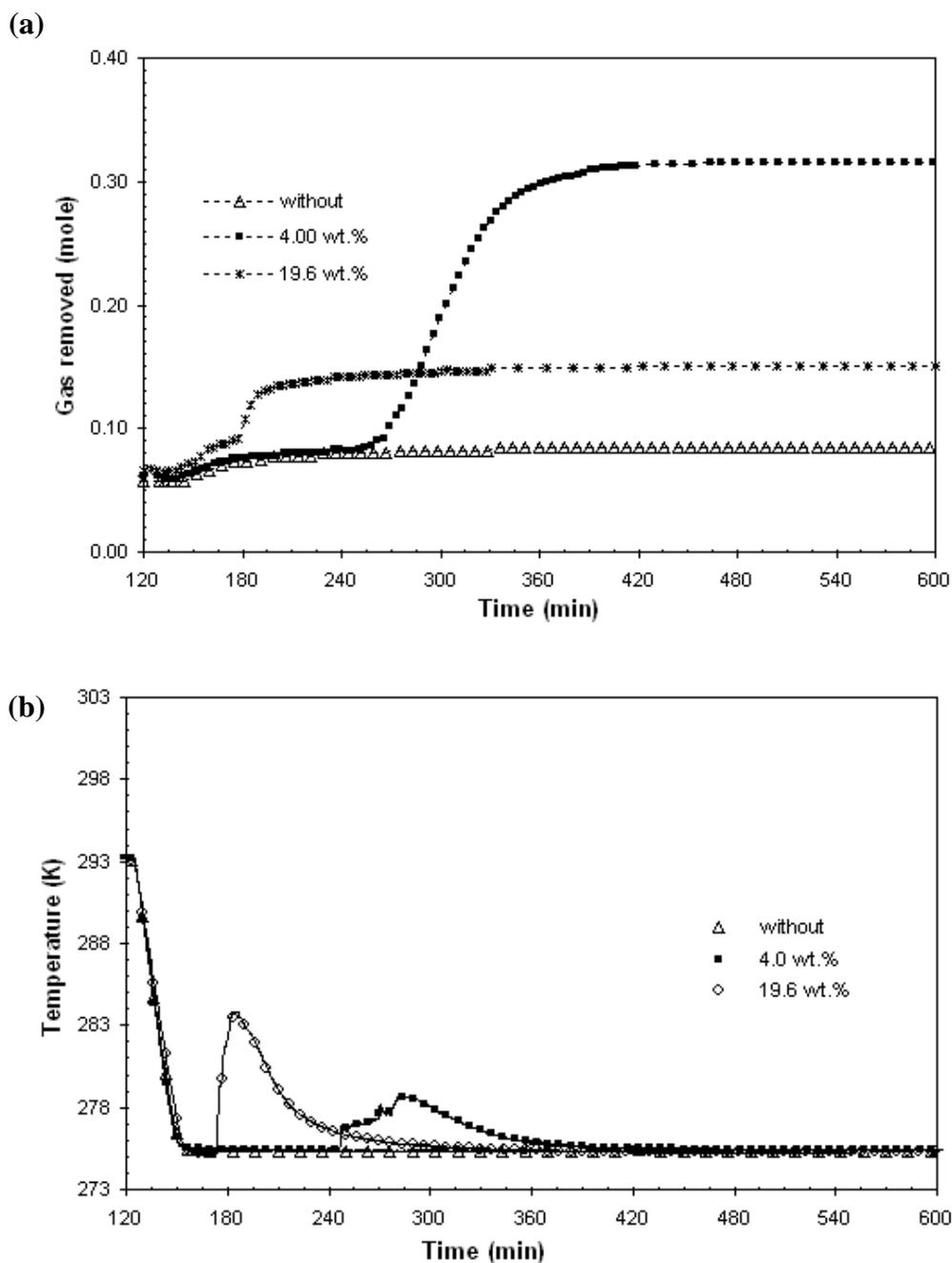


Figure IV-7. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de DIOX testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

Bien que le taux de conversion d'eau en hydrate soit a priori très élevée à cette concentration, la non formation (ou la formation en très faible quantité) de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ implique une quantité de gaz consommée beaucoup plus faible qu'à 4 % de DIOX.

En prenant comme hypothèse que toute l'eau présente est consommée lors de la première cristallisation et en postulant que l'hydrate formé est de structure sII (Jager *et al.*, 1999 ; Jager *et al.*, 2000), nous avons déterminé, à partir des différentes données expérimentales recueillies à 19,6 % de DIOX⁷, la formule de cet hydrate et estimé l'occupation des petites cages par les molécules de CO₂ et CH₄. La formule obtenue est $0,14CH_4 - 0,72CO_2 - DIOX - 17H_2O$ et le taux d'occupation des petites cages vaut environ 45 %. L'hydrate mixte formé ici semble être légèrement plus sélectif vis-à-vis du CO₂ que celui formé à partir du THF, puisque le rapport CO₂/CH₄ pour cet hydrate vaut environ 5 (contre 4 pour celui formé à partir du THF). Nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature auxquelles nous aurions pu confronter ces résultats.

Tableau IV-7. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de DIOX testées

[DIOX] (wt.%)	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model						
	P _{exp} (MPa)	y _{CO2} (mole %)	gas removed		Selectivity	t _{50%}	t _{90%}	dn/dt*10 ⁻³	τ _{H2O}	Gas removed distribution (mole %)		
			mole	(%)	(nCO ₂ /nCH ₄)	(min)	(min)	(mole/min)	(mole %)	L	sl	sII
0.00	3.24	71.1	0.084	13.8	27.0	-	-	-	0.0	100.0	-	-
4.00	1.97	67.7	0.315	52.2	4.2	290	360	2.863	80.0	2.8	87.9	9.3
19.60	2.89	71.3	0.150	24.8	5.3	153	212	2.462	100.0	-	-	100.0

Comme pour les systèmes contenant du THF, l'hydrate mixte se forme plus tôt et la vitesse de consommation des gaz est plus faible à la concentration stœchiométrique qu'à 4 %. De même, le paramètre de sélectivité S ne varie pas de façon significative lorsque la concentration de DIOX passe de 4 % à la valeur stœchiométrique.

II.3. Influence de la pression

Nous étudions ici l'influence de la pression de chargement du mélange de gaz (P_{load}) pour les trois valeurs de pression suivantes : 3, 3,5 et 4 MPa. La concentration de DIOX a été fixée à 4 % massique.

⁷ La densité de la solution de DIOX à 19,6 % massique, mesurée expérimentalement avec la même procédure que celle utilisée pour les solutions eau/THF, vaut 1,0225 g/cm³ à 298 K.

La Figure IV-8 montre l'évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée en fonction du temps pour les trois pressions de chargement, et le Tableau IV-8 présente les données obtenues.

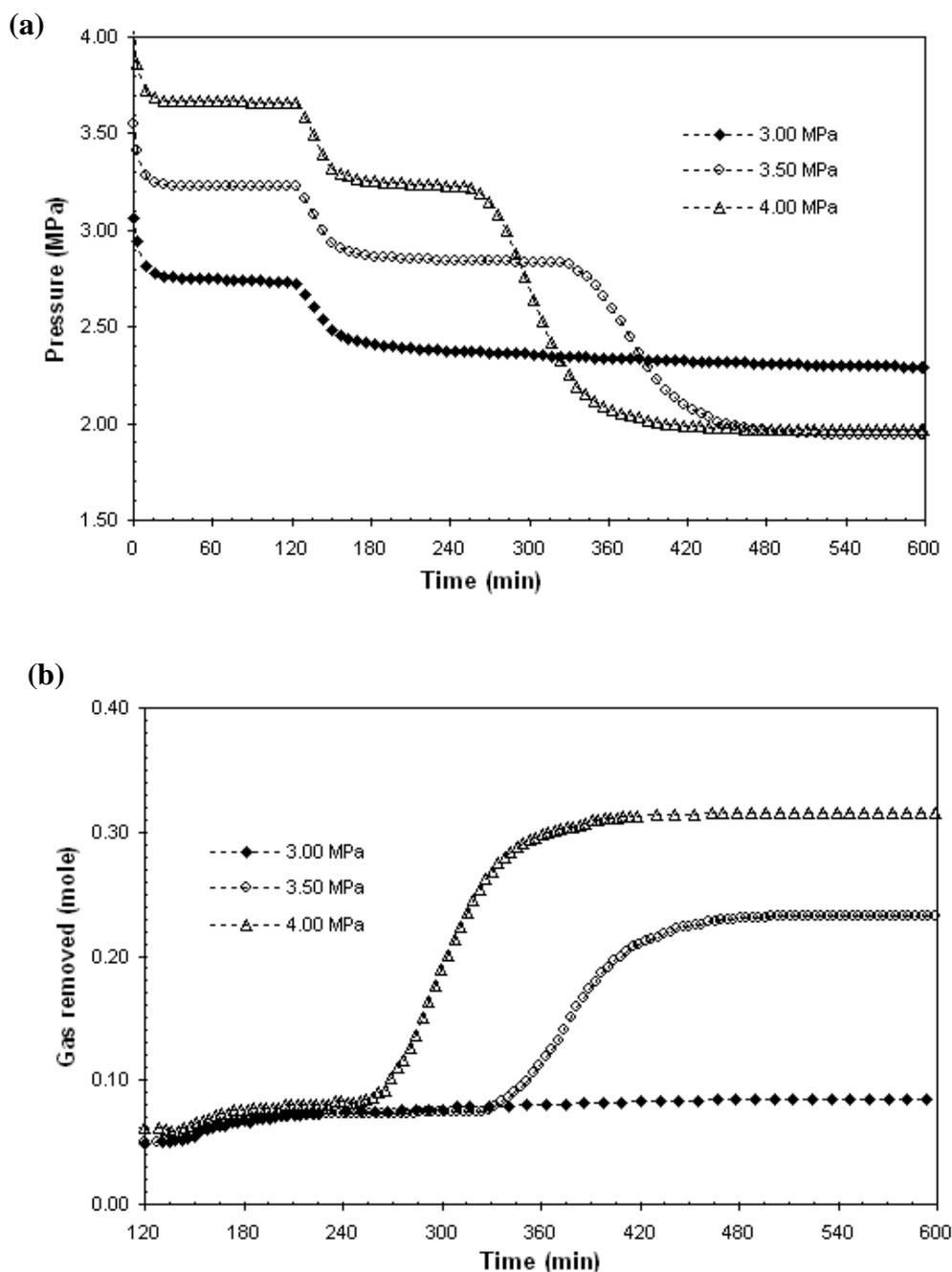


Figure IV-8. Évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et DIOX valent respectivement 3000 ppm et 4 % massique

Lors de l'essai réalisé à 3 MPa, une seule cristallisation d'hydrates, manifestée par un pic exothermique très réduit, a été détectée (au temps $t = 540$ min). Aucune consommation importante de gaz n'a été constatée pendant toute la durée de l'expérience (soit ici plus de 24 heures) bien qu'à ces conditions de pression et de température, le système se trouvait dans le domaine de stabilité des hydrates binaires de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Ce comportement est probablement la conséquence à la fois de l'effet thermodynamique moins "fort" (évoqué plus haut) du DIOX comparé au THF, et à une force motrice pour la formation de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ trop faible, ce qui conduit à des temps d'induction plus longs. On voit d'ailleurs que les valeurs des paramètres cinétiques listés dans le Tableau IV-8 se détériorent ($t_{50\%}$ et $t_{90\%}$ augmentent et $\frac{dn}{dt}$ diminue) lorsque P_{load} diminue.

Pour 3,5 et à 4 MPa, les pressions obtenues à l'équilibre sont voisines et correspondent aux pressions d'équilibre de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ données par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) pour les compositions finales de la phase gazeuse.

Tableau IV-8. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et $\frac{dn}{dt}$ pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées (système DIOX-SDS)

[P_{load}] (MPa)	Equilibrium conditions					$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^{-3}$ (mole/min)	Using the semi-empirical model				
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed (mole)	Selectivity (%) ($n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}$)	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (mole %)				Gas removed distribution (mole %)				
									L	sl	sll		
3.00	2.20*	70.7*	0.104*	24.1*	6.6*	-	-	-	40.5**	16.6**	64.8**	18.5**	
3.50	1.94	67.9	0.232	45.1	4.9	361	438	1.740	59.9	7.5	80.0	12.5	
4.00	1.97	67.7	0.315	52.2	4.2	290	360	2.863	80.0	2.8	87.9	9.3	

*: Values at 24 hours of the experiment

** : Values if the system reaches to HLV equilibrium curve for the $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ binary hydrate

Comme pour les systèmes contenant du THF, les mesures montrent que lorsque P_{load} augmente, la quantité de gaz retirée et le taux de conversion d'eau en hydrate augmentent et la sélectivité du procédé vis-à-vis du CO_2 diminue.

III. Système cyclopentane (CP)-SDS

Le cyclopentane (noté CP) est associé au SDS, dont la concentration a été fixée à 3000 ppm. P_{load} et T_{targ} ont pour valeur respective 4 MPa et 275 K.

III.1. Expérience préliminaire

Pour cette expérience, la concentration de CP a été fixée à 4 % massique. La Figure IV-9 montre: (a) l'évolution de la pression et de la température, (b) la variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retiré, (c) le diagramme $P-T$ correspondant et (d) des photos prises au cours de l'expérience.

En premier lieu, il est important de noter que le CP est insoluble dans la phase aqueuse, contrairement au THF et au DIOX, et la photo A de la Figure IV-9(d) montre une dispersion de CP dans l'eau (milieu agité). Le comportement général observé en présence de cet additif est très proche de celui obtenu avec le THF et le DIOX : une première cristallisation d'hydrate se produit (très probablement celle d'un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-CP}$ de structure sII) suivie de la cristallisation d'un second hydrate (de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, comme le montre la concordance de pression et température d'équilibre avec celles prévues par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) et du modèle CSMGem) qui consomme une quantité importante de gaz. A l'équilibre (point E sur la Figure IV-9), la quantité de gaz retirée (52,5 % de la quantité de gaz chargée initialement dans le réacteur) et la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse (66,5 %) sont quasi-identiques à celles obtenues pour les systèmes THF-SDS et DIOX-SDS.

Une différence notable avec les deux autres additifs est qu'en présence de CP, la décomposition totale de l'hydrate mixte formé a nécessité d'augmenter la température du système plusieurs degrés au-delà de la température de chargement du réacteur (293 K), démontrant une stabilité importante de l'hydrate mixte formé (bien supérieure à celle des hydrates mixtes composés de THF et de DIOX).

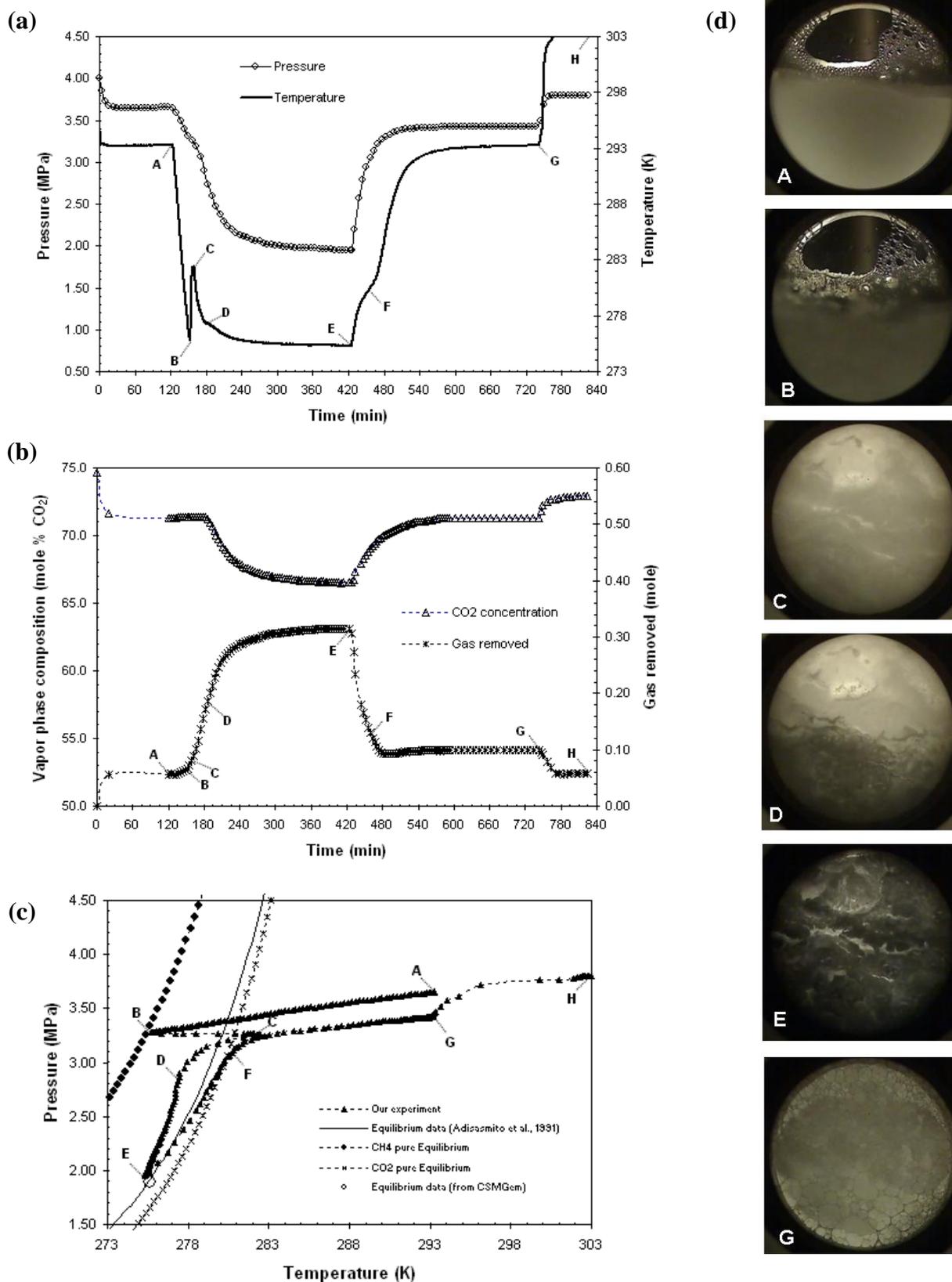


Figure IV-9. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système CP-SDS

III.2. Effet de la concentration de CP

Pour cette étude, les concentrations de 4 et 18,8 % massique de CP ont été utilisées, la concentration la plus élevée testée correspondant à la quantité stœchiométrique nécessaire à la formation de l'hydrate de CP ($CP-17H_2O$) de structure sII.

La Figure IV-10 montre (a) la variation de la quantité de gaz retirée et (b) le profil de température en fonction du temps pour les deux concentrations de CP testées et pour le système sans additif thermodynamique. Les données quantitatives extraites de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-9.

Comme pour le THF et le DIOX, bien que la quantité d'eau convertie en hydrate soit plus faible à 4 %, la quantité totale de gaz consommée est à peu près 1,5 fois plus élevée que pour la concentration stœchiométrique où a priori seul un hydrate mixte CO_2-CH_4-CP est formé.

L'hydrate mixte cristallise également plus tôt et la vitesse de consommation des gaz est plus faible à la concentration stœchiométrique qu'à 4 %. A nouveau, la formation de (ou des) l'hydrate(s) entraîne une diminution du facteur de sélectivité qui prend une valeur voisine de celles obtenues avec les autres additifs thermodynamiques.

En prenant comme hypothèse que tout le CP et l'eau présents dans le système sont consommés lors de la première cristallisation et en postulant que l'hydrate mixte formé est de structure sII (Mohammadi and Richon, 2009 ; Torres *et al.*, 2011 ; Corak *et al.*, 2011), nous obtenons la formule suivante pour cet hydrate mixte $0,22CH_4 - 1,06CO_2 - CP - 17H_2O$ et un taux d'occupation des petites cages d'environ 65 % (contre 60 % pour l'hydrate mixte contenant du THF et 45 % pour celui contenant du DIOX).

Cette formule montre que la sélectivité de cet hydrate vis-à-vis du CO_2 reste voisine de celles obtenues pour les hydrates mixtes formés avec le THF et le DIOX. Ici aussi, nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature auxquelles nous aurions pu confronter nos résultats.

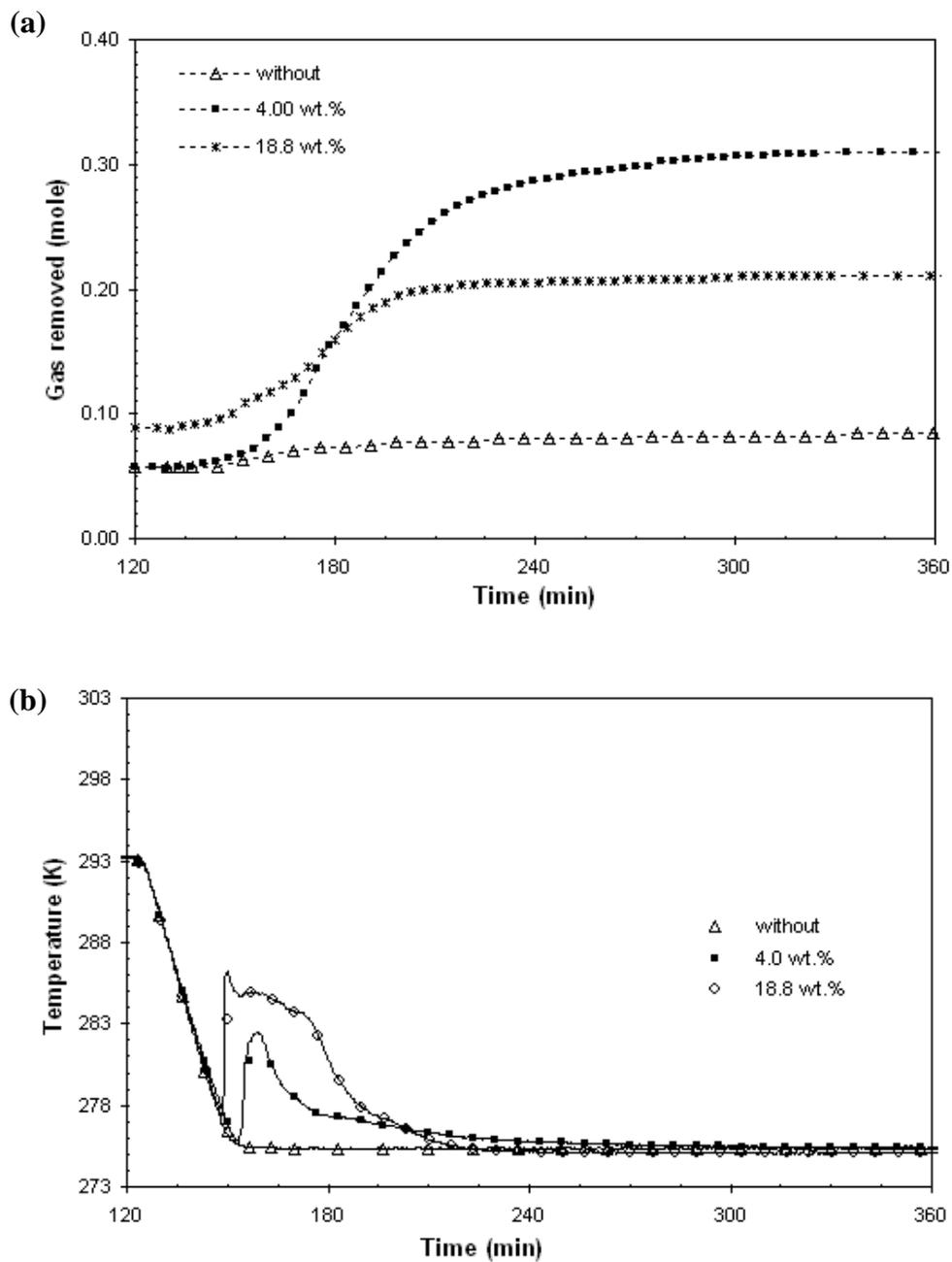


Figure IV-10. (a) Quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps et (b) comportement de la température pour les différentes concentrations de CP testées. La concentration de SDS est constante et égale à 3000 ppm

Tableau IV-9. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de CP testées

[CP] (wt.%)	Equilibrium conditions					$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)	Using the semi-empirical model			
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed mole	Selectivity (%)	(n_{CO_2}/n_{CH_4})				x_{H_2O} (mole %)	Phase distribution (mole %)		
									L	sl	sll	
0.00	3.24	71.1	0.084	13.8	27.0	-	-	-	0.0	100.0	-	-
4.00	1.95	66.5	0.315	52.5	4.6	178	231	3.965	80.2	2.6	83.8	13.6
18.80	2.59	70.3	0.210	34.5	4.8	152	194	2.050	100.0	-	-	100.0

III.3. Influence de la pression

Nous étudions ici l'influence de la pression de chargement du mélange de gaz (P_{load}) pour trois valeurs de pression suivantes : 3, 3,5 et 4 MPa. La concentration de CP a été fixée à 4 % massique.

La Figure IV-11 montre l'évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée en fonction du temps pour les trois pressions de chargement, et le Tableau IV-10 présente les données obtenues.

Pour chacune des pressions de chargement testées, deux cristallisations d'hydrates ont été observées. Les paramètres cinétiques, les paramètres à l'équilibre, la sélectivité et les calculs réalisés à partir de notre modèle semi-empirique (Tableau IV-10) montrent les mêmes tendances qu'avec les autres additifs à savoir : lorsque P_{load} diminue dn/dt , la quantité de gaz retirée et le taux de conversion de l'eau en hydrate diminuent, tandis que la sélectivité augmente. Les pressions à l'équilibre sont également voisines pour les différentes P_{load} testées et correspondent aux pressions d'équilibre de l'hydrate binaire CO_2-CH_4 données par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) pour les compositions finales de la phase gazeuse.

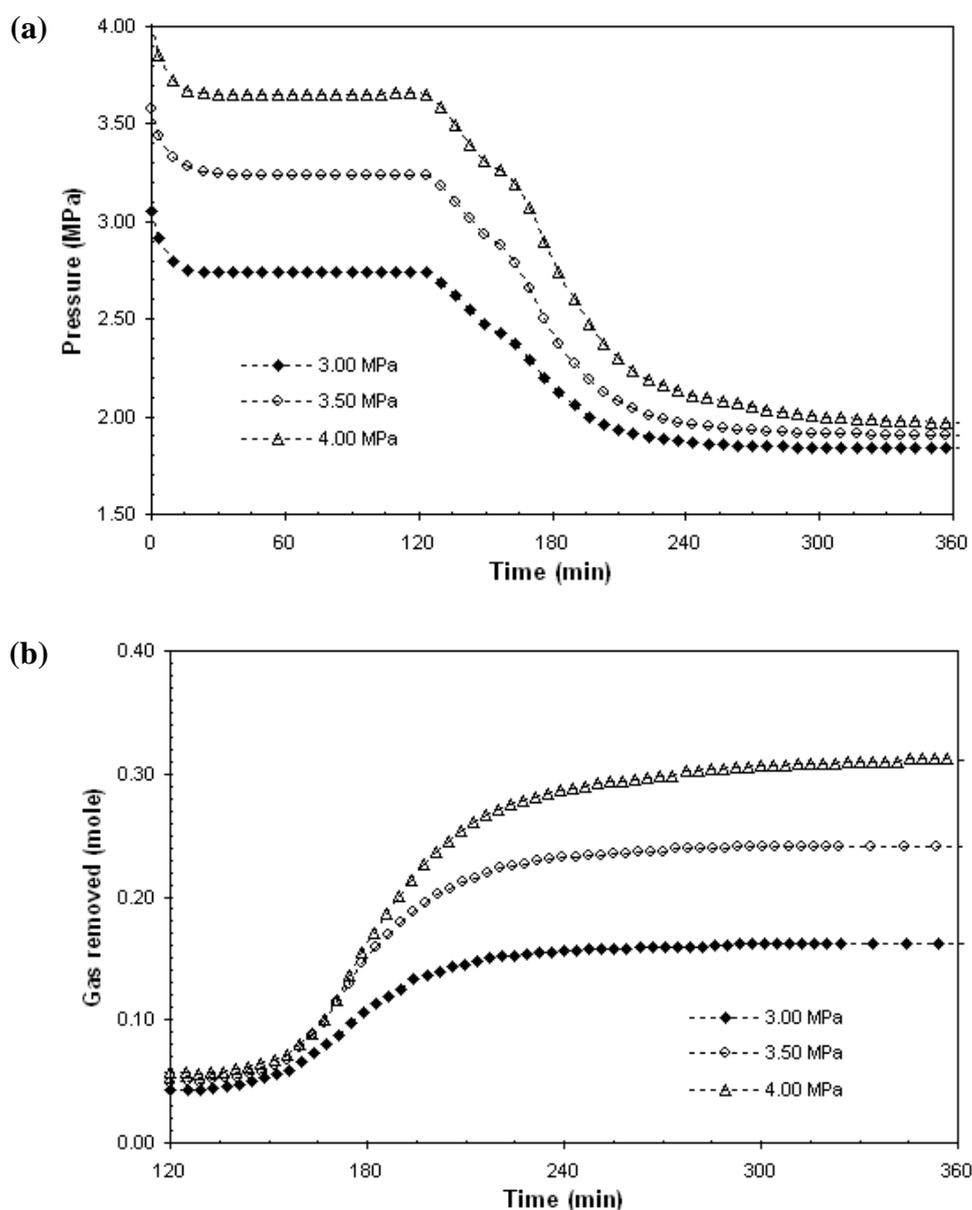


Figure IV-11. Évolution de (a) la pression du réacteur et (b) la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées. Les concentrations de SDS et CP valent respectivement 3000 ppm et 4 % massique

Tableau IV-10. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes pressions de chargement du réacteur testées (système CP-SDS)

[P _{load}] (MPa)	P _{exp} (MPa)	Equilibrium conditions				t _{50%} (min)	t _{90%} (min)	dn/dt*10 ⁻³ (mole/min)	Using the semi-empirical model			
		y _{CO2} (mole %)	gas removed mole	Selectivity (%)	(nCO ₂ /nCH ₄)				x _{H2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)		
										L	sl	sII
3.00	1.84	68.1	0.161	37.6	6.1	167	209	2.007	37.6	17.6	54.2	28.2
3.50	1.91	67.1	0.241	46.3	5.1	173	214	3.255	58.4	7.6	73.9	18.5
4.00	1.95	66.5	0.315	52.5	4.6	178	231	3.965	80.2	2.6	83.8	13.6

IV. Système méthyl-tétrahydrofurane (m-THF)-SDS

IV.1. Expérience préliminaire

Le m-THF est associé au SDS, dont la concentration a été fixée à 3000 ppm. P_{load} et T_{targ} ont pour valeur respective 4 MPa et 275 K.

La Figure IV-12 montre : (a) l'évolution de la pression et de la température, (b) la variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retiré, (c) le diagramme P - T correspondant et (d) des photos prises au cours de l'expérience.

Avec le m-THF, aucune formation d'hydrate n'a été possible même en abaissant la température cible à 273,7 K (point D sur la Figure IV-12(a)) et en laissant le système plus de 16 heures à cette température sous agitation pour tenter de "forcer" la cristallisation.

A notre connaissance, rien n'existe dans la littérature sur les systèmes CH₄-CO₂-(m-THF). Des études réalisées avec le système CH₄-(m-THF) (Lee *et al.*, 2010(b) ; Ohmura *et al.*, 2005) montrent cependant que l'hydrate formé est de structure sH et que sa courbe d'équilibre est très proche de celle de l'hydrate pur de CH₄. Une autre étude, publiée par Beltrán and Servio (2008) sur l'équilibre H-L-V du système CH₄-CO₂-néohexane (le néohexane forme comme le m-THF des hydrates de structure sH), montre que pour les concentrations de CO₂ dans le mélange gazeux de l'ordre de celle utilisée dans notre étude, les conditions d'équilibre de l'hydrate sont peu impactées comparé à celles du système sans additif (qui lui forme un hydrate de structure sI).

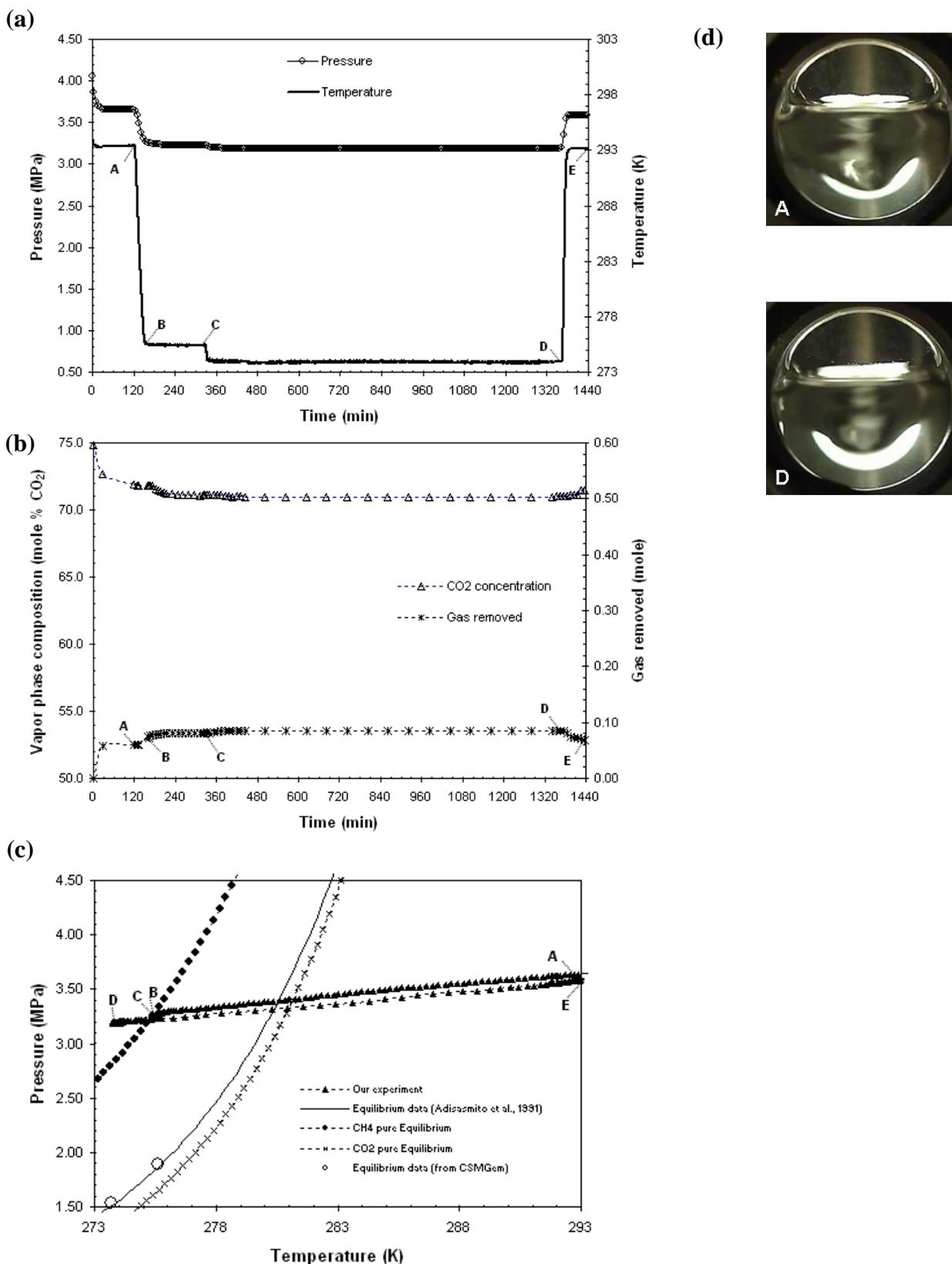


Figure IV-12. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système m-THF-SDS

On peut donc raisonnablement supposer que l'effet du m-THF (utilisé en tant que promoteur thermodynamique) est relativement faible, ce qui pourrait justifier le fait nous n'ayons pas réussi à former d'hydrates aux conditions de pression et température utilisées dans notre étude.

IV.2. Effets de la concentration de m-THF et de la pression

Comme pour les autres additifs, nous avons réalisé des expériences à différentes concentrations de m-THF (incluant la concentration stœchiométrique à 12,5 % massique) et à différentes pressions de chargement du mélange de gaz. On notera que comme pour le THF, nous avons constaté que le m-THF en présence de CO₂ démixte en deux phases lorsqu'il est utilisé à la concentration stœchiométrique.

Pour certaines de ces expériences, le système a été laissé sous agitation durant plus de 24 heures à 275 ou 273,7 K. Aucune des conditions expérimentales testées n'a permis de former des hydrates.

V. Comparaison des différents systèmes

Dans ce paragraphe, les comportements obtenus en présence des différents additifs thermodynamiques testés sont comparés pour deux concentrations différentes: 4 % massique et à la concentration stœchiométrique, et pour P_{load} et T_{targ} fixées à respectivement 4 MPa et 275 K.

La Figure IV-13 compare l'évolution de la pression, de la température et de la quantité de gaz retirée et montre l'aspect visuel de chaque système à la fin de la phase de formation pour les systèmes contenant 4 % d'additif. Nous n'effectuerons la comparaison que pour cette concentration, qui est des deux concentrations retenues, celle pour laquelle la consommation de gaz a été la plus importante. Le Tableau IV-11 rassemble les différentes données obtenues.

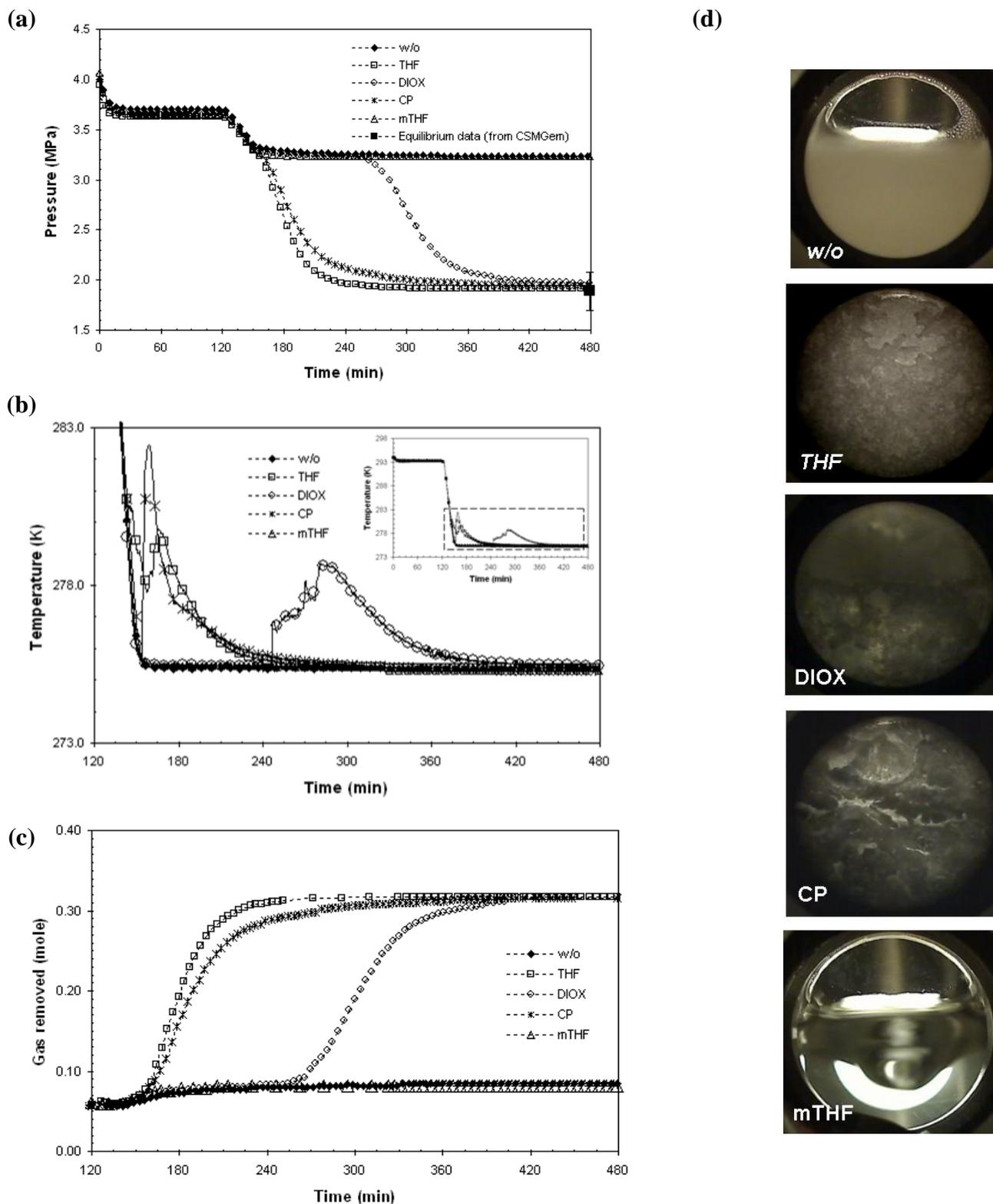


Figure IV-13. Variation (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la quantité de gaz retirée, et (d) photos prises à la fin de la phase de formation pour les systèmes contenant 4 % d'additif thermodynamique et 3000 ppm de SDS

Tableau IV-11. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes additifs thermodynamiques testées

Additive	Equilibrium conditions					Using the semi-empirical model						
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed mole	gas removed (%)	Selectivity (n_{CO_2}/n_{CH_4})	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)	τ_{H_2O} (mole %)	Gas removed distribution (mole %)		
-										L	sl	slI
w/o	3.24	71.1	0.084	13.8	27.0	-	-	-	-	-	-	-
THF	1.86	67.7	0.338	55.5	3.9	169	198	6.572	80.5	2.6	85.1	12.3
DIOX	1.97	67.7	0.314	52.2	4.2	290	360	2.863	80.0	2.8	87.9	9.3
CP	1.95	66.5	0.315	52.5	4.6	178	231	3.965	80.2	2.6	83.8	13.6
mTHF	3.23	71.1	0.085	14.1	25.0	-	-	-	-	-	-	-

Nous pouvons ici faire plusieurs remarques et commentaires :

- La comparaison des paramètres cinétiques montre que le THF est l'additif pour lequel les hydrates se forment le plus tôt et, une fois la cristallisation déclenchée, la consommation de gaz est la plus rapide. Il est suivi du CP, puis du DIOX, le m-THF ne permettant pas de former des hydrates pour les conditions testées.
- En présence de THF, CP ou DIOX :
 - les mêmes mécanismes sont impliqués dans la formation des hydrates, à savoir : l'additif thermodynamique permet une première cristallisation qui "catalyse" ensuite la formation de l'hydrate binaire CO_2-CH_4 (où la consommation du gaz se produit) qui est alors entretenue par le mécanisme qualifié de "capillary driven". Le déroulement de cette suite de mécanismes nécessite a priori que la force motrice imposée au système soit suffisamment élevée.
 - les pressions et température, obtenues à l'équilibre correspondent à celles de l'hydrate binaire CO_2-CH_4 ,
 - les valeurs de la composition de la phase gazeuse, de la quantité de gaz retirée, de la quantité d'eau convertie en hydrate et de la sélectivité vis-à-vis du CO_2 sont peu différentes d'un additif à l'autre.

Sur la Figure IV-14 sont reportées la quantité de gaz retirée et la sélectivité de la capture du CO_2 obtenues avec les différents additifs thermodynamiques aux concentrations de 4 % massique (notée LC) et stœchiométrique (notée HC).

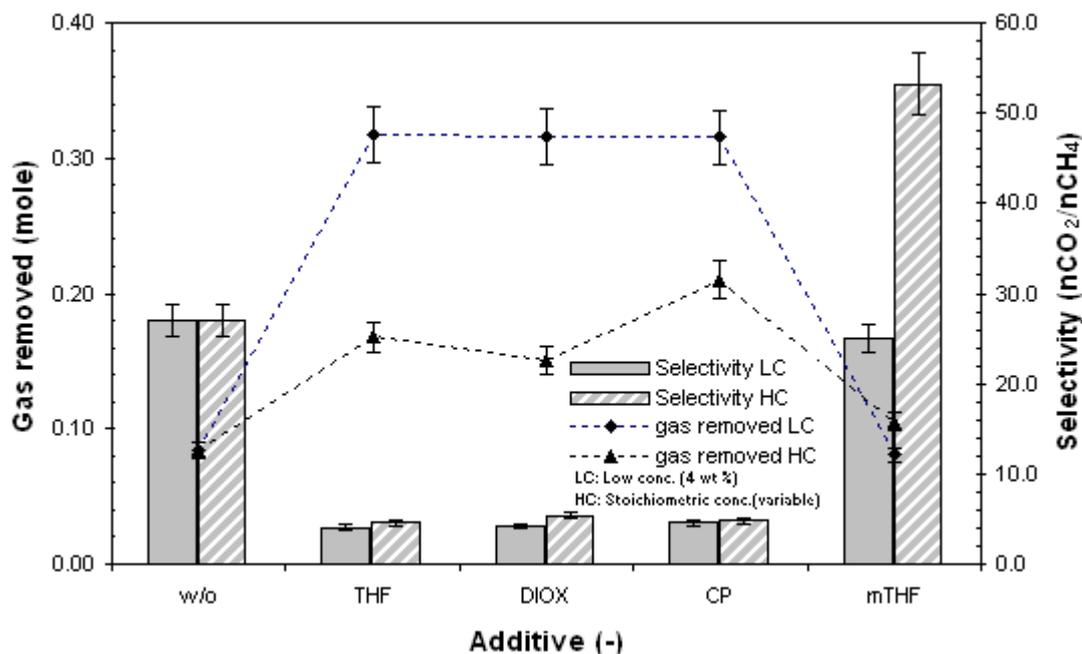


Figure IV-14. Quantité de gaz retirée et sélectivité de la capture du CO_2 en présence des différents additifs thermodynamiques à 4 % massique (noté LC sur le graphe) et à la concentration stœchiométrique (noté HC sur le graphe). Pression initiale $P_{load} = 4 \text{ MPa}$ et température cible $T_{targ} = 275 \text{ K}$

Ce graphe montre clairement que lorsque les hydrates se forment (avec le THF, le DIOX et le CP), la sélectivité ne dépend pas (ou peu) de la concentration à laquelle l'additif thermodynamique est utilisé. Par contre, la quantité de gaz retirée en dépend fortement : elle est de 60 à 100 % plus élevée à 4 % qu'à la concentration stœchiométrique de l'additif. D'un point de vue opérationnel pour un processus de captage du CO_2 par cristallisation d'hydrate de gaz en présence de ce type d'additifs, il serait donc plus intéressant de travailler à basse (entre 1 et 4 %) qu'à haute concentration (concentration stœchiométrique) d'additif thermodynamique, tout en gardant en tête qu'il existe un domaine de concentration de l'additif cinétique (SDS) sur lequel cette vitesse de consommation du gaz est optimale.

Pour les systèmes où il n'y a pas de formation d'hydrates (eau pure ou solution de m-THF), la "capture" du CO_2 provient uniquement de sa solubilisation dans la phase aqueuse : la quantité

de gaz retirée est alors de 2 à 4 fois plus faible que pour les systèmes où les hydrates se forment. La sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂ est quant à elle 5 à 13 fois plus élevée que celle obtenue en présence d'hydrates.

On notera que la solution de m-THF à la concentration stœchiométrique a une sélectivité 2 fois plus élevée que celle de l'eau pure. Par conséquent, concernant l'aspect sélectivité, la capture du CO₂ uniquement par solubilisation (par exemple avec une tour d'absorption du CO₂ en présence d'une solution de m-THF) apparaîtrait plus efficace que sa capture au moyen d'hydrates, dans la mesure où ce dernier procédé retire une quantité de CH₄ non négligeable (1 molécule de CH₄ pour 4 molécules de CO₂ retirées).

En conclusion de cette partie, nous montrons donc que le choix de l'additif thermodynamique et sa concentration dépend du facteur que l'on juge prépondérant dans la séparation à réaliser (sélectivité, cinétique ou quantité de gaz retiré). Parmi les quatre additifs testés (THF, DIOX, CP, m-THF), le m-THF ne convient pas car il ne permet pas la formation d'hydrate. Les trois autres induisent une formation d'hydrate avec une sélectivité en faveur du CO₂ du même ordre de grandeur (légèrement supérieure pour le CP), et il est préférable de les utiliser à faible concentration afin de favoriser la quantité de gaz retiré. Parmi ces trois derniers additifs, c'est le THF qui permet l'obtention d'une cinétique globale de capture la plus favorable (valeurs minimales pour $t_{50\%}$, $t_{90\%}$, et dn/dt maximal). Nous choisirons donc le THF comme l'additif thermodynamique de référence, notamment pour l'étude suivante (Partie B de ce chapitre) qui concerne l'influence des différents additifs cinétiques sélectionnés au chapitre I.

Partie B: Systèmes THF-(autres) additifs cinétiques

Dans cette partie, nous évaluerons l'effet de la combinaison des autres additifs cinétiques (SDBS et DATCl) sélectionnés dans le chapitre I avec le THF sur l'efficacité de la capture du CO₂. Pour ces expériences, nous avons fait varier la concentration de l'additif cinétique de quelques centaines de ppm à plusieurs milliers pour une concentration de THF fixe et égale à 4 % massique. La pression de chargement et la température cible ont été respectivement

fixées à 4 MPa et 275 K: ces valeurs correspondent aux conditions les plus favorables pour la formation des hydrates obtenues pour le mélange THF-SDS étudié dans la Partie A de ce chapitre. Les résultats obtenus avec le SDBS et le DATCI sont ensuite comparés à ceux obtenus avec le SDS.

Il est important de noter qu'en préliminaire à ces tests, nous avons réalisé une série d'expériences avec les additifs cinétiques seuls dans la solution aqueuse. Comme dans le cas du SDS, il n'a pas été possible de former des hydrates en l'absence de THF.

I. Système THF-Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate (SDBS)

I.1. Expérience préliminaire

Pour cette expérience, la concentration du SDBS a été fixée à 3000 ppm⁸. La Figure IV-15 montre: (a) l'évolution de la pression et de la température, (b) la variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, (c) le diagramme P - T correspondant et (d) quelques photos prises en cours d'expérience.

Le comportement obtenu en présence du SDBS est identique à celui observé avec le SDS, à savoir, une première cristallisation se produisant lors de la descente de la température (point B), suivie par une seconde cristallisation (point C) dans laquelle la consommation du gaz se produit. Les hydrates formés envahissent les hublots, ce qui montre que le SDBS permet également au mécanisme "capillary driven" de se mettre en place.

Le système se stabilise (point E) sur la courbe d'équilibre de l'hydrate binaire CO_2 - CH_4 donnée par la corrélation d'Adisasmito *et al.* (1991) ainsi que par le modèle CSMGem pour la composition finale mesurée pour la phase gazeuse. Aux incertitudes près, la quantité totale de gaz retirée (près de 56 %) est identique à celle enlevée de la phase gazeuse pour le système THF-SDS.

⁸ La CMC du SDBS pour des conditions "normales" (sans THF, ni CO_2 et à 298 K) est de 420 ppm (Weiss *et al.*, 2007).

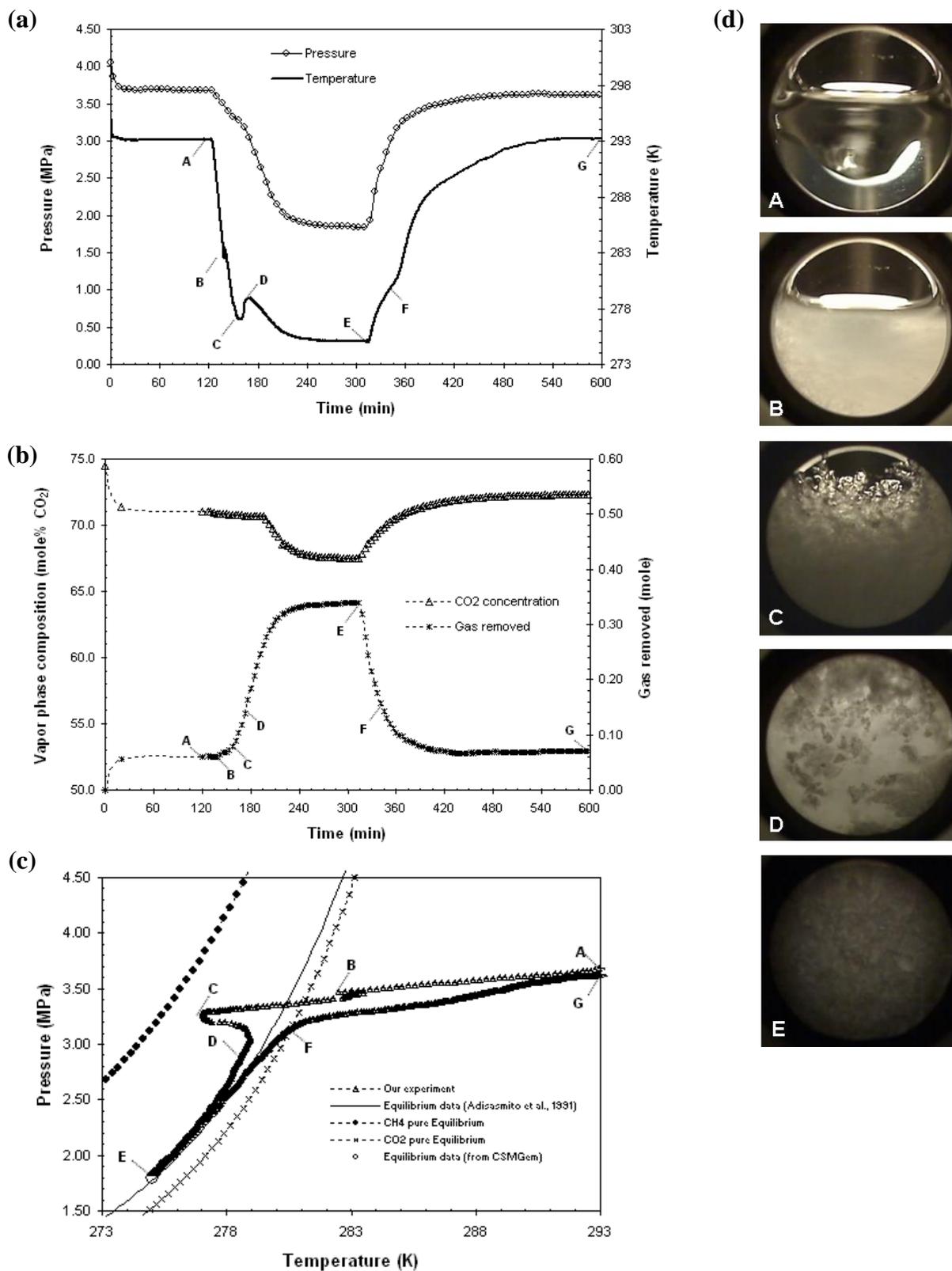


Figure IV-15. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système THF-SDBS

I.2. Effet de la concentration de SDBS

Pour cette étude, les concentrations de 0, 600, 1930, 3000, 3600 et 5800 ppm de SDBS ont été utilisées. En présence de THF et CO₂, la CMC du SDBS devrait avoir une valeur supérieure à 420 ppm – CMC pour les conditions "normales" (sans THF, ni CO₂ et à 298 K) (Weiss *et al.*, 2007) – en raison de l'augmentation de la polarité de la phase aqueuse. Comme la température de Krafft de ce tensioactif dans une solution à 4 % de THF est inférieure à 273 K (voir Annexe A-3), il est par conséquent probable que pour les concentrations de SDBS utilisées ici (du moins pour les plus élevées), des micelles soient présentes.

La Figure IV-16 montre la variation de la quantité de gaz retirée au cours du temps pour les différentes concentrations de SDBS testées. Les données quantitatives extraites de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-12.

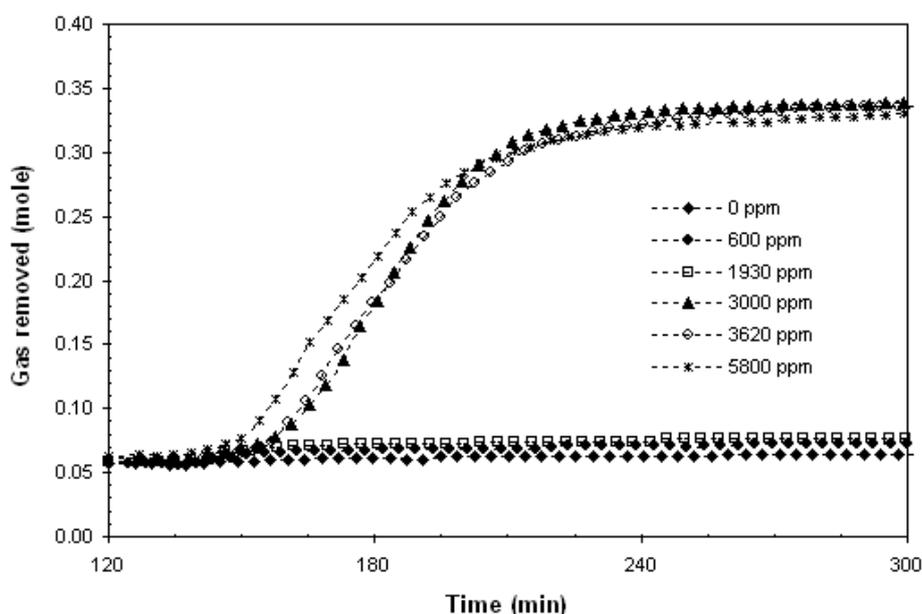


Figure IV-16. Évolution de la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse en fonction du temps pour les différentes concentrations de SDBS testées en présence de THF à 4 % massique

Pour les concentrations de 600 et 1930 ppm de SDBS, seule la première cristallisation (de l'hydrate mixte CO₂-CH₄-THF) a été observée. Aucune consommation significative de gaz n'a été constatée pendant la durée de l'expérience. L'hydrate formé, observé à travers les hublots du réacteur, a l'aspect d'une masse solide, blanche et compacte. Il ne "grimpe" pas sur les parois des hublots, ce qui suggère que le mécanisme "capillary driven" ne peut se déclencher

à ces concentrations de SDBS. Pour les concentrations supérieures ou égales à 3000 ppm, la cristallisation de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ se produit : il s'ensuit une consommation importante de gaz. Les paramètres cinétiques ($t_{50\%}$ et $t_{90\%}$) montrent que cette seconde cristallisation se produit plus tôt quand la concentration de SDBS augmente. Les valeurs de la vitesse de consommation des gaz, de la quantité totale de gaz retirée et de la sélectivité restent quant à elles constantes.

Tableau IV-12. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différentes concentrations de SDBS testées

[SDBS] (ppm)	Equilibrium conditions				Selectivity ($n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}$)	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)
	Pressure (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed (mole %)					
0	3.30	72.3	0.064	10.6	13.1	-	-	-
600	3.27	72.1	0.074	12.2	12.8	-	-	-
1930	3.28	71.8	0.076	12.5	12.9	-	-	-
3000	1.84	67.5	0.339	55.9	4.0	178	207	4.661
3620	1.83	67.8	0.336	55.7	4.0	176	198	4.659
5800	1.86	67.9	0.332	55.2	3.9	168	210	4.735

Cette série d'expériences montre donc qu'il existe une concentration de SDBS minimale, située quelque part entre 1930 et 3000 ppm, à partir de laquelle le mécanisme "capillary driven" peut se déclencher de façon effective. Il serait intéressant ici d'étudier plus en détail ce point en cherchant par exemple si cette concentration minimale est liée ou non à la CMC du SDBS aux conditions de l'expérience.

II. Système THF-Dodécyl Triméthyl Ammonium Chloride (DATCI)

II.1. Expérience préliminaire

Pour cette expérience, la concentration du DATCI a été fixée à 3000 ppm⁹. La Figure IV-17 montre: (a) l'évolution de la pression et de la température, (b) la variation de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retiré, (c) le diagramme P-T correspondant et (d) des photos prises en cours d'expérience.

⁹ La CMC du DATCI pour des conditions "normales" (sans THF, ni CO_2 et à 298 K) est de 5600 ppm (Miyake *et al.*, 2008).

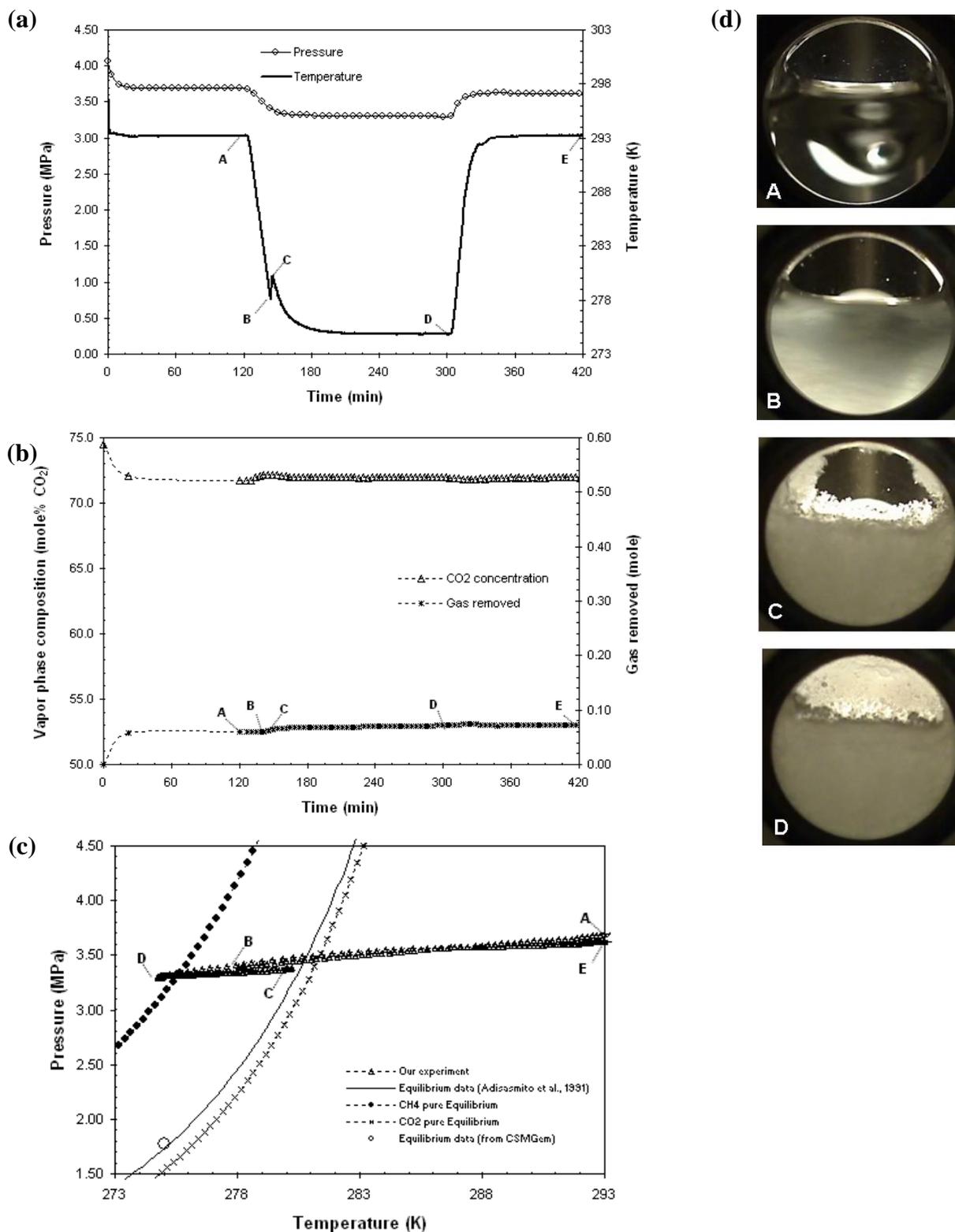


Figure IV-17. Variations : (a) de la pression et de la température, (b) de la composition de la phase gazeuse et de la quantité de gaz retirée, et (c) diagramme P - T correspondant, ainsi que (d) quelques photos prises au cours de l'expérience pour le système THF-DATCl

Comme on peut l'observer dans la figure précédente, seule la cristallisation de l'hydrate mixte (point B) se produit lors de la descente en température du réacteur. Ensuite, la réaction d'enclathration est arrêtée : la pression, la température, la composition de la phase gazeuse, la quantité de gaz retirée et l'apparence physique de l'hydrate n'évoluent plus, bien que le système soit plusieurs degrés à l'intérieur de la zone de stabilité de l'hydrate de CO₂ pur.

Les photos C et D montrent que l'hydrate formé ne recouvre pas intégralement les hublots du réacteur comme dans le cas du SDS et du SDBS. La morphologie du solide formé ainsi que la cinétique à laquelle il se forme (beaucoup plus lente) suggère un mécanisme différent de l'effet "capillary driven" décrit précédemment. On notera, même si cela n'est pas clairement visible sur la photo D, que des poches/inclusions d'eau liquide sont présentes.

II.2. Effet de la concentration de DATCl

Comme pour les autres additifs cinétiques, nous avons réalisé des expériences à différentes concentrations de DATCl (jusqu'à 7300 ppm, soit 1,3 fois la CMC du DATCl (sans THF, ni CO₂ et à 298 K)), en laissant parfois le système sous agitation durant plus de 24 heures à 275 K. Sachant que la température de Krafft du DATCl est inférieure à 273 K, il est probable que pour la (les) concentration(s) la (les) plus élevée(s) testée(s), des micelles étaient présentes dans le système.

Pour aucune des concentrations testées, nous n'avons observé de consommation significative de gaz, et donc on peut supposer qu'il y a eu très peu (ou pas) de cristallisation de l'hydrate binaire CO₂-CH₄. Dans tous les cas, l'hydrate formé initialement a l'aspect d'une masse solide blanche et compacte, où l'on peut voir la présence d'eau liquide traduisant une conversion faible de l'eau en hydrates. Au regard des observations et mesures réalisées en présence de DATCl, il est probable que les cristaux d'hydrate formés s'agglomèrent, ne permettant pas alors la formation (d'une quantité importante) de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ via le mécanisme "capillary driven".

III. Comparaison des différents systèmes

Dans ce paragraphe, les comportements obtenus en présence des différents additifs cinétiques testés sont comparés.

La Figure IV-18 montre l'évolution de : (a) la pression, (b) la température et (c) la quantité de gaz retirée et (d) une photo de l'intérieur du réacteur à la fin de chaque expérience. Le Tableau IV-13 présente les données obtenues pour les systèmes pour lesquels la concentration de l'additif cinétique vaut 3000 ppm, et celle de l'additif thermodynamique (THF) 4 % massique. P_{load} et T_{targ} valent respectivement 4 MPa et 275 K.

Nous pouvons ici faire plusieurs remarques et commentaires :

- Le DATCl n'a pas d'effet cinétique (positif). Pour les conditions expérimentales testées dans ce travail, il ne permet pas de former l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ou du moins de le former en quantité importante pour entraîner une consommation de gaz significative.
- En présence de SDS ou de SDBS, la formation de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ se produit:
 - les quantités de gaz retirées sont équivalentes (plus de 55 %), et les conditions obtenues à l'équilibre (en fin de réaction) sont, aux incertitudes expérimentales près, identiques. Le SDBS, n'a donc (comme le SDS) qu'un effet cinétique sur la formation des hydrates (pas d'effet thermodynamique).
 - les mécanismes impliqués sont apparemment les mêmes : (i) la présence du THF permet la formation d'un premier hydrate qui catalyse ensuite celle de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, (ii) l'additif cinétique évite que les particules d'hydrates formées ne s'agglomèrent, et (iii) la structure poreuse ainsi constituée entretient la croissance de l'hydrate binaire $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ par le mécanisme "capillary driven",

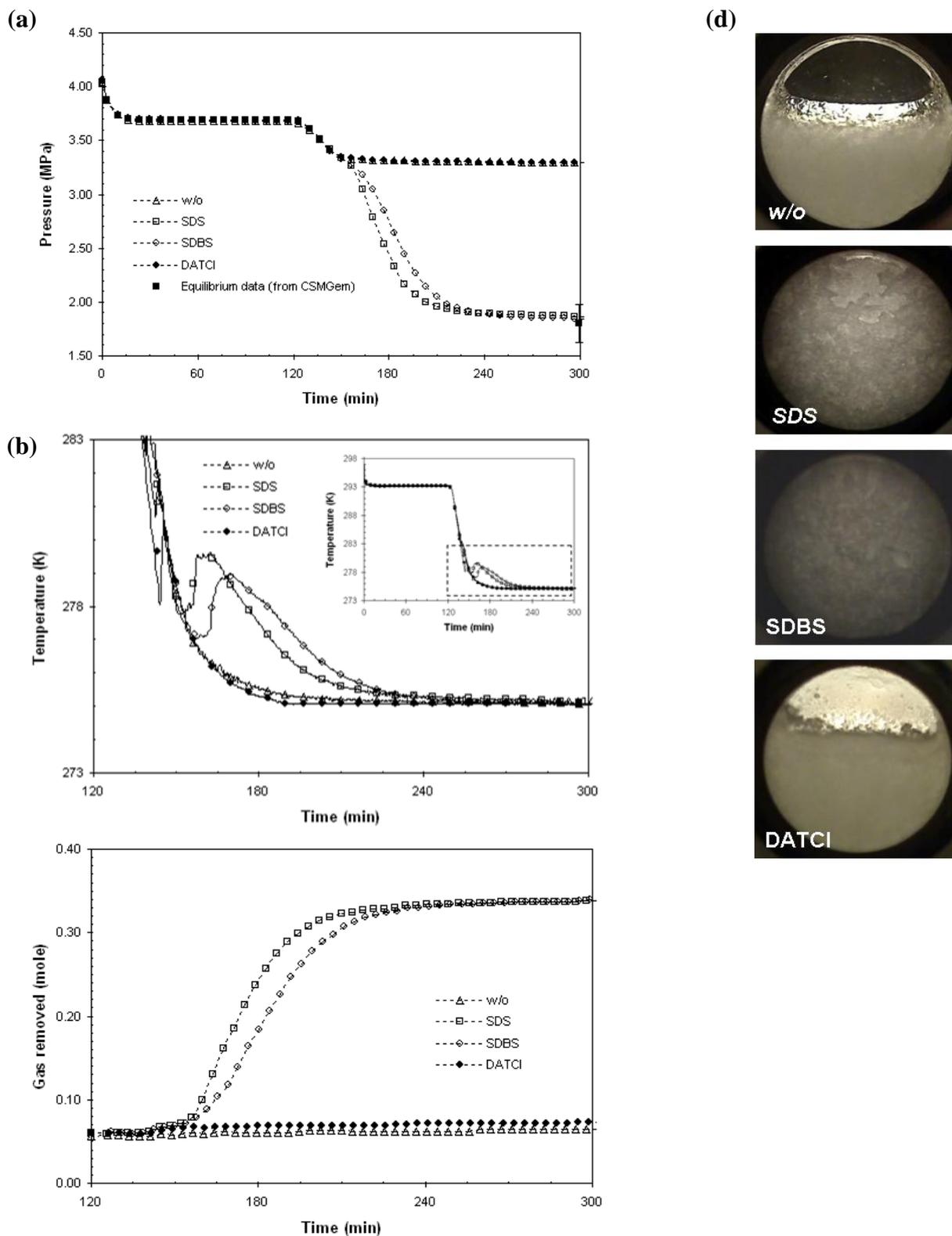


Figure IV-18. Variation (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la quantité de gaz retirée, et (d) photos prises à la fin de la phase de formation pour les systèmes contenant 3000 ppm d'additif cinétique et 4 % de THF

- A 3000 ppm, le SDS est probablement en dessous ou au voisinage de sa CMC alors que le SDBS est très certainement au-dessus de la sienne. Par ailleurs, la température de Krafft du SDS (avec 4 % de THF) étant supérieure à T_{targ} (275 K), il est possible que le SDS précipite lors de la descente de la température et que donc à T_{targ} il ne puisse former de micelles. Les résultats obtenus ici montrent donc qu'a priori il n'y a pas de corrélation directe entre la présence ou non de micelles et l'efficacité du procédé (en termes de quantité de gaz consommé et de cinétique du procédé).

Tableau IV-13. Conditions à l'équilibre et valeurs de $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ et dn/dt pour les différents additifs cinétiques testés en présence du THF

Additive	Equilibrium conditions					$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	$dn/dt \cdot 10^{-3}$ (mole/min)
	P_{exp} (MPa)	y_{CO_2} (mole %)	gas removed mole	Selectivity (%)	(n_{CO_2}/n_{CH_4})			
w/o	3.30	72.3	0.064	10.6	13.1	-	-	-
SDS	1.86	67.7	0.338	55.5	3.9	169	198	6.572
SDBS	1.84	67.5	0.339	55.9	4.0	178	207	4.661
DATCI	3.29	72.3	0.073	12.0	12.8	-	-	-

En conclusion de cette partie, parmi les trois additifs cinétiques testés (SDS, SDBS et DATCI) en couplage avec le THF, le DATCI ne permet pas d'obtenir une importante quantité de gaz retiré et n'a aucun effet sur la cinétique. Si on compare le SDS et le SBBS, les résultats en termes de sélectivité et de quantité de gaz retiré sont identiques. En revanche, le SDS apparaît comme l'additif plus favorable d'un point de vue cinétique.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'évaluer le potentiel d'un procédé "hydrates" pour séparer le CO₂ contenu dans un gaz de production (modélisé par un mélange CO₂-CH₄) riche en CO₂. Nous avons en particulier étudié l'influence d'additifs thermodynamiques et cinétiques (seuls ou associés) sur la sélectivité et la cinétique de la capture du CO₂, et ce pour différentes conditions opératoires.

Une revue bibliographique effectuée en début de thèse et centrée sur les additifs promoteurs d'hydrates, nous a permis de sélectionner sept composés susceptibles d'avoir des propriétés intéressantes pour l'application visée, parmi plus de soixante additifs identifiés : quatre additifs "thermodynamiques" – le tétrahydrofurane (THF), le 1-3 dioxolane (DIOX), le cyclopentane (CP) et le méthyl- tétrahydrofurane (m-THF) –, et trois additifs "cinétiques" – le sodium dodécyl sulfate (SDS), sodium dodécyl benzène sulfonate (SDBS) et le dodécyl triméthyl ammonium chloride (DATCl) –.

Un pilote expérimental a été conçu et construit pendant la thèse pour l'étude de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz. Équipé de moyens d'analyse de la composition de la phase gazeuse, d'enregistrement des conditions de pression et température, et d'acquisition vidéo, ce pilote nous a permis de recueillir un grand nombre de données expérimentales, en particulier sur la quantité de gaz retirée, la cinétique de cristallisation et la sélectivité de la séparation pour diverses conditions, ainsi que des informations plus qualitatives comme par exemple sur la morphologie des hydrates formés. Les expériences présentées ont toutes été réalisées en mode "batch" (sans appoint ou retrait de gaz) et sans agitation durant les phases de cristallisation.

Un modèle semi-empirique permettant de calculer le taux de conversion de l'eau en hydrate et la composition des différentes phases en présence (H-L-V) a également été développé. La construction de ce modèle a nécessité au préalable une étude poussée axée sur la solubilité d'un mélange de gaz CO₂-CH₄ dans une solution aqueuse contenant de faibles concentrations en additifs promoteurs (THF et SDS dans ce cas), et a permis d'établir une corrélation précise et facile d'utilisation.

L'étude détaillée du système SDS-THF a permis de montrer que l'utilisation combinée des deux types d'additifs (cinétique et thermodynamique) était nécessaire pour former des hydrates en quantité importante à des températures supérieures à celle de formation de la glace, et que dans ces conditions, deux types d'hydrates se formaient : l'un mixte, constitué de CO_2 , CH_4 , THF et d'eau, très certainement de structure sII, et l'autre binaire, constitué de CO_2 , CH_4 et d'eau, très certainement de structure sI.

Les observations et mesures réalisées ont conduit à établir le scénario suivant pour la formation de ces hydrates : le THF provoque la cristallisation de l'hydrate mixte qui favorise ensuite la cristallisation de l'hydrate binaire CO_2 - CH_4 dans lequel la majeure partie du gaz consommé est inséré. Le SDS permet d'éviter que les particules de l'hydrate mixte ne s'agglomèrent en masse compacte. La structure poreuse constituée est alors imbibée, par effet capillaire, par l'eau libre créant ainsi une large surface d'échange gaz/liquide qui entretient la croissance de l'hydrate binaire CO_2 - CH_4 . Ce mécanisme a été qualifié de "capillary driven"

Les formules estimées des hydrates formés indiquent que leur sélectivité vis-à-vis du CO_2 est pour tous les deux proche de 4, signifiant que 4 fois plus de CO_2 que de CH_4 est piégé dans l'hydrate.

Bien que, pour les domaines de variation étudiés, certains paramètres comme la concentration de THF et la pression impactent favorablement la quantité de gaz retirée et la cinétique de capture des gaz, la sélectivité reste quant à elle peut impactée par ces mêmes paramètres et prend typiquement une valeur comprise entre 3,8 et 5,2.

Mis à part le m-THF qui n'a pas permis la formation d'hydrates, les expériences réalisées avec les deux autres additifs thermodynamiques (DIOX et CP) associés au SDS ont montré des effets globalement similaires à ceux obtenus avec le THF : la sélectivité reste en particulier très proche pour ces trois additifs (comprise entre 4 et 5), seule la cinétique de capture des gaz diffère sensiblement d'un additif à l'autre, ce qui nous a conduit à identifier le THF comme le plus performant des trois additifs.

Les expériences dans lesquelles les différents additifs cinétiques (SDS, SDBS et DATCI) ont été associés au THF suggèrent que la capacité du tensioactif à s'adsorber sur le premier hydrate formé et à éviter que celui-ci ne s'agglomère en masse compacte est le facteur

essentiel pour permettre ensuite la cristallisation du second hydrate sur lequel la consommation du gaz s'effectue. Il existe une concentration minimale (différente selon le tensioactif utilisé) pour que la cristallisation du second hydrate puisse se produire. Au-delà de cette concentration, la concentration de l'additif cinétique semble être un facteur de deuxième ordre. A priori il n'y a pas de corrélation directe entre la présence ou non de micelles et l'efficacité du procédé (en termes de quantité de gaz consommé et de cinétique du procédé). La sélectivité de la capture vis-à-vis du CO₂ reste quant à elle voisine de 4.

Du point de vue cinétique, le couplage d'un additif thermodynamique et d'un additif cinétique, est une voie prometteuse. Nos résultats montrent clairement que cette association peut s'avérer performante pour réduire les temps d'induction et augmenter la vitesse d'enclathration. Toutefois, la cinétique de capture reste lente (plusieurs heures), et ce point doit être encore largement amélioré pour envisager d'extrapoler un procédé "hydrates" à plus grande échelle.

L'ensemble de nos résultats confirment les conclusions d'études théoriques récentes (van Denderen *et al.*, 2009; Herri *et al.*, 2012) traitant de la capture du CO₂ par cristallisation d'hydrates avec ce même type de mélange de gaz. La sélectivité de la capture en faveur du CO₂ reste faible car une quantité trop importante de CH₄ est également prélevée par la phase hydrate. Ainsi, le développement à l'échelle industrielle d'un procédé "hydrates" apparaît difficilement envisageable pour séparer le CO₂ provenant de gisements de gaz naturels riches en CO₂. En revanche, même si les perspectives d'un procédé "hydrates" pour le traitement du gaz naturel apparaissent limitées, il est par contre possible qu'un tel procédé se développe pour le traitement des gaz de fumées (mélange N₂-CO₂), et les progrès réalisés sur les aspects cinétiques pourront bénéficier à ce type d'applications.

Concernant les perspectives à donner à ce travail, des travaux complémentaires pourraient être envisagées pour compléter ces résultats et apporter un nouvel éclairage d'un point de vue plus fondamental.

Il serait notamment intéressant de pouvoir identifier les structures d'hydrates formées au cours des différentes expériences en utilisant, par exemple, des techniques spectroscopiques in-situ comme la spectroscopie Raman. En particulier, l'hypothèse faite concernant la structure et la composition du premier hydrate formé (un hydrate mixte de structure sII

contenant à la fois l'additif thermodynamique, du CO₂ et du CH₄) pourrait être confrontée à l'expérience et à des mesures quantitatives.

Il serait également pertinent de mettre en place une technique de dosage des espèces présentes en phase liquide (par exemple une technique spectrale in-situ, ou une analyse chromatographique de type ionique ou HPLC) pour déterminer expérimentalement (et de façon directe) la formule de l'hydrate. La mise en place d'une telle technique de mesure pourrait également permettre de mesurer au cours de temps la concentration de l'additif thermodynamique dans la solution résiduelle, et ainsi vérifier une hypothèse importante du modèle qui consiste à supposer que l'additif thermodynamique est entièrement consommé au moment où l'hydrate mixte se forme.

Il est clair que le couplage entre différents additifs, et notamment le couplage entre un additif cinétique et un additif thermodynamique, ouvre une voie de recherche intéressante et encore relativement peu explorée. Au vu des nombreux couplages possibles, on peut raisonnablement penser que le système THF-SDS (qui est apparu le plus favorable dans cette thèse) ne constitue pas – dans l'absolu – le couple d'additifs optimal. Il est donc vraisemblable que des combinaisons d'additifs plus performantes pourront être trouvées.

Un des points des plus importants à élucider réside dans les mécanismes d'action de ces additifs, et notamment l'effet du tensioactif. Pour cela, il serait nécessaire d'investiguer de façon plus approfondie un système modèle (comme le système hydrate de CO₂-SDS), et cela à différentes échelles spatiales (monocristal, goutte, réacteur, boucle de circulation). Par exemple, des tests rhéologiques pourraient être envisagés pour tenter de mettre en évidence et ensuite quantifier l'effet antiagglomérant du SDS et du SDBS, et lever ainsi une de nos hypothèses.

Enfin, il est nécessaire de tendre vers une meilleure compréhension des interactions entre tensioactifs et hydrates pour arriver, par exemple, à comprendre pourquoi certains tensioactifs peuvent être efficaces, et d'autres non. Pour avancer dans cette direction, il serait pertinent de mener des travaux plus fondamentaux à l'échelle de la molécule, comme par exemple de simulation moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE**- A -**

Adisasmito, S.; Frank, R. J.; Sloan, E. D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *J. Chem. Eng.* **1991**, *36*, 68-71.

Anderson, G. K. Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions. *J. Chem. Eng.* **2002**, *47*, 219-222.

Anklam, M.R.; York, J. D.; Helmerich, L.; Firoozabadi, A. Effects of Antiagglomerants on the Interactions Between Hydrate Particles. *AIChE Journal*. **2008**, *54*, 565-574.

Arjmandi, M.; Chapoy, A.; Tohidi, B. Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide. *J. Chem. Eng.* **2007**, *52*, 2153-2158.

- B -

Baker, R. W. ; Lokhandwala, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*(7), 2109-2121.

Bakshi, M. S. Micelle Formation by Anionic and Cationic Surfactants in Binary Aqueous Solvents. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **1993**, *89*(24), 4323-4326.

Bao, Z.; Alnemrat, S.; Yu, L.; Vasiliev, I.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. Kinetic Separation of Carbon Dioxide and Methane on a Copper Metal-Organic Frame-Work. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *357*, 504-509.

Bara, J. E.; Camper, D. E.; Gabriel, C. J.; Friedman, B. M.; Israel, A. Gas Processing with Ionic Liquid-Amine Solvents. In: *89th Annual Convention of the GPA Convention*, Austin, TX, USA, March 21-24, **2010**.

Belandria, V.; Mohammadi, A. H.; Richon, D. Volumetric Properties of the (Tetrahydrofuran + Water) and (Tetra-n-butyl Ammonium Bromide + Water) Systems: Experimental Measurements and Correlations. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 1382-1386.

Belandria, V.; Eslamimanesh, A.; Mohammadi, A. H.; Théveneau, P.; Legendre, H.; Richon, D. Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (9), 5783-5794.

Bellussi, G.; Broccia, P.; Carati, A.; Millini, R.; Pollesel, P.; Rizzo, C.; Tagliabue M. Silica-Aluminas for Carbon Dioxide Bulk Removal from Sour Natural Gas. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2011**, *146* (1-3), 134-140.

Beltran, J.G.; Bruusgaard, H.; Servio, P. Gas Hydrate Measurement Techniques and Phase Rule Considerations. *J. Chem. Thermodynamics.* **2012**, *44*, 1-4.

Beltran, J.G.; Servio, P. Equilibrium Studies for the System Methane + Carbon Dioxide + Neohexane + Water. *J. Chem. Eng.* **2008**, *53*, 1745-1749.

Bergeron, S.; Servio, P. CO₂ and CH₄ Mole Fraction Measurements during Hydrate Growth in a Semi-Batch Stirred Tank Reactor and its Significance to Kinetic Modeling. *Fluid Phase Equilibria.* **2009**, *276*, 150-155.

Bouchemoua, A.; Fezoua, A.; Ouabras, Y.; Chauvy, F.; Cameirao, A.; Herri, J.-M. CO₂ Capture by Gas Mixtures Hydrate Crystallisation. In 'XII' Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI^e siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Marseille, **2009**.

BP. *Statistical Review of World Energy June 2012*. United Kingdom, **2012**.
www.bp.com/statisticalreview

Burr, B.; Lyddon, L. A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal. In: *87th Annual GPA Convention*, Grapevine, TX, USA, March 2 - 5, **2008**.

Bruusgaard, H.; Servio, P. Prediction of Methane and Carbon Dioxide Solubilities for the CH₄ + CO₂ + H₂O System under Hydrate-Liquid-Vapor Equilibrium. *Fluid Phase Equilibria.* **2011**, *305*, 97-100.

- C -

Campbell, J. *Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants*. John Campbell Company: Columbia, **2003**.

Chen, L.-F.; Soriano, A. N.; Li, M.-H. Vapor Pressures and Densities of the Mixed-Solvent Desiccants (Glycols + Water + Salts). *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 724-730.

Chen, Q.; Yu, Y.; Zeng, P.; Yang, W.; Liang, Q.; Peng, X.; Liu, Y.; Hu, Y. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate on the Formation Rate of CO₂ Hydrate. *Journal of Natural Gas Chemistry.* **2008**, *17(3)*, 264-267.

Clodic, D.; Youness, M. Method and System for Extracting Carbon Dioxide by Anti-sublimation for Storage Thereof. US Patent 2004/0148961 A1, **2004**.

Collett, T. ; Lewis, R. ; Uchida, T. El creciente interés en los hidratos de gas. *Oilfield Review.* Otoño de **2000**.

Corak, D.; Barth, T.; HØiland, S.; Skodvin, T.; Larsen, R.; Skjetne, T. Effect of subcooling and amount of hydrate former on formation of cyclopentane hydrates in brine. *Desalination.* **2011**, *278*, 268-274.

- D -

Dabrowski, N.; Windmeier, C.; Oellrich, L. R. Purification of Natural Gases with High CO₂ Content Using Gas Hydrates. *Energy Fuels.* **2009**, *23*, 5603-5610.

Datta, A. K.; Sen, P. K. Optimization of Membrane Unit for Removing Carbon Dioxide from Natural Gas. *Journal of Membrane Science.* **2006**, *283(1-2)*, 291-300.

de Deugd, R. M.; Jager, M. D.; de Swaan, J. Mixed Hydrates of Methane and Water-soluble Hydrocarbons Modeling of Empirical Results. *AIChE Journal* **2001**, *47(3)*, 693-704.

Delahaye, A.; Fournaison, L.; Marinhas, S.; Chatti, I.; Petitet J.-P.; Dalmazzone, D.; Fürst, W. Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 391-397.

Deppe, G.; Tam, S. S.; Currier, R. P.; Young, J. S.; Anderson, G. K.; Le, L.; Spencer, D. F. Developments in the SIMTECHE Process-Separation of CO₂ From Coal Syngas by Formation of Hydrates. **2006**. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/210.pdf>

Diamond, L. W.; Akinfiev, N. N. Solubility of CO₂ in Water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria*. **2003**, *208*, 265-290.

Dyadin, Y. A.; Zhurko, F. V.; Bondaryuk, I. V.; Zhurko, G. O. Clathrate Formation in Water-Cyclic Ether Systems at High Pressures. *J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*. **1991**, *10*, 39-56.

Di Profio, P.; Arca, S.; Germani, R.; Savelli, G. Surfactant Promoting Effects on Clathrate Hydrate Formation: Are Micelles Really Involved? *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 4141-4145.

Duc, N. H.; Chauvy, F.; Herri, J-M. CO₂ Capture by Hydrate Crystallization – A Potential Solution for Gas Emission of Steelmaking Industry. *Energy Conversion and Management*. **2007**, *48*, 1313-1322.

- E -

Economides, M. J.; Oligney, R. E.; Lewis, P. E. U.S. Natural Gas in 2011 and Beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. **2012**, *8*, 2-8.

ExxonMobil. The Outlook for Energy: A View to 2040. USA, **2012**. www.exxonmobil.com/energyoutlook.

- F -

Fan, S.-S.; Guo, Y.-K.; Guo, K.-H.; Chen, Y. Methane Storage in Hydrate Form Using Calcium Hypochlorite as Additive. *Fuel Chemistry Division Preprints*. **2002**, *47 (1)*, 347-348.

Fan, S.; Li, S.; Wang, J.; Lang, X.; Wang, Y. Efficient Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas by Formation TBAB or TBAF Semiclathrate Hydrates. *Energy & Fuels*. **2009**, *23*, 4202-4208.

Farajzadeh, R.; Barati, A.; Delil, H. A.; Bruining, J.; Zitha, P. L. J. Mass Transfer of CO₂ into Water and Surfactant Solutions. *Pet. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 1493-1511.

Feng, M.; Reddy, S. A Review of Recent Progress in Ion Liquids for CO₂ Capture from Flue Gas. *Carbon Capture Journal*. **2012**.

- G -

Ganji, H.; Manteghian, M.; Sadaghianizadeh, K.; Omidkhah, M. R.; Mofrad H. R Effect of Different Surfactants on Methane Hydrate Formation Rate, Stability and Storage Capacity. *Fuel*. **2007**, *86*, 434-441.

Gaudette, J.; Al-Adel, S.; Servio, P. Phase Equilibria for the CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System. *Thesis Master of Engineering*, **2007**, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, QC, Canada.

Gayet, P.; Dicharry, C.; Marion, G.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; Nesterov, A. Experimental Determination of Methane Hydrate Dissociation Curve up to 55MPa by Using a Small Amount of Surfactant as Hydrate Promoter. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 5751-5758.

Gennaro, A.; Isse, A. A.; Vianello, E. Solubility and Electrochemical Determination of CO₂ in Some Dipolar Aprotic Solvents. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *289*, 203-215.

Gholinezhad, J.; Chapoy, A.; Tohidi, B. Separation and Capture of Carbon Dioxide from CO₂/H₂ Syngas Mixture using Semi Clathrate Hydrates. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *749*, 174-1751.

Giavarini, C.; Maccioni, F.; Santarelli, M. L. CO₂ Sequestration from Coal Fired Power Plants. *Fuel*. **2010**, *89*, 623-628.

Gmehling, J.; Krentscher, B. The Excess Enthalpy of Tetrahydrofuran (Oxolane) + Water, a Binary Liquid Mixture with Closed Limiting Miscibility Curve, below (343.15 K), between (383.15 K), and above (416.29 K) the Consolute Temperatures. *Int. Electron. J. Phys.-Chem.* **1995**, *1*, 291-296.

Gnanendram, N.; Amin, R. The Effect of Hydrotropes on Gas Hydrate Formation. *J. Petr. Sci. Eng.* **2003**, *40*, 37-46.

Goel, N. In Situ Methane Hydrate Dissociation with Carbon Dioxide Sequestration: Current Knowledge and Issues. *J. Petr. Sci. Eng.* **2006**, *51*, 169-184.

Golombok, M.; Ineke, E.; Rojas, J. C.; He Y. Y.; Zitha, P. Resolving CO₂ and Methane hydrate formation kinetics. *Environ Chem Lett.* **2009**, *7*, 325-330.

- H -

Hashemi, S.; Macchi, A.; Bergeron, S.; Servio, P. Prediction of Methane and Carbon Dioxide Solubility in Water in the Presence of Hydrate. *Fluid Phase Equilibria*. **2006**, *246*, 131-136.

He, Y.; Rudolph, E.S.; Zitha, P.; Golombok, M. Kinetics of CO₂ and Methane Hydrate Formation: An Experimental Analysis in the Bulk Phase. *Fuel*. **2011**, *90(1)*, 272-279.

Herri, J.-M.; Bouchemoua, A.; Kwaterski, M.; Fezoua, A.; Ouabbas, Y.; Cameirao, A. Gas Hydrate Equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ Gas Mixtures-Experimental Studies and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria*. **2011**, *301*, 171-190.

Hubbard, B. New and Emerging Technologies. In: *89th Annual Convention of the GPA Convention*, Austin, TX, USA, March 21-24, **2010**.

- J -

Jager, M. D.; De Deugd, R. M.; Peters, C. J.; Arons, J. de S.; Sloan, E. D. A Model for Systems with Soluble Hydrate Formers. *Annals New York Academy of Sciences*. **2000**, *912*, 917-923.

Jager, M. D.; De Deugd, R. M.; Peters, C. J.; Arons, J. de S.; Sloan, E. D. Experimental Determination and Modeling of Structure II Hydrates in Mixtures of Methane+Water+1,4-dioxane. *Fluid Phase Equilibria*. **1999**, *165*, 209-223.

Jensen, M.; Baxter, L. L.; Bence, C.; Hoeger, C.; Stitt, K. Cryogenic CO₂ Removal from Natural Gas by Desublimation in Staged Heat Exchanger. *Advances in Fluid-Particle Separation Processes. AiCHE*. **2012**, Paper 286883.

Jerbi, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Haberschill, P. Characterization of CO₂ Hydrate Formation and Dissociation Kinetics in a Flow Loop. *International Journal of Refrigeration*. **2010**, DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2010.09.003.

- K -

Kalogerakis, N.; Jamaluddin, A. K. M.; Dholabhai, P. D.; Bishnoi, P. R. Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetics. In *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (SPE 25188)*, New Orleans, LA, **1993**.

Kang, S.-P.; Lee, H.; Lee, C.-S.; Sung, W.-M. Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing CO₂, N₂ and Tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria*. **2001**, *185*, 101-109.

Kang, S.; Lee, H. Recovery the CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements. *Environ Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4397-4400.

Karaaslan, U.; Parlaktuna, M. Promotion Effect of Polymers and Surfactants on Hydrate Formation Rate. *Energy Fuels*. **2002**, *16(6)*, 1413-1416.

Karanjkar, P. U.; Lee, J. W.; Morris, J. F. Surfactant Effects on Hydrate Crystallization at the Water–Oil Interface: Hollow-Conical Crystals. *Crystal Growth & Design*. **2012**, *12 (8)*, 3817-3824.

Kashchiev, D.; Firoozabadi, A. Driving Force for Crystallization of Gas Hydrates. *Journal of Crystal Growth*. **2007**, *241*, 220-230.

Kawamura, T.; Takeya, S.; Ohtake, M.; Yamamoto, Y.; Enclathration of Hydrogen by Organic-Compound Clathrate Hydrates. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 2417-2420.

Kiyohara, O.; D'Arcy, P. J.; Benson, G. C. Thermal Expansivities of Water +Tetrahydrofuran Mixtures at 298.15 K. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2803-2807.

Kim, S. M.; Lee, J. D.; Lee, H. J.; Lee, E. K.; Kim, Y. Gas Hydrate Formation Method to Capture the Carbon Dioxide for Pre-combustion Process in IGCC Plant. *International Journal Hydrogen Energy*. **2011**, *36*, 1115-1121.

Kim, T.-S.; Kida, T.; Nakatsuji, Y.; Ikeda, I. Preparation and Properties of Multiple Ammonium Salts Quaternized by Epichlorohydrin. *Langmuir*. **1996**, *12(26)*, 6304-6308.

Klauda, J. B.; Sandler, S. I. Phase Behavior of Clathrate Hydrates: A Model for Single and Multiple Gas Component Hydrates. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 27-41

Koh, C. A.; Sloan, E. D.; Sum, A. K.; Wu, D. T. Fundamentals and Applications of Gas Hydrates. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 237-257

Koh, C. A.; Sum, A. K., Sloan, E. D. State of the Art: Natural Gas Hydrates as a Natural Resource. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2012**, *8*, 132-138.

Kohl, A.; Nielsen R. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company: Houston, **1997**.

Kuo, P-C.; Chen, L-J.; Lin, S-T.; Chen, Y-P. Measurements for the Dissociation Conditions of Methane Hydrate in the Presence of 2-Methyl-2-propanol. *J. Chem Eng.* **2010**, *55*, 5036-5039.

Kwon, T.-H.; Kneasfsey, T. J.; Rees, E. V. L. Thermal Dissociation Behavior and Dissociation Enthalpies of Methane-Carbon Dioxide Mixed Hydrates. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 8169-8175.

- L -

Lazzaroni, M. J.; Bush, D.; Jones, R.; Hallett, J. P.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. High-Pressure Phase Equilibria of some Carbon Dioxide–Organic–Water Systems. *Fluid Phase Equilibria.* **2004**, *224*, 143-154.

Lee, H.J.; Seo, Y.; Seo, Y.-T.; Moudrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A. Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5202-5205.

Lee, H. J.; Lee, J. D.; Linga, P.; Englezos, P.; Kim, Y. S.; Lee, M. S.; Kim, Y. D. Gas Hydrate Formation Process for Pre-Combustion Capture of Carbon Dioxide. *Energy.* **2010(a)**, *35*, 2729-2733.

Lee, J.-W.; Lu, H.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. Thermodynamic and Molecular-Scale Analysis of New Systems of Water-Soluble Hydrate Formers + CH₄. *J. Phys. Chem. B.* **2010(b)**, *114*, 13393-13398.

Linga, P.; Kumar, R.; Lee, J.; Ripmeester, J.; Englezos, P. A New Apparatus to Enhance the Rate of Hydrate Formation: Application to Capture of Carbon Dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control.* **2010**, *4* (4), 630-637.

Li, X.-S.; Xu, C.-G.; Chen Z.-Y.; Wu, H.-J. Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate Process for Post-combustion Capture of Carbon Dioxide in the Presence of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride. *Energy.* **2010(a)**, *35*, 3902-3908.

Li, S.; Fan, S.; Wang, J.; Lang, X.; Wang, Y. Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO₂ in the Presence of Tetra-n-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride). *J. Chem. Eng. Data.* **2010(b)**, *55* (9), 3212-3215.

Liang, D.-Q.; Du, J.-W.; Li, D.-L. Hydrate Equilibrium Data for Methane + tert-Butylamine + Water. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 1039-1041.

Liu, N.; Gong, G.; Liu, D.; Xie, Y. Effects of Additives on Carbon Dioxide Hydrate Formation. In *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, Canada, July 6-10, **2008**.

Lo, C.; Zhang, J. S.; Couzis, A.; Somasundaran, P.; Lee, J. W. Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Cyclopentane Hydrates. *Journal of Physical Chemistry C.* **2010**, *114*, 13385-13389.

Long, F.; Fan, S.; Wang, Y.; Lang, X. Promoting Effect of Super Absorbent Polymer on Hydrate Formation. *J. N. G. Chem.* **2010**, *19*, 251-254.

- M -

Maddox, R. *Gas Conditioning and Processing*. Volume 4: Gas and Liquid Sweetening. **1982**.

Makino, T.; Yamamoto, T.; Nagata, K.; Sakamoto, H.; Hashimoto, S.; Sugahara, T.; Ohgaki, K. Thermodynamic Stabilities of Tetra-n-butyl Ammonium Chloride + H₂, N₂, CH₄, CO₂, or C₂H₆ Semiclathrate Hydrate Systems. *J. Chem. Eng.* **2010**, *55*, 839-841.

Malegaonkar, M. B.; Dholabhai, P. D.; Bishnoi P. R. Kinetics of Carbon Dioxide and Methane Hydrate Formation. *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, *75*, 1090-1099.

Martínez, M. Etude des Coulis D'Hydrates de CO₂ en Présence D'Additifs pour la Réfrigération Secondaire. PHD These, **2009**. L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.

Matsuda, H.; Kamihama, N.; Kurihara, K.; Tochigi, K.; Yokoyama, K. Measurement of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Tetrahydrofuran Using an Automatic Apparatus. *J. of Chem. Eng. of Japan.* **2011**, *44(3)*, 131-139.

Matous, J.; Hrnčirik, J.; Novak, J. P.; Sobr, J. Liquid-Liquid Equilibrium in the System Water-Tetrahydrofuran. *Czech. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 1904-1905.

Mayoufi, N.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Dalahaye, A.; Fournaison, L. CO₂ Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies. *J. Chem. Eng.* **2010**, *55*, 1271-1275.

Miyake, M.; Yamada, K.; Oyama, N. Self-Assembling of Guanidine-Type Surfactant. *Langmuir*. **2008**, *24*(16), 8527-8532.

Mohammadi, A. H.; Richon, D. Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Methyl Cyclopentane, Methyl Cyclohexane, Cyclopentane or Cyclohexane + Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 5319-5322.

Mondal, M., Balsora, H.; Varshney, P. Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: A Review. *Energy*. **2012**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.

Mooijer-van den Heuvel, M. M.; Peters, C. J.; Arons, J. de S. Influence of Water-insoluble Organic Components on the Gas Hydrate Equilibrium Conditions of Methane. *Fluid Phase Equilibria*. **2000(a)**, *172*, 73-91.

Mooijer-van den Heuvel, M. M.; de Deugd, R. M.; Peters, C. J.; Arons, J. de S. Hydrate Promoting Capabilities of Some in Water Soluble and Insoluble Organics on the Formation of Methane gas Hydrate. *Entropie*. **2000(b)**, (224/225), 50-55.

- N -

Nakano, S.; Ohgaki, K. Relative Cage-Occupancy of CO₂-Methane Mixed Hydrate. *J. of Chem. Eng. of Japan* 2000, *33*(3), 554-556.

Naorem, H.; Devi, S. D. Conductometric and Surface Tension Studies on the Micellization of Some Cationic Surfactants in Water-Organic Solvent Mixed Media. *Journal of Surface Science and Technology*. **2006**, *22* (3-4), 89-100.

Nichols, J. L.V.; Friedman, B. M.; Nold, A. L.; McCutcheon, S.; Goethe, A. 2009. Processing Technologies for CO₂ Rich Gas. In: *88th Annual Convention of the Gas Processors Association*, San Antonio, Texas. **2009**.

Nikitin, B. A. Chemical Properties of the Rare Gases. *Nature*, **1937**, *140*, 643.

Noik, C.; Bavière, M.; Defives, D. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *115*(1), 36-45.

Novotny, P; Söhnle, O. Densities of Binary Aqueous Solutions of 306 Inorganic Substances. *J. Chem. Eng. Data*. **1988**, *33*, 49-55.

- O -

Ohgaki, K.; Takano, K.; Sangawa, H.; Matsubara, T.; Nakano, S. Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates -Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System- *J. of Chem. Eng. of Japan* **1996**, 29(3), 478-483.

Ohmura, R.; Matsuda, S.; Takeya, S.; Ebimuda, T.; Narita, H. Phase Equilibrium for Structure-H Hydrates Formed with Methane and Methyl-Substituted Cyclic Ether. *International Journal of Thermophysics*. **2005**, 26(5), 1515-1523.

Okutani, K.; Kuwabara, Y.; Mori, Y. H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: an Experimental Study Using Methane and Sodium Alkyl Sulfates. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 183-194.

Ownby, D. W.; Prapaitrakul, W.; King, A. D. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide, Sodium Dodecyl Sulphate, Sodium 1-Heptanesulfonate, and Sodium Perfluorooctanoate. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 125 (2), 526-533.

- P -

Park, Y.; Cha, M.; Shin, W.; Cha, J.-H.; Lee, H.; Ripmeester, J. A. Thermodynamic and Spectroscopic Analysis of Tert-Butyl Alcohol Hydrate: Application for the Methane Gas Storage and Transportation. In *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, Canada, July 6-10, **2008**.

Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem.Fundam.* **1976**, 15 (1), 59-64.

Perry, R.; Green, W. *Perry's Chemical Engineering Handbook*; McGraw-Hill: New York, **1999**.

- Q -

Qin, J.; Rosenbauer, R. J.; Duan, Z. Experimental Measurements of Vapor-Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System. *J. Chem. Eng.* **2008**, 53, 1246-1249.

- R -

Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135-144.

Ricaurte, M.; Torr , J.-P.; Asbai, A.; Broseta, D.; Dicharry, C. Experimental Data, Modeling, and Correlation of Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Solutions Containing Low Concentrations of Clathrate Hydrate Promoters: Application to CO₂–CH₄ Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*(7), 3157-3169.

Roy, S.; Mehra, A.; Bhowmick, D. Prediction of Solubility of Nonpolar Gases in Micellar Solutions of Ionic Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *196*, 53-61.

Rufford, T. E.; Smart, S.; Watson, G. C. Y.; Graham, B. F.; Boxall, J.; Diniz da Costa, J. C.; May, E. F. The Removal of CO₂ and N₂ from Natural Gas: a Review of Conventional and Emerging Process Technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* **2012**, *94-95*, 123-154.

- S -

Sabil, K. M.; Azmi, N.; Mukhtar, H. A Review on Carbon Dioxide Hydrate Potential in Technological Applications. *J. of Applied Sci.* **2011**, *11*(21), 3534-3540.

Sabil, K. M.; Witkamp, G.-J.; Peters, C. J. Phase Equilibria in Ternary (Carbon Dioxide+Tetrahydrofuran+Water) System in Hydrate-Forming Region: Effects of Carbon Dioxide Concentration and the Occurrence of Pseudo-Retrograde Hydrate Phenomenon. *J. Chem. Thermodynamics.* **2010(a)**, *42*, 8-16.

Sabil, K. M.; Duarte, A. R.; Zevenbergen, J.; Ahmad, M. M.; Yusup, S.; Omar, A. A., Peters, C. J. Kinetic of Formation for Single Carbon Dioxide and Mixed Carbon Dioxide and Tetrahydrofuran Hydrates in Water and Sodium Chloride Aqueous Solution. *International of Greenhouse Gas Control.* **2010(b)**, *4*, 798-805.

Schicks, J. M.; Numann, R.; Erzinger, J. Phase Transitions in Mixed Gas Hydrates: Experimental Observations versus Calculated. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 11468-11474.

Schicks, J. M.; Ripmeester, J. A. The Coexistence of Two Different Methane Hydrate Phases under Moderate Pressure and Temperature Conditions: Kinetic versus Thermodynamic Products. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*(25), 3310-3313.

- Seo, Y.; Lee, H.; Moudrakovski, I.; Ripmeesrter, J. Phase Behavior and Structural Characterization of Coexisting Pure and Mixed Clathrate Hydrates. *ChemPhysChem*. **2003**, *4(4)*, 379–382.
- Seo, Y.; Lee, H.; Yoon, H. Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane and Water System. *J. Chem. Eng. Data*. **2001(a)**, *46*, 381-384.
- Seo, Y.; Kang, S.-P.; Lee, H. Experimental Determination and Thermodynamic Modeling of Methane and Nitrogen Hydrates in the Presence of THF, Propylene Oxide, 1,4-dioxane and Acetone. *Fluid Phase Equilibria* **2001(b)**, *189*, 99-110.
- Seo, Y.-T.; Lee, H.; Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water Mixtures. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, *105*, 10084-10090.
- Servio, P.; Lagers, F.; Peters, C.; Englezos, P. Gas Hydrate Phase Equilibrium in the System Methane-Carbon Dioxide-Neohexane and Water. *Fluid Phase Equilibria*. **1999**, *158-160*, 795-800.
- Shin, H. J.; Lee, Y.-J.; Im, J.-H.; Han, K. W.; Lee, J.-W.; Lee, Y.; Lee, J. D.; Jang, W.-Y.; Yoon, J.-H. Thermodynamic Stability, Spectroscopic Identification and Cage Occupation on Binary CO₂ Clathrate Hydrates. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 5125-5130.
- Sinquin, A.; Pasquier, D.; Huyghe, R.; Bouillon, P. A. Procède D'Enrichissement en Gaz Acides D'Un Effluent Gazeux. *Brevet d'Invention FR 2 914 565 – A1*. IFP – FR; **2008**.
- Sivaraman, R. The Potencial Role of Hydrate Technology in Sequestering Carbon Dioxide. *Gas TIPS- Fall*. **2003**, 4-7.
- Sloan, E. D.; Koh, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis: New York, **2008**.
- Sloan, E. D. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*. **2003**, *426*, 353-359.
- Sloan, E. D. *Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties*. *Energy & Fuels*. **1998(a)**, *12*, 191-196.
- Sloan, E. D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, **1998(b)**.

Sum, A. K.; Burruss, R. C.; Sloan, E. D. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7371-7377.

Sum, A. K.; Koh, C. A.; Sloan, E. D. Clathrate Hydrates: from Laboratory Science to Engineering Practice. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7457-7465.

Sun, C.; Li, W.; Yang, X.; Li, F.; Yuan, Q.; Mu, L.; Chen, J.; Liu, B.; Chen, G. Progress in Research of Gas Hydrate. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2011**, *19(1)*, 151-162.

Sun, Z-g.; Wang, R.; Ma, R.; Guo, K.; Fan, S. Natural Gas Storage in Hydrates with the Presence of Promoters. *Energy Conversion and Management.* **2003**, *44*, 2733-2742.

- T -

Tohidi, B.; Anderson, R., Chapoy, A.; Yang, J.; Burgass, R. W. Do We Have New Solutions to the Old Problem of Gas Hydrates? *Energy & Fuels.* **2012**, *26 (7)*, 4053-4058.

Total. *Le gaz naturel, une ressource d'avenir.* France, **2012**. www.total.com/fr/nos-energies/gaz-naturel

Torré, J.-P.; Dicharry, C.; Ricaurte, M.; Daniel-David, D.; Broseta, D. CO₂ Capture by Hydrate Formation in Quiescent Conditions: in Search of Efficient Kinetic Additives. *Energy Procedia* **2011**, *4(C)*, 621-628.

Torré, J.-P.; Ricaurte, M.; Dicharry, C.; Broseta, D. CO₂ Enclathration in the Presence of Water-soluble Hydrate Promoters: Hydrate Phase Equilibria and Kinetic Studies in Quiescent Conditions. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *82*, 1-13.

Torres T., A.; Rovetto, L. J.; Florusse L. J.; Kroon, M. C.; Peters, C. J. Phase Equilibrium Measurements of Structure II Clathrate Hydrates of Hydrogen with various Promoters. *Fluid Phase Equilibria.* **2011**, *307 (1)*, 6-10.

- U -

Uchida, T.; Ikeda, K. Y.; Takeya, S.; Kamata, Y.; Ohmura, R.; Nagao, J.; Zatsepina, O. Y.; Buffett, B. A. Kinetics and Stability CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage. *ChemPhysChem.* **2005**, *6*, 646-654.

Uchida, T.; Moriwaki, M.; Takeya, S.; Ikeda, I. Y.; Ohmura, R.; Nagao, J.; Minagawa, H.; Ebinuma, T., Narita, H.; Gohara, K.; Mae, S. Two-Step Formation of Methane-Propane Mixed Gas Hydrates in a Batch-Type Reactor. *AIChE Journal*. **2004**, *50*, 518-523.

Udachin, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. A Dense and Efficient Clathrate Hydrate Structure with Unusual Cages. *Anew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40(7)*, 1303-1305.

- V -

van Denderen, M.; Ineke, E.; Golombok, M. CO₂ Removal from Contaminated Natural Gas Mixtures by Hydrate Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5802-5807.

Verrett, J.; Posteraro, D.; Servio, P. Surfactant Effects on Methane Solubility and Mole Fraction during Hydrate Growth. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *84*, 80-84.

Vidal J. *Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions Technip. Paris. **1997**.

Voronov, V. P.; Gorodetskii, E. E.; Muratov, A. R. Experimental Study of Methane Replacement in Gas Hydrate by Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12314-12318.

- W -

Watanabe, K.; Imai, S.; Mori, Y. H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/liquid System: an Experimental Study Using HFC-32 and Sodium Dodecyl Sulphate. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 4846-4857.

Weiss, E.; Groenen-S., K.; Savall, A. Electrochemical Mineralization of Sodium Dodecylbenzenesulfonate at Boron Doped Diamond Anodes. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1337-1344.

Wilson, P. W.; Lester, D.; Haymet, A. D. J. Heterogeneous Nucleation of Clathrates from Supercooled Tetrahydrofuran (THF)/Water Mixtures, and the Effect of an Added Catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 2937-2941.

- Y -

Yasuda, K.; Taeya, S.; Sakashita, M.; Yamawaki, H.; Ohmura, R. Binary Ethanol-Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH₄-C₂H₅OH-H₂O: Confirmation of Structure II Hydrate Formation. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 12598-12601.

Yingxia, Q.; Zhang, H. MD Simulation of CO₂-CH₄ Mixed Hydrate on Crystal Structure and Stability. *Advanced Materials Research*. **2011**, *181-182*, 310-315.

- Z -

Zerpa, L. E.; Salager, J.-L.; Koh, C. A.; Sloan, E. D.; Sum, A. K. Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 188-197.

Zhang, C. S.; Fan, S. S.; Liang, D. Q.; Guo, K. H. Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate. *Fuel*. **2004**, *83*, 2115-2121.

Zhang, J.; Lee, J. W. Enhanced Kinetics of CO₂ Hydrate Formation under Static Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009(a)**, *48*, 5934-5942.

Zhang, J.; Lee, J. W. Inhibition Effect of Surfactants on CO₂ Enclathration with Cyclopentane in an Unstirred Batch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009(b)**, *48*, 4703-4709.

Zhang, J. S.; Lee, J. W. Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates. *J. Chem. Eng.* **2009(c)**, *54*, 659-661.

Zhang, J. S.; Lo, C.; Somasundaran, P.; Lu, S.; Couzis, A.; Lee, J. W. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at THF Hydrate/Liquid Interface. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, *112(32)*, 12381-12385.

Zhang, J. S.; Lee, S.; Lee, J. W. Does SDS Micellize under Methane Hydrate-Forming Conditions below the Normal Krafft Point?. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 313-318.

Zhong, Y.; Rogers, R. E. Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation. *Chemical Engineering Science*. **2000**, *55*, 4175-4187.

ANNEXES

ANNEXE A-1 : PROCEDURE DE SELECTION DES ADDITIFS PROMOTEURS D'HYDRATES

ANNEXE A-2 : DEFINITION DE LA METHODE D'ANALYSE DU CPG AVEC LE LOGICIEL "CHEMSTATION"

ANNEXE A-3 : CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC) ET POINT DE KRAFFT (T_K) DES ADDITIFS CINÉTIQUES

ANNEXE A-1

PROCEDURE DE SELECTION DES ADDITIFS PROMOTEURS D'HYDRATES

La Figure A-1.1 montre la stratégie suivie pour la sélection des additifs promoteurs d'hydrates.

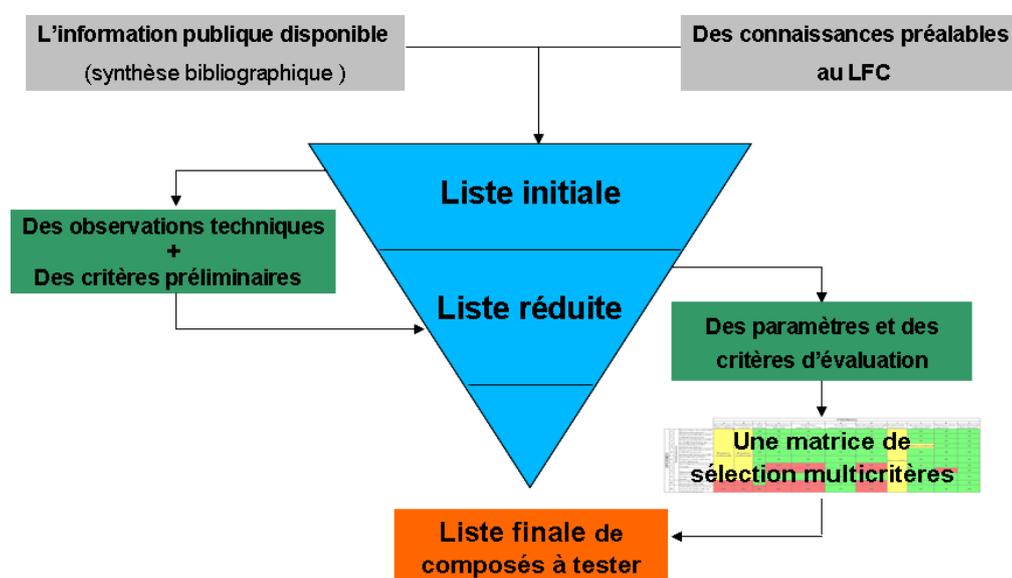


Figure A-1.1. Stratégie de sélection des composés

I. Génération de la liste initiale de composés

Les principaux mots-clés utilisés lors de la revue bibliographique ont été "hydrates de gaz", "capture", "dioxyde de carbone", "méthane", "additifs", "cinétique de formation" et "promoteurs". Ils ont permis d'identifier 32 composés chimiques étudiés en tant qu'additifs cinétiques et 35 en tant qu'additifs thermodynamiques. La liste complète des additifs est présentée dans le Tableau I-2 dans le chapitre I du manuscrit.

II. Génération de la liste réduite de composés

Nous présentons ici la stratégie utilisée pour générer la liste réduite des composés à partir de la liste initiale d'additifs promoteurs constituée suite à la revue bibliographique.

De façon à réduire la liste initiale des composés identifiés, nous avons focalisé notre attention sur cinq points principaux: trois liés à des effets rapportés directement imputables à la présence de l'additif utilisé, un lié à des raisons pratiques de manipulation et le dernier, plus subjectif, concerne des effets positifs possibles attendus. Les cinq points sont :

- **La cinétique de la capture :** se réfère à la capacité du composé à accélérer la formation des hydrates.
- **La sélectivité de la capture :** se réfère à la capacité du composé à favoriser la capture du CO₂ par la structure d'hydrate formée.
- **L'effet thermodynamique :** se réfère à la capacité du composé à "adoucir"¹⁰ les conditions thermodynamiques (pression et/ou température) de formation des hydrates.
- **La nature physique du composé :** se réfère à l'état physique (solide, liquide ou gazeux) du composé dans les conditions d'intérêt de formation des hydrates. Dans le cadre de cette thèse, et pour des raisons pratiques, nous avons choisi de ne pas travailler avec des additifs gazeux, ce qui élimine le propane et les fluoroalcanes de la liste initiale des composés.
- **Des propriétés intéressantes :** se réfère à des caractéristiques particulières qui pourraient s'avérer intéressantes pour le procédé (par exemple un faible pouvoir moussant, une dangerosité/toxicité réduite).

La procédure suivie a consisté tout d'abord à définir une échelle d'évaluation et une pondération des cinq paramètres retenus. La sélection des composés a été ensuite réalisée à l'aide d'une matrice multicritères.

¹⁰ Baisser la pression et augmenter la température de formation des hydrates

Le Tableau A-1.1 montre l'échelle d'évaluation et la répartition de poids pour les différents critères. De tous les critères, "la sélectivité de la capture" a été celui considéré comme le plus important, et s'est donc vu attribué le plus grand poids (+100) dans la matrice multicritères. Les critères correspondant à "la cinétique de capture" et à "l'effet thermodynamique" ont des poids identiques (+50) mais plus faibles que le précédent. Un poids important (+75) a été donné aux additifs dont nous avons estimé que certaines des propriétés qu'ils présentaient pouvaient être intéressantes pour le procédé. Un poids négatif (-25) a été donné aux additifs gazeux difficiles à manipuler dans notre cas.

Tableau A-1.1. Génération de la liste réduite de composés: l'échelle d'évaluation et pondération des critères

Critère	L'échelle d'évaluation			Poids (-)
	1	0	Rien	
La cinétique de la capture	Si le composé est capable d'améliorer ou d'augmenter la vitesse de formation d'hydrates.	Si le composé ne change pas la cinétique de formation d'hydrates.	Si il n'y a pas d'information.	50
La sélectivité de la capture	Si le composé est capable de favoriser la formation sélective d'hydrates de gaz spécifiques (CO ₂ , CH ₄).	Si le composé ne favorise pas la formation sélective d'hydrates de gaz spécifiques (CO ₂ , CH ₄).	Si il n'y a pas d'information.	100
L'effet thermodynamique	Si le composé modifie les conditions thermodynamiques (pression et / ou température) de formation d'hydrates.	Si le composé ne change pas des conditions thermodynamiques de formation d'hydrates.	Si il n'y a pas d'information.	50
La nature physique du composé	Si le composé est un gaz.	-	Si le composé est un solide ou un liquide.	-25
Des propriétés intéressantes	Si le composé a des propriétés intéressantes.	-	Si le composé n'a pas de propriétés intéressantes.	75

Le Tableau A-1.2 montre la matrice multicritères qui a permis d'attribuer un score à chaque composé pour chacun des cinq critères définis ci-dessus et la Figure A-1.2 montre le score total obtenu par chaque composé.

Tableau A-1.2. Génération de la liste réduite de composés : matrice multicritères

	50	100	50	-25	75	
Composé	Cinétique de la capture	Sélectivité de la capture	Effet Thermodynamique	Nature physique	Des propriétés intéressantes	Somme Σ
SDS	1		0		1	125
THF	0	0	1		1	125
CTAB	1	0	0		1	125
DTFMOA	0	0	0			0
NaCl	0		1			50
Me-OH	0		1			50
Et-OH	0		1			50
C3H8			1	1		25
EO-PO	1					50
C64H124O26	1					50
TBAB		1	1		1	225
TBAF			1		1	125
CP	1		1		1	175
p-TSA	1				1	125
NaOH						0
SL						0
SO						0
DBSA					1	75
DAHCl					1	75
DATCl	1				1	125
PNPE	1					50
CADA						0
PGO						0
[C ₄ mim][BF ₄]	1		1			100
FS - 62						0
Neo-C6		0	1			50
LS54						0
n-C5						0
DPG	1					50
DMCH			1			50
MCH			1			50
PVP			1			50
PSLC	1					50
GL	1					50
LPLPe	1					50
PL	1					50
APG	1				1	125
SDBS	1				1	125
POM	1				1	125
Ca(ClO) ₂	1		1		1	175
TBAC			1			50
MCP			1			50
CH			1			50
LABS	1					50
ENP	1					50
Tween						0
Span 20	1					50
PSA	1					50
1,4-dioxane			1		1	125
C3H6O			1			50
1,3-dioxolane			1		1	125
THP			1		1	125
STS	1				1	125
SHS	1					50
MPOH			1			50
Pinacolone						0
Pinacolyl -OH						0
CB			1			50
CHF3			1	1		25
CF4				1		-25
H2O2					1	75
AgI	1					50
Neo-C5			1			50
C6H6			1			50
1,3 Dioxane			1		1	125
TBPB			1		1	125
m-THF					1	75

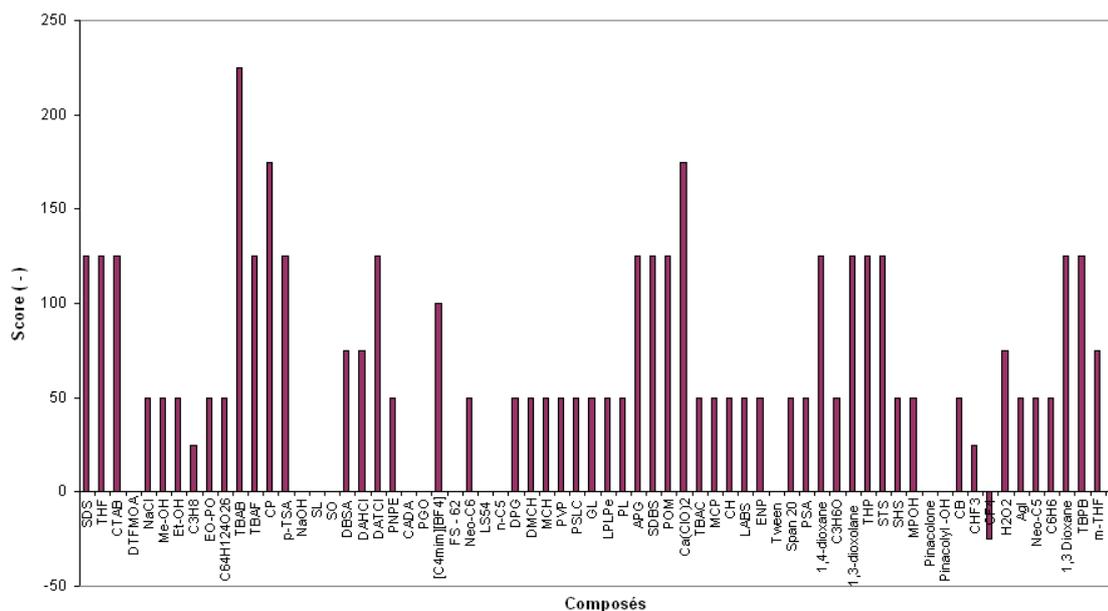


Figure A-1.2 Génération de la liste réduite de composés: score final obtenu par chaque additif

Un score minimal de 50 points a été arbitrairement retenu comme critère final de sélection. L'application de cette procédure a permis de réduire la liste initiale des composés à 22 éléments (Tableau A-1.3) : 10 additifs cinétiques et 12 additifs thermodynamiques.

Tableau A-1.3. Liste réduite des composés

KINETIC ADDITIVES	THERMODYNAMIC ADDITIVES
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Tetrahydrofuran (THF)
4-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)	1,4-dioxane
Sodium dodecyl benzene (SDBS)	1,3-dioxolane (DIOX)
Sodium tetradecyl sulfate (STS)	Tetrahydropyran (THP)
Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)	1,3-dioxane
Dodecylamine hydrochloride (DAHCl)	2-Methyl-Tetrahydrofuran (m-THF)
Dodecyl trimethyl ammonium chloride (DATCl)	Cyclopentane (CP)
Alkylpolyglucoside (APG)	Tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB)
para-toluene sulfonic acid (p-TSA)	Tetra-n-butyl ammonium fluoride (TBAF)
Potassium oxalate monohydrate (POM)	Tetrabutylphosphonium bromide (TBPB)
	Calcium hypochlorite (Ca(ClO)2)
	Hydrogen peroxide (H2O2)

III. Génération de la liste finale des composés

La liste réduite contenant un nombre de composés à tester encore trop important, il a été nécessaire d'affiner les critères de sélection. Pour cela, nous avons établi des échelles de

comparaison¹¹ des additifs entre eux pour une propriété ou caractéristique donnée et ajouté de nouveaux critères. Les critères ont été classés suivant six catégories:

A. L'efficacité :

- **Pour les additifs cinétiques** : se réfère à la capacité *relative* du composé à accélérer la formation des hydrates. Le paramètre d'évaluation choisi a été le temps moyen de formation des hydrates (t_{form}) dans un milieu non-agité. L'échelle retenue pour classer ces additifs est:

Très bon : $t_{\text{form}} < 100$ min

Bon : $100 \text{ min} < t_{\text{form}} < 600$ min

Moyen: $t_{\text{form}} > 600$ min

- **Pour les additifs thermodynamiques** : se réfère à la capacité *relative* du composé à "adoucir" les conditions thermodynamiques de formation des hydrates. Le paramètre d'évaluation choisi a été l'augmentation relative de la température (en °C) ou la baisse relative de la pression (en bar) ($\Delta_{T,P}$) d'équilibre des hydrates formés par rapport au même système sans additifs. L'échelle retenue pour classer ces additifs est:

Très bon : $\Delta_{T,P} > 85$ %

Bon : $65 \% < \Delta_{T,P} < 85$ %

Moyen: $\Delta_{T,P} < 65$ %

B. La volatilité : se réfère à la capacité du composé à se vaporiser. Le paramètre d'évaluation est le point d'ébullition (T_{ebull}). L'échelle retenue pour classer les additifs est:

Très volatil : $T_{\text{ebull}} < 333$ K

Volatil : $333 \text{ K} < T_{\text{ebull}} < 373$ K

Peu volatil : $T_{\text{ebull}} > 373$ K

C. La dangerosité : se réfère à la capacité du composé à provoquer des effets nocifs pour l'homme et son environnement. L'évaluation est effectuée à partir de l'analyse des fiches de données de sécurité (FDS) des composés (système européen de signalisation). L'échelle retenue pour classer les additifs est:

¹¹ Chaque échelle a été établie après avoir regardé la répartition du paramètre d'évaluation choisi pour les différents composés

Niveau élevé : Toxique, Nocif, Comburant, Dangereux pour l'environnement

Niveau moyen : Irritant, Corrosif

Niveau acceptable : Inflammable

D. La miscibilité : se réfère à la capacité du composé à se dissoudre ou à être miscible dans l'eau. Le paramètre d'évaluation choisi a été la solubilité dans l'eau à température ambiante (S_{amb}). L'échelle retenue pour classer les additifs est :

Soluble : $S_{amb} > 100$ g/l

Peu soluble : $S_{amb} < 100$ g/l

Insoluble : $S_{amb} \sim 0$

E. Le coût : se réfère à la dépense associée uniquement à l'usage du composé à une concentration typique. Le paramètre d'évaluation est le coût en Euros par kg de solution (€/kg). L'échelle retenue pour classer les additifs est :

Très cher : le coût > 10 €/Kg

Cher : 1 €/Kg $<$ le coût < 10 €/Kg

Bon marché : le coût < 1 €/Kg

F. L'impact environnemental : se réfère à des composés qui sont considérés comme respectueux de l'environnement ou qui sont issus de la chimie verte. Le paramètre d'évaluation (C_{vert}) traduit la réponse à la question "l'additif est-il respectueux de l'environnement ?" L'échelle retenue pour classer les additifs est :

Niveau nul ou faible : $C_{vert} = \text{Oui}$

Niveau élevé : $C_{vert} = \text{Non}$

Une matrice de sélection multicritères a été construite à partir de ces différents éléments. De tous les paramètres décrits précédemment, "l'efficacité" a été considérée comme le paramètre de plus grand poids dans la matrice multicritères.

Le Tableau A-1.4 montre l'échelle d'évaluation et la répartition de la pondération choisie pour les différents critères. De tous les critères, "l'efficacité" a été considérée comme le plus important et s'est donc vu attribué le plus grand poids (+200) dans la matrice. Nous avons donné aux critères "l'impact environnemental" et "la miscibilité" les poids respectifs de +50 et

+25. Tous les autres critères ("la volatilité", "la dangerosité" et "le coût") ont un poids négatif. Le poids le plus faible (-50) a été attribué à "la volatilité" en raison de la perte potentielle d'une partie de l'additif en cours de procédé (notamment lors de l'étape de dissociation des hydrates formés), et de l'impact sur l'efficacité et sur le coût qui pourrait s'ensuivre.

Tableau A-1.4. Génération de la liste finale de composés: l'échelle d'évaluation et pondération des critères

Critère	L'échelle d'évaluation			Poids (-)
	3	2	1	
L'efficacité	Très bon	Bon	Moyen	200
La volatilité	Très volatil	Volatil	Peu volatil	-50
La dangerosité	Niveau élevé	Niveau moyen	Niveau acceptable	-25
La miscibilité	Soluble	Peu soluble	Insoluble	25
Le coût	Très cher	Cher	Bon marché	-25
L'impact environnemental	Niveau nul ou faible		Niveau élevé	50

Le Tableau A-1.5 montre la matrice multicritères qui a permis d'attribuer un score à chaque composé pour chacun des six critères définis ci-dessus. Le score total obtenu pour chaque composé est présenté dans la Figure A-1.3.

Tableau A-1.5. Génération de la liste finale de composés: matrice multicritères

Composé	200	50	25	25	25	50	Σ
	L'efficacité	La volatilité	La dangerosité	La miscibilité	Le coût	L'impact environnemental	
SDS	3	1	3	3	1	1	575
DBSA	1	1	3	2	1	1	150
SDBS	3	1	3	3	1	1	575
STS	2	1	3	3	3	1	325
CTAB	1	1	3	2	1	1	150
DAHCl	1	1	3	3	2	1	150
DATCl	3	1	3	3	3	1	525
APG	1	1	2	3	1	3	300
p-TSA	2	1	2	3	2	1	375
POM	2	1	3	3	1	1	375
THF	3	2	2	3	1	1	550
1,4-dioxane	1	1	3	3	2	1	150
DIOX	2	2	1	3	1	3	475
THP	2	2	2	2	3	1	275
1,3-dioxane	1	1	3	3	3	1	125
m-THF	2	2	2	3	2	3	425
CP	3	3	1	1	2	1	450
TBAB	2	1	2	3	3	1	350
TBAF	2	1	2	3	3	1	350
TBPB	2	1	3	3	2	1	350
Ca(ClO) ₂	1	1	3	3	1	1	175
H ₂ O ₂	1	1	3	3	1	1	175

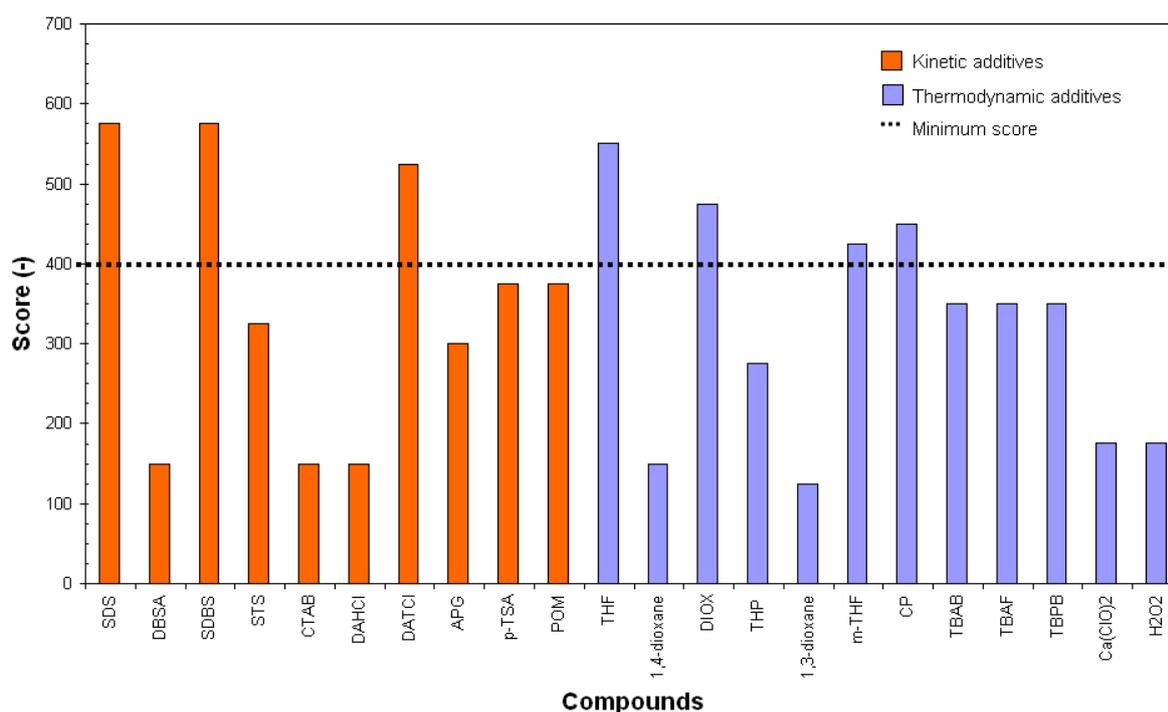


Figure A-1.3. Génération de la liste finale de composés: évaluation définitive des additifs

Un score minimal de 400 points a été arbitrairement choisi comme critère final de sélection. La liste finale des composés comporte alors sept éléments : trois additifs cinétiques (SDS, SDBS et DATCl) et quatre additifs thermodynamiques (THF, DIOX, CP et m-THF).

ANNEXE A-2**DEFINITION DE LA METHODE D'ANALYSE DU CPG AVEC LE LOGICIEL "CHEMSTATION"**

Dans le logiciel "ChemStation", chaque méthode est composée de quatre parties principales :

- (i) L'information sur la méthode : permet d'entrer les informations sur l'utilité de la méthode (par exemple le mélange de gaz qu'elle permet de séparer), les caractéristiques de la méthode (par exemple le mode de calibration utilisé), etc.
- (ii) Le contrôle des instruments : permet de fixer les paramètres du CPG tels que la température du four, le débit du gaz vecteur, etc.
- (iii) L'analyse des données : permet de définir les actions pour le traitement des données, à savoir : l'intégration des signaux, la calibration de la méthode et le format du rapport final. L'intégration est le processus permettant de localiser la ligne de base, d'identifier les pics et de quantifier leur hauteur et leur aire. La calibration est quant à elle le processus mettant en relation la hauteur ou l'aire d'un pic déterminé avec la concentration du composant correspondant.
- (iv) La liste de contrôle : fixe les parties ou les actions de la méthode qui doivent être exécutées, par exemple : acquérir, stocker des données et des processus, créer un rapport, n'effectuer qu'une partie des analyses, acquérir et stocker des données sans les analyser, etc.

Pour obtenir un temps d'analyse court tout en assurant une bonne résolution des pics, il convient d'établir la méthode de travail la mieux adaptée. Pour cela, les principaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer (via le logiciel "ChemStation") sont:

- Le mode opératoire de la colonne : les mesures peuvent être effectuées en maintenant une pression constante à l'entrée de la colonne ou bien un débit de gaz constant. Le mode "pression constante" convient lorsque le nombre de composés à séparer est élevé, mais les temps d'analyse sont généralement longs. Le mode "débit constant" permet d'obtenir des temps d'analyse courts pour des systèmes comportant peu de composés à séparer. Il permet par ailleurs de limiter les perturbations du détecteur TCD sensibles aux variations de débit.
- La température du four : influe sur la vitesse linéaire de déplacement des composés dans la colonne. Cette vitesse augmente avec la température du four.
- Le débit du gaz vecteur : joue sur le temps de passage des composés dans la colonne. Un débit élevé réduit le temps de rétention de l'échantillon.
- Le "rapport de split" : ce rapport correspond au quotient du débit de gaz provenant de la boucle de détente B-02 (via la vanne V0-1) sur le débit de gaz injecté dans la colonne. L'augmentation du rapport de split réduit la quantité de gaz injecté donc la hauteur et l'aire des pics.

ANNEXE A-3

CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC) ET POINT DE KRAFFT (T_K) DES ADDITIFS CINÉTIQUES

I. CMC et T_k pour des solutions sans THF

Le tableau A-2.1 regroupe les valeurs de la concentration micellaire critique (CMC) et de point de Krafft (T_k) trouvés dans la littérature pour les trois additifs cinétiques sélectionnés dans le cadre de cette thèse.

Tableau A-2.1. CMC et T_K des additifs cinétiques

Additive (-)	CMC (ppm)	Krafft's point (K)
SDS	2300 (Zhang <i>et al.</i> , 2007)	285 ± 4 (Watanabe <i>et al.</i> , 2005)
SDBS	420 (Weiss <i>et al.</i> , 2007)	< 273 (Noik <i>et al.</i> , 1987)
DATCI	5600 (Miyake <i>et al.</i> , 2008)	< 273 (Kim <i>et al.</i> , 1996)

II. Détermination de T_k pour des solutions avec THF

Nous avons réalisé une série d'expérience pour déterminer l'influence du THF (0 à 5 % massique) sur le point de Krafft des trois additifs cinétiques. Ces expériences ont été réalisées pour une concentration égale à dix fois la CMC de l'additif considéré. Nous avons suivi le protocole expérimental décrit dans le paragraphe VI, partie A du chapitre II.

Les solutions de SDBS et DATCI n'ont fait apparaître aucun précipité pour les conditions de température testées (274,0 à 303,0 K). Ces deux tensioactifs restent donc solubles et peuvent former des micelles pour les conditions expérimentales utilisées lors des expériences de formation des hydrates.

Pour le SDS, des précipités ont été observés pour toutes les concentrations en THF testées. La Figure A-2.1 montre la valeur de la température de Krafft obtenue en fonction de la concentration de THF : T_k passe d'une valeur de 289 ± 1 K en l'absence de THF à 278 ± 1 K à 5 % de THF. La valeur obtenue sans THF est conforme à celle trouvée dans la littérature (285 ± 4 K), ce qui valide le protocole expérimental utilisé ici. Pour 4 % de THF, qui est la concentration la plus fréquemment utilisée dans cette thèse T_k vaut 279 ± 1 K.

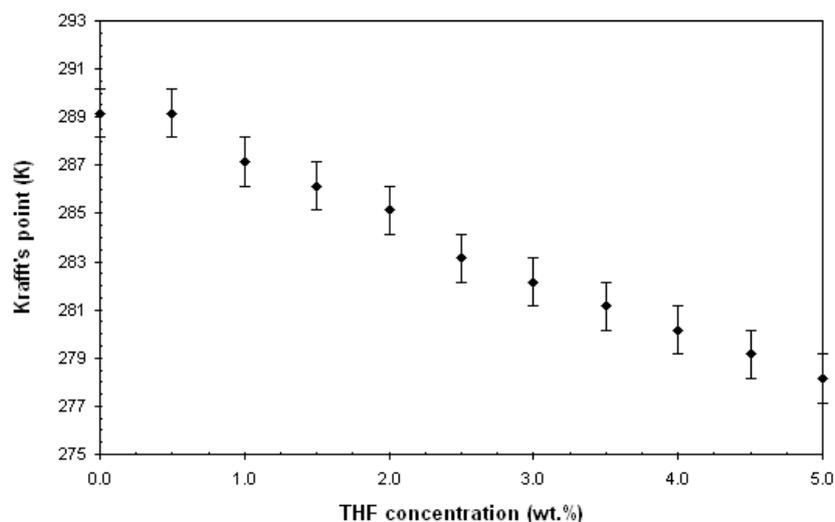


Figure A-2.1. Influence de la concentration du THF sur le point de Krafft du SDS

SÉPARATION DU CO₂ D'UN MÉLANGE CO₂-CH₄ PAR CRISTALLISATION D'HYDRATES DE GAZ : INFLUENCE D'ADDITIFS ET EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

La séparation du CO₂ d'un mélange de gaz par cristallisation d'hydrates de gaz est un procédé qui pourrait à terme présenter une alternative intéressante aux techniques conventionnelles de capture du CO₂. L'objectif de cette thèse était d'évaluer le potentiel de ce procédé "hydrates" pour séparer le CO₂ d'un mélange CO₂-CH₄ riche en CO₂. Nous avons étudié en particulier la sélectivité de la séparation vis-à-vis du CO₂ et la cinétique de cristallisation des hydrates, ainsi que l'effet d'additifs thermodynamiques et cinétiques (et de certaines de leurs combinaisons) sur ces deux paramètres pour différentes conditions opératoires (pression, température, concentrations).

Les expériences de formation/décomposition d'hydrates ont été réalisées en mode "batch" dans un réacteur haute pression faisant partie d'un pilote expérimental conçu et construit entièrement pendant cette thèse. Un modèle semi-empirique a été également développé pour estimer le taux de conversion de l'eau en hydrate et la composition des différentes phases en présence (hydrates, liquide et vapeur) à l'équilibre. Les résultats obtenus montrent que l'association du sodium dodécyl sulfate (SDS), utilisé en tant que promoteur cinétique, avec du tétrahydrofurane (THF), utilisé en tant que promoteur thermodynamique, permet d'obtenir des résultats intéressants en terme de quantité d'hydrates formés et de cinétique de formation. La sélectivité de la séparation vis-à-vis du CO₂ reste cependant trop faible (en moyenne quatre molécules de CO₂ piégées dans la structure de l'hydrate pour une de CH₄) pour envisager d'utiliser ce procédé "hydrates" à plus grande échelle afin de séparer le CO₂ de ce type de mélange de gaz.

Mots clés : captage et stockage de dioxyde de carbone, hydrates de gaz, additifs, promoteurs, traitement du gaz naturel

CO₂ REMOVAL FROM A CO₂ – CH₄ MIXTURE BY GAS HYDRATE CRISTALLIZATION: INFLUENCE OF ADDITIVES AND EFFECT OF OPERATING CONDITIONS

The separation of CO₂ from a gas mixture by crystallization of gas hydrates is a process that could eventually provide an attractive alternative to the conventional techniques used for CO₂ capture. The aim of this thesis was to evaluate the potential of this "hydrate" process to separate CO₂ from a CO₂-CH₄ gas mixture, rich in CO₂. We have studied in particular the selectivity of the separation toward CO₂ and the hydrate crystallization kinetics. The effects of thermodynamic and kinetic additives (and some additive combinations) on these two parameters for different operating conditions (pressure, temperature, concentrations) were evaluated.

Hydrate formation and dissociation experiments were performed in "batch mode" in a high pressure reactor, and with an experimental pilot rig designed and built entirely during this thesis. A semi-empirical model was also developed to estimate the water to hydrate conversion and the composition of the different phases (hydrates, liquid and vapor) at equilibrium. The results show that the combination of sodium dodecyl sulfate (SDS) used as a kinetic promoter, with tetrahydrofuran (THF) used as a thermodynamic promoter, provides interesting results in terms of both the amount of hydrates formed and the hydrate formation kinetics. The selectivity of the separation toward CO₂ remains too low (an average of four CO₂ molecules trapped in the hydrate structure for one of CH₄) to consider using this "hydrate" process on a larger scale to separate CO₂ from such a gas mixture.

Keywords : carbon dioxide capture and storage, gas hydrates, additives, promoters, natural gas treatment