



HAL
open science

Étude des coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs pour la réfrigération secondaire

Maria del Carmen Martinez Valentin-Gamazo

► **To cite this version:**

Maria del Carmen Martinez Valentin-Gamazo. Étude des coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs pour la réfrigération secondaire. Génie des procédés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1625 . pastel-00579945

HAL Id: pastel-00579945

<https://pastel.hal.science/pastel-00579945>

Submitted on 25 Mar 2011

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

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



ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□□□□□

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité `Génie des Procédés`

présentée et soutenue publiquement par
María del Carmen Martínez Valentín-Gamazo

le 21 avril 2009

**ETUDE DES COULIS D'HYDRATES DE CO₂ EN PRESENCE
D'ADDITIFS POUR LA REFRIGERATION SECONDAIRE**

Directeur de thèse : M. Walter Fürst

Jury :

Mme. Perla Relkin President
Mme. Léa Metlas Rapporteur
M. Laurent Royon Rapporteur
M. Daniel Broseta Examineur
M. Anthony Delahaye Examineur
M. Walter Fürst Examineur

*Caminante, son tus huellas
el camino, y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante, no hay camino,
sino estelas en la mar.*

Antonio Machado

A mi Norte: Ana y Alexis

Remerciements

Ce travail s'est effectué en partie dans l'unité de Génie des Procédés Frigorifiques du Cemagref, le GPAN. Je tiens à remercier M. Jacques Guilpart, responsable de l'unité GPAN, de m'avoir permis de faire partie de son équipe. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme. Laurence Fournaison, responsable du thème de recherche Energétique des installations frigorifiques - ENERFRI, ainsi qu'à M. Anthony Delahaye, mon encadrant au sein du Cemagref, pour leurs conseils et pour leur contribution au déroulement de cette thèse.

Une autre partie de ce travail s'est effectuée dans l'Unité Chimie et Procédés UCP, de ENSTA ParisTech. Je remercie M. Walter Fürst, directeur de l'UCP et directeur de ma thèse, de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir dirigé ma thèse. Je remercie également M. Didier Dalmazzone, responsable du laboratoire de calorimétrie de l'UCP pour son encadrement pendant cette période. Je leur suis reconnaissante pour leurs conseils scientifiques et leur soutien tout au long de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Daniel Danjean, de Univar, pour son écoute et ses conseils lors de ma recherche de surfactants. Merci infiniment de m'avoir fourni des échantillons avec lesquels j'ai pu mener à terme mes recherches. Je tiens aussi à remercier Anne Siquin, de IFP, pour avoir fourni un autre échantillon d'additif qui a élargi mon domaine de recherche.

Je remercie toutes les personnes de l'Unité GPAN du Cemagref et de l'UCP de ENSTA ParisTech pour leur accueil, leur sympathie et leurs encouragements.

Enfin, je remercie la Région Ile de France pour son soutien financier qui m'a permis d'accomplir ce travail de recherche.

RESUME

Les coulis d'hydrates de gaz sont une alternative intéressante en tant que fluides frigoporteurs utilisables dans les boucles de réfrigération secondaire. La génération du coulis par injection directe d'un gaz comme le CO₂ au sein d'un fluide refroidi permet de surmonter les problèmes techniques liés aux méthodes de génération mécaniques.

L'objectif de la thèse est d'étudier l'effet d'additifs sur l'amélioration des conditions d'écoulement du coulis ainsi que sur les modifications de leurs conditions de formation.

Dans ce travail de thèse nous nous sommes donc attachés à caractériser l'effet de l'addition d'un promoteur d'hydrates, le tétrahydrofurane (THF) sur les conditions de formation de l'hydrate mixte THF+CO₂ dans les systèmes eau-CO₂-THF. La calorimétrie différentielle programmée, DSC, sous pression contrôlée de gaz a été employée comme technique expérimentale. Les résultats obtenus (conditions de température de formation, enthalpie et capacité calorifique de dissociation pour diverses pressions de CO₂ et concentrations de THF) ont été comparés avec les prédictions d'un modèle thermodynamique combinant l'expression de van der Waals et Platteeuw et l'équation d'état RKS associée à la loi de mélange MHV2 et au modèle UNIFAC.

Une autre partie de la thèse a été consacrée à l'étude des conditions de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrates à base de CO₂ en présence d'additifs. Pour cela, un dispositif expérimental capable de mesurer le débit et les pertes de charges a été employé. Après une étude phénoménologique des conditions de formation et d'écoulement des coulis, une sélection d'additifs permettant d'améliorer ces conditions a été réalisée. Une caractérisation rhéologique du coulis en présence de l'additif le plus performant complète ce travail.

ABSTRACT

Clathrate hydrate slurries are promising systems in the field of cold distribution for secondary refrigeration applications. These slurries can be generated by direct gas (ex. CO₂) injection into a precooled liquid, thus avoiding mechanical methods. The goal of the present work is to study how additives can improve flowing and formation conditions of clathrate hydrate slurries.

Firstly is studied the influence of tetrahydrofuran (THF) addition on the thermodynamics properties of the CO₂-H₂O system under mixed THF+CO₂ hydrate formation conditions. Differential Scanning Calorimetry, DSC, at controlled pressure was employed as experimental method. Experimental results (formation temperature conditions, dissociation enthalpy and heat capacity for different CO₂ pressures and THF concentrations) were compared with a model combining the van der Waals and Platteeuw approach with the RKS equation of state associated to a MHV2 mixing rule and UNIFAC model.

Formation and flowing conditions of CO₂ hydrate slurry in the presence of additives were also investigated. An experimental setup allowing pressure drop and flowrate measurements was employed. After a phenomenological studies concerning conditions of slurry production and flowing, a selection of additives was made to improve these conditions. Finally, a rheological characterisation of the CO₂ hydrate slurry in the presence of the best additive completed this work.

SOMMAIRE

INDEX DES FIGURES.....	V
INDEX DES TABLEAUX.....	XI
NOMENCLATURE.....	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LES HYDRATES DE GAZ POUR LA REFRIGERATION SECONDAIRE - BIBLIOGRAPHIE.....	3
I - 1. Réfrigération Secondaire.....	3
I - 1.1. Réfrigération secondaire et fluides frigopoteurs.....	3
I - 1.2. Méthodes de fabrication : exemple du coulis de glace.....	5
I - 1.3. Typologie des FFD appliqués à la climatisation.....	5
I - 1.4. Conclusion : critères de valorisation des coulis d'hydrates de gaz en réfrigération secondaire.....	6
I - 2. Hydrates de gaz : "Clathrates" hydrates.....	7
I - 2.1. Structures cristallines des hydrates.....	8
I - 2.2. Molécules hôtes.....	9
I - 2.2.1. Taux de remplissage.....	9
I - 2.2.2. Influence des caractéristiques de la molécule hôte sur les propriétés thermodynamiques de l'hydrate.....	10
I - 3. Thermodynamique appliquée à l'équilibre de phases avec hydrates.....	11
I - 3.1. Thermodynamique des équilibres de phases.....	12
I - 3.1.1. Approches utilisés pour l'expression de l'équilibre.....	13
I - 3.1.2. Formalisme des équilibres mettant en jeu une phase hydrate.....	18
I - 3.1.3. Modèles d'équations d'état.....	19
I - 3.1.4. Modèles de g^{ex}	22
I - 3.1.5. Utilisation pour les EOS de règles de mélange utilisant un modèle de g^{ex}	25
I - 4. Rhéologie des coulis d'hydrates.....	31
I - 4.1. Introduction à la rhéologie.....	31
I - 4.1.1. Mesure des propriétés rhéologiques.....	33
I - 4.2. Comportement rhéologique d'une suspension.....	34
I - 4.2.1. Introduction.....	34

I - 4.2.2. Définitions et relations utiles.....	35
I - 4.2.3. Rhéologie des coulis de glace.....	37
I - 4.2.4. Rhéologie des coulis d'hydrates.....	38
I - 4.2.5. Régimes d'écoulement des coulis d'hydrates.....	42
I - 4.3. Additifs : surfactants et antiagglomérants.....	43
I - 4.3.1. Additifs et glace.....	43
I - 4.3.2. Additifs et hydrates.....	47
I - 4.3.3. Additifs employés sur le système eau-CO ₂	54
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES.....	59
II - 1. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	59
II - 1.1. Principe de la DSC.....	60
II - 1.1.1. Mesure de la température d'une transformation.....	60
II - 1.1.2. Mesure de la variation d'enthalpie d'un échantillon.....	63
II - 1.1.3. Mesure de la capacité calorifique d'un échantillon.....	64
II - 1.2. Dispositif expérimental.....	64
II - 1.2.1. Etalonnage.....	67
II - 1.3. Protocole expérimental.....	67
II - 1.3.1. Matériaux utilisés.....	67
II - 1.3.2. Comportement des phases solides en présence.....	68
II - 1.3.3. Protocole de mesure de la température d'équilibre.....	70
II - 1.3.4. Protocole de mesure de la variation d'enthalpie.....	70
II - 1.3.5. Protocole de mesure de la capacité calorifique de l'hydrate mixte.....	72
II - 2. Boucle de formation et de circulation d'hydrates.....	73
II - 2.1. Dispositif expérimental de caractérisation des coulis d'hydrates.....	73
II - 2.1.1. Eléments constitutifs de la boucle.....	73
II - 2.1.2. Système d'injection de gaz.....	73
II - 2.1.3. Instrumentation et étalonnage.....	74
II - 2.2. Protocole expérimental.....	75
II - 2.2.1. Matériaux à utiliser.....	75
II - 2.2.2. Conditions opératoires.....	77

II - 2.2.3. Protocole d'injection de CO ₂ pour la formation d'un coulis d'hydrates	77
II - 2.2.4. Modèle de fraction solide	79
II - 2.2.5. Détermination du rhéogramme.....	79
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	81
III - 1. Conditions de formation de l'hydrate mixte.....	81
III - 1.1. Température d'équilibre Hydrate mixte + L + V.....	83
III - 1.1.1. Résultats	83
III - 1.2. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en J·mol _{H₂O} ⁻¹ (DSC).....	86
III - 1.2.1. Détermination expérimentale de la variation d'enthalpie	86
III - 1.2.2. Discussion des résultats	87
III - 1.3. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en J·mol _{CO₂} ⁻¹ (Clausius - Clapeyron).....	88
III - 1.3.1. Quantité de CO ₂ dans l'hydrate mixte.....	90
III - 1.3.2. Discussion des résultats	91
III - 1.4. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en kJ·kg _{hydrate} ⁻¹	92
III - 1.5. Capacité calorifique.....	93
III - 1.5.1. Capacité calorifique de l'hydrate mixte THF+CO ₂	94
III - 1.5.2. Variation de la capacité calorifique lors de la dissociation de l'hydrate mixte THF+CO ₂	95
III - 2. Résultats hydrodynamiques.....	96
III - 2.1. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement de coulis d'hydrates de CO ₂ en l'absence d'additifs.....	97
III - 2.1.1. Evolution de la pression, de la température et de la fraction d'hydrates	97
III - 2.1.2. Evolution du débit et de la perte de charge.....	100
III - 2.1.3. Synthèse des résultats obtenus sans additifs	100
III - 2.2. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de CO ₂ en présence d'additifs	103
III - 2.2.1. Evolution de la pression, de la température et de la fraction d'hydrates	103
III - 2.2.2. Evolution du débit et de la perte de charge.....	105
III - 2.2.3. Synthèse des résultats obtenus avec additifs	107
III - 2.3. Synthèse des résultats obtenus avec et sans additifs	112
III - 2.3.1. Analyse des résultats.....	112

CHAPITRE IV : MODELISATION. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES.....	117
IV - 1. Modélisation des équilibres mettant en jeu une phase hydrate.....	117
IV - 1.1. Ecriture des conditions d'équilibre.....	117
IV - 1.1.1. Développement du terme $\Delta \mu_w^{0-\beta}$	118
IV - 1.1.2. Développement du terme $\Delta \mu_w^{H-\beta}$: van der Waals et Platteeuw (1959).....	119
IV - 1.1.3. Expression finale pour le calcul des conditions d'équilibre de l'hydrate.....	120
IV - 1.2. Modèle pour la prédiction de a_w et f_i dans un système avec hydrates.....	121
IV - 1.3. Modèle pour la prédiction de la variation d'enthalpie lors de la dissociation des hydrates de gaz.....	123
IV - 1.4. Modèle pour la prédiction de la variation du C_p lors de la dissociation des hydrates de gaz.....	125
IV - 1.5. Comparaison des résultats expérimentaux avec la prédiction du modèle thermodynamique.....	126
IV - 1.5.1. Température d'équilibre Hydrate mixte + L + V.....	126
IV - 1.5.2. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en $J \cdot mol_{H_2O}^{-1}$	128
IV - 1.5.3. Modélisation de la capacité calorifique.....	130
IV - 1.5.4. Conclusions.....	131
IV - 2. Modélisation rhéologique.....	132
IV - 2.1. Comportement rhéologique en l'absence d'additifs.....	132
IV - 2.2. Comportement rhéologique en présence d'additif.....	134
IV - 2.2.1. Obtention des paramètres rhéologiques.....	134
IV - 2.2.2. Rhéogramme en présence de Caflon.....	136
IV - 2.3. Comparaison de la perte de charge avec et sans additif.....	137
IV - 2.4. Comparaison de la viscosité apparente avec et sans additifs.....	139
IV - 2.5. Conclusions.....	140
CHAPITRE V : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	141
VALORISATION DU TRAVAIL.....	145
Article de revue scientifique à comité de lecture.....	145
Communications à des congrès.....	145
BIBLIOGRAPHIE.....	147

INDEX DES FIGURES

Figure 1 - Schéma d'un circuit frigorifique utilisant un fluide frigoporteur	4
Figure 2 - Bouchon d'hydrates de gaz dans une conduite de transport du domaine du pétrole (photo apparue sur : http://www.mms.gov/tarprojectcategories/hydrates.htm , reproduction autorisé par Michael Else, de MMS).....	7
Figure 3 - Représentation d'un hydrate de gaz (structure I) (photo et autorisation de reproduction dans le présent rapport fournis par Gerhard Bohrmann de Marum, Allemagne)	8
Figure 4 - Structure d'un semi-clathrate de TBAB selon Mc Mullan et Jeffrey ²⁴	9
Figure 5 - Points d'équilibre Lw-H-V pour les systèmes H ₂ O+CO ₂ et H ₂ O+THF+CO ₂ ³⁰ . Résultats expérimentaux (DTA et DSC) et valeurs calculées.....	11
Figure 6 - Diagramme de phases (P, T) du système eau-CO ₂ pour des faibles concentrations en CO ₂ ($x_{CO_2} \ll 1/(1+nb_h)$) ^{26, 32-36}	12
Figure 7 - Fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps, et fluide newtonien.	33
Figure 8 - Régimes d'écoulement d'une suspension liquide - solide (---) et comportement du liquide (----)	34
Figure 9 - Comparaison des corrélations de Thomas et de Mills pour la viscosité équivalente.....	36
Figure 10 - Rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$ relatifs à un coulis d'hydrates de TBAB pour différentes fractions massiques de solide selon Fukushima et al. ⁶⁴	38
Figure 11 - Courbes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB pour des fractions volumiques d'hydrate de 0,35 (à 285,25 K), 0,41 (à 285,15 K) et 0,50 (à 284,95 K) ⁶⁶	39
Figure 12 - Perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b ⁶⁷	40
Figure 13 - Rhéogrammes expérimentaux pour la série de mesures de formation d'hydrates par injection (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation de type Herschel-Bulkley) ⁶⁸	41
Figure 14 - Comparaison des pertes de charge calculés à partir du modèle empirique de Herchel - Bulkley [133] (ligne noire et croix) et le modèle théorique [137] (ligne grise continue avec Re_{eq} et ligne grise discontinue avec Re_{liq}) pour des coulis d'hydrates de CO ₂ avec a) 4 % de solide, b) 20% de solide ⁶⁸	41
Figure 15 - Evolution du gradient hydraulique d'un coulis d'hydrates de gaz avec le nombre de Reynolds de la solution aqueuse porteuse pour différentes concentrations en particules solides ($1 \% < \phi_s < 32 \%$) selon ^{65, 71}	42
Figure 16 - Structures des blocs copolymères proposés par Mastai et al. ⁷²	43
Figure 17 - Mécanisme de génération autocatalytique des hydrates selon Lederhos et al. ⁹⁷	48

Figure 18 - Structure moléculaire des inhibiteurs contenant des anneaux de lactame cités par Lederhos et al. ⁹⁷	48
Figure 19 - Formation de la glace et des hydrates de THF selon l'hypothèse de Devarakonda et al. ⁹⁸	49
Figure 20 - Additifs (surfactants et polymères) employés par Karaaslan et Parlaktuna (2002) ¹⁰⁵	50
Figure 21 - a) et b) Représentation schématique du comportement de phases dans des émulsions en fonction de divers variables et la tension superficielle, γ , ou la concentration de surfactant, C_s , dans des systèmes CO_2 - H_2O avec surfactants non ioniques selon Johnston et da Rocha ¹¹⁵	55
Figure 22 - Tension superficielle à l'interface CO_2 - H_2O en fonction de la pression pour différentes températures ¹¹⁴	56
Figure 23 - Schéma d'un appareil DSC	61
Figure 24 - Détermination de la température de l'échantillon sur un thermogramme dans le cas d'une transformation à température constante (a) et d'une transformation progressive (b).	62
Figure 25 - Détermination de la chaleur de transformation d'un échantillon sur un thermogramme dans le cas d'une transformation endothermique à température constante	63
Figure 26 - Schéma du dispositif avec le calorimètre DSC 111, SETARAM (Lyon, France) et d'une cellule	65
Figure 27 - Schéma du calorimètre HP \approx DSC VII, SETARAM, Lyon (France) et photo d'une cellule	66
Figure 28 - Diagramme de phases de l'hydrate de THF déterminé par DSC ³⁰ (% H_2O massique)	68
Figure 29 - Thermogramme permettant de suivre le protocole expérimental de formation de l'hydrate mixte	70
Figure 30 - Thermogramme type d'un essai de détermination de la variation d'enthalpie de changement de phase Hydrate mixte - Liquide pour un échantillon de 19% mas. THF et une pression de 1,02 MPa de CO_2	71
Figure 31 - Boucle expérimentale pour l'étude de l'écoulement des hydrates	73
Figure 32 - Gauche : schema du système d'injection. Droite : Pompe seringue (a), bain thermostaté (b) et bouteille de CO_2 (c) pour l'injection contrôlée du gaz	74
Figure 33 - Evolution de la température dans la boucle et des pressions dans la boucle, dans la pompe seringue et de consigne pendant le protocole de formation d'un coulis d'hydrates	78
Figure 34 - Evolution des pressions pendant l'injection de CO_2 avant la formation du coulis d'hydrates : dans la boucle, dans la pompe seringue et de consigne de la pompe seringue	78
Figure 35 - Superposition du diagramme de phases de l'hydrate de THF et du schéma de l'hydrate mixte pour une pression de CO_2 suffisamment élevée pour assurer une plus grande stabilité des phases contenant du CO_2 que de celles qui n'en contiennent pas. Cristallisation et fusion partielle de l'échantillon	81

Figure 36 - Thermogramme obtenu pour une pression de 2,0 MPa de CO ₂ et une concentration de THF de 4 % au cours de quatre cycles de réfrigération - réchauffement (a), agrandissement de la phase de réchauffement (b)	82
Figure 37 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 0,2 MPa	83
Figure 38 - Thermogramme correspondant à un échantillon avec 12 % de THF (X _{H₂O} =88) sous 1,0 MPa de pression de CO ₂ montrant un pic d'interprétation incertaine entre les pics correspondants à l'hydrate mixte et à la fusion du mélange eutectique d'hydrate mixte et glace	84
Figure 39 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 0,5 MPa	84
Figure 40 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 1,0 MPa	85
Figure 41 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 2,0 MPa	85
Figure 42 - Résultats des expériences (en tenant compte de l'enthalpie de dissolution du THF) pour la détermination de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte pour différentes pressions de CO ₂ et 19 % mas. THF	86
Figure 43 - a) et b) Thermogrammes typiques obtenus lors de la détermination de la variation d'enthalpie pendant la dissociation de l'hydrate THF+CO ₂ (19% mas. THF a) 1,00 MPa CO ₂ , b) 0,82 MPa CO ₂). Le pic A correspond à l'eutectique glace - hydrate de THF, le pic B (sur a)) ne peut pas être identifié formellement mais est attribué à une phase transitoire entre l'hydrate simple et l'hydrate mixte, le pic double C est attribué à hydrate mixte	88
Figure 44 - a) et b) Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte par mole de CO ₂ obtenue avec l'équation de Clausius - Clapeyron (19 %massique de concentration de THF et pressions de CO ₂ de 0,2 à 2,0 MPa)	90
Figure 45 - Valeurs de R _{CO₂} obtenues à partir des données expérimentales pour différentes pressions de CO ₂ de 0,2 à 2,0 MPa et pour 19 %massique de THF	90
Figure 46 - Evolution avec la pression de CO ₂ de 0,2 à 2,0 MPa : a) Pourcentage de petites cavités remplies par CO ₂ , b) nombre d'hydratation de l'hydrate mixte par rapport au CO ₂ (valeur minimal de 8,5) pour l'hydrate mixte à 19 %massique de THF	91
Figure 47 - Valeurs d'enthalpie par mole de molécule hôte pour concentrations de THF de 19 %massique et pour pressions de 0,2 à 2,0 MPa	91
Figure 48 - a) et b) Evolution de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate THF+CO ₂ à 19 % massique en THF avec la pression de CO ₂ en kJ par kg d'hydrate et représentation de l'enthalpie de fusion de la glace	92
Figure 49 - valeurs de C _p de l'hydrate mixte, de la glace, des hydrates de THF et de Kr en J (K mol _{hydrate}) ⁻¹	94
Figure 50 - valeurs de C _p de l'hydrate mixte, de la glace, des hydrates de THF et de Kr en J (K g _{hydrate}) ⁻¹	95
Figure 51 - (a) Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ sans additif (taux d'hydrate final de 21,2 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (Expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101).....	97
Figure 52 - Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors d'une expérience pour former un coulis d'hydrate de CO ₂ sans	

additifs (taux d'hydrate final de 18,2 %, expérience n° 10 sur le Tableau 21, page 101)	98
Figure 53 - (a) Evolution de la fraction volumique d'hydrate formé, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ sans additifs (taux d'hydrate final de 21,2 %), (b) Zoom sur l'étape d'injection (Expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101).....	99
Figure 54 - (a) Evolution de la perte de charge, du débit, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ sans additifs (taux d'hydrate final de 21,2 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101)	100
Figure 55 - (a) Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ avec 0,1 % de Caflon (taux d'hydrate final de 11,9 %) (b) Zoom sur la période d'injection (expérience n° 17 sur le Tableau 22, page 109).....	103
Figure 56 - Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ avec 0.05 % de Caflon (taux d'hydrate final de 7,9 %, expérience n° 6 sur le Tableau 22, page 109)....	104
Figure 57 - (a) Evolution de la fraction volumique d'hydrate formé, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ avec 0,1 % de Caflon (taux d'hydrate final de 11,9 %), (b) zoom sur l'étape d'injection (expérience n° 17 sur le Tableau 22, page 109).....	105
Figure 58 - (a) Evolution de la perte de charge, du débit, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO ₂ avec 0.1 % de Caflon (taux d'hydrate final de 11,9 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (expérience n° 17 sur le Tableau 22, page 109).....	106
Figure 59 - Evolution de la perte de charge, débit, pression et température dans la boucle lors d'une expérience pour former un coulis d'hydrate de CO ₂ avec 0.05 % de Caflon (taux d'hydrate final de 7,9 %, expérience n° 6 sur le Tableau 22, page 109).....	107
Figure 60 - Comparaison entre expérience (littérature) et calcul pour les données d'équilibre de l'hydrate de CO ₂	122
Figure 61 - Températures d'équilibre L - H - V pour des pressions allant de 0,2 à 2,0 MPa.....	127
Figure 62 - Comparaison entre les températures expérimentales et calculées correspondants à l'équilibre L - H - V du système H ₂ O+THF+CO ₂ . Les lignes discontinues montrent la déviation ±1,25 K	128
Figure 63 - Prédiction du modèle et résultats expérimentaux de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte pour différentes pressions de CO ₂ et 19 % mas. THF...	129
Figure 64 - Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate simple de CO ₂ : valeurs expérimentales et calculées avec les paramètres de Holder ou de Munck	129
Figure 65 - Rhéogrammes expérimentaux obtenus à partir des expériences réalisées dans cette thèse (points) et modèle rhéologique proposé par Marinhas (lignes).....	133
Figure 66 - Zoom sur les rhéogrammes expérimentaux (points) et le modèle rhéologique proposé par Marinhas (lignes) pour montrer les effets de l'agglomération sur le comportement du coulis	133

Figure 67 - Représentation de données $\ln\left(\frac{D\Delta P}{4L}\right)$ vs $\ln\left(\frac{8u_d}{D}\right)$ pour un coulis chargé avec 10 % d'hydrates de CO ₂ en présence de Caflon	134
Figure 68 - Variation de l'indice de comportement avec le taux volumique d'hydrate de CO ₂	134
Figure 69 - Représentation du taux de déformation, τ_p et de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}_p^n$ pour les différentes fractions volumiques d'hydrate	135
Figure 70 - Variation de l'indice de consistance avec le taux volumique d'hydrate de CO ₂ en présence de Caflon	136
Figure 71 - Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO ₂ formé par injection de gaz en présence de Caflon (points : résultats expérimentaux, lignes : résultats du modèle empirique type Ostwald de Waele)	137
Figure 72 - Perte de charge obtenue à partir du modèle empirique du coulis en fonction du Re_{liq} et de la fraction volumique d'hydrate (points : en présence de Caflon, lignes : en l'absence d'additif ⁶⁸)	138
Figure 73 - Perte de charge empirique (points) et semi-théorique (poins reliés par des lignes) du coulis en présence de Caflon en fonction du Re_{liq} et de la fraction volumique d'hydrate	139
Figure 74 - Viscosité apparente des coulis d'hydrates de CO ₂ avec et sans Caflon calculées par le modèle rhéologique de Herchel Bulckley (sans additif) et Ostwald de Waele (avec Caflon) à $\dot{\gamma}_p = 800 \text{ s}^{-1}$	140

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 - Variation d'enthalpie et température de fusion de quelques matériaux à changement de phase appropriés pour le domaine de la réfrigération et de la climatisation.....	6
Tableau 2 - Caractéristiques principales des structures de type I, II et H des hydrates de gaz.....	8
Tableau 3 - Comportements rhéologiques des coulis de glace (Ayel ⁵³ et Stokes ⁵⁴)	37
Tableau 4 - Comportements rhéologiques des coulis d'hydrates en phase aqueuse	38
Tableau 5 - Valeurs des coefficients de l'expression de la perte de charge, [132] , en fonction de la fraction volumique en hydrates ⁶⁷	40
Tableau 6 - Additifs dans le domaine des coulis de glace selon Inaba (2005) ⁷⁵ et Inada (2006) ⁷⁷	45
Tableau 7 - Additifs utilisés dans le domaine des hydrates en milieu aqueux (exceptés les inhibiteurs thermodynamiques).....	52
Tableau 8 - Tension superficielle de l'eau et de systèmes H ₂ O-CO ₂ avec différents types de surfactants ¹¹⁴	56
Tableau 9 - Propriétés des étalons employés ¹³⁶	67
Tableau 10 - C _p de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température ¹³⁶	67
Tableau 11 - Caractéristiques du THF	68
Tableau 12 - Caractéristiques du Caflon CP/PE 62.....	75
Tableau 13 - Caractéristiques du Tergitol L-62	75
Tableau 14 - Caractéristiques du Tween 80.....	76
Tableau 15 - Caractéristiques d'Easy Sperse	76
Tableau 16 - Caractéristiques du Paic Citron.....	76
Tableau 17 - Valeurs de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate, ΔH _d , obtenues directement par DSC et valeurs de variation d'enthalpie lors de la dissolution du THF dans H ₂ O, ΔH _{sol} , à la température et concentration de THF correspondante	87
Tableau 18 - Enthalpie et température de fusion de quelques matériaux à changement de phase qui ont une température de fusion appropriée pour le domaine de la réfrigération et de la climatisation.....	93
Tableau 19 - Correlation du C _p avec la température (C _p =a+bT) pour l'hydrate mixte et pour la solution aqueuse obtenue lors de la dissociation	95
Tableau 20 - Valeurs de la variation de C _p lors de la dissociation de l'hydrate mixte THF+CO ₂	96
Tableau 21 - Conditions expérimentales et résultats des expériences faites en l'absence d'aditif	101

Tableau 22	- Conditions expérimentales et résultats des expériences faites en présence d'additif ..	109
Tableau 23	- Quantité de mousse générée par les additifs dans l'eau avant la formation du coulis..	110
Tableau 24	- Caractéristiques visuelles du coulis généré en présence d'additifs lors de sa formation.....	110
Tableau 25	- Evolution de l'agglomération d'hydrates au sein du coulis en fonction de l'additif.....	111
Tableau 26	- Récapitulatif des valeurs des critères pris en compte pour comparer la performance des additifs lors de la formation et l'écoulement du coulis d'hydrates. Les valeurs pour les essais sans additifs sont aussi montrées pour comparaison. Sur la figure : évolution de la fraction d'hydrate	113
Tableau 27	- Valeurs des constantes physiques de l'expression [169] selon la structure de l'hydrate	118
Tableau 28	- Paramètres A_{ij} et B_{ij} de la constante de Langmuir, [174], pour le THF et le CO_2	120
Tableau 29	- Représentation des données L-V relatives au système eau-THF.....	122
Tableau 30	- Valeurs de variation du C_p lors de la dissociation de l'hydrate mixte de THF+ CO_2	130

NOMENCLATURE

Alphabet latin

<i>A</i>	Energie libre	J	<i>HF</i>	Flux de chaleur	W
<i>A_{ij}</i>	Paramètre de <i>C_{ij}</i>	K·Pa ⁻¹	<i>HFC</i>	Hydrofluorocarbure	-
<i>a</i>	Action des forces d'attraction	m ⁶	<i>H_i</i>	Constante de Henry	Pa
<i>AFP</i>	Protéine Antigél	-	<i>h_i</i>	Enthalpie molaire de <i>i</i>	J·mol ⁻¹
<i>a_i</i>	Activité de <i>i</i>	adimensionnel	<i>i</i>	Gradient hydraulique	adimensionnel
<i>A_{ij}</i>	Paramètre de <i>C_{ij}</i>	-	<i>k</i>	Consistance du fluide	Pa·s
<i>B</i>	Deuxième coefficient du viriel	mol·m ⁻³	<i>K_i</i>	Coefficient de partage	adimensionnel
<i>b</i>	Covolume	m ³	<i>k_{ij}</i>	Paramètre d'interaction binaire entre <i>i</i> et <i>j</i>	-
<i>B_{ij}</i>	Paramètre de <i>C_{ij}</i>	K ⁻¹	<i>L</i>	Longueur	m
<i>C_e</i>	Capacité calorifique de l'échantillon	J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹	<i>L_{w-H-V}</i>	Equilibre Liquide Aqueux-Hydrate-Vapeur	-
<i>CFC</i>	Chlorofluorocarbure	-	<i>MCP</i>	Matériaux à Changement De Phase	-
<i>C_{ki}</i>	Constante d'adsorption de Langmuir de <i>k</i> dans la cavité <i>i</i>	-	<i>M_i</i>	Masse du composé <i>i</i>	kg
<i>C_p</i>	Capacité calorifique	J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹	<i>n</i>	Indice de comportement d'un fluide	-
<i>C_r</i>	Capacité calorifique de la référence	J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹	<i>nb_h</i>	Nombre d'hydratation	adimensionnel
<i>D</i>	Diamètre	m	<i>n_i</i>	Nombre de mole de <i>i</i>	mol
<i>DSC</i>	Calorimétrie Différentielle Programmée	-	<i>OE</i>	Oxyde d'éthylène	-
<i>DTA</i>	Analyse Thermique Différentiel	-	<i>OP</i>	Oxyde de Propylène	-
<i>EOS</i>	Equation d'état	-	<i>P</i>	Pression	Pa
<i>FFD</i>	Fluide Frigoporteur Diphasique	-	<i>Phi hyd</i>	Fraction volumique d'hydrate	-
<i>f_i</i>	Fugacité de <i>i</i>	Pa	<i>PS</i>	Pompe Seringue	-
<i>G</i>	Enthalpie libre	J	<i>q_i</i>	Paramètre de surface	-
<i>g</i>	Enthalpie libre molaire	J·mol ⁻¹	<i>Q_i</i>	Paramètre de surface du groupe <i>i</i>	-
<i>G-H-V</i>	Equilibre Glace-Hydrate-Vapeur	-	<i>q_l</i>	Chaleur latente massique	J·kg ⁻¹
<i>HCFC</i>	Hydro Chlorofluorocarbure	-	<i>q_s</i>	Chaleur sensible massique	J·kg ⁻¹
<i>h_{diss}</i>	Enthalpie de dissociation	J	<i>r_i</i>	Paramètre de volume de <i>i</i>	-
			<i>R</i>	Rayon	m
			<i>R_i</i>	Paramètre de volume du groupe <i>i</i>	-

R_{CO_2}	Nombre de mole de CO ₂ par mole d'hydrate	adimensionnel	wt	Fraction massique	adimensionnel
S	Entropie	J·K ⁻¹	x_i	Fraction molaire de i en phase liquide	adimensionnel
T	Température	K	X_i	Fraction molaire du groupe i	adimensionnel
$TBAB$	Bromure de Tetrabutyle Ammonium	-	y_i	Fraction molaire de i en phase vapeur	adimensionnel
THF	Tetrahydrofurane	-	z	Facteur de compressibilité	adimensionnel
u_d	Vitesse d'écoulement	m·s ⁻¹	z_i	Fraction molaire de i	adimensionnel
V	Volume	m ³			
v	Volume molaire	m ³ ·mol ⁻¹			

Alphabet grec

	Taux de vide de la boucle expérimentale	adimensionnel	μ_a	Viscosité dynamique apparente	Pa.s
β	Phase de référence pour les hydrates	-	μ	Viscosité dynamique	Pa.s
$\forall H_i$	Enthalpie de changement de phase de i	J.kg ⁻¹	ν_j^i	Nombre de fois que le groupe j apparaît dans la molécule i	-
$\forall P$	Perte de charge	Pa	π_i^α	propriété thermodynamique π dans la phase pour le composé i	-
$\forall T$	Ecart de température	K			
Φ_i	Fraction de volume de i	adimensionnel	$;$	Fraction de surface de i	adimensionnel
ϕ_s	Fraction volumique de la phase solide	adimensionnel	Υ_{ki}	Probabilité d'occupation d'une cage i par une molécule k	-
φ_i	Coefficient de fugacité de i	adimensionnel	ρ_i	Masse volumique de i	kg.m ⁻³
γ_i	Coefficient d'activité de i	adimensionnel		Solubilité du CO ₂ dans l'eau	adimensionnel
Γ_k	Coefficient d'activité du groupe k	-	τ_{ij}	paramètre d'interaction binaire	-
Γ_{ki}	Coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes de la molécule i	-	τ	Contrainte de cisaillement	Pa
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation	s ⁻¹	ω_i	Fraction volumique de i	adimensionnel
μ_i^α	potentiel chimique de i dans la phase	J·mol ⁻¹			

Indices

<i>c</i>	Critique	<i>p</i>	Paroi
<i>d</i>	Dissociation	<i>PS</i>	Pompe seringue
<i>eq</i>	Equivalent, équilibre	<i>r</i>	Variable reduite
<i>f</i>	Fusion	<i>s</i>	Solide
<i>h</i>	Hydrate	<i>sol</i>	Solution
<i>i,j</i>	Composé, groupe	<i>w</i>	Eau
<i>liq ou L</i>	Liquide	\bar{e}	Condition sous pression \bar{e}
<i>o</i>	Condition sous pression nulle		

Exponents

	Phase	<i>res</i>	Résiduel
<i>ex</i>	Excès	<i>ref</i>	Référence
<i>gp</i>	Gaz parfait	<i>sat</i>	Saturation
<i>H</i>	Hydrate	<i>st</i>	Standard
<i>id</i>	Idéal	*	Composé pur
<i>o</i>	Valeur de référence		

Constantes et Nombres adimensionnels

<i>R</i>	Constante universelle des gaz	$R = 8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds	$\frac{\rho u D}{\mu}$

INTRODUCTION GENERALE

La demande de production de froid pour la réfrigération des aliments ou la climatisation n'a pas cessé d'augmenter dans les dernières années. Cette production est hautement consommatrice d'énergie (dans les pays industrialisés, jusqu'à 15 % de l'énergie consommée est consacrée à la production de froid) et productrice d'émissions de gaz à effet de serre. Depuis 1987, date à laquelle le protocole de Montréal définit les mesures à adopter pour limiter la production et l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC) et des halons, plusieurs actions comme la signature du protocole de Kyoto en 1997 ont été menées afin de lutter contre les émissions de ces substances (CFC, halons, hydrochlorofluorocarbures (HCFC), hydrofluorocarbures (HFC)). La recherche de nouveaux systèmes de réfrigération ou de modifications sur les systèmes existants visant à minimiser la demande énergétique et les émissions de gaz à effet de serre est par conséquent de plus en plus considérée comme une nécessité.

Dans ce cadre la réfrigération secondaire utilisant des fluides frigoporteurs apparaît comme une solution intéressante. La réfrigération à l'aide d'un circuit secondaire permet de produire le froid dans un circuit primaire confiné avec une quantité réduite de réfrigérant et de le distribuer en employant un deuxième circuit chargé d'un fluide neutre vis-à-vis de l'environnement. L'utilisation d'un fluide frigoporteur diphasique permet en outre, grâce au changement de phase du matériau solide au sein du fluide, de compenser en grande partie l'exergie perdue du fait de l'emploi d'une deuxième boucle.

Les coulis de glace sont des fluides frigoporteurs diphasiques de type liquide-solide où le matériau à changement de phase est de la glace en suspension dans une solution aqueuse. Ces coulis commencent à être utilisés principalement dans le domaine de la réfrigération agroalimentaire. Cependant, leur production est très demandeuse en énergie, les cristaux étant générés par des moyens mécaniques (cristalliseurs à surface raclée).

Une alternative aux coulis de glace est l'utilisation de coulis d'hydrates de gaz, structures formées d'eau cristalline caractérisées par la présence de cavités. Ces structures sont stabilisées par l'incorporation de molécules de haute volatilité ou gazeuses (CH_4 , CO_2 , N_2 , ...) à l'intérieur des cavités. L'intérêt des coulis d'hydrates à base de CO_2 réside dans leur mode de génération, reposant sur la simple injection de gaz dans une solution aqueuse refroidie¹. L'addition d'autres formateurs d'hydrates comme le tétrahydrofurane, THF, permet de former un hydrate mixte de $\text{THF}+\text{CO}_2$ sous pression modérée présentant une efficacité énergétique accrue par rapport à celle de l'hydrate de THF et une température de dissociation positive, intéressante pour le transport de froid dans les boucles de réfrigération secondaire^{2, 3}.

Cette étude fait suite à un premier travail de thèse consacré à la caractérisation thermohydraulique d'un coulis d'hydrate de CO_2 . Ce travail avait notamment montré l'intérêt des coulis d'hydrates de CO_2 pour une application en réfrigération secondaire et fourni les outils nécessaires à la caractérisation d'un coulis d'hydrates de gaz (boucle pilote de formation de coulis et modèle de quantification de la fraction d'hydrate produite) ainsi qu'un modèle rhéologique intégrant le taux de solide.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec l'Unité de Génie des Procédés Frigorifiques (GPAN) du Cemagref et l'Unité de Chimie et Procédés (UCP) de l'École Nationale Supérieure des Techniques Avancées (ENSTA ParisTech). Il vise à améliorer les caractéristiques énergétiques, de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrates de gaz à base de CO_2 pour son application en réfrigération secondaire dans le domaine de la climatisation. Pour cela, ce travail aborde d'une part la thermodynamique du matériau à changement de phase, un hydrate mixte de $\text{THF}+\text{CO}_2$, afin de déterminer sa température de dissociation et son contenu énergétique et, d'autre part, la rhéologie et l'influence de l'utilisation d'additifs sur l'écoulement et les conditions de formation du coulis.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre permet de situer le travail dans son contexte scientifique en présentant plus en détail le procédé de réfrigération secondaire et les

matériaux à changement de phase. Puis il est proposé une étude bibliographique concernant les hydrates de gaz suivie d'une présentation des principes de la thermodynamique appliqués au calcul des conditions d'équilibre des hydrates. Enfin, on aborde l'étude détaillée de l'aspect rhéologique : les comportements des suspensions, l'écoulement des coulis de glace, l'écoulement des coulis d'hydrates et les additifs surfactants et antiagglomérants.

Le deuxième chapitre présente le principe de la technique employée pour la détermination expérimentale des conditions d'équilibre des hydrates de gaz, la Calorimétrie Différentielle Programmée sous pression contrôlée de gaz, DSC, et de son application à l'étude thermodynamique des conditions de formation d'un hydrate de gaz. Dans ce chapitre sera aussi présenté le dispositif expérimental employé pour la caractérisation et l'amélioration de la formation et de l'écoulement d'un coulis d'hydrates de gaz, une boucle de formation et de circulation d'hydrates.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus expérimentalement et la discussion de ces résultats. Tout d'abord sont présentées les caractéristiques thermodynamiques : conditions de formation de l'hydrate mixte THF+CO₂, variation d'enthalpie et sa capacité calorifique, suivies des résultats hydrodynamiques : description phénoménologique de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de CO₂ sans additifs et avec additifs qui permettra de caractériser l'effet des additifs et de choisir le plus approprié pour l'étude rhéologique.

Le quatrième et dernier chapitre concerne la modélisation. D'une part, il décrit le modèle employé visant à prédire les domaines de stabilité des hydrates, la variation d'enthalpie et la variation de capacité calorifique lors du changement de phase Hydrate - Liquide. Les résultats du modèle sont confrontés aux résultats expérimentaux. D'autre part et pour finir, ce chapitre montre les modèles rhéologiques qui décrivent le comportement du coulis en l'absence et en présence de l'additif le plus performant et compare le comportement du coulis (sa viscosité apparente) en présence et en l'absence de l'additif.

CHAPITRE I :

LES HYDRATES DE GAZ POUR LA REFRIGERATION SECONDAIRE - BIBLIOGRAPHIE

La maîtrise de la consommation énergétique des installations de production de froid et la réduction de l'utilisation des fluides frigorigènes font l'objet de nombreux travaux depuis la ratification des différents protocoles environnementaux. Les efforts de recherche portent à la fois sur le développement de nouveaux fluides à faible impact environnemental et sur la mise en œuvre de technologies innovantes peu consommatrices en fluides et visant à améliorer l'efficacité énergétique des systèmes frigorifiques. Dans ce cadre, la réfrigération secondaire peut être une alternative intéressante. En effet, cette technologie permet de confiner des quantités réduites de fluide frigorigène et de transporter le froid par le biais d'un fluide secondaire neutre. De précédentes études ont montré l'intérêt d'utiliser des frigoporteurs diphasiques comme fluides secondaires, parmi lesquels les coulis d'hydrates dans le domaine de la climatisation. La présente étude va s'intéresser à améliorer les caractéristiques énergétiques, de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrate de CO₂. Le chapitre actuel fait l'état de l'art des divers sujets abordés pour mener à terme cette étude.

La première partie de ce chapitre propose une description de la réfrigération secondaire. Cette partie traite également des matériaux à changement de phase contenus dans les fluides frigoporteurs diphasiques et montre les différents systèmes existants en réfrigération secondaire diphasique.

La deuxième partie est consacrée aux hydrates de gaz. Elle présente les différentes structures d'hydrates, l'importance des molécules hôtes et l'influence de ces molécules sur les propriétés thermodynamiques de l'hydrate.

La troisième partie concerne la thermodynamique d'équilibre de phases appliquée aux équilibres Liquide - Hydrate - Vapeur. Elle aborde le formalisme de l'équilibre de phases, suivi de sa modélisation.

La quatrième partie présente la technique de Calorimétrie Différentielle Programmée, ou DSC, appliquée à l'étude des conditions thermodynamiques de formation des hydrates

La dernière partie concerne la caractérisation rhéologique des coulis d'hydrates. Elle aborde les principes de la rhéologie et décrit le comportement des suspensions en écoulement. Cette dernière partie présente également un état de l'art relatif aux additifs employés en tant que surfactants et antiagglomérants.

I - 1. REFRIGERATION SECONDAIRE

Parmi un ensemble de solutions permettant de réduire la quantité de fluide frigorigène dans les installations frigorifiques, l'utilisation de fluides frigoporteurs dans des systèmes de réfrigération secondaire^{4, 5, 6} semble prometteuse. L'intérêt de ces systèmes, les types de matériaux à changement de phase qui peuvent être utilisés au sein des fluides frigoporteurs et les types d'installations qui mettent en œuvre ces fluides sont présentés dans cette partie.

I - 1.1. Réfrigération secondaire et fluides frigoporteurs

La **réfrigération secondaire** utilisant des fluides frigoporteurs apparaît comme une technologie alternative aux systèmes à détente directe. Le froid y est produit dans un circuit primaire classique (compresseur, condenseur, détendeur, évaporateur) et il est distribué au moyen d'un second circuit contenant un fluide frigoporteur (voir la Figure 1).

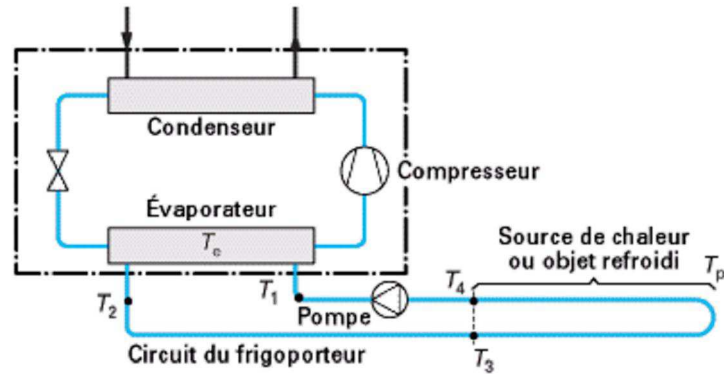


Figure 1 - Schéma d'un circuit frigorifique utilisant un fluide frigopporteur

Ce système présente l'avantage de réduire sensiblement (-90%) la quantité de fluide frigorigène, le circuit de distribution secondaire ne contenant pas ce fluide. Par ailleurs, le circuit primaire est de plus petite taille, ce qui permet de le confiner et de mieux le contrôler pour éviter les fuites. Cette option permet d'envisager l'utilisation de fluides frigorigènes différents des HFC tel le NH_3 ou le propane.

Cependant, l'utilisation de deux circuits augmente les pertes exergétiques au niveau des échangeurs et de la pompe de circulation additionnelle.

La sélection d'un fluide frigopporteur doit reposer sur différents critères :

- Présenter un impact environnemental faible
- Présenter une densité énergétique élevée
- Avoir de bonnes aptitudes à échanger la chaleur véhiculée
- Posséder une viscosité suffisamment faible pour assurer sa bonne circulation

Les **fluides frigopporteurs** employés dans le circuit de réfrigération secondaire peuvent être classés selon deux catégories :

- Fluides frigopporteurs monophasiques, les plus répandus, qui refroidissent par augmentation de la chaleur sensible massique, q_s (avec $q_s = C_p \Delta T$). Il s'agit de fluides comme les saumures, et les mélanges d'eau et d'alcool (eau glycolée).
- Fluides frigopporteurs diphasiques, qui refroidissent le milieu principalement par changement d'état liquide-vapeur ou solide-liquide (chaleur latente, q_l , de vaporisation ou de fusion, $q_l = \Delta H$) et, dans une moindre mesure, par augmentation de la chaleur sensible massique).

Dans le cas des frigopporteurs diphasiques liquide-solide auxquels on s'intéresse, le frigopporteur est composé d'un matériau à changement de phase (MCP) en phase solide, en suspension dans une phase liquide de transport. On parle de « coulis de glace » lorsqu'on est en présence d'une suspension diphasique formée de particules solides de glace dans une phase liquide composée d'eau à laquelle on ajoute par exemple de l'alcool, du chlorure de sodium ou de l'ammoniac. La phase solide peut également être constituée d'autres composés tels que les hydrates : il s'agit alors de « coulis d'hydrates ».

L'intérêt d'utiliser des fluides frigopporteurs diphasiques dans les installations de réfrigération secondaire réside dans leur grande capacité de transport d'énergie sous forme de chaleur latente. Par exemple, la fusion d'un gramme de glace échange 333 J, soit presque 80 fois plus qu'un gramme d'eau liquide dont la température s'élèverait de 1 K, soit 4,18 J.

Ainsi, les pertes exergétiques liées à la seconde boucle peuvent être en grande partie compensées grâce au changement de phase au sein du fluide frigopporteur diphasique. D'autre part, la température reste quasi-constante pendant le changement de phase, ce qui peut être intéressant pour l'application.

I - 1.2. Méthodes de fabrication : exemple du coulis de glace

Le coulis de glace (défini dans la partie précédente) fait aujourd'hui l'objet de nombreuses études portant sur ses caractéristiques thermohydrauliques et commence à être appliqué au niveau industriel dans le domaine de la réfrigération alimentaire ⁷. Dans ces applications, le fluide frigoporteur est une solution aqueuse mélangée à un alcool, au chlorure de sodium ou à l'ammoniac dans laquelle les cristaux de glace se trouvent en suspension.

La production du coulis de glace peut se faire par des méthodes à contact direct (en phase de recherche) ou mécaniques (mises en œuvre industriellement) :

- Contact direct : l'évaporation dans la solution aqueuse d'un fluide frigorigène non miscible avec l'eau produit le froid nécessaire pour former la glace. Ce type d'installation est en phase de recherche ⁸. La génération sous vide est un cas particulier de contact direct : en effet, une solution aqueuse est placée dans des conditions proches du point triple de l'eau ce qui entraîne une évaporation partielle de l'eau et, ainsi, le refroidissement de la solution aqueuse jusqu'à la production de cristaux de glace. La génération sous vide est un procédé répandu à l'échelle industrielle.
- Rupture de surfusion : une fois que la solution aqueuse est sous-refroidie, la cristallisation de la glace est provoquée par l'action d'une perturbation (de type mécanique, acoustique). Ce type d'installation fonctionne au niveau industriel mais ne concerne que le stockage de froid.
- Surface raclée : l'échangeur entre le circuit primaire et secondaire est un cristalliseur formé par deux cylindres coaxiaux. Le fluide frigorigène circule dans la double enveloppe formée par les deux cylindres et la solution aqueuse coule sur la surface du cylindre interne, qui est refroidie par le frigorigène favorisant la cristallisation de la glace. Les cristaux de glace formés sur la surface sont enlevés par un racleur ou une brosse qui les mélange à la phase liquide du frigoporteur. Ce générateur permet de produire un coulis de cristaux de taille comprise entre 100 et 200 μm. Ce dernier type d'installation, qui fonctionne au niveau industriel, est actuellement répandu pour la distribution de froid par coulis de glace, mais ces générateurs ne sont pas fiables pour de très hautes puissances (problèmes mécaniques, usure, casse, baisse de performance).

Si le domaine d'application des coulis de glace en réfrigération est approprié au froid alimentaire, leur utilisation est pénalisante du point de vue énergétique pour des conditions d'application en climatisation. La recherche de fluides frigoporteurs diphasiques, FFD, adaptés à ces conditions (entre 273,15 et 288,15 K) s'avère donc nécessaire.

I - 1.3. Typologie des FFD appliqués à la climatisation

L'application des fluides frigoporteurs diphasiques dépend principalement de la température de changement de phase du MCP utilisé ⁹. Quand les températures de dissociation sont supérieures à 273,15 K et inférieures à 288,15 K, les principales applications se trouvent dans le stockage de froid et la climatisation.

Les formes dans lesquelles les FFD se présentent dans le domaine de la réfrigération et de la climatisation varient en fonction du type de MCP employé. Ainsi, les FFD peuvent se présenter sous forme de microémulsions (MEM), de fluides contenant des MCP microencapsulés (MEC) ou de coulis de type glace, hydrate, paraffine (C) ¹⁰. Le Tableau 1 regroupe les données de variation d'enthalpies et de températures de fusion de quelques exemples de MCP qui ont une température de fusion comprise entre 273,15 K et 288,15 K.

Tableau 1 - Variation d'enthalpie et température de fusion de quelques matériaux à changement de phase appropriés pour le domaine de la réfrigération et de la climatisation.

MCP	Type FFD	T _f (K)	∇H (kJ/kg)	Référence
Acides caprique et laurique + pentadécane (90:10)	MEM	286,45	142	Dimaano et Watanabe ¹¹
Paraffine C ₁₅ - C ₁₆	MEC	281,15	153	Abbat ¹²
RT5 paraffine	MEC	282,15	205	Rubitherm GmbH, www.rubitherm.de
LiClO ₃ · 3H ₂ O	MEC	281,25	253	Heckenkamp et Baumann ¹³
Hydrate TBAB 17% TBAB	C	281,25	208	Lin, ¹⁴
Hydrate TBAB +CO ₂ P _{CO2} = 2,0 MPa, 9% TBAB	C	287,45	250	Lin, ¹⁴
Glace	C	273,15	333	Weast et al. ¹⁵
Hydrate CO ₂ P _{CO2} = 2,0 MPa	C	277,15	374	Fournaison et al. ⁴ , Kang et al. ¹⁶

MCP : Matériau à Changement de Phase, MEM : Microémulsion, MEC : Microencapsulé, C : Coulis

Les coulis d'hydrates attirent actuellement l'attention du fait que les hydrates peuvent se dissocier à des températures comprises entre 273,15 K et 288,15 K. D'autre part, la chaleur de changement de phase de certains hydrates peut être supérieure à celle observée pour d'autres MCP qui ont des températures de fusion similaires. Ceci est le cas de l'hydrate de CO₂ ^{4, 5}.

Par ailleurs, des installations à coulis d'hydrates à base de bromure de tetra-butyl-ammonium (TBAB) ¹⁷ commencent à apparaître au niveau industriel au Japon dans le domaine de la climatisation ¹⁸. La fabrication de ces coulis est basée sur des méthodes mécaniques similaires à celles employées pour les coulis de glace.

L'application industrielle des coulis d'hydrate de gaz à base de CO₂ dans le domaine de la climatisation est d'ores et déjà envisagée en raison des propriétés thermodynamiques de l'hydrate (température de dissociation supérieure à 273,15 K et variation d'enthalpie élevée, voir Tableau 1) et de la possibilité de générer le coulis par des méthodes non mécaniques (simple injection du gaz dans la solution aqueuse pré-refroidie).

1- 1.4. Conclusion : critères de valorisation des coulis d'hydrates de gaz en réfrigération secondaire

En conclusion de cette partie il faut souligner que pour envisager l'application des coulis d'hydrates de gaz comme fluides frigoporteurs diphasiques pour la réfrigération secondaire, plusieurs critères essentiels doivent être respectés :

- Des températures de dissociation adaptées à la climatisation (entre 273,15 K et 288,15 K) et des pressions de formation relativement faibles (< 1 MPa), c'est à dire, des conditions d'équilibre thermodynamique adaptées à l'application envisagée.
- Une variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate - Liquide élevée.
- De bonnes conditions d'écoulement du coulis d'hydrates, suffisamment concentré en matériaux à changement de phase, avec de faibles pertes de charge (affectant peu l'échange thermique).

- Une génération des cristaux d'hydrates efficace et non mécanique, contrairement au coulis de glace, ce qui est possible grâce au procédé de production de coulis d'hydrates par injection directe de gaz dans la solution aqueuse.

Ce sont ces critères qui ont guidés les recherches du présent travail. Pour cette raison, après avoir présenté un peu plus en profondeur les hydrates de gaz, ce chapitre abordera les principes de la thermodynamique d'équilibre de phases appliqués aux hydrates de gaz et les principes de la technique de thermocalorimétrie, DSC, qui a été employée pour les mesures expérimentales des conditions d'équilibre et de la variation d'enthalpie lors du changement de phase. Finalement, seront présentés les principes de la rhéologie, les comportements des suspensions, l'état de l'art relatif aux coulis de glace et aux coulis d'hydrates de gaz et les additifs employés dans le domaine des solutions CO₂-H₂O.

I - 2. HYDRATES DE GAZ : "CLATHRATES" HYDRATES

Les hydrates de gaz ("clathrate hydrates" en anglais) commencent à être étudiés après la découverte de l'hydrate de chlore par Sir Humphrey Davy en 1810¹⁹. Depuis lors, la plus grande partie des recherches sur les hydrates ont été menées dans le domaine pétrolier. En raison des conditions propices à l'apparition d'hydrates pendant le transport du gaz et du pétrole (haute pression, basse température, eau et molécules de haute volatilité ou gazeuses) les hydrates de gaz ont surtout été connus pour leurs effets négatifs. Ils bouchent les conduites de transport, ce qui occasionne d'importantes dépenses pour remédier aux dégâts induits (voir la Figure 2). Mais aujourd'hui, les hydrates de gaz suscitent l'intérêt dans d'autres domaines d'application, comme le stockage et le transport de gaz naturel, les opérations de séparation, la captation du CO₂ atmosphérique, le transport ou le stockage de froid²⁰.

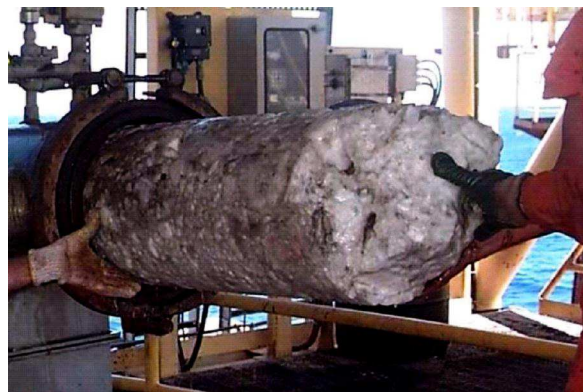


Figure 2 - Bouchon d'hydrates de gaz dans une conduite de transport du domaine du pétrole (photo apparue sur : <http://www.mms.gov/tarprojectcategories/hydrates.htm>, reproduction autorisée par Michael Else, de MMS)

Le terme "clathrate" (provenant du mot grec "Klathron", fermeture, barrière) est le mot anglais qui s'utilise pour nommer les composés cristallins tridimensionnels formés par l'union de molécules ou d'atomes d'une seule substance, dits accepteurs, et qui sont stabilisés par la présence de molécules d'autres substances, dites hôtes ou invitées, à l'intérieur des cages polyédriques formées par la structure cristalline. Les clathrates de silicium, par exemple, sont formés par l'union de 46 ou 136 atomes de silicium selon la structure et sont stabilisés par la présence de métaux alcalins.

Les "clathrate" hydrates sont formés par des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène. Ces structures, différentes de celles de la glace, sont stabilisées par la présence de molécules hôtes à l'intérieur de cages polyédriques formées par les molécules d'eau. Les molécules hôtes sont liées aux molécules d'eau par des forces de Van der Waals.

Le contenu de cette section s'inspire en grande partie du livre de Sloan²¹.

I - 2.1. Structures cristallines des hydrates

Les structures des hydrates de gaz, caractérisées par diffraction de rayons X, se classent selon les trois types suivants : type cubique I (voir la Figure 3), type cubique II et type hexagonal H. Les trois types sont différenciés par la taille des cages formées par les molécules d'eau et donc par la nature des molécules hôtes qui pourront s'y insérer pour stabiliser la structure.

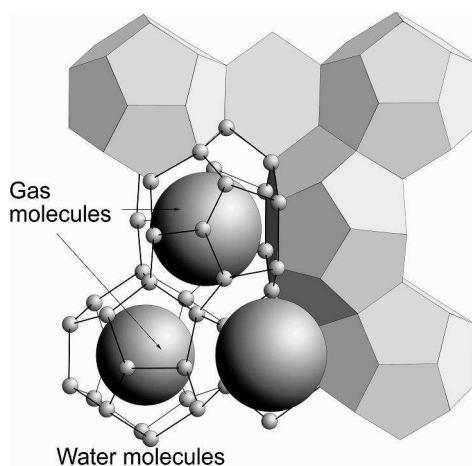


Figure 3 - Représentation d'un hydrate de gaz (structure I) (photo et autorisation de reproduction dans le présent rapport fournis par Gerhard Bohrmann de Marum, Allemagne)

On distingue cinq cavités polyédriques qui peuvent héberger les molécules hôtes. Pour les nommer, Jeffrey²² établit la notation suivante : x^y , où x est le nombre de molécules d'eau par face de la cavité et y est le nombre de faces de la cavité. Exemple : $5^{12} 6^2 \rightarrow$ 12 faces pentagonales (les sommets sont les 5 molécules d'eau) et 2 faces hexagonales.

Le Tableau 2 ci-dessous donne les caractéristiques principales des structures de type I, II et H des hydrates de gaz.

Tableau 2 - Caractéristiques principales des structures de type I, II et H des hydrates de gaz

Structure de l'hydrate	I		II		H		
Type de cristal	Cubique		Cubique		Hexagonal		
N° molécules H ₂ O / cellule	46		136		34		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$
N° Cavités par cellule	2	6	16	8	3	2	1
Radius (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
N° coordination	20	24	20	28	20	20	36
N° cavités / molécule H ₂ O	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34
	<small>Estimé à partir de modèles géométriques</small>						
Rayon molécule hôte (Å)	De 4,2 à 6		> 4,2 et de 6 à 7		> 4,2 et de 4,2 à 6		
Exemple molécule hôte	CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S		N ₂ Propane, THF		CH ₄ , H ₂ S 1,3-diméthylcyclohexane		

Il faut signaler qu'il existe une autre famille d'hydrates : les semi-clathrates. Dans ce type d'hydrates, certains atomes de la molécule hôte prennent la place de certaines molécules d'eau dans la structure cristalline. Il s'agit de grandes molécules comme les sels d'alkyl-ammonium. McMullan et Jeffrey (1959) ²³ ont décrit la structure de ce type de semi-hydrates à partir de résultats de diffraction par rayon X et ont montré que les anions comme Br⁻ ou Cl⁻ occupent la place d'une molécule d'eau (voir la Figure 4 qui représente la structure d'un semi-clathrate de TBAB). Dans le reste du présent document, le terme hydrate pourra désigner tantôt les clathrate hydrates, tantôt les semi-clathrates.

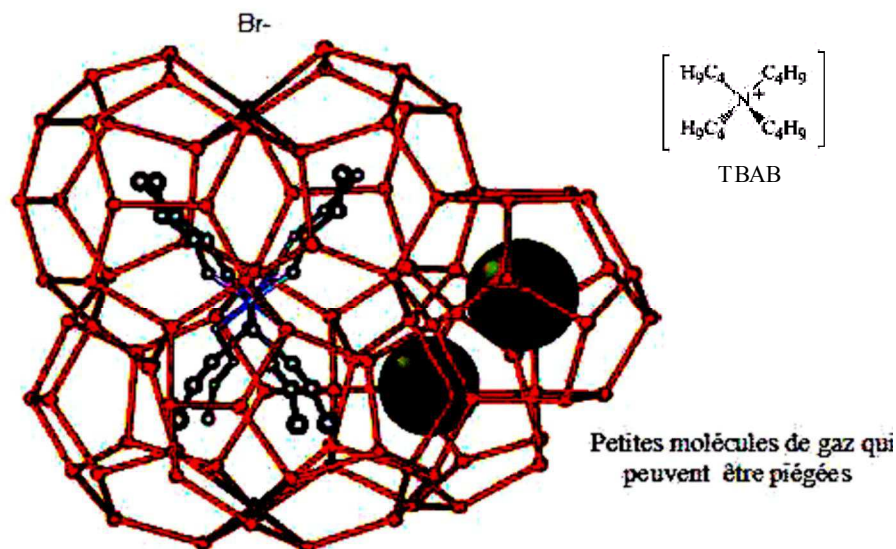


Figure 4 - Structure d'un semi-clathrate de TBAB selon Mc Mullan et Jeffrey ²⁴

I - 2.2. Molécules hôtes

Les "clathrates" hydrates les plus étudiés sont les hydrates de gaz, l'hôte étant un gaz, puisqu'ils peuvent boucher les conduites de transport de pétrole et de gaz naturel lorsque les conditions de pression et de température sont favorables à leur apparition. Des substances solides ou liquides solubles dans l'eau peuvent aussi former des hydrates. En général, une molécule pourra former des hydrates ou non en fonction, principalement, de sa nature chimique, de sa taille et de sa forme.

Concernant la nature chimique, les molécules hôtes ne doivent pas avoir un groupe ayant une tendance forte, ni plusieurs groupes ayant une tendance modérée, à former des liaisons hydrogène pour ne pas interférer avec la structure aqueuse.

Une molécule de nature chimique appropriée pourra être molécule hôte si sa taille est adéquate. Une façon simple de savoir si une molécule peut être logée dans une cavité est de calculer le rapport des diamètres molécule et cavité (une fois soustrait le rayon de van der Waals de la molécule d'eau).

Si le rapport est compris entre 0,76 et 1, la molécule pourra devenir hôte de la cavité. S'il est plus petit que 0,76, la molécule ne pourra établir des liaisons de Van der Waals d'intensité suffisante pour stabiliser la structure. S'il est plus grand que 1, la structure devient instable.

Les hydrates de type I et II peuvent être formés par l'occupation de la petite cavité, de la grande ou des deux, par une même molécule ou par deux différentes. Par contre, pour former un hydrate de type H deux molécules sont nécessaires : une grande et une petite.

I - 2.2.1. Taux de remplissage

Le nombre maximum de molécules hôtes qu'une structure d'hydrate peut contenir est égal en principe au nombre de cavités qu'elle renferme, il ne peut y avoir qu'une molécule hôte par cavité. Il existe cependant des exceptions, comme l'azote, qui stabilise les grandes cavités de la structure de type II à haute pression parce qu'il y a deux molécules par cavité ou l'hydrogène, avec 4 molécules par cavité.

Les hydrates de gaz ne sont normalement pas des composés stœchiométriques, leur composition variant en fonction du nombre de cages occupées. Le nombre d'hydratation, nb_h , indique le degré d'occupation des cages :

$$nb_h = \frac{\text{molécules d'eau}}{\sum_i \text{cages type } i * \text{degré d'occupation des cages}} \quad [1]$$

Le degré d'occupation peut être exprimé comme le pourcentage de cavités remplies. Normalement, le taux de remplissage est voisin de 50% pour les petites cavités, et de 95% pour les grandes²¹. La non stœchiométrie semble augmenter quand le rapport de diamètre molécule hôte / cavité tend vers 1.

Dans le cas de l'hydrate de CO₂, de type I, la limite absolue du nombre d'hydratation (si toutes les cages étaient occupées) est de 5,75 (46/8). En réalité les cages ne sont pas toutes occupées et $nb_h > 5,75$. En revanche, il est admis que l'hydrate de THF, de type II, a une composition stœchiométrique : le THF occupe la totalité des grandes cages ($nb_h = 136/8 = 17$), et la formule de l'hydrate est THF · 17 H₂O.

Pour récapituler, les limites d'occupation des trois structures d'hydrates peuvent s'exprimer ainsi :

- Structure I : 2 hôte₁ · 6 hôte₂ · 46 H₂O (8 molécules hôtes / 46 d'eau ⇒ hôte · 5,75 H₂O)
- Structure II : 16 hôte₁ · 8 hôte₂ · 136 H₂O (24 molécules hôtes / 136 d'eau ⇒ hôte · 5,67 H₂O)
- Structure H : 3 hôte₁ · 2 hôte₂ · 1 hôte₃ · 34 H₂O (6 molécules hôtes / 34 d'eau ⇒ hôte · 5,67 H₂O)

Où hôte₁, hôte₂ et hôte₃ sont les molécules hôtes pouvant occuper les différents types de cavités.

Il faut remarquer que le nombre de molécules hôtes par unité de volume d'hydrate est élevé, d'où le récent intérêt sur les hydrates comme stockeurs de gaz : Andersson et Gudmunsson²⁵ signalent que la dissociation de 1 m³ d'hydrates contenant autour de 15 % de gaz naturel libère 180 m³ de gaz en conditions standard.

I - 2.2.2. Influence des caractéristiques de la molécule hôte sur les propriétés thermodynamiques de l'hydrate

L'un des critères de valorisation évoqués précédemment (cf. I - 1.4) concerne les conditions d'équilibre des hydrates adaptées à l'application de réfrigération secondaire. Concrètement, les hydrates envisagés doivent présenter des pressions d'équilibre relativement faibles (< 1 MPa) dans la gamme de température envisagée (273,15 K-283,15 K). Or, les conditions d'équilibres des hydrates sont intrinsèquement liées à leur structure moléculaire et, par conséquent, à leur composition. Par exemple, Deaton et Frost²⁶ indiquent que l'addition de 1% de C₃H₈ à un mélange de CH₄ et de H₂O induit un abaissement de la pression de formation de l'hydrate à 280 K, de 5,35 MPa à 3,12 MPa.

Ce changement peut être expliqué par une différence de structure de l'hydrate avant et après l'addition du C₃H₈. Initialement, la structure de l'hydrate de méthane est de type I, le CH₄ occupant principalement les petites cavités (rapport diamètre CH₄/cavité = 0,855) et quelques grandes cavités (rapport diamètre CH₄/cavité = 0,744, en dessous de 0,76). L'addition de propane implique la formation de la structure II, le C₃H₈ occupant alors les grandes cavités (rapport diamètre C₃H₈/cavité : 0,943) et CH₄ les petites cavités (rapport diamètre CH₄/cavité = 0,868). Le rapport de diamètres, dans le deuxième cas, indique que les cavités sont mieux stabilisées. Le changement vers une structure plus stable implique un changement des conditions d'équilibre : à 280 K la pression de dissociation de l'hydrate change de 5,35 MPa sans C₃H₈ à 3,12 MPa avec C₃H₈.

Ce même comportement a été observé avec le tetrahydrofurane et des gaz tels que N₂, H₂ ou le CO₂²⁷. Le THF est un éther cyclique, liquide à pression atmosphérique et soluble dans l'eau. Contrairement à d'autres molécules génératrices d'hydrates de nature hydrophobe ou gazeuse, le THF dissous réagit très facilement avec l'eau pour former un hydrate de type II sous pression

atmosphérique (température de dissociation de 277,55K). Ceci est également le cas pour d'autres éthers cycliques liquides tels que l'oxyde d'éthylène ou le 1,4-dioxane.

Le THF est appelé stabilisant d'hydrates parce qu'il forme des hydrates mixtes avec d'autres molécules hôtes à des pressions plus basses que les hydrates simples correspondants. Plusieurs chercheurs ont étudié cet effet avec différentes molécules hôtes, comme Seo et al.²⁸ pour la séparation de CO₂ du gaz de combustion des centrales énergétiques (hydrate de N₂+CO₂), Hashimoto et al.²⁹ pour le stockage de H₂ (hydrate de H₂+CO₂) ou Delahaye et al.³⁰ pour l'utilisation des coulis d'hydrates de gaz comme réfrigérants secondaires (hydrate de CO₂). Dans ces exemples, l'hydrate mixte est de type II. Le THF est alors logé dans les grandes cavités et les autres molécules invitées sont logées dans les petites cavités^{29, 31}.

L'effet de réduction de la pression de formation de l'hydrate se traduit par une variation dans le diagramme P-T de la ligne d'équilibre thermodynamique Liquide aqueux - Hydrate - Vapeur, L_w-H-V. La Figure 5 ci-dessous compare les mesures expérimentales obtenues par analyse thermique et calorimétrie (DTA et DSC) et les valeurs issues de modèles dans le cas d'équilibres L_w-H-V, pour les systèmes eau-CO₂ et eau-THF-CO₂ étudiés par Delahaye et al.³⁰.

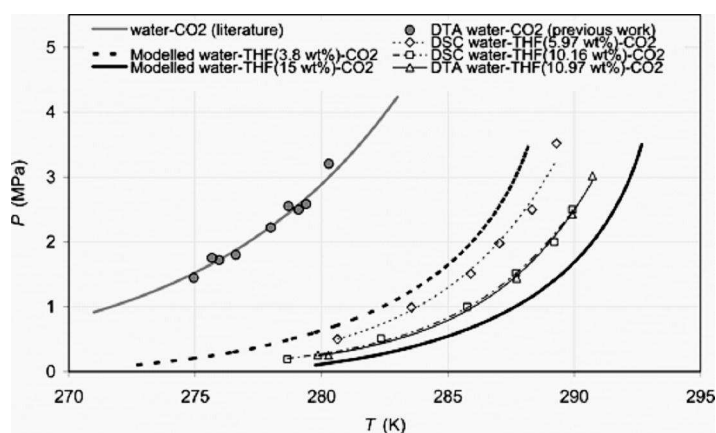


Figure 5 - Points d'équilibre L_w-H-V pour les systèmes H₂O+CO₂ et H₂O+THF+CO₂³⁰. Résultats expérimentaux (DTA et DSC) et valeurs calculées.

Les pressions et températures d'équilibre de l'hydrate mixte THF+CO₂ font de lui un candidat intéressant dans le cadre de la valorisation des coulis d'hydrates pour le transport de froid. Une meilleure connaissance des domaines de stabilité thermodynamique de l'hydrate ainsi que de la variation d'enthalpie lors du changement de phase est cependant nécessaire. Pour cette raison, la suite du document présente les principes de la thermodynamique concernant les équilibres de phases appliqués aux hydrates, la variation d'enthalpie lors du changement de phase et la capacité calorifique. Un état de l'art des méthodes de Calorimétrie Différentielle Programmée sous pression contrôlée de gaz, DSC, appliqué à la détermination expérimentale des équilibres, des enthalpies de formation et des capacités calorifiques des hydrates de gaz est également proposé.

I - 3. THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE A L'ÉQUILIBRE DE PHASES AVEC HYDRATES

La détermination des conditions de stabilité des hydrates est nécessaire pour pouvoir connaître leurs domaines d'apparition. Selon les différents cas étudiés dans la littérature, l'objectif sera d'éviter le colmatage des conduites de transport de gaz naturel ou, au contraire, comme dans la présente étude concernant l'application des coulis d'hydrates en tant que frigoporteurs secondaires, de connaître les conditions nécessaires à l'obtention des hydrates. Les domaines de stabilité sont délimités par des courbes Liquide - Hydrate - Vapeur (L_w-H-V), ou Glace - Hydrate - Vapeur (G-H-V) dans les diagrammes de phases : température - composition (pour une pression fixée) ou pression - température (pour une composition fixée). A titre d'exemple, la Figure 6 qui représente le diagramme de phases du système eau-CO₂ pour une faible concentration en CO₂ ($x_{CO_2} \neq 1/(1+nb_h)$).

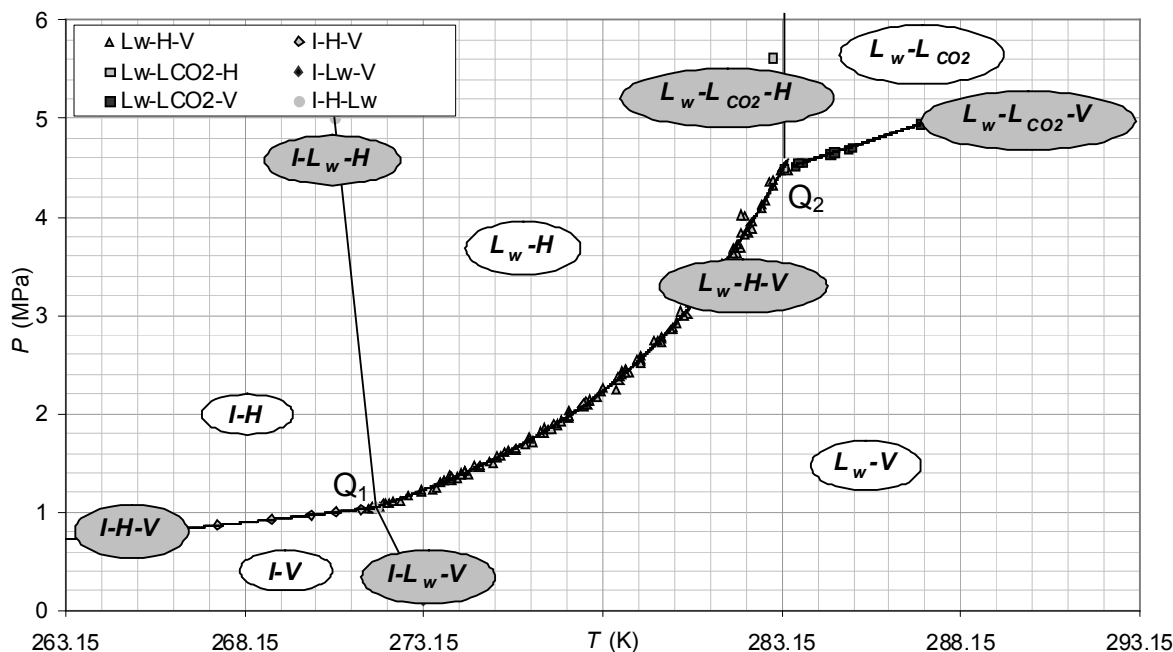


Figure 6 - Diagramme de phases (P , T) du système eau- CO_2 pour des faibles concentrations en CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1+nb_h}$)^{26, 32-36}

Ces diagrammes ont été établis à partir des données expérimentales issues de la littérature^{26, 32-36}.

Dans les conditions de pression et de température étudiées (température comprise entre 263 et 293 K et pression comprise entre 0 et 6 MPa), il existe pour des faibles concentrations en CO_2 cinq courbes d'équilibres triphasiques et trois domaines d'équilibre diphasiques en commun (liquide aqueux-vapeur, L_w -V ; liquide aqueux- CO_2 liquide, L_w - L_{CO_2} , et glace-vapeur, I-V). Les points Q_1 et Q_2 , appelés points quadruples, représentent la coexistence de quatre phases :

- Q_1 : Glace (I), Hydrate (H), Liquide aqueux (L_w) et Vapeur (V_{CO_2}).
- Q_2 : Hydrate (H), Liquide aqueux (L_w), Vapeur (V_{CO_2}) et CO_2 Liquide (L_{CO_2}).

Les conditions de température de l'équilibre triphasique liquide-hydrate-vapeur L_w -H-V des hydrates de CO_2 (272 - 283 K) sont adaptées pour une valorisation de ces hydrates comme MCP dans un fluide frigoporteur diphasique. Elles peuvent être notamment positives, ce qui est un avantage dans le domaine de la climatisation^{4, 17}. Le domaine diphasique liquide-hydrate L_w -H, pour les concentrations en CO_2 les plus faibles, peut également être valorisé car il apparaît dès que la fraction molaire de CO_2 totale dans le système est inférieure à environ 13 %molaire (selon $x_{\text{CO}_2} = 1/(1+nb_h)$, pour $nb_h = 7,23$ selon Kang et al.²⁷). Les conditions de pression (supérieures à 1 MPa) sont cependant élevées pour une application en réfrigération. Nonobstant, l'ajout de certains additifs permet, comme il a été montré précédemment, de ramener les pressions nécessaires à des valeurs plus raisonnables.

La modélisation des conditions de formation des hydrates permet de prévoir leurs domaines d'apparition. Pour nos applications, afin de connaître le potentiel énergétique des coulis d'hydrates et la quantité de gaz à injecter pour les former, il est nécessaire de déterminer des propriétés telles que la variation d'enthalpie et de la capacité calorifique lors du changement de phase et le taux de remplissage de l'hydrate en molécules hôtes.

I - 3.1. Thermodynamique des équilibres de phases

L'évolution vers l'équilibre matériel d'un système fermé en équilibre thermique et mécanique lorsqu'il subit une réaction chimique ou un transfert de matière entre phases peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie libre, G , si l'évolution est faite à pression et température fixées, ou en fonction de l'énergie

libre, A , si l'évolution est faite à température et volume donnés. La condition d'équilibre se traduit par une enthalpie libre, G , ou une énergie libre, A , minimale, soit :

$$dG_{T,P} = 0 \quad \text{ou} \quad dA_{T,V} = 0 \quad [2]$$

où $dG_{T,P}$ et $dA_{T,V}$ sont le résultat de l'addition des contributions de chacune des phases du système puisque G et A sont des grandeurs extensives. Dans un mélange chaque constituant n'intervient pas de façon isolée, les interactions moléculaires entre composés de nature différente doivent être considérées. La contribution effective de chaque constituant au mélange peut être évaluée au travers des **grandeurs molaires partielles** :

$$dG_{T,P}^\alpha = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha \quad \text{et} \quad dA_{T,V}^\alpha = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,V,n_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha \quad [3]$$

Ces grandeurs molaires partielles correspondent au **potentiel chimique** μ_i^α du composant i dans la phase :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_{j \neq i}^\alpha} = \left(\frac{\partial A^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,V,n_{j \neq i}^\alpha} \quad [4]$$

L'équilibre matériel entre ω phases pour k composants peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique :

$$dG_{T,P} = \sum_{\alpha} \sum_i^k \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad [5]$$

les valeurs des grandeurs dn_i^α étant liées par un bilan de matière de chacun des composants du système dans chacune des phases :

$$\sum_{\alpha} dn_i^\alpha = 0, \quad \forall i \quad [6]$$

La condition [5] étant vraie $\forall dn_i$, on en déduit la condition d'équilibre :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega \quad [7]$$

I - 3.1.1. Approches utilisés pour l'expression de l'équilibre

Expression de l'équilibre via l'approche Φ - Φ

La condition d'équilibre [7] fait intervenir les potentiels chimiques qui sont des fonctions de la composition, de la température et de la pression. Pour son exploitation il faut donc expliciter l'influence de ces différentes variables. Une première façon de procéder est de faire intervenir le **coefficient de fugacité**, ϕ_i , qui représente l'éloignement du comportement du fluide par rapport à celui du gaz parfait.

La fonction d'état enthalpie libre G d'une phase s'exprime par rapport aux variables d'état température, pression et composition par :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad [8]$$

où S est l'entropie et V le volume.

De l'expression [8] on déduit l'un des expressions de Maxwell reliant G à la pression :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_i} = v \quad [9]$$

g et v étant respectivement les grandeurs molaires associées à l'enthalpie libre et au volume.

Considérons le cas d'un corps pur ayant le comportement du gaz parfait, dans des conditions isothermes, l'application de l'équation d'état correspondante donne :

$$dg^{gp} = v dP = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow g^{gp}(T, P) - g^{gp}(T, P^0) = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad [10]$$

Ceci se transpose aisément au cas de mélanges en faisant intervenir le potentiel chimique :

$$\mu_i^{gp}(T, P, N) - g_i^{gp}(T, P^0) = RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad [11]$$

Cette expression permet de calculer le potentiel chimique à n'importe quelle pression, à condition d'avoir une valeur de la référence à P^0 . Ceci explique l'utilisation d'une pression dite standard, P^{st} , (101325 Pa) qui sert de système de référence et pour lequel on dispose de nombreuses valeurs de grandeurs thermodynamiques tabulées.

Bien sûr, l'expression [11] n'a qu'un domaine d'application restreint puisqu'à partir d'une certaine densité, les fluides ont un comportement très éloigné de celui des gaz parfaits. C'est pourquoi, dans le cas général, la pression partielle est remplacée, dans l'expression [11] par la fugacité, f_i .

De plus, en définissant l'état standard (noté par l'exposant st) correspondant à celui du corps pur gaz parfait à T et la pression standard P^{st} on obtient :

$$\mu_i(T, P) - g_i^{st}(T, P^{st}) = RT \ln\left(\frac{f_i}{P^{st}}\right) \quad [12]$$

On remarque, par ailleurs qu'étant donné que le comportement du gaz parfait est vérifié pour des pressions faibles et a fortiori pour une pression nulle, on a :

$$\frac{f_i}{P_i} \rightarrow 1 \text{ si } P \rightarrow 0 \quad [13]$$

De l'expression [12] on peut déduire qu'à l'équilibre l'égalité de potentiels chimiques du composé i entre les phases existantes peut s'exprimer comme une égalité entre les fugacités :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \Rightarrow f_i^\alpha = f_i^\beta \quad [14]$$

Le **coefficient de fugacité**, φ_i , est défini par :

$$\varphi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{P_i} \quad [15]$$

et traduit l'écart au comportement du gaz parfait.

Cette expression permet de représenter l'équilibre entre deux phases α et β en fonction du coefficient de fugacité :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \Rightarrow z_i^\alpha \varphi_i^\alpha = z_i^\beta \varphi_i^\beta \quad [16]$$

z_i^α et z_i^β exprimant la fraction molaire de i dans la phase considérée.

Notons que le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de φ_i :

$$\mu_i(T, P, N) - \mu_i^{gp}(T, P, N) = g_i^{st} + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^{st}}\right) - \left[g_i^{st} + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^{st}}\right) \right] = RT \ln(\varphi_i) \quad [17]$$

la différence du premier membre de l'équation [17] définit la grandeur résiduelle μ_i^{res} .

La notion de grandeur résiduelle introduite ci-dessus pour le potentiel chimique est assez générale. En effet, les propriétés thermodynamiques d'un système sont issues de deux contributions : la contribution due aux énergies de translation, rotation et vibration moléculaire et celle due aux forces d'interactions moléculaires. Pour les gaz parfaits, qui ne présentent pas d'interactions moléculaires, la deuxième composante est nulle. Par conséquence, cette composante représente l'écart au comportement du gaz parfait : il s'agit d'un terme résiduel. Elle peut être négligée pour le gaz à faible pression, qui présente un comportement proche du gaz idéal.

Pour une propriété thermodynamique π dépendante de la température et de la pression ou de la température et du volume, la **propriété résiduelle** π_{res} est :

$$\pi_{res}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \pi^{gp}}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad [18]$$

$$\pi_{res}(T, V) = \int_\infty^V \left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \pi^{gp}}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad [19]$$

où π^{gp} est la valeur de la propriété pour le gaz parfait.

Dans le cas d'un équilibre entre phases tel que l'équilibre Liquide - Vapeur (L-V), la condition [17] montre que, pour calculer les coefficients de partage, K_i , rapport de la fraction molaire en phase vapeur, y_i , à celle de la phase liquide, x_i , il suffit de pouvoir calculer les coefficients de fugacité de ce composé dans chacune des phases :

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} = K_i \quad [20]$$

Ceci se fait par l'intermédiaire d'un modèle de type équation d'état (EOS). L'équation d'état appliquée à la phase liquide et à la phase vapeur est en général une expression explicite en pression. Le coefficient de fugacité s'en déduit par :

$$RT \ln \varphi_i = \int_\infty^V \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} + \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad [21]$$

Où z est le facteur de compressibilité ($z = Pv/RT$).

Expression de l'équilibre via l'utilisation de l'approche $\gamma-\phi$

Dans cette approche les grandeurs associées aux phases liquides sont exprimées par rapport à un état de référence correspondant à une solution idéale.

Dans une **solution idéale** la fugacité du composé i est proportionnelle à sa fraction molaire :

$$\frac{f_1^{id}(T,P)}{x_1} = \frac{f_2^{id}(T,P)}{x_2} = \dots = \frac{f_k^{id}(T,P)}{x_k} = \dots = \frac{f_k^{ref}(T,P)}{x_k^{ref}} \quad [22]$$

L'état de référence défini en [22] le plus souvent utilisé est l'état de corps pur ($x_k^{ref} = 1$) à la même température et pression et dans le même état physique que le mélange. De ce fait la fugacité est reliée à cet état de référence par :

$$f_i^{id} = f_i^{ref} x_i \quad [23]$$

En général, cependant, les mélanges n'ont pas un comportement idéal, surtout si les molécules qui les composent sont dissemblables. Dans ce cas l'expression [23] est modifiée via l'introduction de **l'activité** du composant i dans le mélange :

$$f_i = f_i^{ref} a_i \quad [24]$$

Dans une **solution idéale**, on a, bien sûr :

$$a_i^{id} = x_i \quad [25]$$

Le **coefficient d'activité** d'un composant i dans le mélange, γ_i peut être défini comme le rapport entre l'activité dans une solution réelle et celle d'une solution idéale :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{a_i^{id}} = \frac{f_i}{f_i^{ref} x_i} \quad [26]$$

Cette grandeur est liée à l'écart à l'idéalité. Plus généralement les **grandeurs d'excès** décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal. Ainsi, pour l'enthalpie libre :

$$G^{ex} = G - G^{id} = \sum_{i=1}^{comp} n_i (\mu_i - \mu_i^{id}) \quad [27]$$

En faisant intervenir l'expression [12] exprimant le potentiel chimique en fonction de la fugacité et l'équation [27], on obtient finalement :

$$G^{ex} = RT \sum_{i=1}^{comp} n_i \ln \frac{f_i}{f_i^{id}} = RT \sum_{i=1}^{comp} n_i \ln \gamma_i \quad [28]$$

ce qui permet d'avoir une expression permettant le calcul du coefficient d'activité de toutes les espèces d'un mélange lorsque l'on a, via un modèle, une expression de l'enthalpie libre d'excès.

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad [29]$$

A partir des équations [15] et [26] précédentes, la condition d'équilibre pour un système L-V (égalité des fugacités, équation [14]) fait apparaître, pour la phase vapeur un coefficient de fugacité, φ_i , alors que la fugacité de la phase liquide s'exprime en fonction du coefficient d'activité, γ_i :

$$P y_i \varphi_i = \gamma_i x_i f_i^{ref} \quad [30]$$

L'équilibre exprimé selon cette équation peut s'écrire en fonction du coefficient de fugacité de la vapeur saturée en équilibre avec la phase liquide :

$$f_i^{ref} = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^{ref}}{RT} dP \right) \quad [31]$$

Dans cette expression, l'exponentielle traduit le fait que f_i^{ref} est définie à P alors que sans le terme correctif en exponentielle, on aura dans le membre de droite la fugacité du corps pur (composition de référence à P de saturation). Alors, l'expression d'équilibre L-V en fonction de φ_i pour la phase V et γ_i pour la phase L, expression [30], devient :

$$P y_i \varphi_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i}{RT} dP \right) \quad [32]$$

où le terme exponentiel est appelé **facteur de Pointing**.

Constante de Henry : état de référence

Dans certains cas l'un des composants du mélange n'existe pas à l'état pur dans le même état physique que la solution. C'est, par exemple, le cas des gaz permanents ou celui des ions dans les solutions d'électrolytes, ce qui pose un problème pour définir l'état de référence. Dans ce cas il est d'usage de distinguer l'état de référence des solvants qui est un état de référence corps pur de celui des solutés, pour lesquels l'état de référence est la dilution infinie dans le solvant.

Lorsque l'état de référence n'est pas le même pour tous les composants, on parle de **convention asymétrique**, par opposition avec la **convention symétrique**.

Dans le cas de gaz permanents, l'écriture de l'équilibre L-V fait intervenir la **constante de Henry**, H_i . Cette constante dépend de la température, la pression mais aussi de la nature des composants du mélange de solvants, la référence associée étant la dilution infinie :

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i^L}{x_i} \right) \quad [33]$$

La fugacité est :

$$f_i^L = H_i x_i \gamma_i \quad [34]$$

Où γ_i vaut 1 quand i est à dilution infini dans le solvant pur.

L'expression [32] représente la relation d'équilibre selon l'**approche γ - φ** . Cette approche est applicable tant que la tension de vapeur des composants est définie (température inférieure à la température critique de tous les constituants). Elle fait intervenir une équation d'état pour déterminer la fugacité en

phase vapeur et la tension de vapeur et doit être complétée par des modèles d'enthalpie libre d'excès pour calculer les coefficients d'activité en phase liquide. Les modèles disponibles pour obtenir la valeur du coefficient d'activité apportent flexibilité et capacité de prédiction à l'approche. L'expression d'équilibre dans cette approche est facilement simplifiable si la pression n'est pas très élevée ($\varphi_i \approx \varphi_i^{sat} \approx 1$ et un facteur de Pointing proche à 1), mais ne représente pas la continuité des états physiques liquide et vapeur à proximité du point critique.

I - 3.1.2. Formalisme des équilibres mettant en jeu une phase hydrate

Le calcul des équilibres avec une phase hydrate est spécifique compte tenu de la nature de cette phase qui est un solide dont la composition varie en fonction de la fugacité des molécules hôtes. Nous allons donc présenter ici le formalisme habituellement adopté. Dans l'équilibre entre les phases liquide, hydrate et vapeur (L-H-V) les conditions d'équilibre peuvent être obtenues à partir de l'égalité des potentiels chimiques de l'ensemble des espèces dans les phases présentes :

$$\mu_i^H = \mu_i^L = \mu_i^V \quad [35]$$

ou, encore, en passant par les fugacités :

$$f_i^H = f_i^L = f_i^V \quad [36]$$

L'eau joue un rôle spécifique du fait qu'il s'agit du solvant de la phase liquide et surtout car ses molécules forment la structure de l'hydrate :

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad [37]$$

Cette égalité peut être réécrite, en prenant comme état de référence une phase β correspondant à la structure hydrate vide de toute molécule hôte. Il s'agit d'une phase non stable mais ceci n'exclut pas son utilisation dans l'écriture des équilibres. On obtient ainsi :

$$\mu_w^H - \mu_w^\beta = \Delta \mu_w^{H-\beta} = \Delta \mu_w^{L-\beta} = \mu_w^L - \mu_w^\beta \quad [38]$$

Dans le cas d'un équilibre à une température inférieure à 273,15 K l'eau est sous forme de glace, (équilibre glace-hydrate-vapeur, G-H-V) et l'équation [38] se transpose via :

$$\Delta \mu_w^{H-\beta} = \Delta \mu_w^{G-\beta} \quad [39]$$

Seul le cas d'équilibre L-H-V sera développé, le cas G-H-V étant analogue.

Dans l'équilibre en présence de solutés en phase aqueuse (L_w-H-V) la valeur de l'activité de l'eau a_w diffère de 1 doit être prise en compte. Alors, le terme L- β de l'expression [38] doit être réécrit comme :

$$\Delta \mu_w^{L-\beta} = \Delta \mu_w^{0-\beta} + RT \ln a_w \quad [40]$$

Le terme $\Delta \mu_w^{0-\beta}$ étant la différence entre le potentiel chimique de l'eau liquide pure (état de référence) et celui de l'eau dans la phase β à T et P . Dans le cas de l'équilibre G-H-V le terme en a_w disparaît.

Et en fonction des coefficients d'activité on a également :

$$\Delta \mu_w^{L-\beta} = \Delta \mu_w^{0-\beta} + RT \ln (x_w \cdot \gamma_w) \quad [41]$$

Finalement, la différence entre le potentiel chimique de l'état de référence de l'eau liquide pure et celui de la phase β , $\Delta \mu_w^{0-\beta}$, ne dépend que de la température et de la pression de l'équilibre. Cette grandeur peut être évaluée en faisant appel à la relation thermodynamique suivante :

$$d\left(\frac{\Delta\mu_w^{0-\beta}}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h_w^{0-\beta}}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{\Delta v_w^{0-\beta}}{RT}\right)dP \quad [42]$$

où :

$\Delta h_w^{0-\beta}$ différence d'enthalpie molaire entre l'eau liquide pure et la phase β

$\Delta v_w^{0-\beta}$ différence de volume molaire entre l'eau liquide pure et la phase β

I - 3.1.3. Modèles d'équations d'état

Les modèles d'équations d'état sont généralement exprimées sous forme de relations de type $P = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$. Elles peuvent aussi être exprimées en fonction des grandeurs thermodynamiques résiduelles ou comme une expression de l'énergie libre. Les paramètres qui interviennent dans certaines équations d'état sont déterminés à l'aide des contraintes critiques.

Les **contraintes critiques** interviennent au **point critique**, à partir duquel il n'y a plus de possibilité d'équilibre entre une phase vapeur et une phase liquide. Les coordonnées (température, pression et volume) du point critique sont désignées par : T_c, P_c et v_c et les contraintes critiques sont :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \text{à } T_c, P_c \text{ et } v_c \quad [43]$$

A partir des conditions critiques sont définies les variables réduites, désignées par T_r, P_r , et v_r :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad [44]$$

Nous allons décrire à présent et de façon brève quelques familles d'équations d'état couramment utilisées.

Equations dérivées du développement du viriel

Elles sont obtenues à partir du développement en série du coefficient de compressibilité d'un fluide :

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad [45]$$

Où B, C, ... sont les deuxième, troisième, ... coefficients du viriel. Pour un corps pur ces coefficients ne sont fonction que de la température. Ils peuvent être obtenus empiriquement ou à partir de corrélations en fonction des propriétés critiques.

Le développement peut se faire en fonction de la pression où les paramètres sont liés aux paramètres du premier développement :

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad [46]$$

Les équations d'état du viriel utilisées sont obtenues par la conservation d'un nombre de termes restreint dans les développements [45] ou [46]. Cette troncature réduit son domaine d'application. L'équation [47] suivante montre l'**équation d'état du viriel en volume tronquée après le second terme** :

$$z = 1 + \frac{B}{v} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{RT}{B} z^2 - \frac{RT}{B} z \quad [47]$$

Elle n'est applicable avec assez de précision qu'aux phases vapeur soumises à faibles pressions.

Les équations d'état dérivées du viriel peuvent également combiner un développement de type viriel limité à quelques termes et des termes empiriques. Grâce à cela le domaine d'application de l'équation, par exemple en ce qui concerne la représentation des densités, est étendu. L'une d'elles est l'**équation d'état de Benedict, Webb et Rubin** (1940), qui comporte huit paramètres ajustables.

La précision obtenue avec ces équations est supérieure à celle obtenue avec l'équation de van der Waals (voir ci-dessous) mais son application aux mélanges est difficile du fait de la multiplicité des paramètres.

Equations dérivées de la théorie de van der Waals : équations d'état cubiques

Equation d'état de van der Waals

L'équation d'état proposée par van der Waals est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad [48]$$

Le paramètre b représente le covolume. On voit que le premier terme est un terme de répulsion, la pression tendant vers l'infini lorsque le volume molaire tend vers b . Le paramètre a représente l'action des forces d'attraction intermoléculaires, le deuxième terme étant donc un terme attractif. Les paramètres a et b sont déterminés en connaissant les propriétés critiques grâce aux contraintes critiques.

Cette équation d'état, très simple, n'est applicable qu'au cas de phases vapeur à faibles pressions, pour les liquides elle prédit des volumes molaires trop élevés. Il s'agit d'une expression du troisième degré en volume pour une température et pression fixées ; pour cette raison les équations d'état dérivées de celle-ci sont appelées **équations d'état cubiques**.

Redlich-Kwong (RK - 1949)

Redlich et Kwong³⁷ proposent une correction empirique du terme d'attraction de l'équation de van der Waals et introduisent une dépendance du paramètre a avec la température.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad [49]$$

$$\text{où : } a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad ; \quad \alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad \Omega_a = \text{constante}$$

Les indices c indiquent des conditions critiques et r correspond à une température réduite. Le paramètre b coïncide avec celui de van der Waals. Avec deux paramètres elle permet d'obtenir une précision comparable à celle obtenue avec l'équation de Benedict, Webb et Rubin de huit paramètres, sachant que cette dernière continue d'être plus précise pour le calcul de densités.

Cette équation améliore la prédiction des masses volumiques par rapport à l'équation de van der Waals, mais elle n'est pas encore satisfaisante pour son application aux phases liquides ou pour la prédiction de la tension de vapeur.

Redlich-Kwong-Soave (RKS - 1972)

Soave ³⁸ introduit une nouvelle façon de calculer le paramètre a en employant l'expression $\alpha(T_r)$ suivante :

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad [50]$$

où : $m = M_0 + M_1\omega - M_2\omega^2$ $M_0, M_1, M_2 = \text{constantes}$ $\omega = \text{facteur acentrique}$

Pour comprendre ce qui représente le facteur acentrique il faut voir qu'il est proche de 0 pour des molécules sphériques comme le CH₄ et qu'il est de plus en plus grand pour d'autres parafines selon la longueur de la molécule augmente.

Cette modification permet un calcul correct des équilibres L-V mais n'est pas applicable au calcul des volumes molaires spécialement en phase liquide ou lorsque l'on a à faire à des mélanges avec corps polaires (d'où les différentes règles de mélanges introduites).

Schwartzentruber et al. ³⁹ proposent une extension de l'expression de $\alpha(T_r)$ qui permet son utilisation dans des systèmes polaires :

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) - (1 - T_r) (p_1 + p_2 T_r + p_3 T_r^2) \right]^2 \quad [51]$$

où m est obtenue comme précédemment et les p_1 , p_2 et p_3 sont des paramètres des corps purs améliorant la représentation des composés polaires.

Peng-Robinson (PR - 1976)

Les modifications apportés par Peng et Robinson ⁴⁰ permettent d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et, principalement, des volumes molaires en phase liquide.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad [52]$$

Les paramètres a et b se calculent de la même façon que dans RKS mais les valeurs des constantes qui interviennent dans son calcul sont modifiées.

Les équations RKS et PR permettent le calcul des équilibres L-V des mélanges de composés apolaires soumises à des pressions pas très élevées et éloignées de la région critique. Plusieurs modifications de ces équations ont été proposées visant à améliorer la prédiction des tensions de vapeur et des volumes molaires. Elles jouent sur la dépendance du paramètre d'attraction avec la température, modifient le terme d'attraction en incluant un nouveau paramètre (équation de Patel - Teja), etc.

Règles de mélange classiques

Dans un système avec plusieurs composants, la détermination des paramètres qui interviennent dans les équations d'état doivent tenir compte de la composition. Pour cela, il existe des règles de mélange qui permettent d'obtenir la valeur de ces paramètres en fonction de la composition.

Ce sont les règles de mélange de type :

$$a = \sum_i^{\text{comp}} \sum_j^{\text{comp}} a_{ij} z_i z_j \quad [53]$$

$$b = \sum_i^{comp} b_i z_i \quad [54]$$

Où a_{ij} est un paramètre binaire calculé selon :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad [55]$$

Le paramètre d'interaction k_{ij} est égal à k_{ji} et il est calculé à partir de données expérimentales d'équilibre de phases.

Les règles de mélanges classiques, proposées par van der Waals, sont applicables aux mélanges de constituants apolaires.

Equations SAFT

Depuis environ 15 ans de nouvelles équations d'état basées sur la théorie SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) ont été développées. Elles permettent de quantifier la relation entre les interactions intermoléculaires et le comportement macroscopique du fluide en se basant sur des principes de mécanique statistique. Chapman et al. ⁴¹ proposent une première équation type SAFT. Ils signalent que cette équation présente une plus grande capacité de prédiction que les équations empiriques classiques, les paramètres ont une signification physique, l'utilisation des lois de mélange n'étant pas nécessaires. De plus la présence de termes associatifs et de chaîne permettent d'appliquer ce type d'équations aux systèmes avec polymères et aussi aux mélanges formant des liaison hydrogène.

I - 3.1.4. Modèles de g^{ex}

Le coefficient d'activité qui intervient dans l'expression d'équilibre [32] peut être déterminé à partir de divers modèles associés à une expression de l'enthalpie libre molaire d'excès.

En 1942, Flory prend pour hypothèse le fait que l'écart à l'idéalité d'une solution de molécules est d'origine entropique et peut se calculer à partir des possibilités de répartition des molécules, considérées linéaires, dans un réseau cristallin tridimensionnel. On obtient ainsi un terme entropique ou combinatoire. A partir des configurations possibles pour les molécules en considérant sa fraction volumique l'entropie de mélange est obtenue, ce qui permet d'obtenir l'enthalpie libre d'excès molaire partielle.

Plus tard, en 1950, Stavermann propose de tenir compte non seulement du volume des molécules mais aussi de leur forme via leur surface externe.

Ces modèles ne considèrent qu'un terme combinatoire ou entropique pour expliquer la déviation de l'idéalité, mais la composante enthalpique et les interactions moléculaires doivent être aussi prises en compte.

En 1964 Wilson introduit le concept de composition locale. Des considérations énergétiques permettent d'exprimer l'écart entre l'enthalpie libre des corps purs avant mélange et celle de la solution en fonction de l'énergie d'interaction des molécules. Ceci passe par le calcul des fractions molaires autour d'une molécule donnée ce qui explique l'appellation de modèles de composition locale. Diverses modifications de ce concept ont permis d'obtenir les modèles les plus employées actuellement : équation de Wilson (1964), modèle NRTL proposé par Renon et Prausnitz en 1968 ou enfin le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical, Abrams et Prausnitz, 1975, et Maurer et Prausnitz, 1978).

Le modèle **UNIQUAC** est basé sur le concept de composition locale mais il tient compte de la surface extérieure des molécules. Selon ce modèle, chaque molécule i est caractérisée par un paramètre de volume r_i et par un paramètre de surface q_i .

Le modèle comprend deux contributions, à savoir une contribution combinatoire et une contribution résiduelle qui fait intervenir des paramètres d'interaction entre molécules τ_{ij} .

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} \quad [56]$$

Le terme combinatoire coïncide avec celui proposé par Staverman.

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^{\text{comp}} x_j l_j \quad [57]$$

Où $z = 10$.

Cette expression fait intervenir trois paramètres liés aux paramètres de volume r_i et de surface q_i :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^{\text{comp}} q_j x_j} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^{\text{comp}} r_j x_j} \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad [58] , [59] , [60]$$

Le terme résiduel, qui prend compte des énergies d'interaction intermoléculaire, se calcule selon :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j^{\text{comp}} \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j^{\text{comp}} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k^{\text{comp}} \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad [61]$$

Ces modèles sont applicables aux systèmes multiconstituants avec des composés polaires ou apolaires. Leurs résultats sont équivalents mais l'équation de Wilson ne peut pas prédire la démixtion liquide-liquide. Leurs paramètres binaires sont déterminés par ajustement à partir de données relatives à des mélanges au moins binaires.

Les besoins en modèles prédictifs ont conduit au développement de modèles de contribution de groupes. Dans ces modèles les interactions prises en compte concernent des groupes (CH₃, CH₂, COOH, ũ) constitutifs des espèces moléculaires du mélange. Comme les mêmes groupes se retrouvent dans de très nombreuses molécules, un nombre limité de paramètres de groupes (que l'on doit d'ailleurs obtenir par ajustement) permet de calculer les propriétés de nombreux mélanges. Le caractère prédictif vient du fait que si l'on considère un mélange contenant des molécules dont tous les groupes sont connus, il est possible d'en calculer les propriétés même si les données d'équilibre correspondantes n'existent pas. Le modèle UNIFAC est le plus connu de ces modèles.

Modèle UNIFAC

Proposé par Fredenslund et al. en 1975⁴² ce modèle considère que l'enthalpie libre d'excès molaire est la somme des composantes combinatoire et résiduelle comme dans le modèle UNIQUAC dont les auteurs reprennent le formalisme.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} \quad [56]$$

Par contre, chaque molécule est décomposée en groupes constitutifs (CH₃, CH₂, COOH, etc.), des petites molécules comme l'eau ou le CO₂ ne se décomposant pas en groupes plus petits. Le terme résiduel prend en compte, comme indiqué ci-dessus, les interactions entre les groupes qui forment les molécules de la solution. Le système est ainsi considéré comme un mélange solution de groupes,

plutôt que de molécules. De ce fait, il est possible de définir les coefficients d'activité Γ_k des groupes, leur fraction molaire étant X_j .

A partir de ces valeurs, il est possible de calculer la partie résiduelle du coefficient d'activité de la molécule i par :

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = \sum_k^{groupes} \nu_{k,i}^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad [62]$$

dans cette expression, $\Gamma_{k,i}$ correspond au coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes constitué par une solution de l'espèce i pure, le facteur $\nu_{k,i}$ indiquant le nombre de groupes k dans la molécule i .

Le calcul des coefficients d'activité, Γ_k et $\Gamma_{k,i}$, est basé sur l'utilisation des équations du modèle UNIQUAC :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_j^{groupes} \Theta_j \tau_{j,k} \right) - \sum_j^{groupes} \frac{\Theta_j \tau_{k,j}}{\sum_m^{groupes} \Theta_m \tau_{m,j}} \right] \quad [63]$$

où les fractions de surface des groupes, Θ_j , sont déduites de la fraction du groupe j , X_j , du paramètre de surface des groupes, Q_k , et du nombre de groupes j contenu dans la molécule i , ν_j^i :

$$\Theta_j = \frac{X_j Q_j}{\sum_m^{groupes} X_m Q_m}, \text{ avec } X_j = \frac{\sum_i^{comp.} x_i \nu_j^i}{\sum_j^{groupes} \sum_i^{comp.} \nu_j^i x_i} \quad [64] , [65]$$

Les paramètres d'interaction entre groupes, $\tau_{j,k}$ sont considérés comme dépendant de la température :

$$\tau_{j,k} = \exp \left(- \frac{a_{j,k}}{T} \right) \quad [66]$$

Le terme combinatoire coïncide avec celui proposé par Staverman, employé aussi pour UNIQUAC :

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^{comp} x_j l_j \quad [57]$$

Où les paramètres de fraction de surface, θ_j , fraction de volume, Φ_j , et l_i sont calculés avec les mêmes expressions que pour UNIQUAC, [58]-[60].

En 1987 ce modèle a été modifié par **Larsen**⁴³. Ces modifications portent essentiellement sur le terme combinatoire et sur l'introduction d'une dépendance vis-à-vis de la température pour les paramètres d'interaction qui interviennent dans le terme résiduel.

Le terme combinatoire s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad [67]$$

où les fractions volumiques, ω_i , sont calculées comme :

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j^{comp} x_j r_j^{2/3}} \quad [68]$$

Où :

$$r_i = \sum_k^{groupes} v_{ki} R_k \quad [69]$$

Le calcul du terme résiduel utilise l'équation [62], les coefficients d'activité étant exprimés par :

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^{groupes} \theta_m \tau_{m,k} \right) - \sum_i^{groupes} \frac{\theta_i \tau_{k,i}}{\sum_j^{groupes} \theta_j \tau_{j,i}} \right] \quad [70]$$

τ_{mk} et θ_k étant calculés par :

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m^{group} n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad \tau_{mk} = \exp(-a_{mk}/T) \quad [71] , [72]$$

Le paramètre a_{mk} de l'équation [72] ci-dessus est lui-même considéré comme dépendant de la température:

$$a_{mk} = a_{mk1} + a_{mk2}(T - T_o) + a_{mk3} \left(T \ln \frac{T_o}{T} + T - T_o \right) \quad [73]$$

où T_o est la température de référence, soit 298,15 K

Le modèle original d'UNIFAC, dont les paramètres n'incluent pas une dépendance de la température, n'est pas capable de prédire des données négatives de capacité calorifique d'excès mais le modèle d'UNIFAC modifié par Larsen permet de les prédire. Il peut s'employer pour le calcul d'équilibres L-V et des données de l'enthalpie d'excès avec plus de précision que le modèle non modifié grâce à la dépendance de la température de ses paramètres.

I - 3.1.5. Utilisation pour les EOS de règles de mélange utilisant un modèle de g^{ex}

Les règles de mélange classique du type de celle montrée dans l'équation [53] ont souvent des limitations, en particulier dans le cas de systèmes comprenant des composés polaires. C'est pourquoi de nouvelles règles de mélange sont apparues dont l'objectif est d'exploiter les potentialités des modèles de g^{ex} voire les caractéristiques de prédictibilité de modèles de type UNIFAC.

Comme les équations d'état sont basées sur des expressions de P ou, de façon équivalente, sur une expression de l'énergie libre A , étant donné que l'on a :

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad [74]$$

Il suffit de trouver un moyen de faire correspondre une expression de A avec un modèle de G^{ex} . Or la définition des fonctions d'état A et G conduit à :

$$A^{ex} = G^{ex} - P V^{ex} \quad [75]$$

Toutes les méthodes mises au point visent à se débarrasser, dans l'équation [75] du terme PV^{ex} .

En 1978, Vidal ⁴⁴ propose de faire le lien entre A^{ex} et G^{ex} à pression infinie. Comme ni A^{ex} ni G^{ex} n'ont de raison d'être infini, Vidal en déduit que V^{ex} est nul, d'où :

$$A^{ex} = G^{ex} \text{ si } P = \infty \quad [76]$$

Avec cet état de référence il est possible d'obtenir une règle de mélange explicite pour les valeurs des paramètres a et b en fonction de g^{ex} .

En tenant compte du coefficient de fugacité pour le mélange, pour le composé pur et pour le composé dans le mélange dont les expressions respectives sont :

$$RT \ln \varphi = g - g^{sp} = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad [77]$$

$$RT \ln \varphi_i^* = g - g^{sp} = \int_0^P \left(v_i^* - \frac{RT}{P} \right) dP \quad [78]$$

$$RT \ln \varphi_i = g - g^{sp} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad [79]$$

il est possible d'obtenir l'expression de l'enthalpie libre d'excès (**Huron et Vidal** ⁴⁵) en fonction des coefficients de fugacité selon l'expression [80] :

$$g^{ex} = RT \left(\ln \varphi - \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln \varphi_i^* \right) \quad [80]$$

où l'expression des coefficients de fugacité dépendent de l'équation d'état employée. Pour l'équation d'état RKS ([49] et [50]) le coefficient de fugacité d'un composé pur ou d'un mélange est :

$$\ln \varphi = - \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + \frac{Pv}{RT} - 1 - \frac{a}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad [81]$$

En combinant les équations [80] et [81] on obtient :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = - \left\{ \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln \left[\frac{P(v_i^* - b_{ii})}{RT} \right] \right\} + \frac{Pv}{RT} - \sum_{i=1}^{comp} x_i \frac{Pv_i^*}{RT} - \frac{1}{RT} \left[\frac{a}{b} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \sum_{i=1}^{comp} x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \ln \left(\frac{v_i^* + b_{ii}}{v_i^*} \right) \right] \quad [82]$$

A partir de cette expression, [82], de celle de l'équation d'état RKS, [49] et de la règle de mélange linéaire pour le covolume, [54], sous pression infinie le volume molaire tend vers la valeur du covolume b , et l'enthalpie libre d'excès s'exprime par :

$$g_{\infty}^{ex} = - \left(\frac{a}{b} - \sum_i z_i \frac{a_{ii}}{b_i} \right) \ln 2 \quad [83]$$

Cette expression peut se généraliser pour d'autres équations d'état avec le paramètre ϕ à la place de $\ln 2$. L'expression [83] prends alors la forme :

$$\frac{a}{b} = \sum_i z_i \frac{a_{ii}}{b_i} - \frac{g_{\infty}^{ex}}{\Lambda} \quad [84]$$

Où g_{∞}^{ex} est obtenu à travers d'un des modèles g^{ex} , exposés dans le paragraphe I - 3.1.4. , tel UNIFAC.

En 1990 Michelsen ⁴⁶ emploi une approche similaire mais l'équation d'état est reliée à la fonction g^{ex} sous pression nulle. Cette approche permet d'obtenir une nouvelle règle de mélange : **MHV1** (modified Huron-Vidal first order). Le développement des équations correspondant à cette règle de mélange dans le cadre de l'équation d'état RKS est décrit ci-dessous.

Dans l'équation d'état RKS (de la forme de l'équation [49]) le covolume, b , est calculé avec une règle de mélange linéaire (équation [53]) ou quadratique tandis que le paramètre d'attraction, a , est supposé non dépendant du volume ; à partir de cette équation d'état le coefficient de fugacité du mélange peut s'exprimer selon [81] et, en conséquence, la fugacité du mélange peut s'exprimer comme :

$$\ln \left(\frac{f}{RT} \right) + \ln b = \frac{Pv}{RT} - 1 - \ln \left(\frac{v-b}{b} \right) - \frac{a}{bRT} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad [85]$$

Sous pression nulle :

$$\ln \left(\frac{f_0}{RT} \right) + \ln b = -1 - \ln(u_0 - 1) - \alpha \ln \left(\frac{u_0 + 1}{u_0} \right) = Q(u_0, \alpha) \quad [86]$$

Où u_0 correspond à u évalué à pression nulle, avec $u = \frac{v}{b}$ et $\alpha = \frac{a}{bRT}$. et u sont liées par l'équation d'état :

$$\frac{Pb}{RT} = \frac{1}{u-1} - \frac{\alpha}{u(u+1)} \quad [87]$$

L'équation RKS évaluée à pression nulle donne deux solutions. Pour une température telle que $\alpha > (3+2\sqrt{2})$, la plus petite solution est v_0 qui correspond à un état liquide de très faible compressibilité.

Cette valeur est très proche de la valeur du volume molaire en phase liquide sous une pression proche de la pression atmosphérique. Cette valeur de v_0 permet d'obtenir la valeur de u sous pression nulle, u_0 :

$$u_0 = \frac{1}{2} \left[(\alpha - 1) - (\alpha^2 - 6\alpha + 1)^{1/2} \right] \quad [88]$$

Les expressions [86] et [88] permettent d'obtenir la fugacité du mélange sous pression nulle comme :

$$\ln \left(\frac{f_0}{RT} \right) + \ln b = Q[u(\alpha), \alpha] = q(\alpha) \quad [89]$$

Et pour le composant i :

$$\ln \left(\frac{f_{0,i}}{RT} \right) + \ln b_i = q(\alpha_i) \quad [90]$$

Les expressions [89] et [90] permettent d'obtenir l'expression g_0^{ex}

$$\frac{g_0^{ex}}{RT} = \ln f_0 - \sum_i^{comp} z_i \ln f_{i,0} = \sum_i^{comp} z_i \ln \frac{b_i}{b} + \left[q(\alpha) - \sum_i^{comp} z_i q(\alpha_i) \right] \quad [91]$$

Michelsen signale que normalement α_i au point d'ébullition normal a une valeur comprise entre 10 et 13, la valeur de 13 étant atteinte pour les composants de plus hautes pressions critiques comme l'eau. Alors, il propose le calcul de $q(\alpha)$ par une linéarisation de $q(\alpha)$ valide pour des valeurs de α comprises entre 10 et 13 :

$$q(\alpha) \approx q_0 + q_1 \alpha \quad [92]$$

Soit :

$$q(\alpha) - \sum_i^{comp} z_i q(\alpha_i) \approx q_1 \left(\alpha - \sum_i^{comp} z_i \alpha_i \right) \quad [93]$$

où $q_1 = -0,593$ pour l'équation RKS.

En substituant [93] dans [91], on obtient :

$$\frac{g_0^{ex}}{RT} = \sum_i^{comp} z_i \ln \frac{b_i}{b} + \left(\alpha - \sum_i^{comp} z_i \alpha_i \right) q_1 = \sum_i^{comp} z_i \ln \frac{b_i}{b} - \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{b} - \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} \right) q_1 \quad [94]$$

Ce qui permet d'obtenir une règle de mélange pour α et donc pour a , une fois g_0^{Ex} connue :

$$\alpha = \sum_i^{comp} z_i \alpha_i + \frac{1}{q_1} \left(\frac{g_0^{ex}}{RT} - \sum_i^{comp} z_i \ln \frac{b_i}{b} \right) \quad [95]$$

L'enthalpie libre d'excès sous pression nulle est très proche de celle sous pression atmosphérique pour une phase dense comme un mélange liquide puisque la différence entre elles est :

$$g^{ex} - g_0^{ex} = \int_0^P v^{ex} dP \quad [96]$$

Où v^{ex} représente le volume d'excès. En négligeant la valeur de l'intégrale g_0^{ex} est assimilé aux expressions classiques de g^{ex} .

En 1990, Dahl⁴⁷ propose une approximation quadratique de $q(\alpha)$ qui permet d'améliorer les résultats :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2 \quad [97]$$

Où $q_1 = -0,478$ et $q_2 = -0,0047$ pour l'équation RKS.

Cette hypothèse aboutit à la règle de mélange **MHV2** (modified Huron-Vidal second order) :

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i^{comp} z_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i^{comp} z_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_0^{ex}}{RT} - \sum_i^{comp} z_i \ln \frac{b_i}{b} \quad [98]$$

Cette règle peut s'employer pour les équilibres L-V avec des modèles de g^{ex} comme UNIFAC modifié. Elle donne de très bons résultats jusque dans la zone critique dans la limite des valeurs de indiquées précédemment.

Les règles précédentes présentent des avantages incontestables sur les règles de mélange classiques du fait de pouvoir utiliser les nombreuses avantages des modèles de g^{ex} , mais elles ne vérifient pas la loi quadratique du second coefficient du viriel, B , (voir équation [99]).

$$B = \sum_i^{comp} \sum_j^{comp} B_{ij} z_i z_j = b - \frac{a}{RT} \quad [99]$$

Wong et Sandler^{48, 49} proposent en 1992 une nouvelle règle de mélange qui respecte la variation quadratique du second coefficient du viriel. Si l'expression de l'énergie libre résiduelle pour l'équation de RKS :

$$a - a^{sp} = -RT \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \frac{a}{b} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad [100]$$

est appliquée au mélange et à ses constituants sous la même pression et température, il est possible d'obtenir l'expression de l'énergie libre d'excès molaire, a^{ex} , suivante :

$$a^{ex} = -RT \left\{ \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \sum_i^{comp} z_i \ln \left[\frac{P(v_i^* - b_i)}{RT} \right] \right\} - \left\{ \frac{a}{b} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} \ln \left(\frac{v_i^* + b_i}{v_i^*} \right) \right\} \quad [101]$$

L'énergie libre d'excès sous pression infinie sera :

$$a_{\infty}^{ex} = - \left(\frac{a}{b} - \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} \right) \ln 2 \quad [102]$$

Il faut noter que, comme il a été montré au début de cette partie (cf. équation [75]), la seule différence entre a^{ex} et g^{ex} est le terme PV^{ex} , terme qui s'annule sous pression infinie. Et donc :

$$\frac{a}{b} = \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{a_{\infty}^{ex}}{\ln 2} = \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^{ex}}{\ln 2} \quad [103]$$

A partir de cette expression la relation entre le coefficient b et le second coefficient du viriel, B , défini selon [99], peut s'exprimer selon :

$$b = \frac{B}{1 - \left(\sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^{ex}}{\ln 2} \right)} \quad [104]$$

Et comme :

$$B_{ij} = \frac{B_i + B_{ij}}{2} (1 - k_{ij}) \quad B_i = b_i - \frac{a_i}{RT} \quad [105] , [106]$$

à l'aide du premier terme de [99], l'expression [103] se traduit en :

$$b = \frac{\sum_i^{comp} \sum_j^{comp} \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) z_i z_j}{1 - \left(\sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^{ex}}{\ln 2} \right)} \quad [107]$$

Cette expression permet d'obtenir la valeur du paramètre b une fois choisi le modèle g^{ex} et connus les valeurs des paramètres. La valeur de a pourra par la suite être déterminée à partir de l'équation [103] :

$$a = b \sum_i^{comp} z_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{a_{\infty}^{ex}}{\ln 2} \quad [108]$$

La valeur de a^{ex} ou g^{ex} calculée selon [101] varie peu avec la pression pour une phase dense. Pour cette raison il est possible d'assimiler la valeur de a^{ex} ou g^{ex} sous pression infinie à celle sous une pression proche de l'atmosphérique :

$$a_{\infty}^{ex} = a_0^{ex} \quad [109]$$

a_0^{ex} peut se calculer par de modèles prédictifs comme UNIFAC. De cette façon il peut s'affirmer qu'il s'agit d'une méthode totalement prédictive.

I - 4. RHEOLOGIE DES COULIS D'HYDRATES

L'utilisation des coulis d'hydrates de gaz dans le domaine de la réfrigération secondaire en tant que fluides frigoporteurs ne nécessite pas seulement un domaine de stabilité approprié et une capacité énergétique suffisante. Comme signalé précédemment, le coulis doit avoir des conditions d'écoulement appropriées pour son transport jusqu'au lieu de demande de froid et pour favoriser un échange thermique efficace.

La connaissance des conditions d'écoulement des coulis d'hydrates de gaz est donc nécessaire, mais pour cela il faut tenir compte de la nature diphasique de ces coulis. Il s'agit de suspensions dont le liquide porteur est majoritairement composé d'eau et dont les solides en suspension sont les hydrates de gaz. Dans le domaine de la réfrigération secondaire mettant en œuvre des fluides frigoporteurs diphasiques, les coulis de glace sont ceux qui présentent les caractéristiques les plus proches de celles des coulis d'hydrates de gaz.

Cette partie concernant la rhéologie des coulis d'hydrates est composée tout d'abord d'une introduction à la rhéologie, qui comprend la description des différents types de fluides selon leur comportement rhéologique et les méthodes de caractérisation associées. Le comportement des suspensions est ensuite traité, avec en particulier un état de l'art sur le comportement rhéologique des coulis de glace et des coulis d'hydrates. Enfin, sera présentée une étude bibliographique sur des additifs qui peuvent être employés dans le domaine des coulis aqueux et dans le système eau-CO₂ ce qui, par la suite, permettra de faire une sélection des additifs susceptibles d'améliorer la formation et l'écoulement des coulis d'hydrates.

I - 4.1. Introduction à la rhéologie

La rhéologie permet de caractériser le comportement d'un corps (vitesse de déformation $\dot{\gamma}$) soumis à une contrainte (contrainte de cisaillement, τ), tel que le comportement d'un fluide en écoulement.

Dans le cas des fluides, la classification se fait selon trois grands groupes⁵⁰ :

- **Fluides non-visqueux ou de Pascal** : la contrainte de cisaillement est toujours nulle.
- **Fluides newtoniens** : contrainte de cisaillement et vitesse de déformation sont proportionnelles selon une constante, la viscosité dynamique du fluide, μ

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad [110]$$

La **viscosité dynamique**, μ , est un coefficient fonction du fluide et de la température. Sous l'action du frottement, les couches de fluide en contact avec les parois ont la même vitesse que les parois (adhérence) et les couches intermédiaires glissent les unes sur les autres avec des vitesses proportionnelles à leur distance à la paroi.

- **Fluides non newtoniens** : contrainte de cisaillement et vitesse de déformation ne suivent pas cette expression de proportionnalité. Ils se divisent en :
 - o *Fluides purement visqueux*, au comportement indépendant du temps :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \quad [111]$$

- o *Fluides visqueux*, au comportement dépendant du temps :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t) \quad [112]$$

- o *Fluides viscoélastiques*, dont le comportement est dépendant du temps et de l'angle de cisaillement, γ :

$$\tau = \tau(\gamma, \dot{\gamma}, t) \quad [113]$$

Pour les **fluides purement visqueux** il est possible de faire une analogie avec les fluides newtoniens et parler de **viscosité dynamique apparente**, μ_a :

$$\tau = \mu_a \dot{\gamma} \quad [114]$$

Il existe quatre types de fluides non newtoniens indépendants du temps (la Figure 7 les représente avec les newtoniens) :

- ⌋ Les fluides à contrainte critique, τ_c , sur lesquels il faut exercer cette contrainte pour permettre l'écoulement :
 - ⤴ les fluides plastiques de Bingham
 - ⤴ les fluides plastiques type Herschel-Bulkley
- ⌋ Les fluides sans contrainte critique type Ostwald - de Waele :
 - ⤴ les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants
 - ⤴ les fluides dilatants ou rhéoépaississants

Il existe de multiples types de modèles (modèle de Bingham, d'Ostwald - de Waele, de Sisko, etc.) capables de représenter le comportement de ces fluides. Le modèle de Herschel-Bulkley ci-dessous (appelé aussi modèle de Bingham généralisé) permet de décrire le comportement des fluides précédents.

$$\tau - \tau_c = k \dot{\gamma}^n \quad [115]$$

Où τ_c est la contrainte critique, k la consistance du fluide et n l'indice de comportement.

Dans le cas d'un fluide newtonien (expression [110]), l'indice k correspond à la viscosité, μ , l'indice de comportement vaut l'unité et la contrainte critique est nulle.

Pour un fluide type Ostwald - de Waele la contrainte critique est nulle aussi (on parle alors du modèle de Ostwald - de Waele) :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad [116]$$

En fonction de la valeur de l'indice de comportement, le modèle décrit le comportement d'un fluide rhéofluidifiant ($0 < n < 1$) ou rhéoépaississant ($n > 1$).

Et pour un fluide de Bingham l'indice de comportement vaut 1 (modèle de Bingham) :

$$\tau - \tau_c = k \dot{\gamma} \quad [117]$$

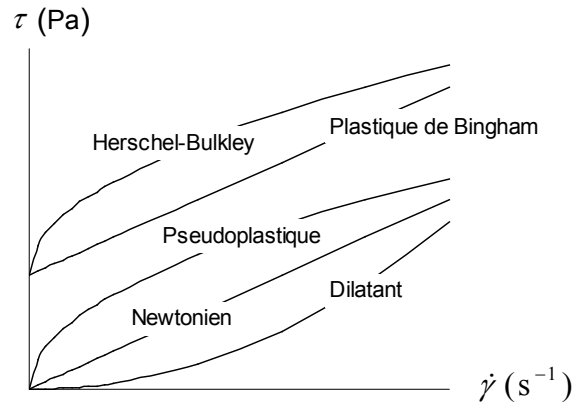


Figure 7 - Fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps, et fluide newtonien.

I - 4.1.1. Mesure des propriétés rhéologiques

La détermination du comportement rhéologique d'un fluide visqueux non dépendant du temps peut se faire principalement en utilisant deux types de viscosimètres :

- Viscosimètres rotatifs (cylindres, cônes, plateaux) : le fluide est soumis à une vitesse de cisaillement uniforme et la contrainte tangentielle est mesurée directement.
- Viscosimètres capillaires (viscosimètre d'Ostwald) : à l'intérieur d'un tube rectiligne circule le fluide et les mesures de gradient de pression et de débit volumique permettent de déterminer le comportement rhéologique du fluide.

L'avantage du dernier type de viscosimètre pour la présente étude est qu'il peut s'intégrer facilement à une installation expérimentale, ce qui n'est pas le cas des viscosimètres rotatifs. Cela veut dire que les problèmes liés au prélèvement et à l'obtention d'un échantillon représentatif et homogène sont évités.

Viscosimètre capillaire (viscosimètre d'Ostwald)

Dans les viscosimètres capillaires, la mesure de la perte de charge du fluide visqueux quand il s'écoule avec un débit connu dans un tube calibré (diamètre et longueur connues) permet de déterminer son comportement rhéologique. Le principe de ce viscosimètre est basé sur la relation qui existe entre le débit et la contrainte à la paroi dans un écoulement laminaire dans une conduite cylindrique, représenté par la relation de Rabinowitsch :

$$\frac{Q}{\pi R^3} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad [118]$$

Où $f(\tau) = \dot{\gamma}$ et τ_p est la contrainte de cisaillement à la paroi, dépendant des pertes de charge par frottement :

$$\tau_p = \frac{D}{4} \frac{\Delta P}{L} \quad [119]$$

Cette expression est obtenue à partir du bilan de quantité de mouvement déterminé sur une enveloppe cylindrique (supposé infini, et donc sans effets limite en longueur) dans laquelle circule un fluide visqueux en régime établi en supposant que :

- L'écoulement est laminaire, le fluide se déplace avec une vitesse qui a seulement une composante parallèle à l'axe du tube.
- La vitesse du fluide à la paroi est nulle.

- Le fluide est visqueux incompressible et ses propriétés ne dépendent pas de la pression.
- La température est constante.

La différentiation de l'expression de Rabinowitch [118] par rapport à τ_p permet d'obtenir une expression de la vitesse de cisaillement à la paroi, $\dot{\gamma}_p$:

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3}{4} \left(\frac{8u_d}{D} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{8u_d}{D} \right) \frac{d \ln \frac{8u_d}{D}}{d \ln \tau_p} \quad [120]$$

Avec :

$$n = \frac{d \ln \tau_p}{d \ln \frac{8u_d}{D}} \quad [121]$$

La vitesse de cisaillement à la paroi peut alors s'exprimer comme il suit :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n+1}{4n} \frac{8u_d}{D} \quad [122]$$

Ainsi, la mesure de la perte de charge couplée à la mesure de la vitesse d'écoulement permet d'établir le comportement rhéologique du fluide, en s'appuyant sur les équations [119] et [122] :

$$\tau_p = \tau(\dot{\gamma}_p) \quad [123]$$

I - 4.2. Comportement rhéologique d'une suspension

I - 4.2.1. Introduction

L'écoulement des suspensions peut être classifié en trois grands régimes en fonction de la distribution du solide au sein du liquide : pseudo-homogène, hétérogène et stratifié (voir Figure 8) :

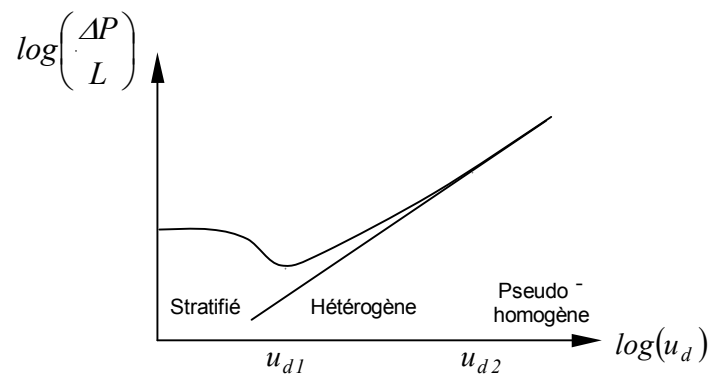


Figure 8 - Régimes d'écoulement d'une suspension liquide - solide (---) et comportement du liquide (----)

- Le régime pseudo-homogène correspond aux suspensions où les particules solides sont distribuées de manière uniforme dans le liquide. Dans ce cas, la suspension peut être traitée comme un fluide monophasique. Cette situation se voit favorisée lorsque le diamètre des particules est suffisamment petit par rapport au diamètre hydraulique de la conduite, quand la

différence de densité entre particules et liquide est faible et lorsque la vitesse d'écoulement est élevée ($u_d > u_{d2}$).

- Le régime hétérogène apparaît lorsque les particules dans le liquide ne sont pas distribuées de façon homogène selon une section droite. Ce régime apparaît lorsque le diamètre des particules devient grand par rapport au diamètre hydraulique de la conduite, quand la différence de densités entre particules et liquide est élevée et lorsque la vitesse d'écoulement devient faible ($u_{d1} > u_d > u_{d2}$).
- Le régime stratifié correspond à la situation où le solide s'accumule dans la partie basse ou haute de la conduite en fonction du rapport des densités solide - liquide. Ce régime est caractérisé par des vitesses d'écoulement plus faibles que u_{d1} (cf. Figure 8).

I - 4.2.2. Définitions et relations utiles

Les fluides diphasiques solide-liquide sont caractérisés par différents paramètres tels que :

Fractions solides

La fraction solide massique ou **concentration massique en phase solide** wt_s (sans dimension), définie comme la masse des particules solides, m_s , sur la masse $m_s + m_{liq}$, où m_{liq} est la masse de la phase liquide :

$$wt_s = \frac{m_s}{m_s + m_{liq}} = 1 - wt_{liq} \quad [124]$$

Dans le cas du coulis de glace, cette grandeur est appelée taux de glace, noté wt_g ; on pourra donc parler par analogie de taux d'hydrate, noté wt_h .

La fraction solide volumique ou **concentration volumique en phase solide dans la phase dense** ϕ_s (sans dimension), définie comme le volume occupé par les particules solides, V_s , sur le volume $V_s + V_{liq}$, où V_{liq} est le volume occupé par la phase liquide :

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_s + V_{liq}} = 1 - \phi_{liq} \quad [125]$$

Masse volumique

On définit la masse volumique équivalente, Ξ_{eq} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) d'un mélange diphasique par :

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\frac{wt_s}{\rho_s} + \frac{(1 - wt_s)}{\rho_{liq}}} \quad [126]$$

Viscosité équivalente

Pour une fraction volumique ϕ_s inférieure à 0,625 et pour des particules solides de diamètre d compris entre 0,1 et 45 μm , la **viscosité équivalente**, μ_{eq} , ($\text{mPa}\cdot\text{s}$, cPo ou $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) d'un fluide diphasique peut être corrélée par l'expression de Thomas⁵¹ :

$$\mu_{eq} = \mu_{liq} \left[1 + 2,5\phi_s + 10,05\phi_s^2 + 0,00273\exp(16,6\phi_s) \right] \quad [127]$$

ou encore pour une fraction volumique ϕ_s inférieure à 4/7 par l'expression de Mills⁵² :

$$\mu_{eq} = \mu_{liq} \frac{1 - \phi_s}{\left(1 - \frac{\phi_s}{\phi_{smax}}\right)^2} \quad [128]$$

Où $\phi_{smax} = 4/7 \approx 0,57$ correspond à un empilement aléatoire de sphères de même diamètre.

La Figure 9 représente la comparaison entre les viscosités équivalentes calculées à partir des corrélations de Thomas (—) ou de Mills (—). Jusqu'à $\phi_s = 33\%$, l'écart relatif (-----) entre ces deux corrélations est inférieur à 5%. Au-delà, l'écart grandit pour atteindre 17% à $\phi_s = 40\%$.

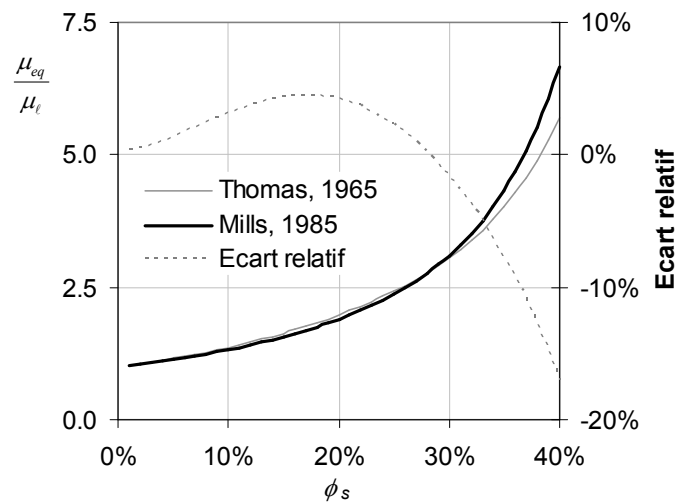


Figure 9 - Comparaison des corrélations de Thomas et de Mills pour la viscosité équivalente

Gradient hydraulique

Afin de caractériser les pertes de charge dans un écoulement en régime turbulent, la notion de **gradient hydraulique**, i , (sans dimension) peut être introduite, exprimant le frottement par unité de longueur rapporté à la phase liquide de transport seule. Le gradient hydraulique s'exprime par :

$$i = \frac{\nabla P}{L} \frac{1}{\rho_{liq} g} \quad [129]$$

Avec :

- $\nabla P/L$ la perte de charge linéique (Pa m^{-1})
- ρ_{liq} la masse volumique de la phase liquide seule (kg m^{-3}).

Enthalpie volumique disponible

La variation d'enthalpie volumique lors du changement de phase dans le fluide frigopporteur diphasique, q_{FFD} (J m_w^{-3}), peut s'exprimer par :

$$q_{FFD} = \frac{n_s \nabla H_{MCP}}{V_{liquini}} \quad [130]$$

Avec :


- n_s la quantité de matériau à changement de phase en phase solide (mol_s)
- ΔH_{MCP} l'enthalpie de changement de phase du MCP (J mol_{MCP}^{-1})
- V_{liqini} le volume d'eau initial (m^3)

I - 4.2.3. Rhéologie des coulis de glace

Les coulis de glace sont des suspensions de glace dans des solutions aqueuses où le solide a une densité inférieure à celle du liquide. Aux problèmes habituels des mesures rhéologiques des suspensions (stratification, écart entre les plaques du rhéomètre adéquat par rapport à la taille des particules et à la précision de la mesure, glissements entre particules solides et les parois qui compliquent les mesures) il faut ajouter les problèmes liés aux variations de température à cause des frictions générées pendant les mesures qui ont une grande influence sur le taux de solide (fusion des cristaux).

L'article d'Ayel et al. ⁵³ synthétise des travaux récents sur les coulis de glace. Le Tableau 3 permet de constater les divergences sur le type de comportement des coulis de glace. Néanmoins, selon tous les auteurs, les coulis de glace ont un comportement newtonien pour des taux de solide inférieurs à 6 %, comportement similaire à celui du fluide porteur. Une autre référence plus récente a été ajoutée à ce tableau, celle du travail de Stokes et al. ⁵⁴ qui travaillent avec des coulis âgés de deux mois à des températures de 255,15 K afin d'éviter des changements dans la taille des particules de glace pendant les mesures. Ils présentent un modèle d'Ostwald-de Waele pour des concentrations massiques comprises entre 9% et 29 %.

Tableau 3 - Comportements rhéologiques des coulis de glace (Ayel ⁵³ et Stokes ⁵⁴)

Année	Auteurs	Description	Type de mesure	Comportement
1996	Bel ⁵⁵	$wt_s < 33 \%$ $d < 400 \text{ }\mu\text{m}$	Cylindres concentriques	Newtonien si $wt_s < 12 \%$ (pour $wt_s = 12 \%$, $\tau = 28 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)
1997	Christensen & Kauffeld, ⁵⁶	$wt_s < 35 \%$ $d < 100 \text{ }\mu\text{m}$	Viscosimètre d'Ostwald	Newtonien si $wt_s < 15 \%$ Fluide de Bingham ou rhéofluidifiant si $wt_s > 15 \%$
1998	Ben Lakhdar ⁵⁷	$wt_s < 28 \%$ $d < 400 \text{ }\mu\text{m}$	Viscosimètre d'Ostwald	Newtonien si $wt_s < 6 \%$ Non newtonien si $wt_s \text{ h } 6 \%$ Fluide rhéofluidifiant si $wt_s > 13 \%$
1998	Royon, ⁵⁸	Coulis de glace stabilisé $wt_s < 45 \%$ $d < 300 \text{ }\mu\text{m}$	Cône / plateau Cylindres concentriques (large entrefer et rainures verticales)	Newtonien (viscosité dépendante de la température)
2000	Jensen & al., ⁵⁹	$wt_s < 30 \%$ $d < 200 \text{ }\mu\text{m}$	Tube horizontal	Newtonien si $wt_s < 15 \%$ Fluide de Bingham si $wt_s > 15 \%$
2001	Doetsch, ⁶⁰	$wt_s < 45 \%$	Viscosimètre d'Ostwald	Newtonien si $wt_s < 10 \%$ Modèle de Casson si $wt_s > 20\%$
2005	Stokes ⁵⁴	ϕ_s compris entre 9% - 29%	"Vane geometry"  , mesure du couple)	Modèle d'Ostwald-de Waele ($9\% < \phi_s < 29 \%$)

I - 4.2.4. Rhéologie des coulis d'hydrates

La plus grande partie des travaux sur les hydrates en écoulement concernent les applications en milieu pétrolier (inhibition, agglomération des hydrates de gaz naturel). Dans ce cas, la phase liquide est formée par des hydrocarbures ou des mélanges eau - hydrocarbures^{61, 62, 63}. Le comportement de ces hydrates de gaz naturel est donc différent de celui des coulis d'hydrates de gaz en phase aqueuse en raison des différences d'interactions existantes. Dans cette étude, seuls les résultats obtenus en phase aqueuse sont présentés. Le Tableau 4 regroupe ces informations rhéologiques. Il est intéressant de remarquer que le peu d'études menées sur les coulis d'hydrates en phase aqueuse concernent pour la plupart le domaine de la réfrigération secondaire.

Tableau 4 - Comportements rhéologiques des coulis d'hydrates en phase aqueuse

Année	Auteurs	Description	Type de mesure	Comportement
1999	Fukushima et al. ⁶⁴	Hydrate de TBAB $\phi_s = 26-35\%$	Viscosimètre d'Ostwald	Fluide rhéofluidifiant
2000	Andersson et Gudmundsson ⁶⁵	Hydrates de gaz naturel $\phi_s = 1 - 11\%$	Viscosimètre d'Ostwald	Fluide de Bingham
2005	Darbouret et al. ⁶⁶	Hydrates de TBAB $\phi_s = 4 - 53\%$	Viscosimètre d'Ostwald	Fluide de Bingham
2008	Wang et al. ⁶⁷	Hydrates de HCFC 141-b $\phi_s = 10 - 70\%$	Viscosimètre d'Ostwald	Fluide rhéoépaississant
2008	S. Marinhas ⁶⁸	Hydrates de CO ₂ $\phi_s = 4 - 20\%$	Viscosimètre d'Ostwald	Fluide décrit par le modèle de Herschel - Bulkley (H-B) : - Si $\phi_s < 5\%$ - Rhéoépaississant - Si $5\% < \phi_s < 10\%$ - H-B rhéoépais. - Si $\phi_s = 10\%$ -Plastique de Bingham - Si $\phi_s > 10\%$ - H-B rheofluidifiant

Dans le cadre de la réfrigération secondaire, Fukushima et al.⁶⁴ obtiennent un coulis d'hydrates de TBAB à pression atmosphérique. Avec un viscosimètre de type Ostwald, ils obtiennent les courbes représentées sur la Figure 10.

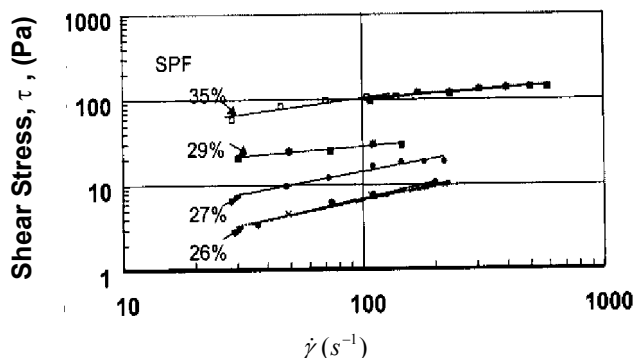


Figure 10 - Rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$ relatifs à un coulis d'hydrates de TBAB pour différentes fractions massiques de solide selon Fukushima et al.⁶⁴

D'après les courbes de la Figure 10, la perte de charge peut se représenter selon l'expression [131], où n est la pente des courbes :

$$\frac{D \Delta P}{4L} = K \left(\frac{8u_d}{D} \right)^n = k \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \left(\frac{8u_d}{D} \right)^n = k \left[\frac{8u_d}{D} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \right]^n \quad [131]$$

Selon la méthode de Chilton et Stainsby⁶⁹, une fois identifiée la contrainte de cisaillement, [119], et le taux de déformation, [122], l'expression [131] est équivalente au modèle de Ostwald - de Waele (expression [116]). L'indice de consistance du fluide, k , semble augmenter linéairement avec la fraction de particules solides d'environ 1 à 20 Pa·s, tandis que l'indice de comportement, n , apparaît comme décroissant, de 0,6 à 0,3, caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant.

Dans le domaine du transport de gaz naturel sous forme d'hydrates, Andersson et Gudmunsson⁷⁰ étudient un coulis d'hydrates de méthane ou de mélanges méthane, éthane et propane. Ils obtiennent une relation linéaire entre la contrainte de déformation et le taux de cisaillement avec un taux de cisaillement critique, comportement typique des fluides de Bingham, [117].

Darbouret et al.⁶⁶ montrent que les coulis d'hydrates de TBAB présentent un comportement type fluide de Bingham où la viscosité apparente varie de 8 à 170 mPa·s pour des fractions volumiques d'hydrate comprises entre 0,04 et 0,53 (cf. Figure 11 pour des fractions volumiques d'hydrate comprises entre 0,35 et 0,50).

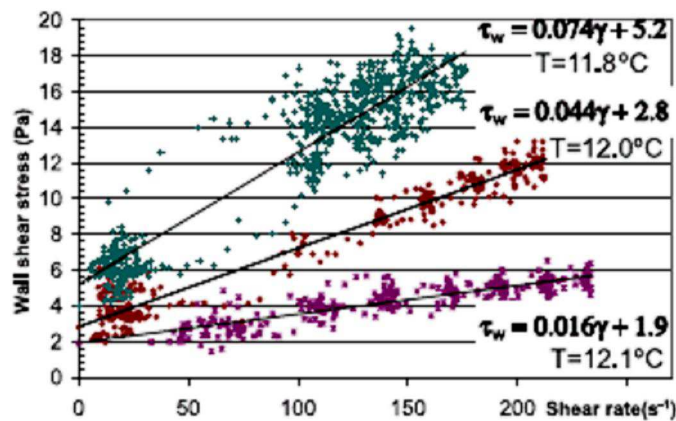


Figure 11 - Courbes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB pour des fractions volumiques d'hydrate de 0,35 (à 285,25 K), 0,41 (à 285,15 K) et 0,50 (à 284,95 K)⁶⁶

Wang et al.⁶⁷ proposent une représentation de la perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b (Figure 12).

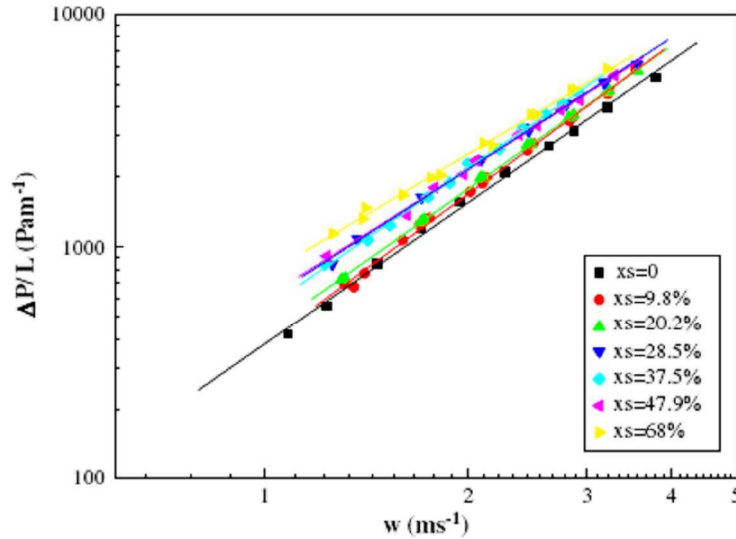


Figure 12 - Perte de charge en fonction de la vitesse de l'écoulement pour des coulis d'hydrates de HCFC 141-b⁶⁷

Les auteurs proposent un modèle pour le calcul de la perte de charge, expression [132], à partir de ces résultats expérimentaux où les valeurs des paramètres, données dans le Tableau 5, dépendent de la fraction volumique en hydrates :

$$\frac{\Delta P}{L} = (k_1 + k_2 \phi_s) u_d^{(n_1 + n_2 \phi_s)} \quad [132]$$

Tableau 5 - Valeurs des coefficients de l'expression de la perte de charge, [132], en fonction de la fraction volumique en hydrates⁶⁷

	n_1	n_2	k_1	k_2
$\phi_s < 30 \%$	2,154	-0,005	2,535	0,004
$\phi_s > 30 \%$	1,244	0,015	3,065	-0,008

La méthode de Chilton et Stainsby⁶⁹ présentée précédemment dans la description de la référence de Fukushima permet de conclure qu'il s'agit d'un fluide type Ostwald - de Waele rhéoépaississant.

Dans le cadre de la thèse de Marinhas⁶⁸ une étude a été menée sur la rhéologie des coulis d'hydrates de CO₂ générés par injection directe de gaz dans de l'eau prérefroidie pour une application en réfrigération secondaire. A partir de mesures de la pression différentielle et de la vitesse d'écoulement, ce travail propose un modèle rhéologique empirique type Herschel - Bulkley, expression [115], dépendant de la fraction volumique en hydrate :

$$\tau_p = 1900 \left[2\phi_s^{3,6} + \phi_s^{5,4} \dot{\gamma}_p^{-0,77(1+\ln \phi_s)} \right] \quad [133]$$

Où les expressions des paramètres rhéologiques en fonction de la fraction volumique d'hydrate sont :

$$n = -0,77(1 + \ln \phi_s) \quad , \quad k = 1900\phi_s^{5,4} \quad , \quad \tau_o = 3800\phi_s^{3,6} \quad [134] \quad , \quad [135] \quad , \quad [136]$$

La comparaison modèle - résultats expérimentaux est représentée sur la Figure 13.

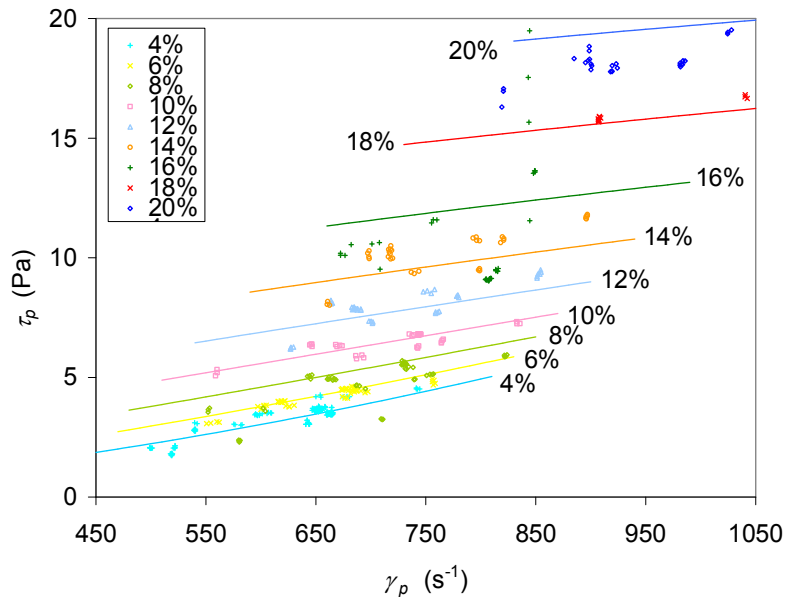


Figure 13 - Rhéogrammes expérimentaux pour la série de mesures de formation d'hydrates par injection (symboles : points expérimentaux, traits continus : modélisation de type Herschel-Bulkley) ⁶⁸

Les pertes de charge calculées par ce modèle sont comparées à celles prédites par un modèle classique de perte de charge dans un fluide pseudo-homogène (expression [137]) :

$$\Delta P = \frac{4f}{D} \frac{L}{2} \rho u^2 \quad [137]$$

Cette comparaison montre que la perte de charge est sous-estimée par le modèle classique, et ce que le Reynolds employé soit un nombre de Reynolds liquide ou équivalent, et que la sous-estimation est d'autant plus grande que le taux d'hydrates augmente, Figure 14.

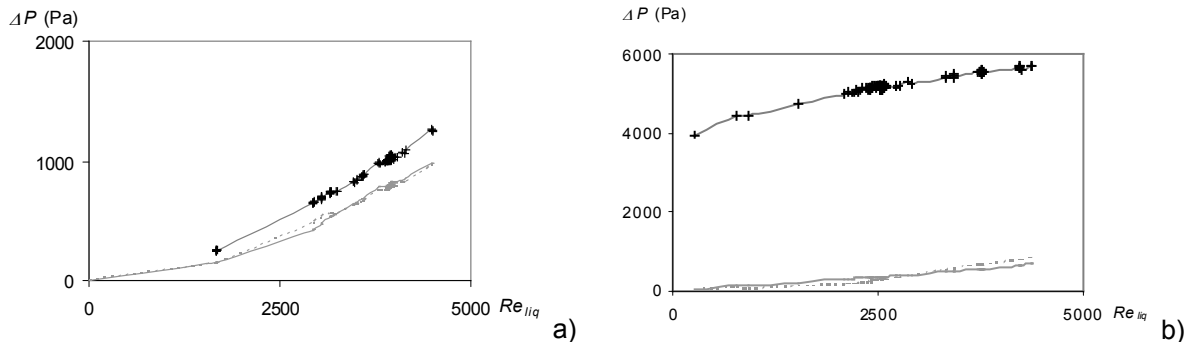


Figure 14 - Comparaison des pertes de charge calculés à partir du modèle empirique de Herschel-Bulkley [133] (ligne noire et croix) et le modèle théorique [137] (ligne grise continue avec Re_{eq} et ligne grise discontinue avec Re_{liq}) pour des coulis d'hydrates de CO_2 avec a) 4 % de solide, b) 20% de solide ⁶⁸

En conclusion de cet état de l'art, deux points sont à souligner :

- Contrairement aux coulis de glace, les auteurs s'accordent sur le comportement non-newtonien du coulis d'hydrates dès les plus basses fractions solide,
- Comme dans les coulis de glace, plusieurs modèles rhéologiques ont été proposés pour décrire le comportement du fluide.

I - 4.2.5. Régimes d'écoulement des coulis d'hydrates

Pour finir cette révision de la littérature sur la rhéologie des coulis d'hydrates, on s'intéresse aux régimes d'écoulement des coulis d'hydrates en solution aqueuse. Dans ses études sur l'écoulement des coulis d'hydrates de gaz naturel, Andersson et Gudmundsson⁶⁵ et Gudmundsson⁷¹ présentent des résultats expérimentaux relatifs à l'évolution du gradient hydraulique du coulis avec le nombre de Reynolds de la phase liquide pour différentes fractions d'hydrate (croix sur la Figure 15). Ils comparent ces résultats avec l'évolution théorique du gradient hydraulique de la phase liquide (lignes sur la Figure 15). Voici ses observations :

- En régime laminaire, la pente des mesures du gradient hydraulique en fonction du nombre de Reynolds augmente avec la concentration en particules solides. Cette augmentation est plus prononcée pour le coulis que pour la phase liquide porteuse.
- Par rapport à la transition de régimes, le nombre de Reynolds critique caractéristique de la transition augmente avec la concentration en particule solide, pour passer d'environ 2000 à 1 % de fraction volumique d'hydrate, à environ 4000 à 32 %.
- En régime turbulent (Reynolds les plus élevés) les mesures de gradient hydraulique suivent les prédictions relatives à la phase liquide seule. On peut conclure que la suspension d'hydrates dans ces conditions peut être assimilée à un fluide pseudo-homogène.

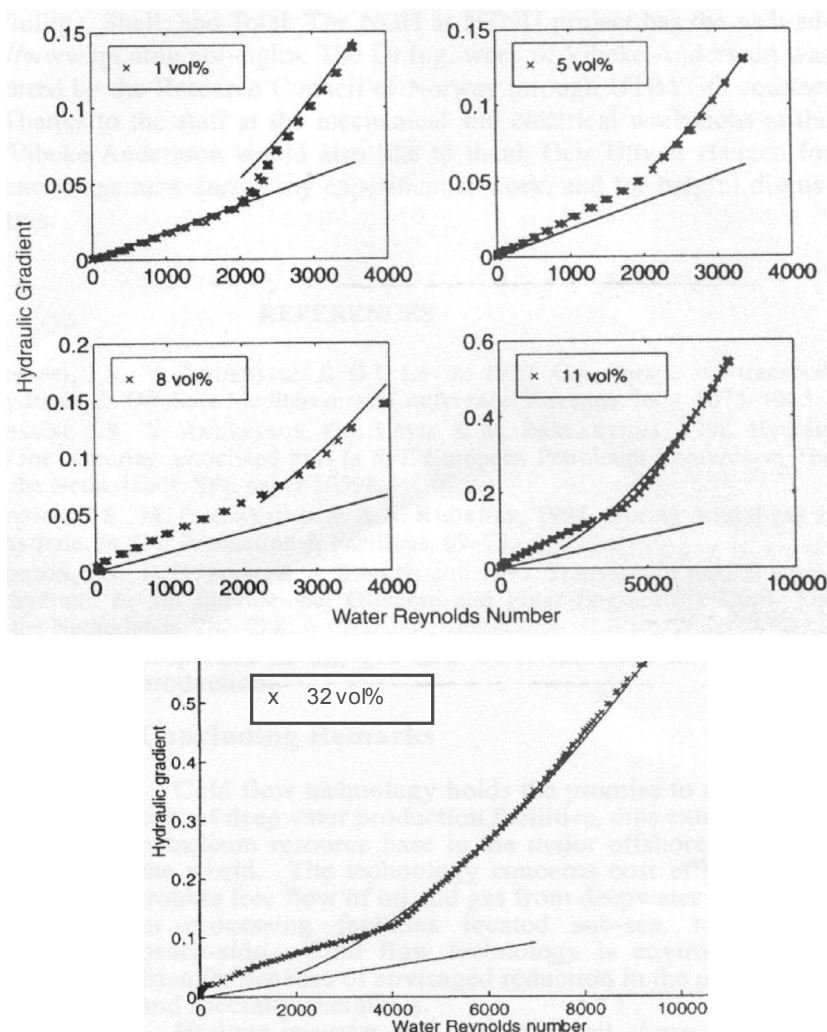


Figure 15 - Evolution du gradient hydraulique d'un coulis d'hydrates de gaz avec le nombre de Reynolds de la solution aqueuse porteuse pour différentes concentrations en particules solides ($1\% < \phi_s < 32\%$) selon^{65, 71}

I - 4.3. Additifs : surfactants et antiagglomérants

L'un des objectifs de cette étude est l'emploi d'additifs permettant d'améliorer les caractéristiques des coulis pour leur application en tant que frigoporteur en réfrigération secondaire. L'intérêt des additifs serait précisément de favoriser la formation d'un coulis homogène avec des cristaux de taille limitée afin de faciliter son écoulement et le transfert thermique lors de la dissociation des cristaux. Les additifs doivent réduire les possibilités d'agglomération susceptibles de perturber l'écoulement et de former des bouchons dans les conduites.

Les travaux de la littérature relatifs aux surfactants et aux coulis de glace ont pour objectifs principaux de rechercher des composés qui favorisent la formation de la glace tout en limitant la taille et l'agglomération des cristaux. Dans le cas des d'hydrates de gaz, les études existantes liées aux surfactants visent, selon les domaines d'application (transport pétrolier, stockage de gaz naturel, réfrigération, etc.), soit à valoriser les hydrates, soit à les inhiber ou à éviter leur formation. Les additifs employés avec les hydrates doivent en général tenir compte de spécificités telles que la présence de molécules hôtes.

Dans cette partie, un premier état de l'art relatif aux additifs employés pour la formation des coulis de glace sera présenté en raison des similitudes entre les systèmes à base de glace et d'hydrates. Une étude bibliographique concernant les additifs appliqués aux hydrates sera ensuite exposée. Finalement, des travaux concernant les additifs employés dans les systèmes à base de CO₂ et d'eau seront présentés en raison des similarités de composition avec les coulis d'hydrates de CO₂.

I - 4.3.1. Additifs et glace

Mastai et al.⁷² dans une étude relative à la **formation de la glace** proposent l'emploi de polymères qui peuvent agir comme promoteurs ou inhibiteurs cinétiques. Ces additifs sont du type blocs copolymères (PEO-b-PHEE et PEO-b-PHEE-OPO₃H₂ obtenus à partir de PEO-b-PB, Figure 16). Ajoutés en petite proportion, comprise entre 1 et 45 mg ml⁻¹, ils sont capables d'inhiber la cristallisation de glace (avec PEO-b-PHEE) ou d'accélérer la nucléation (avec PEO-b-PHEE-OPO₃H₂, cristaux plus petits et plus nombreux que sans additif) sans changer l'équilibre thermodynamique de la solution.

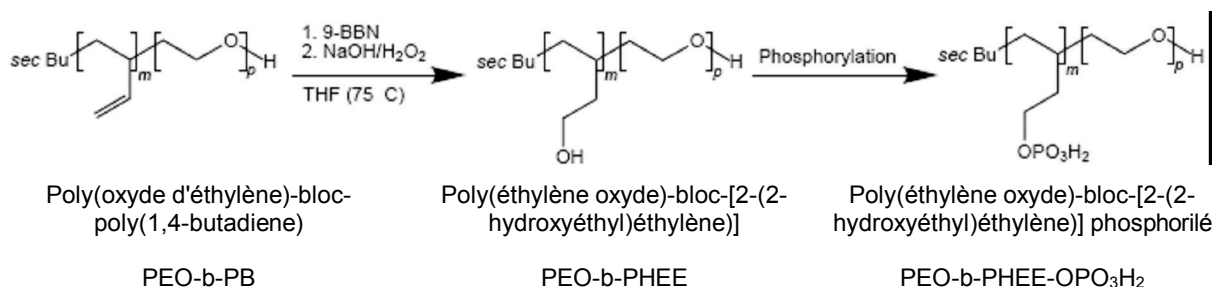


Figure 16 - Structures des blocs copolymères proposés par Mastai et al.⁷²

Mastai et al. justifie l'efficacité de l'action des blocs copolymères par l'adsorption de l'additif sur une (ou plusieurs) face(s) du cristal, un comportement semblable à celui des protéines antigels (protéines antigels, AFP)^{73, 74}. Ces protéines (plusieurs types en fonction de la nature ou de la structure tridimensionnelle) sont présentes dans les poissons, plantes ou insectes des régions froides. Elles sont efficaces à des concentrations inférieures à 1 % massique et ne changent pas la thermodynamique de la solution ; les cristaux de glace qui se forment à l'intérieur des cellules ne peuvent pas croître et ne s'agglomèrent pas entre eux. De cette façon, grâce à cette protéine, ces plantes, poissons ou insectes sont protégés des effets de la congélation.

Dans le domaine des **coulis de glace** et afin d'éviter l'agglomération des cristaux ou une excessive croissance nuisible pour l'écoulement du coulis, Inaba⁷⁵ passe en revue les travaux les plus récents concernant les additifs susceptibles d'agir comme les protéines antigels (AFP). Des alternatives sont nécessaires en raison du prix élevé de ces protéines et de la facilité avec laquelle elles sont dénaturées. Ces additifs sont employés à des concentrations inférieures à 1 % massique et ne modifient pas la thermodynamique d'équilibre de la solution. Il indique que Knight et al.⁷⁶ expliquent

l'action de l'AFP comme la conséquence de son adsorption sur les plans cristallins $\{20\bar{2}1\}$ de la glace.

Le Tableau 6 rassemble différents additifs et leurs actions sur les cristaux de glace ainsi que les références données par Inaba et Inada⁷⁷. Inada étudie l'inhibition de la croissance de la glace, directement liée à la possibilité d'agglomération des cristaux de glace. Les additifs utilisés sont, en général, de grandes molécules ou des polymères, ioniques ou non ioniques.

Tableau 6 - Additifs dans le domaine des coulis de glace selon Inaba (2005)⁷⁵ et Inada (2006)⁷⁷

Famille d'additif	Type d'additif	Additif	Référence	Action sur la glace ou les coulis de glace	Remarques
Surfactant	Non ionique	Poly(oxyéthylène) sorbitan monooléate	Suzuki (2001) ⁷⁸	↑ Vitesse de l'écoul. ⇒ perte de charge coulis = liquide ↓ Vitesse d'écoul. ⇒ perte charge coulis = 3 fois liquide	Coulis de glace : application à des petites vitesses d'écoulement
			Modak (2002) ⁷⁹	Réduction de la perte de charge, particules de petit diamètre	
		Poly(oxyéthylène) sorbitan dioléate	Akiya (1999, 2000) ^{80, 81}	Dispersion des cristaux de glace	
		Horibe (2002) ⁸²	Pas d'agglomération, amélioration du procédé de formation du coulis glace, petit diamètre de particule		
		Poly(oxyéthylène) sorbitan trioléate	Lu (2000) ⁸³	Cristaux de glace fins Inhibition de la recristallisation de la glace	
	Non ionique avec (-SiOH)	Silane coupling agent (γ-aminopropyle triméthoxy silane)	Matsumoto (2000, 2002) ^{84, 85}	Dispersion des cristaux de glace	
	Anionique	Poly(oxyéthylène) alkyléther phosphate	Akiya (1999, 2000) ^{80, 81}	Pas d'agglomération à 30 % fraction solide	
	Amphotérique	Cetyldimethylbetaine + sodium oleic acid	Suzuki (2001, 2002, 2002) ⁸⁶⁻⁸⁸	Suspension presque parfaite par rapport à la dispersion (suspension pseudo-homogène)	

			Modak (2002) ⁷⁹	Petite perte de charge Suspension presque parfaite par rapport à la dispersion des particules de glace (pseudo-homogène)		
Polymère	Alcool poly vinylique		Knight (1995) ⁸⁹	Inhibition de la recristallisation de la glace		
			Inada (2006) ⁷⁷	Inhibition totale de la croissance de la glace	En présence de NaCl	
	Copolymères blocs	Poly éthylène glycol Poly vinyle pirrolidine, Acide poly acrylique		Inada (2006) ⁷⁷	Pas d'inhibition totale de la croissance de la glace	En présence de NaCl
		PEO-b-PHEE PEO-b-PHEE-OPO ₃ H ₂		Mastai (2002) ⁷²	Inhibition de la recristallisation de la glace	Etude sur la glace
Bioadditifs	Biosurfactant	Glycolipide : Diacylmannosylerythriol	Kitamoto (2001) ⁹⁰	Pas d'agglomération cristaux de glace		
	Bio antiagglomerant	AFP type I	Inada (2006) ⁷⁷	Inhibition totale de la croissance de la glace		

I - 4.3.2. Additifs et hydrates

La bibliographie concernant l'emploi d'additifs en présence d'**hydrates de gaz** fait souvent référence à ceux utilisés dans le domaine pétrolier où l'objectif est d'éviter la formation, la croissance et l'agglomération d'hydrates dans les conduites (Keland⁹¹). Les types d'additifs habituellement mentionnés sont :

- Les inhibiteurs thermodynamiques, qui modifient la thermodynamique de l'équilibre de formation de l'hydrate en abaissant la température de cristallisation de façon à empêcher l'apparition de l'hydrate. Ils sont ajoutés en quantités élevées (10 - 50 % massique). Il s'agit d'additifs comme le méthanol, des glycols ou des sels. Ce sont les plus utilisés actuellement, mais les recherches s'orientent vers leur remplacement car ils sont coûteux et polluants et augmentent les volumes à traiter.
- Les inhibiteurs cinétiques, qui retardent la nucléation et ralentissent la croissance des cristaux. Il s'agit de polymères qui comportent un groupe amide qui, en formant des liaisons hydrogène, s'adsorbent sur les parois de la structure cristalline de l'hydrate en retardant ainsi sa croissance⁹² mais sans modifier la thermodynamique de l'hydrate (concrètement ils adhèrent sur les surfaces $\{100\}$ dans les hydrates de type I et sur les surfaces $\{111\}$ dans les hydrates de type II)⁹³. Ils sont employés à des concentrations qui, généralement, varient de 0,3 à 0,5 % massique.
- Les antiagglomérants, qui facilitent l'écoulement des hydrates en suspension. Il s'agit de surfactants qui, comme les inhibiteurs cinétiques, sont employés à des concentrations qui varient de 0,3 à 0,5 % massique. Selon York et al.⁹⁴, le mode d'action des antiagglomérants dépend de la structure moléculaire du surfactant dont la queue est hydrophobe et la tête est hydrophile. La tête peut en effet contenir des groupes capables d'interagir avec l'eau par des liaisons hydrogène (comme les inhibiteurs cinétiques) ou par attraction électrostatique, mais il se peut aussi que le groupe agisse en tant que molécule hôte en s'incorporant à la structure de l'hydrate. Ainsi, en milieu huileux, il y aura une dispersion de gouttelettes d'eau (formation d'émulsions) ou une dispersion de cristaux d'hydrates au sein de la phase organique. Dans ce cas, le surfactant empêche la coalescence et donc l'agglomération des hydrates, qui peuvent être recouverts par le surfactant⁹². Selon Anklam et al.⁹⁵ la taille des particules d'hydrate est le facteur le plus important à contrôler pour éviter l'agglomération : plus elles sont petites, plus les possibilités d'agglomération sont réduites. Un antiagglomérant classique dans ces conditions devient inefficace si la proportion d'eau est supérieure à un tiers du volume occupé par l'eau et la phase huileuse⁹⁴. Cependant, de nouveaux surfactants solubles dans la phase huileuse semblent donner de bons résultats pour des proportions d'eau plus élevées⁹⁶. Il faut noter que les antiagglomérants peuvent aussi agir comme inhibiteurs cinétiques selon leur mode d'action.

Il est important de remarquer que, dans cette liste classique d'additifs pour hydrates (qui est fréquemment présentée dans les études du domaine pétrolier), ne sont pas inclus les promoteurs d'hydrates et les antiagglomérants en phase aqueuse. Concernant les antiagglomérants, il n'existe aucune bibliographie spécifique au domaine des hydrates en phase aqueuse, contrairement aux promoteurs.

Dans la suite de ce chapitre sont présentées différentes études dédiées aux inhibiteurs d'hydrates employés dans le domaine pétrolier qui, pour des raisons pratiques, ont été réalisées sur des systèmes modèles en phase aqueuse. Les modes d'action de ces molécules et les mécanismes de formation des hydrates proposés par quelques auteurs sont également présentés. Un état de l'art concernant les promoteurs d'hydrates est ensuite proposé, avant qu'une conclusion sur les additifs employés pour les hydrates en phase aqueuse ne vienne clore cette section.

Inhibiteurs d'hydrates en phase aqueuse

- En 1996 Lederhos et al.⁹⁷ présentent leurs travaux sur l'hydrate de THF, en tant qu'hydrate modèle, permettant de présélectionner des inhibiteurs d'hydrates. L'hydrate de THF est choisi car il s'agit d'un liquide miscible avec l'eau dans les conditions de formation des hydrates, contrairement aux molécules gazeuses hydrocarbonées du gaz naturel, dont la limitation du transfert vers la phase aqueuse est susceptible d'interférer avec les autres paramètres de l'étude. Les inhibiteurs de croissance les plus efficaces avec les hydrates de THF sont ensuite testés avec les hydrates de gaz

naturel. Les auteurs proposent aussi un mécanisme de formation d'hydrates de gaz (voir Figure 17) et un mécanisme d'inhibition.

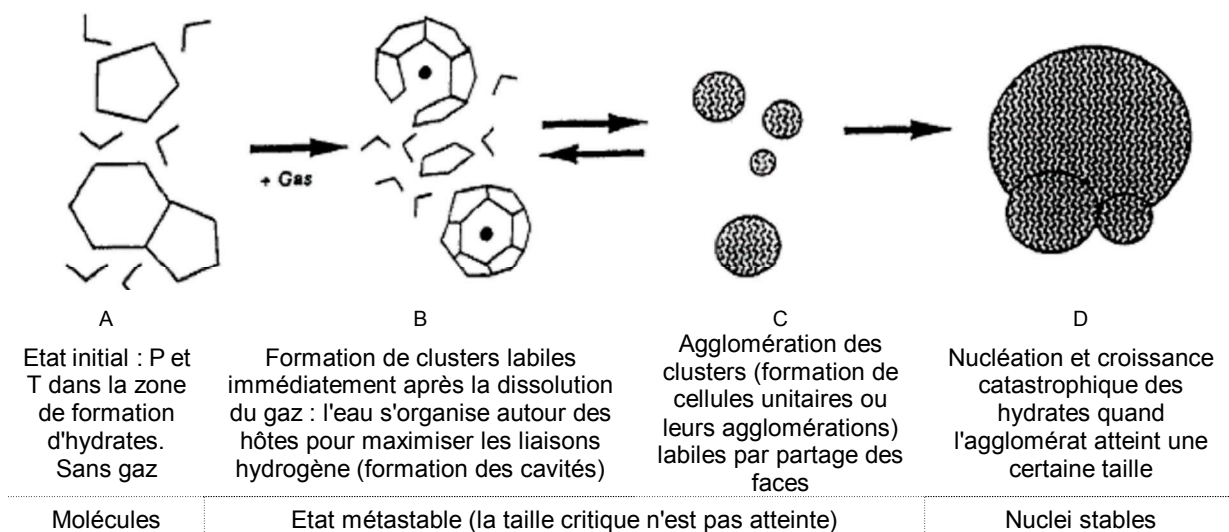


Figure 17 - Mécanisme de génération autocatalytique des hydrates selon Lederhos et al. ⁹⁷

Les auteurs indiquent que les additifs les plus efficaces possèdent des anneaux de lactame (caractérisés par un groupe amide, voir Figure 18) : polyvinyl pyrrolidone (PVP), poly (vinyl caprolactame) (PVCAP), vinyl pyrrolidone-copolymère-vinyl caprolactame-copolymère-N, N-diméthyl aminoéthyl methacrylate (VC-713) et poly (vinyl pyrrolidone-copolymère-vinyl caprolactame) (VP/VC). L'inhibition serait faite par adsorption des anneaux de lactame grâce aux groupes amide sur les cristaux d'hydrates dans ses états initiaux B, C ou D, le reste du polymère étant un obstacle stérique à la croissance de l'hydrate.

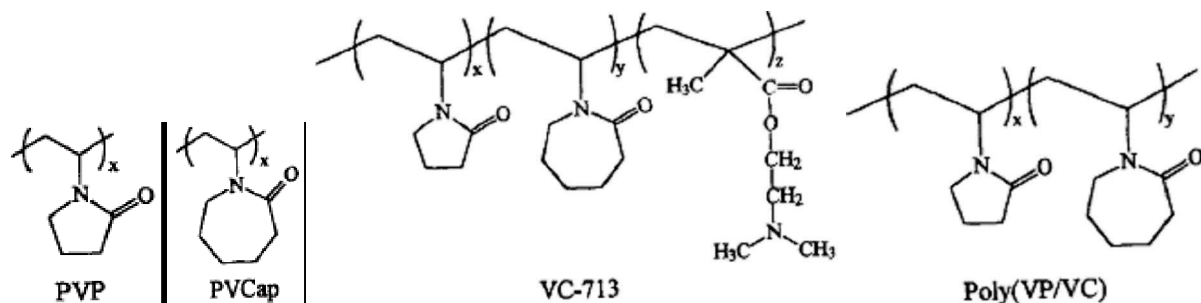


Figure 18 - Structure moléculaire des inhibiteurs contenant des anneaux de lactame cités par Lederhos et al. ⁹⁷

- En 1999, Devarakonda et al. ⁹⁸ proposent aussi une étude sur l'hydrate de THF. Ils affirment également que la formation des cristaux d'hydrates est précédée d'une formation de clusters dans lesquels l'eau est disposée autour des molécules de THF (voir Figure 19). Des essais faits avec le PVP, l'aspartame, le carboximéthylcellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, un copolymère de vinyl pyrrolidone et de vinyle acétate, et un complexe de zolidinone montrent un retard dans la nucléation des hydrates. Le complexe de zolidinone permet de limiter la taille des cristaux et la suspension formée reste fluide longtemps après le début de la formation.

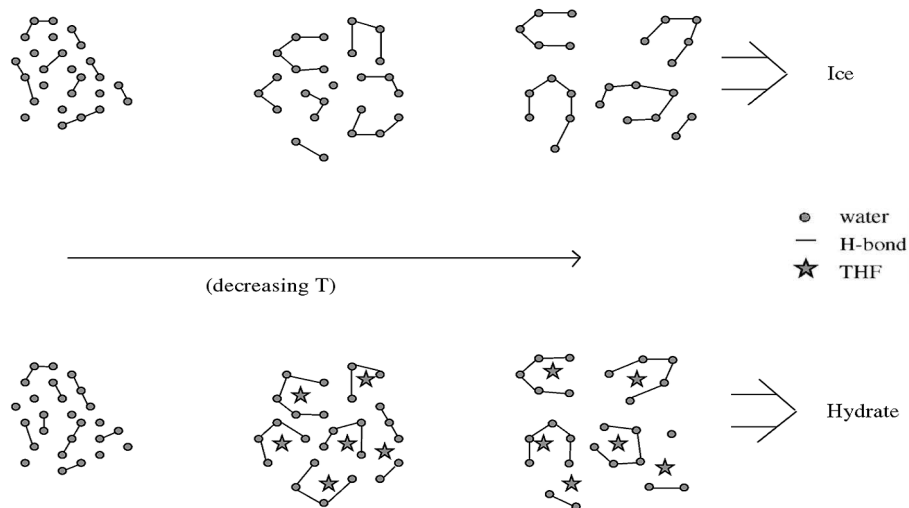


Figure 19 - Formation de la glace et des hydrates de THF selon l'hypothèse de Devarakonda et al. ⁹⁸

- Zeng et al. ⁹⁹ présentent en 2003 leurs recherches sur des inhibiteurs de croissance d'hydrates. Les résultats sont obtenus avec une AFP de type I lors de la cristallisation de l'hydrate de THF (hydrate modèle) et de l'hydrate de propane. La protéine inhibe la croissance et change la morphologie des cristaux puisque, selon les auteurs, elle agit en se fixant sur plusieurs des surfaces des plans de croissance cristalline de l'hydrate (sur le plan $\{111\}$ proposé par Makogon et al. ¹⁰⁰ et sur d'autres), mécanisme équivalent à celui décrit par Mastai dans son étude sur la glace.

- Très récemment, en 2008, Al-Adel et al ¹⁰¹ comparent l'effet d'un inhibiteur classique, le VP/VC, et de l'AFP sur la croissance de l'hydrate de méthane. Ils montrent que l'AFP peut agir en tant que promoteur à des pressions élevées et qu'elle est plus efficace en tant qu'inhibiteur de croissance d'hydrate quand la force motrice de formation de l'hydrate n'est pas très élevée (basse pression et haute température). Ceci est différent du comportement de l'inhibiteur classique qui à haute pression est plus efficace à haute température, et à basse pression est plus efficace à basse température.

Promoteurs d'hydrates

La première étude sur des additifs ajoutés en petites quantités capables de promouvoir la formation d'hydrates est apparue dans le domaine pétrolier (Kalogerakis 1993 ¹⁰²), mais c'est principalement dans le domaine du stockage de gaz naturel sous forme d'hydrates, où l'objectif est de former des hydrates, que ces additifs ont été étudiés.

Les promoteurs d'hydrates sont généralement des surfactants. Les **surfactants**, de l'anglais SURFace ACTive AgeNT, sont des molécules actives à l'**interface**, définie comme une région tridimensionnelle issue du contact entre deux phases, d'une épaisseur de quelques molécules quand les deux phases sont neutres. Les valeurs des propriétés de l'interface varient progressivement d'une phase à l'autre. Une partie de la molécule de surfactant a une affinité pour une des phases et l'autre partie de la molécule pour l'autre phase, ce qui lui permet de se situer à l'interface. En raison de sa double affinité, les surfactants peuvent abaisser la **tension superficielle**, force par unité de surface de l'interface exercée vers l'intérieur de la phase. La tension superficielle est le résultat des forces intermoléculaires non compensées dans la région interfaciale : à l'intérieur de la phase les molécules sont entourées d'autres molécules et les forces intermoléculaires sont compensées, ce qui n'est pas le cas à l'interface. En fonction de leur nature chimique, les surfactants sont classifiés comme : anioniques, cationiques, non ioniques ou amphiphiles.

La suite de cette partie présente différents travaux sur les promoteurs dans le domaine des hydrates :

- Entre 2000 et 2002, Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰³⁻¹⁰⁵ ont publié diverses études sur l'action d'additifs sur la formation des hydrates de gaz naturel ou de méthane. Ils emploient des surfactants anioniques (acide linéaire alkylbenzène sulfonique, LABSA), non ioniques (nonylphénol éthoxalate, NPETOX) et cationiques (sel d'ammonium quaternaire, DAM) et montrent qu'ils ne modifient pas la

thermodynamique de formation des hydrates du gaz naturel. Tandis que le LABSA accélère la formation des hydrates de gaz, le NPETOX agit en tant qu'inhibiteur et le DAM est promoteur à basse concentration et inhibiteur à haute concentration. Des additifs comme le polyoxyéthylène(20)cetyl éther, le polyoxyéthylène(20)sorbitan monopalmitate, l'éther nonylphénylique (les trois des surfactants non ioniques) et l'alcool polyvinylique (polymère) (voir Figure 20), accélèrent la formation de l'hydrate de méthane tandis que le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (polymère) n'a pas d'effet notable. Des essais réalisés avec LABSA montrent que le degré de promotion de la formation de l'hydrate dépend de la structure de l'hydrate (I ou II) et du type de gaz qui le stabilise (hydrocarbures légers : CH₄ ou C₃H₈).

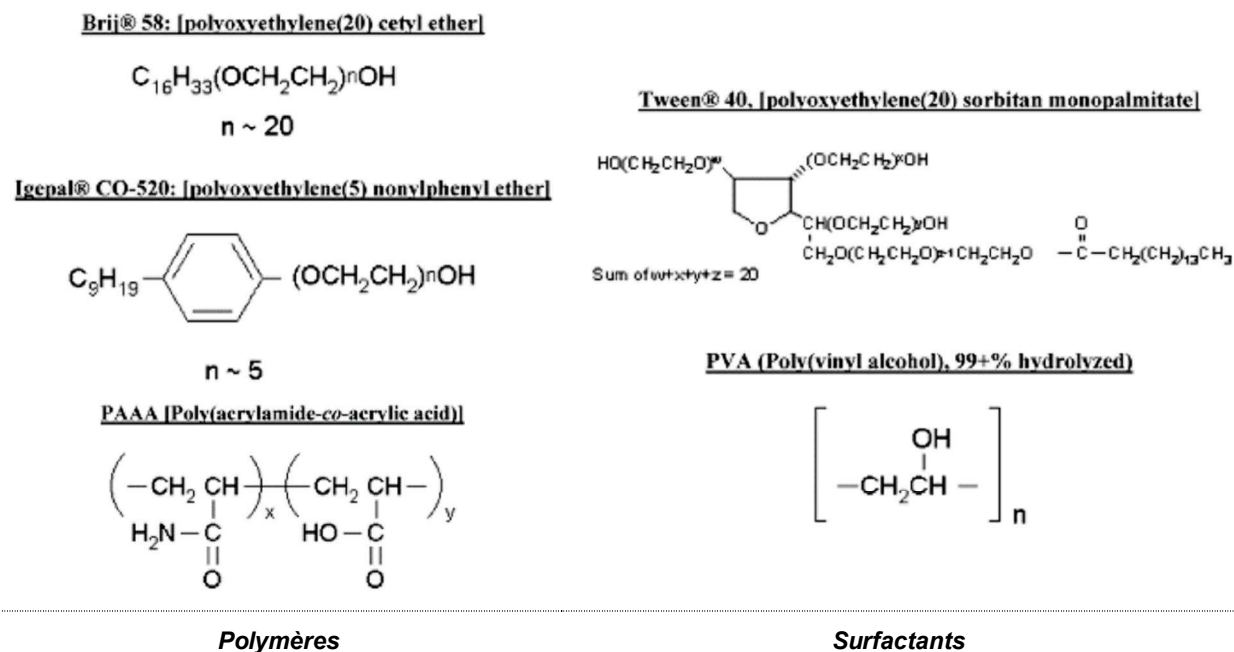


Figure 20 - Additifs (surfactants et polymères) employés par Karaaslan et Parlaktuna (2002) ¹⁰⁵

- Zhong et Rogers ¹⁰⁶ étudient en 2000 la promotion de la formation de l'hydrate d'éthane sous l'effet du dodécyl sulfate de sodium (SDS, surfactant anionique). En l'absence de surfactant, l'hydrate se forme à l'interface eau/éthane. La couche d'hydrate formée limite fortement la transformation de la masse d'eau en hydrate puisque le transfert d'éthane gazeux doit se faire par diffusion à travers l'hydrate solide. Au-dessus d'une certaine concentration, le SDS forme des micelles (de 3,54 nm de diamètre) qui attrapent l'éthane dans la masse d'eau multipliant par un facteur de 700 la vitesse de formation de l'hydrate.

- Trois années plus tard, Gnanendran et Amin ¹⁰⁷ présentent la promotion de la formation d'hydrates de gaz naturel par l'addition de para-toluène sulfonate de sodium, un hydrotrope amphiphilique (agent complexant qui forme des agrégats avec l'eau), qui facilite la dissolution du gaz dans l'eau, facteur duquel dépend en grande partie la vitesse de formation de l'hydrate. Ils signalent que l'action des surfactants ou des hydrotropes en tant que promoteurs de la formation des hydrates est due à leur action aux interfaces : tout d'abord ils accélèrent la dissolution du gaz dans l'eau, puis ils dispersent les cristaux formés pour augmenter leur mouillabilité, ce qui facilite aussi la croissance des cristaux d'hydrate du fait qu'ils sont entourés d'eau.

- Dernièrement, en 2007, Rogers et al. ¹⁰⁸ ont travaillé avec un surfactant synthétique anionique (SDS) et de biosurfactants anioniques (Surfactin, Rhamnolipid et Emulsan). En présence du SDS, ils décrivent une formation d'hydrates de gaz naturel en forme de petits cristaux repartis de forme homogène sur la surface de l'eau. Les cristaux formés migrent vers les parois métalliques du réacteur et se concentrent jusqu'à former une masse poreuse à travers laquelle le gaz s'infiltré et réagit avec l'eau interstitielle jusqu'à une conversion complète en hydrate. Ils proposent divers modes d'action des surfactants synthétiques anioniques pour expliquer son possible rôle en tant que centres de nucléation des hydrates : par formation de micelles, d'admicelles (bidimensionnels), d'agglomérats ou de forme isolée, les surfactants mettent en contact le gaz et l'eau. Ils montrent que les biosurfactants

anioniques sont capables de promouvoir la formation d'hydrates d'hydrocarbures parce qu'ils augmentent la disponibilité des gaz dans la phase aqueuse. Des essais faits seulement avec du CO₂ montrent une diminution de l'efficacité des surfactants, diminution liée à la faible affinité du CO₂ pour les groupes hydrophobiques du surfactant par rapport aux autres gaz (méthane, éthane et propane).

- En 2008 Tokunaga et al.¹⁰⁹ ont présenté, dans une petite étude sur le stockage de CO₂, qu'une AFP de type III retarde considérablement le temps de nucléation de l'hydrate de CO₂ et, par ailleurs, elle accélère sa formation une fois qu'il est apparu. Ils ne constatent pas la présence de coulis, mais d'un bloc d'hydrate.

Finalement, on dénombre quelques travaux sur les promoteurs d'hydrates en rapport avec la réfrigération secondaire :

- Li et al.¹¹⁰ ont travaillé en 2005 avec des surfactants classiques (dodecyl sulfate de sodium, dodecyl sulfonate de sodium et dodecyl benzènesulfonate de sodium) pour étudier son effet sur l'hydrate de HCFC 141-b. Le HCFC 141-b n'est pas soluble dans l'eau, les additifs faciliteraient le contact entre les deux phases et, de cette façon, ils promouvraient la nucléation et la croissance des hydrates.

- En 2006 Bi et al.¹¹¹ ont aussi étudié l'hydrate de HCFC 141-b sous l'action du benzènesulfonate de sodium et de l'hypochlorite de sodium. Ils observent une diminution du sous-refroidissement et une promotion de la croissance.


Conclusion

Le Tableau 7 présente les additifs nommés dans cet état de l'art relatif aux hydrates de gaz en phase aqueuse. Comme conclusion de cette partie il faut signaler que :

- Les recherches sur des inhibiteurs cinétiques indiquent que ceux-ci n'empêchent pas l'apparition des cristaux d'hydrates : ils la retardent simplement et limitent la croissance des hydrates par adhésion à leurs plans cristallins de croissance. Des chercheurs⁹⁸ ont également constaté un effet antiagglomérant avec un inhibiteur (complexe de zolidinone). Ces faits semblent indiquer une certaine similitude entre les inhibiteurs d'hydrates et les antiagglomérants employés dans les coulis de glace.

- Concernant les promoteurs d'hydrates, on peut conclure que les surfactants employés sont susceptibles d'agir à des petites concentrations qui ne font pas varier la thermodynamique de la solution. Certains polymères sont aussi capables de promouvoir la formation des hydrates. Toutes ces molécules augmentent la disponibilité des hôtes dans la phase aqueuse, une des étapes limitantes dans la formation d'hydrates à partir de gaz ou de molécules non solubles dans l'eau. Dans le domaine des hydrates de gaz naturel ou de fréon 141-b, les surfactants anioniques permettent le transfert des molécules hôtes d'une phase à l'autre. Ce dernier point ne peut s'appliquer à l'hydrate de CO₂ qui, en raison de sa nature différente (par exemple, le CH₄ est complètement apolaire tandis que le CO₂ est polarisable dans les solutions aqueuses) a moins d'affinité pour des surfactants qui sont efficaces avec les hydrocarbures légers ou le HCFC 141-b¹⁰⁸.

Tableau 7 - Additifs utilisés dans le domaine des hydrates en milieu aqueux (exceptés les inhibiteurs thermodynamiques)

Famille d'additif	Type d'additif	Additif	Hydrate de	Référence	Action sur les hydrates ou les coulis d'hydrates	Remarques
Contenant des lactames (amides cycliques type : )		Polyvinyl pyrrolidone (PVP)	THF, Gaz naturel	Lederhos et al. ⁹⁷ , Devarakonda et al. ⁹⁸ , Zeng et al. ⁹⁹	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Polyvinyl caprolactame (PVCAP)	THF, Gaz naturel	Lederhos et al. ⁹⁷	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinylcaprolactame) (VP/VC)	THF, Gaz naturel, CH4	Lederhos et al. ⁹⁷ , Al-Adel et al. ¹⁰¹	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Poly (vinyl pyrrolidone / vinyl caprolactame / N, N-diméthyl aminoéthyl methacrylate) (VC-713)	THF, Gaz naturel	Lederhos et al. ⁹⁷	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Polyacrylamide-copolymère-acide acrylique (PAAA)	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰⁴	Légère inhibition cinétique	
		Polyvinyl acrylate (PVA)	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰⁴	Promoteur	Très efficace
		Poly (vinyl pyrrolidone-co-vinyl acétate)	THF	Devarakonda et al. ⁹⁸	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Aspartame	THF	Devarakonda et al. ⁹⁸	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Complexe de zolidinone	THF	Devarakonda et al. ⁹⁸	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
Polymères	Polymères de cellulose	Hidroxy éthyl cellulose	THF	Devarakonda et al. ⁹⁸	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption
		Carboxy méthyl cellulose	THF	Devarakonda et al. ⁹⁸	Inhibition cinétique	Inhibition par adsorption

Surfactants	Anioniques	Acide linéaire alkylbenzène sulfonique, LABSA	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰³	Promoteur	Test de la non-modification de la thermodynamique	
			CH ₄ , Mélange de gaz (88% C ₃ H ₈)	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰⁵	Promoteur		
		Dodécyl sulfate de sodium (SDS)	C ₂ H ₆	Zhong et Rogers ¹⁰⁶	Promoteur		Multipliant par un facteur de 700 la vitesse de formation
	Non ioniques	Nonyl phenol ethoxalate	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰³	Inhibiteur	Test de la non-modification de la thermodynamique	
			Polyoxyéthylène(20)sorbitan monopalmitato	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰⁴		Promoteur
			Polyoxyéthylène(20)cetyl éther	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰⁴		Promoteur
	Cationique	Sel d'ammonium quaternaire, DAM	Gaz naturel	Karaaslan et Parlaktuna ¹⁰³	Inhibiteur à " concentration Promoteur à † concentration	Test de la non-modification de la thermodynamique	
	Anphiphilique	p-Toluene sulfonate de sodium	Gaz naturel	Gnanendran et Amin ¹⁰⁷	Promoteur		
	Bioadditifs	AFP	AFP type I	THF	Zeng et al. ⁹⁹	Inhibiteur	
				CH ₄	Al-Adel et al ¹⁰¹	Inhibiteur à " pression. Promoteur à " température et † pression	
AFP type III			CO ₂	Tokunaga et al. ¹⁰⁹	Inhibiteur de la formation Promoteur de la croissance	Formation d'un bloc d'hydrate au lieu d'un coulis	
Biosurfactants anioniques		Surfactin Emulsan Rhamnolipid	Gaz naturel, CO ₂	Rogers et al. ¹⁰⁸	Promoteur	Formation de petits cristaux Diminution de l'efficacité pour l'hydrate de CO ₂ (moins d'affinité additif-CO ₂)	

I - 4.3.3. Additifs employés sur le système eau-CO₂

En analysant les études consacrées aux promoteurs d'hydrates, un besoin apparait concernant des surfactants capables de faciliter l'accès des molécules hôtes à la masse d'eau. Dans le cas du gaz naturel ou du fréon 141-b, les travaux publiés montrent qu'il existe des surfactants efficaces en tant que promoteurs d'hydrates, ce qui n'est pas le cas avec le CO₂. Par ailleurs, Rogers et al.¹⁰⁸ indiquent que des promoteurs d'hydrates très efficaces avec le gaz naturel ne le sont pas avec le CO₂ à cause des interactions plus faibles entre le promoteur et le CO₂. Par conséquent, il existe peu d'information concernant les promoteurs d'hydrates de CO₂. C'est pourquoi, cette partie abordera l'état de l'art relatif aux surfactants dans des solutions H₂O-CO₂, mais en dehors des conditions de formation des hydrates.

L'étude de surfactants efficaces pour des mélanges H₂O-CO₂ est principalement abordée dans le domaine des émulsions H₂O/CO₂ ou CO₂/H₂O où le CO₂ est liquide (à T = 298,15 K, P_{vapeur} = 6,3 MPa) ou supercritique (P_c = 7,38 MPa, T_c = 304,25 K).

Les **émulsions** sont obtenues quand l'interface est déformée (courbée) de façon à ce que des gouttelettes d'une des phases, la phase disperse, soit dispersées au sein de l'autre, la phase continue. Quand la taille des gouttelettes est de l'ordre du micron, on parle d'émulsions, stables cinétiquement, mais pas thermodynamiquement. Quand la taille des gouttelettes est plus petite, entre 2 et 10 nm, on parle de microémulsions, stables cinétiquement et thermodynamiquement. L'utilisation de surfactants permet de faciliter la formation des émulsions et de les stabiliser.

Dans les émulsions du système CO₂-H₂O, en fonction du rapport hydrophilie / CO₂-philie de la molécule de surfactant (HCB, de l'anglais Hydrophilic to CO₂-philic Balance), le surfactant aura plus d'affinité pour l'eau (1/HCB < 1) ou pour le CO₂ (1/HCB > 1), voir Figure 21 - a). Le HCB est défini^{112, 113} de la manière suivante :

$$\frac{I}{HCB} = \frac{A_{TC} - A_{TT} - A_{CC}}{A_{HW} - A_{HH} - A_{WW}} \quad [138]$$

Où les termes A_{ij} représentent l'énergie d'interaction entre le CO₂ (C), la queue du surfactant (T), la tête du surfactant (H) ou l'eau (W).

Dans le premier cas de la Figure 21 - a), , 1/HCB > 1, la courbure de l'interface permet la formation d'émulsions eau dans CO₂, et dans le deuxième cas, 1/HCB < 1, la courbure de l'interface permet la formation d'émulsions CO₂ dans eau. Le comportement des phases et de la courbure de l'interface sont aussi liées à la tension superficielle et à la concentration de surfactant et varient avec la température, la pression, le pH ou la salinité, comme on le voit Figure 21 - b). Un minimum de la tension superficielle est observé au point d'inversion des phases. A ce point le surfactant présente la même affinité pour les deux phases et tend à se situer à l'interface, le HCB vaut 1 et l'interface n'est plus courbée¹¹⁴.

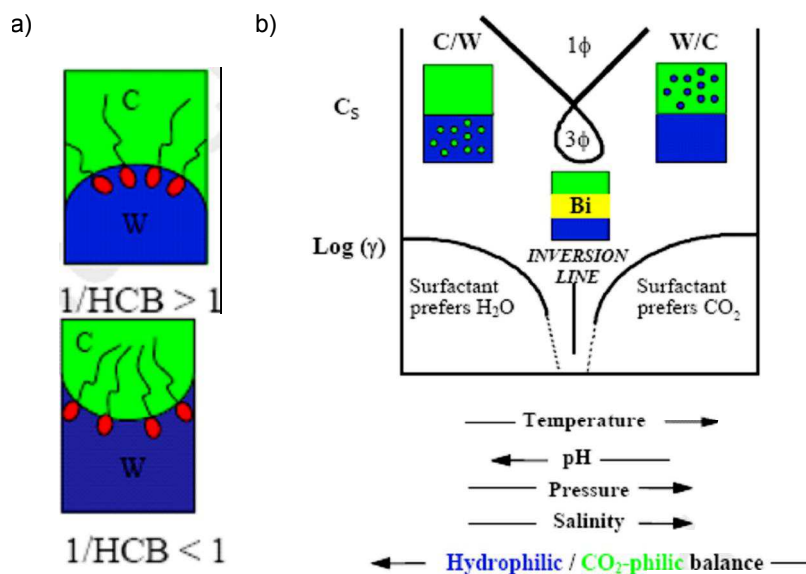


Figure 21 - a) et b) Représentation schématique du comportement de phases dans des émulsions en fonction de divers variables et la tension superficielle, γ , ou la concentration de surfactant, C_s , dans des systèmes CO_2 - H_2O avec surfactants non ioniques selon Johnston et da Rocha ¹¹⁵

Deux types de surfactants peuvent être distingués en fonction de la taille des molécules : les surfactants de nature polymérique (blocs copolymères) et les molécules de petite taille. Dans les deux cas, les molécules ont des groupes CO_2 -philes ou CO_2 -phobes. Dans le cas des blocs copolymères, chaque bloc a une affinité plus marquée pour l'une ou l'autre phase en fonction de sa composition. La liaison entre blocs empêche son éloignement ce qui permet aux blocs copolymères d'agir en tant que surfactant à l'interface. Dans le cas des molécules de petite taille, ce sont les groupes qui forment la molécule qui présentent une différence d'affinité pour les phases, ce qui leur permet d'être actifs à l'interface.

Parmi les surfactants traditionnels, très peu sont efficaces dans le système CO_2 - H_2O ¹¹⁶. Dans les années 1990 commencent à apparaître les premiers surfactants vraiment efficaces pour ce système. Il s'agit principalement de composés fluorés ^{117, 118} (fluoroalcanes, fluoroéthers) qui sont onéreux, toxiques et nocifs pour l'environnement. Les surfactants qui ont dans leur structure le groupe siloxane sont aussi efficaces ^{114, 119} et moins coûteux que les précédents mais sont également toxiques et nocifs. Ceci a amené les chercheurs à trouver d'autres types de surfactants. Différents auteurs montrent que des surfactants non ioniques oxygénés et de type polymère peuvent être des substitués efficaces. Eastoe et al. ¹²⁰ dans leur rapport sur les surfactants adaptés au CO_2 indiquent que l'affinité de ces surfactants pour le CO_2 peut être changée en modifiant la composition chimique.

Da Rocha et al. ¹¹⁴ étudient différents types de surfactants pour former des émulsions eau dans CO_2 : surfactants fluorocarbonés, surfactants avec le groupe siloxane et surfactants oxydes d'alkylène. Ils mesurent la tension superficielle à l'interface CO_2 - H_2O à différentes pressions de CO_2 en l'absence de surfactant (voir la Figure 22, des données supplémentaires à ceux-ci peuvent se trouver dans le travail de Chiquet et al. ¹²¹) et aussi en présence de surfactants à une pression de CO_2 de 27,6 MPa (voir le Tableau 8). En présence de surfactant la valeur varie d'une solution à l'autre en fonction de l'efficacité du surfactant à l'interface : le plus efficace entraîne la baisse de tension superficielle la plus importante (surfactant avec le groupe siloxane). Les oxydes d'alkylène, qui sont très attractifs en raison de leur faible coût et de leur non toxicité, diminuent aussi la tension superficielle de façon importante. Concrètement, les oxydes d'alkylène avec lesquels les auteurs travaillent sont des copolymères d'oxyde d'éthylène, OE, et d'oxyde de propylène ou de butylène. L'OE présente une affinité plus élevée par l'eau que l'oxyde de propylène ou butylène, qui sont CO_2 -philes.

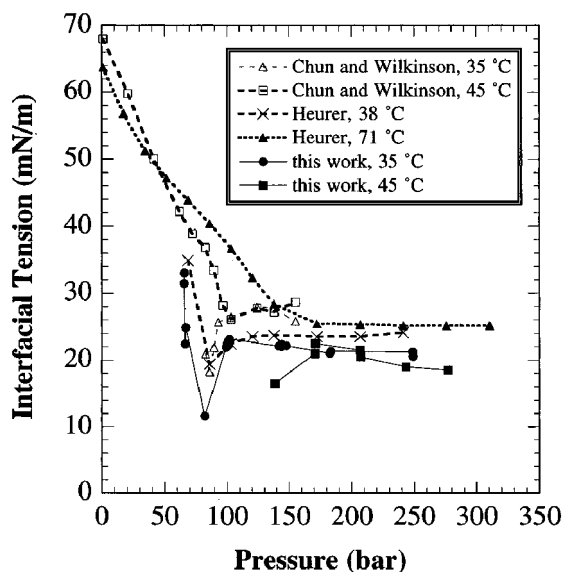


Figure 22 - Tension superficielle à l'interface CO₂-H₂O en fonction de la pression pour différentes températures ¹¹⁴

Tableau 8 - Tension superficielle de l'eau et de systèmes H₂O-CO₂ avec différents types de surfactants ¹¹⁴

Surfactant	Solution	P (MPa)	T (K)	Tension superficielle (mN·m ⁻¹)
0 %	Eau	0,1	298,15	72
0 %	Eau + CO ₂	27,6	318,15	20
0,1 % tribloc copolymères (PPO-b-PEO-b-PPO ou PEO-b-PPO-b-PEO)	Eau + CO ₂	27,6	318,15	3,9 - 1,6
0,1 % PBO-b-PPO	Eau + CO ₂	27,6	318,15	1,4
0,03% PFPE ammonium carboxylate	Eau + CO ₂	27,6	318,15	0,8
0,1 % (PDMS) ₂₄ -g-EO ₂₂	Eau + CO ₂	27,6	318,15	0,2

PEO : Oxyde de polyéthylène, PPO : Oxyde de polypropylène, PBO : Oxyde de polybutylène, PEO : Oxyde de polyéthylène, PFPE : Perfluoropolyether, PDMS : Polydiméthilsiloxane, EO : oxyde d'éthylène

Dans une étude suivante ¹²², les auteurs montrent qu'en changeant la proportion d'OE, on peut former des émulsions d'eau dans le CO₂ (faible proportion d'OE) ou de CO₂ dans l'eau (forte proportion d'OE). Ils montrent qu'il existe un lien direct entre le pourcentage en OE et le HCB pour une même proportion de groupe CO₂-phile : plus le pourcentage d'OE est élevé, plus le HCB sera élevé. D'autre part, les auteurs signalent que la faible viscosité du CO₂ comprimé ne permet pas au surfactant de rester dans la phase CO₂, bien que le surfactant soit CO₂-phile. Ceci mène généralement à la formation d'émulsions CO₂ dans eau.

Dhanuka et al. ¹²³ emploient un surfactant non ionique hydrocarboné avec des branches méthylées (octaéthylène glycol 2,6,8-triméthyl-4-nonyl éther, 5b-C₁₂E₈) pour la formation d'émulsions CO₂ dans eau. Ils mesurent aussi les valeurs de la tension superficielle en fonction de la concentration de surfactant pour différentes conditions de pression et de température : pour une concentration de 0,1 mM la tension superficielle vaut 3,0 mN/m à 298,15 K et 12,5 MPa et 3,1 mN/m à 318,15 K et 24,0 MPa. Ils constatent la formation d'émulsions stables CO₂ dans eau.

Dans le but de former des polymères poreux à partir d'émulsions de CO₂ dans eau sans employer des surfactants fluorés, Butler et al.¹²⁴ obtiennent de bons résultats avec différents types de surfactants : cétyle triméthyle ammonium bromide, polyoxyéthylène (10) isooctyle phényle éther, polyoxyéthylène (20) sorbitan monostéarate, polyoxyéthylène (20) sorbitan monopalmitate, polyoxyéthylène (20) sorbitan monolaurate, polyoxyéthylène (40) isooctyle phényle éther, sodium dodécyle benzène sulfonate, and sodium dodécyle sulfonate. Il faut noter que dans ce travail la formation des émulsions se fait en présence d'alcool polyvinylique qui permet de les stabiliser.

En conclusion, il peut être remarqué qu'un ensemble de surfactants peuvent agir sur le couple H₂O-CO₂, formant soit des émulsions eau dans CO₂, soit CO₂ dans eau. Cependant, l'ensemble de ces études sont menées dans des conditions thermodynamiques éloignées de celles où existent des hydrates de CO₂ (277,15 K et 2,0 MPa). Toutefois, les surfactants employés dans ces travaux permettent d'établir des interactions efficaces CO₂ - H₂O. C'est pourquoi dans la recherche de promoteurs d'hydrates, qui doivent faciliter l'interaction CO₂ - H₂O, on s'intéresse à ces types d'additifs.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Les critères de valorisation des coulis d'hydrates de CO₂ en réfrigération secondaire, présentés dans le chapitre précédent (cf. Chapitre I - 1.4), peuvent se regrouper selon deux axes. Premièrement, les coulis doivent remplir les conditions thermodynamiques requises par l'application. Cela se traduit par une dissociation des hydrates associée à des variations d'enthalpie élevées, des températures adaptées à la climatisation (entre 273,15 et 288,15 K) et des pressions relativement faibles (< 1 MPa). D'autre part, les coulis doivent pouvoir transporter et transférer efficacement l'énergie qu'ils contiennent. Cela passe par la génération de coulis suffisamment concentré en hydrates présentant des compositions granulométriques et des conditions d'écoulement autorisant un échange thermique efficace.

Pour répondre à ces critères, la présence d'autres substances dans le système eau-CO₂ semble nécessaire. Par conséquent, cette thèse est centrée sur l'effet d'additifs sur ce système : l'effet du THF sur les propriétés thermodynamiques d'un hydrate à base de CO₂ et à l'effet de certains surfactants sur les conditions de formation et d'écoulement du coulis d'hydrates de CO₂.

Les moyens expérimentaux employés dans le cadre de cette thèse correspondent à ces deux axes de recherche :

- La calorimétrie différentielle a été choisie pour l'étude des propriétés thermodynamiques de l'hydrate à base de CO₂ et de THF. Plus concrètement, la technique sélectionnée est la microcalorimétrie différentielle programmée sous pression contrôlée de gaz.
- Une boucle pilote a été utilisée pour étudier la formation et le comportement du coulis d'hydrates en écoulement en présence de surfactants. Cette boucle est principalement équipée d'un système de génération d'hydrates basé sur l'injection de gaz en milieu aqueux et d'un système d'analyse rhéologique reposant sur le principe du viscosimètre d'Ostwald (cf. Chapitre I - 4.1.1.).

Ce chapitre est structuré en deux parties décrivant chacune des techniques expérimentales employées. Dans chaque partie, un premier point est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et un second point décrit les protocoles associés aux mesures.

II - 1. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Les conditions de formation des hydrates peuvent être déterminées par des méthodes optiques ou par des méthodes *P-V-T*. Dans la méthode optique, l'échantillon est maintenu à température et pression constante et on détecte le changement de phase par simple observation directe, ou par mesure de turbidimétrie. Dans les méthodes *P-V-T*, pour détecter le changement de phase, on peut enregistrer la variation de pression d'un échantillon de volume constant quand il est soumis à un changement de température ou la variation de la température avec la pression à volume constant. La comparaison de ce qui se passe dans la cellule de l'échantillon avec une autre cellule inerte permet d'obtenir la variation des conditions de T et P due au changement de phase¹²⁵.

Récemment, la méthode d'analyse calorimétrique différentielle DSC a été appliquée de façon efficace pour la détermination de l'équilibre d'hydrates de gaz. Cette méthode, dérivée de l'analyse thermique différentielle (ATD), détecte le point de changement de phase à partir de la mesure du flux de chaleur libéré lors de la transformation et permet aussi la détermination de la variation d'enthalpie lors de la dissociation et de la cinétique de formation des hydrates de gaz^{126, 127, 128}.

L'utilisation des techniques de calorimétrie pour l'étude des propriétés des hydrates commence dans les années 80. Handa^{129,130} modifie un calorimètre Setaram (calorimètre BT Tian-Calvet) pour travailler sous pression et de cette façon étudier la capacité calorifique et la chaleur de dissociation de différents hydrates de type I et II, (méthane, éthane, propane, isobutane, ...).

Koh¹³¹ utilise l'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, ou DSC), pour l'étude des inhibiteurs des hydrates à pression atmosphérique, et Fouconnier¹³² utilise cette même technique pour l'étude de la formation d'hydrates modèle de CCl_3F dans les émulsions eau dans huile. La DSC à haute pression a été utilisée de façon efficace pour l'étude des équilibres L-H-V. Son principal avantage est la grande sensibilité de la mesure de flux thermique par rapport aux mesures de variations de pression ou de température. Cela permet de travailler sur des échantillons de très faible masse et d'obtenir ainsi des mesures de propriétés d'équilibre avec une grande rapidité.

II - 1.1. Principe de la DSC

La DSC permet de détecter les transformations qui impliquent un flux de chaleur, comme les changements de phase ou les réactions chimiques exo ou endothermiques. Contrairement à d'autres techniques, la mesure de la température de l'échantillon est indirecte et les perturbations occasionnées par l'insertion d'un instrument dans l'échantillon sont évitées. Elle consiste à mesurer en continu le flux de chaleur échangé entre la cellule qui contient l'échantillon et un thermostat au cours d'un programme de température prédéfini. Pour éliminer les instabilités non causées par la transformation étudiée, on soustrait de ce signal celui qu'on obtient d'une mesure réalisée simultanément sur une cellule de référence^{133, 134}.

La mesure du flux de chaleur est basée sur le principe Calvet. Un réseau de thermocouples est disposé en couronne autour de la cellule pour former une thermopile. La différence de température entre deux thermocouples est proportionnelle au flux de chaleur local et inversement proportionnelle à la conductance thermique du milieu, λ .

$$\Delta T_i = 1 / \lambda \cdot dq_i / dt \quad [139]$$

La force électromotrice e_i , résultant de cette différence de température est proportionnelle au pouvoir thermoélectrique du thermocouple, ξ_i , identique pour tous les thermocouples.

$$e_i = \xi_i \cdot \Delta T_i = \xi_i / \lambda \cdot dq_i / dt \quad [140]$$

La force électromotrice globale, E , est directement proportionnelle à la puissance thermique totale échangée sur l'ensemble de la surface de contact entre la cellule et le thermostat

$$E = \sum_i e_i = \xi / \lambda \sum_i dq_i / dt = \xi / \lambda \cdot dq / dt \quad [141]$$

II - 1.1.1. Mesure de la température d'une transformation

Pour que la mesure des températures aie une validité thermodynamique, plusieurs conditions sont nécessaires :

- On suppose que la transformation a lieu suivant une succession d'états d'équilibre ; donc, la méthode est seulement applicable à des transformations réversibles.
- Il faut étalonner l'appareil en température et en enthalpie.
- L'échantillon doit rester thermiquement homogène, ce qui implique une faible vitesse de chauffe et un petit volume d'échantillon.
- Les mesures doivent être corrigées pour tenir compte de la résistance au transfert de chaleur de l'équipement.
- Les capacités calorifiques des cellules de mesure (échantillon compris) et de référence, C_e et C_r varient peu avec la température (voir la Figure 23).

- La résistance thermique entre le bloc thermostatique et l'échantillon (R) est égale à celle entre le bloc thermostatique et la référence.

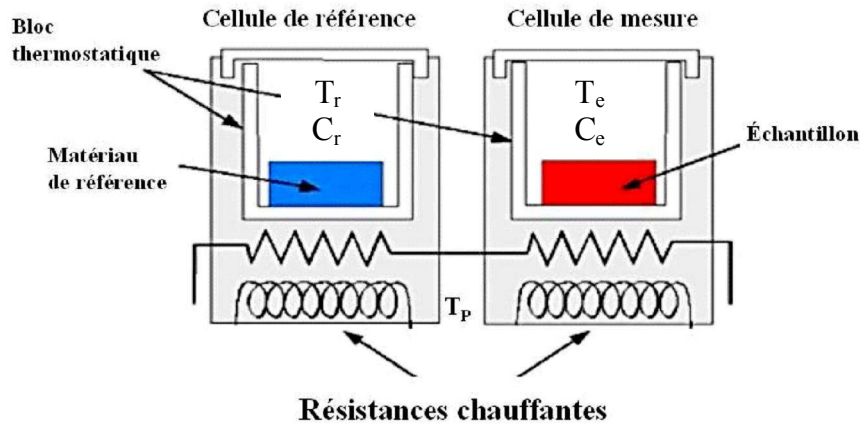


Figure 23 - Schéma d'un appareil DSC

L'équation fondamentale de la DSC, équation [142], est obtenue en développant les bilans thermiques appliqués au système et à la cellule de référence, en appliquant comme simplification que la température de la cellule de référence est sensiblement égale à la température de la paroi du bloc thermostatique, T_p , pour un temps supérieur à $R \cdot C_r$.

$$\frac{dq}{dt} = (C_e - C_r) \cdot \frac{dT_p}{dt} - \frac{dh}{dt} - R C_e \frac{d^2q}{dt^2} \quad [142]$$

Puissance enregistrée par le calorimètre

Décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal dû à l'écart de capacités calorifiques entre les cellules de mesure et de référence

Flux de chaleur absorbée ou produite par l'échantillon

Chaleur échangée par la cellule de mesure en régime transitoire

Le dernier terme de l'expression ci-dessus correspond à la chaleur évacuée (ou absorbée) par la cellule au cours de son retour à l'état d'équilibre après une perturbation, qu'elle soit due à une transformation de l'échantillon ou à un changement du programme thermique. En l'absence de tout phénomène thermique dans l'échantillon, $dh/dt = 0$, et la solution de l'équation fondamentale est :

$$\frac{dq}{dt} = (C_e - C_r) \cdot \frac{dT_p}{dt} - A \exp\left(\frac{-t}{RC_e}\right) \quad [143]$$

A est une constante. Quand t est suffisamment grand devant $R \cdot C_e$, alors :

$$\frac{dq}{dt} = (C_e - C_r) \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad [144]$$

dq/dt s'identifie à la ligne de base du signal thermique.

En DSC seule la température du four est mesurée. La température de l'échantillon est déterminée à partir de C_p en utilisant l'équation suivante déduite des bilans thermiques du système en assimilant dT_r/dt à dT_p/dt ($t \gg RC_r$)

$$T_e = T_p - R \cdot \frac{dQ}{dt} - R C_e \frac{dT_p}{dt} \quad [145]$$

Avec

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dq}{dt} - (C_e - C_r) \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad [146]$$

dQ/dt représente le signal thermique à partir de la ligne de base au cours des transitions, et le terme $R C_e dT_p/dt$ est le terme du retard thermique dû à l'inertie thermique de la cellule.

Par construction, la résistance au transfert de chaleur de l'équipement, R , se trouve essentiellement dans les interfaces entre la paroi de la cellule et le fluxmètre. On peut calculer la température de l'échantillon une fois connue R à partir de la température mesurée en utilisant l'équation [145]. Normalement on fait ce calcul de façon graphique, comme on peut le voir sur la Figure 24. Lors d'une transition du premier ordre, comme la fusion d'un corps pur, la température de l'échantillon est constante : $T_e = T_f$, tandis que la température mesurée suit le programme imposé : $dT_p / dt = cte$. On obtient alors en dérivant l'expression [145] :

$$dT_p / dt = R \cdot d^2Q / dt^2 \quad [147]$$

Qui peut s'exprimer :

$$d T_p/dt = R \cdot d (dQ/dt) / dT_p \cdot dT_p/dt \quad [148]$$

Ou encore :

$$1/R = d (dQ/dt) / dT_p \quad [149]$$

Ainsi la résistance thermique est l'inverse de la dérivée du flux thermique dQ/dt par rapport à la température mesurée pendant une transition du premier ordre. L'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic avec la ligne de base est dénommée point d'onset. On se base sur les points d'onset obtenus lors de la fusion d'échantillons métalliques pour réaliser l'étalonnage en température du calorimètre. L'écart entre ces températures de fusion connues précisément et la température mesurée est ensuite corrigé automatiquement à l'aide d'un polynôme d'étalonnage lors de la mesure. L'échelle de températures des thermogrammes correspond donc à la température de l'échantillon. Lors d'une transformation à température constante (telle que la fusion d'un corps pur ou d'un eutectique), le point d'onset donne la température d'équilibre (Figure 24 a). La relation est valide pour toute transformation réversible et peut donc s'appliquer à une transition non isotherme (transitions à température variable, représentatifs de systèmes de variance supérieure). En tout point du thermogramme, la température de l'échantillon s'obtient alors par une projection sur la ligne de base selon une direction parallèle au front de montée linéaire d'un pic de transition isotherme (Figure 24 b).

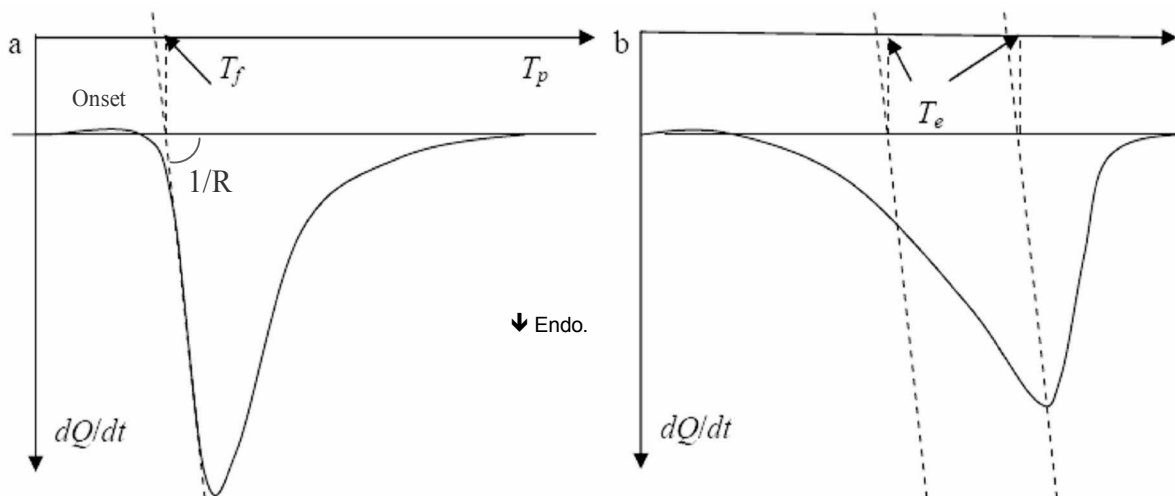


Figure 24 - Détermination de la température de l'échantillon sur un thermogramme dans le cas d'une transformation à température constante (a) et d'une transformation progressive (b).

II - 1.1.2. Mesure de la variation d'enthalpie d'un échantillon

Selon l'expression [142] la chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon au cours d'une transformation est directement reliée à la puissance enregistrée par le calorimètre. Elle peut être obtenue comme :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-dq}{dt} + (C_e - C_r) \cdot \frac{dT_p}{dt} - R C_e \frac{d^2q}{dt^2} \quad [150]$$

Et comme il a été fait précédemment :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} - A \exp\left(\frac{-t}{RC_e}\right) \quad [151]$$

Or, quand t est suffisamment grand devant $R \cdot C_e$, :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} \quad [152]$$

La chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon au cours de la transformation peut se calculer en intégrant l'expression antérieure :

$$\Delta h = \int \left(\frac{-dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} \right) dt \quad [153]$$

Or, selon l'expression [146] :

$$\Delta h = \int \left(\frac{-dQ}{dt} \right) dt \quad [154]$$

Par conséquent, la chaleur de la transformation peut se calculer à partir de l'intégration de l'aire délimitée par le signal thermique et la ligne de base du thermogramme au cours de la transformation (voir Figure 25).

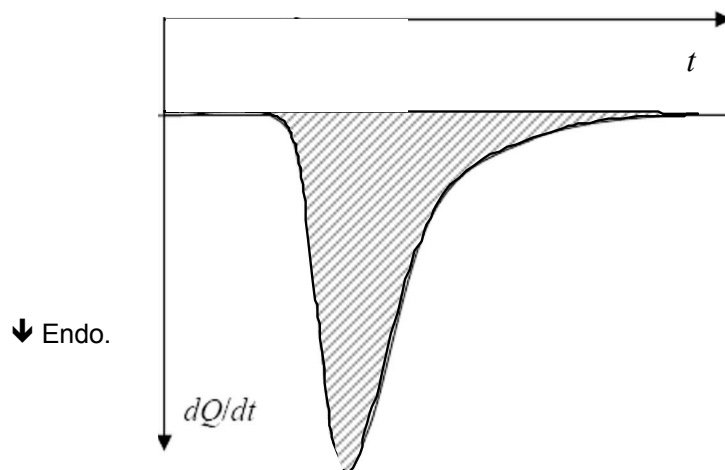


Figure 25 - Détermination de la chaleur de transformation d'un échantillon sur un thermogramme dans le cas d'une transformation endothermique à température constante

II - 1.1.3. Mesure de la capacité calorifique d'un échantillon

Pour la mesure de la capacité calorifique, l'échantillon étudié ne doit subir aucune transformation physico-chimique dans la gamme de températures où la mesure est faite. La mesure peut se faire au réchauffement ou au refroidissement, mais les deux valeurs doivent coïncider, indiquant qu'il n'y a pas de transformations en fonction du temps et de la température dans l'échantillon.

La détermination de la capacité calorifique peut être faite de deux façons : soit au cours d'un programme thermique à vitesse constante, soit par programmation étagée avec un pas de température constant. Dans le premier cas, le plus utilisé, la capacité calorifique est déterminée à partir de l'expression :

$$HF = \frac{dT}{dt} \cdot K_{calorim} (C_e - C_r) \quad [155]$$

Où HF est le flux de chaleur, dT/dt la vitesse de chauffe, $K_{calorim}$ est la constante d'étalonnage du calorimètre. La mesure donne la différence $C_e - C_r$ des capacités calorifiques entre la cellule de mesure, échantillon compris, et la cellule de référence. Une mesure à blanc, avec les deux cellules vides, permet de soustraire les C_p des cellules de ce résultat, et d'obtenir ainsi le C_p de l'échantillon. Bien que l'étalonnage d'un dispositif de DSC permette de connaître sa sensibilité avec précision, on préfère souvent réaliser la mesure par référence à une substance standard de C_p parfaitement connu.

La précision du résultat n'est pas facile à évaluer, et s'il y a plusieurs mesures, leurs erreurs s'accumulent (il peut y avoir jusqu'à trois mesures). D'après Claudy¹³⁵, la plus grande partie des auteurs admettent une erreur comprise entre 1,5 % et 3 %. La plus grande source d'erreur résulte d'une non reproductibilité des contacts thermiques produit-nacelle-capteur. Il est alors essentiel d'avoir un positionnement précis et reproductible des cellules dans le calorimètre.

II - 1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif est basé sur un analyseur DSC équipé de cellules permettant de soumettre l'échantillon à une pression contrôlée de gaz. Deux analyseurs de marque SETARAM (Lyon, France) ont été successivement employés : un DSC 111, refroidi par une boucle d'azote réfrigéré, et un High Pressure ≈DSC VII, plus moderne et refroidi par des modules à effet Peltier (module thermoélectrique). En dehors du système de refroidissement, les deux appareils, fonctionnant sur le même principe, se différencient uniquement par des aspects qualitatifs (sensibilité, stabilité de la régulation thermique, vitesse de refroidissement), et fournissent le même type de mesures. Le montage différentiel permet dans les deux cas de s'affranchir des flux parasites liés aux imperfections de la régulation thermique.

Le dispositif expérimental avec le calorimètre DSC 111 est présenté ci-dessous, dans la Figure 26 :

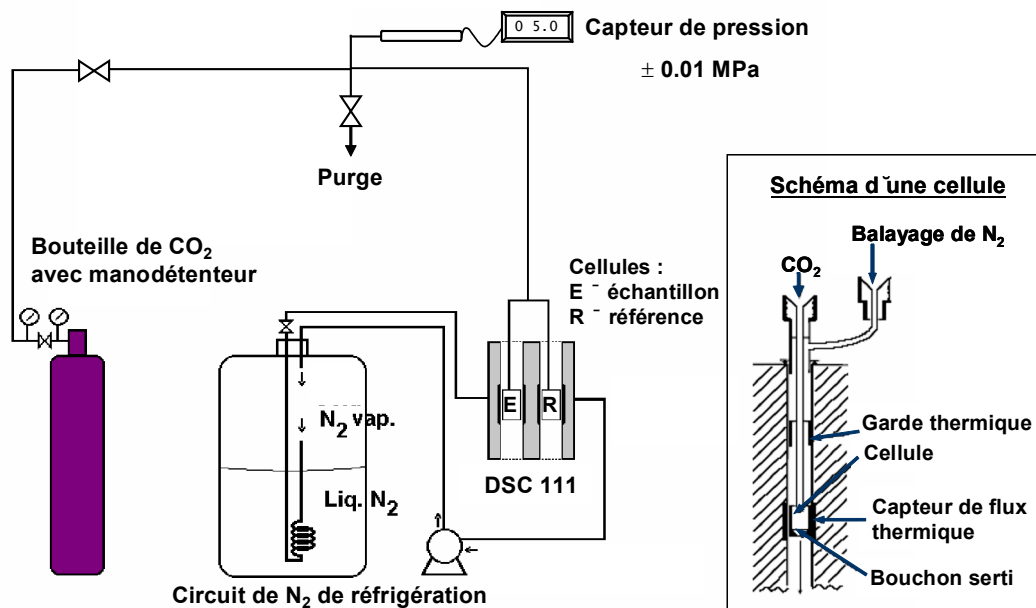


Figure 26 - Schéma du dispositif avec le calorimètre DSC 111, SETARAM (Lyon, France) et d'une cellule

Le dispositif permet de réfrigérer rapidement (maximum 10 K/min) grâce au système de réfrigération utilisant une circulation d'azote à très basse température où le contrôle du débit de réfrigération est manuel.

Les principaux éléments du dispositif sont :

- Analyseur DSC 111 comprenant :
 - Un four permettant d'imposer la température d'expérience. Il est muni de fluxmètres basés sur le principe Tian-Calvet, qui mesurent les échanges de chaleur entre les cellules et le four.
 - Deux cellules identiques (Figure 26, droite) : l'une contenant l'échantillon, l'autre servant de référence. Chaque cellule est constituée d'un creuset cylindrique de 200 μ l en acier inoxydable dont la base est fermée à l'aide d'un bouchon conique serti par un joint en aluminium. L'alimentation en gaz est assurée par une conduite capillaire en acier soudé à la cellule, au travers duquel se fait l'injection de l'échantillon avant l'introduction de la cellule dans le four. Un deuxième raccord permet le balayage de l'environnement extérieur du creuset pour éviter la condensation d'eau atmosphérique pendant la réfrigération. La cellule de référence est fermée hermétiquement et contient uniquement de l'air atmosphérique.
- Une bouteille de CO₂ reliée à la cellule par un manodétendeur permettant de régler manuellement la pression appliquée à l'échantillon.
- Un capteur de pression mesurant la pression de gaz à l'intérieur de la cellule de mesure.
- Une bouteille d'azote, utilisé comme gaz de purge (non représentée).
- Une boucle fermée d'azote vapeur refroidi dans l'azote liquide, qui assure la réfrigération du four.
- Un bain d'eau auxiliaire de sécurité qui assure le maintien de la température extérieure du four pour éviter les brûlures par contact (non représenté).
- Un contrôleur assurant la régulation du dispositif de DSC, la conversion des signaux et la communication avec l'ordinateur de commande, lequel prend en charge l'enregistrement et le traitement des signaux recueillis (non représenté).

Un schéma du dispositif expérimental avec le modèle HP ≈DSC VII est présenté sur la Figure 27 dans la partie gauche. A droite de cette figure est montrée une photo détaillée de la cellule employée dans cet équipement.

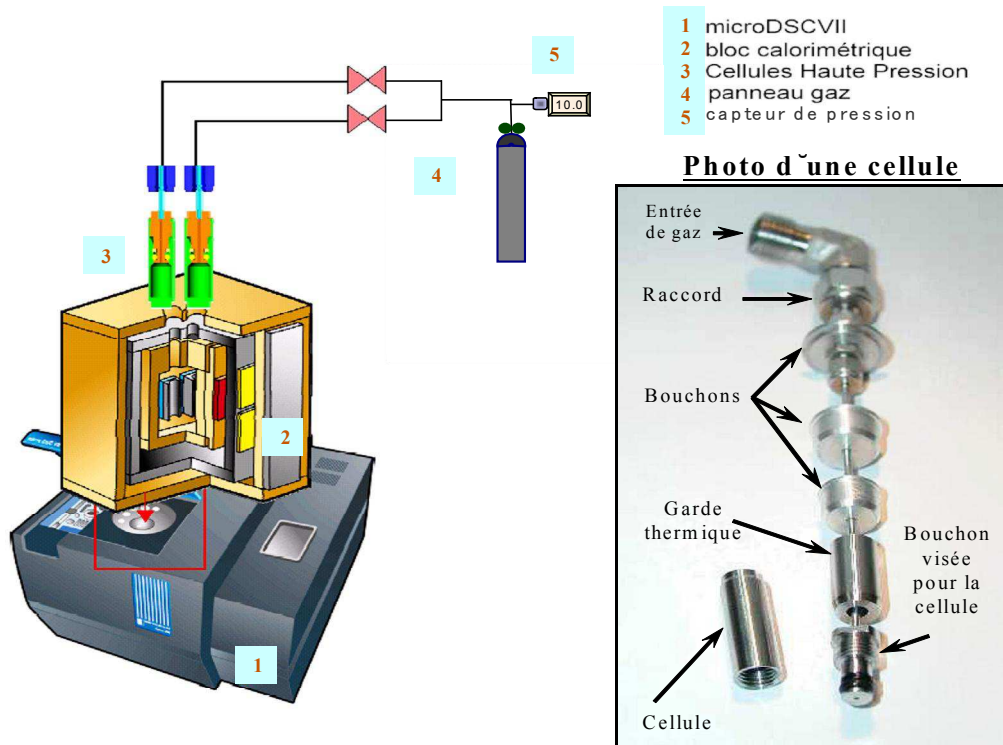


Figure 27 - Schéma du calorimètre HP ≈DSC VII, SETARAM, Lyon (France) et photo d'une cellule

Les principaux éléments du montage sont :

- Analyseur HP ≈DSC VII (1) comprenant :
 - Le bloc calorimétrique (2) dans lequel on insère les cellules (3) contrôlant la température selon le programme imposé. Il est muni de capteurs de flux thermique à semi-conducteur qui mesurent les échanges de chaleur entre les cellules et le four. L'extérieur des cellules est balayé à l'azote pour éviter la condensation d'eau atmosphérique pendant la réfrigération.
 - Deux cellules identiques (3) : l'une contenant l'échantillon, l'autre servant de référence. Chaque cellule (Figure 27, droite) est constituée d'un creuset cylindrique de 0,3 ml en acier Hastelloy dont la tête est fermée à l'aide d'un bouchon vissé. L'étanchéité des cellules est assurée par un joint élastomère retenu par une bague anti-extrusion. L'alimentation en gaz (4) est assurée par une conduite capillaire en acier soudé au bouchon de la cellule. Les cellules s'insèrent dans le bloc calorimétrique de façon très précise, ce qui assure la reproductibilité des contacts thermiques. Elles comportent trois bouchons qui assurent la fermeture des trois niveaux qui composent le bloc calorimétrique.
- Les éléments décrits pour l'analyseur DSC 111 : une bouteille de CO₂ avec un manodétendeur, un capteur de pression et une bouteille d'azote (non représentée).
- Un bain réfrigéré fournissant l'eau nécessaire au refroidissement des modules Peltier (non représenté). A l'inverse du DSC 111, le HP ≈DSC VII est refroidi par un système plus lent, mais entièrement automatique, qui permet de programmer des expérimentations de très longue durée.

II - 1.2.1. Etalonnage

L'étalonnage des appareils DSC avec des substances de propriétés bien définies est très important puisqu'il s'agit d'une technique non absolue mais relative. Il faut établir une relation quantitative entre le signal généré par l'appareil et la grandeur mesurée. Les conditions expérimentales de l'étalonnage et de la mesure doivent être les plus proches possible, en quantité d'énergie, gamme de température et cinétique de génération de l'énergie¹³⁶. Les étalons employés dépendent du type de mesure à étalonner.

Pour l'étalonnage en température, la méthode standard basée sur la fusion d'échantillons de corps purs a été employée. L'eau fraîchement distillée a été également utilisée comme étalon secondaire puisque la température et l'enthalpie de fusion de l'eau sont très proches de celles des hydrates.

Les étalons employés étaient du gallium et du naphthalène de haute pureté pour le ≈DSC VII, et le gallium et le mercure pour le DSC 111. Ils sont recommandés pour l'étalonnage de changements de phase solide - liquide pour la mesure d'enthalpie et de température. La fusion de l'eau distillée a donné une précision de $\pm 1\%$ (sur la mesure) pour l'enthalpie de fusion, et de $\pm 0,2\text{ K}$ pour la température. Sur le Tableau 9 sont montrées les propriétés des étalons employés.

Tableau 9 - Propriétés des étalons employés¹³⁶

	Mercure	Gallium	Naphtalène	Eau
$\Delta H_{\text{fus}} (\text{J mol}^{-1})$	2295,3	5569,0	19061	6006,3
$T_{\text{fus}} (\text{K})$	234,32	302,91	353,35	273,15

L'étalon employé pour la mesure de la capacité calorifique est l'oxyde d'aluminium, ou saphir, utilisé pour des mesures de capacité calorifique entre 10 et 2250 K de solides et liquides, sans transition solide-solide dans cette gamme de température. Il est non-hygroscopique, non-volatile, chimiquement stable, facilement disponible en conditions de pureté élevée. Il est disponible comme étalon certifié et peut être réutilisé. Les valeurs de C_p de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 - C_p de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température¹³⁶

T (K)	$C_p (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
250,00	67,09
298,15	79,03
300,00	79,43

II - 1.3. Protocole expérimental

II - 1.3.1. Matériaux utilisés

Les matériaux employés sont :

- De l'eau fraîchement distillée et dégazée.
- CO_2 de pureté 99,995 % fourni par Air Liquide
- Du tetrahydrofurane. Le THF est un éther cyclique, qui forme avec l'oxygène de l'air des peroxydes toxiques et explosifs à partir d'une concentration de 1%. Il est par ailleurs très hygroscopique et dissout très efficacement de nombreuses matières plastiques. Les caractéristiques principales du THF sont fournies dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Caractéristiques du THF

Tetrahydrofurane (THF)	
Formule moléculaire	C ₄ H ₈ O
Poids moléculaire (g·mol ⁻¹)	72,11
T _{ébullition} (K)	338-340
T _{fusion} (K)	165,15
Densité (g·ml ⁻¹) à 298,15 K	0,889

Le THF employé dans les essais DSC est de pureté commerciale et il a été distillé sur sodium pour éliminer les stabilisants ajoutés pour sa conservation ainsi que les traces d'eau ou d'oxygène. Il a été maintenu à l'abri de l'air et de la lumière, et utilisé rapidement après distillation.

II - 1.3.2. Comportement des phases solides en présence

Le diagramme de phases de l'hydrate de THF présenté sur la Figure 28 permettra d'expliquer graphiquement le comportement du système eau-THF-CO₂ pendant l'analyse. Sur le diagramme, on peut voir que l'hydrate de THF est un hydrate stœchiométrique (la composition 80,93 % massique d'eau correspond à la relation THF : 17 H₂O). Les points et les lignes caractéristiques de ce diagramme sont :

- A - Point de fusion de la glace
- E - Point de fusion du mélange eutectique hydrate de THF + glace
- S - Composition stœchiométrique de l'hydrate de THF (THF : 17 H₂O)
- Ligne A - E - D : ligne de solidus
- Ligne C - B : ligne de liquidus

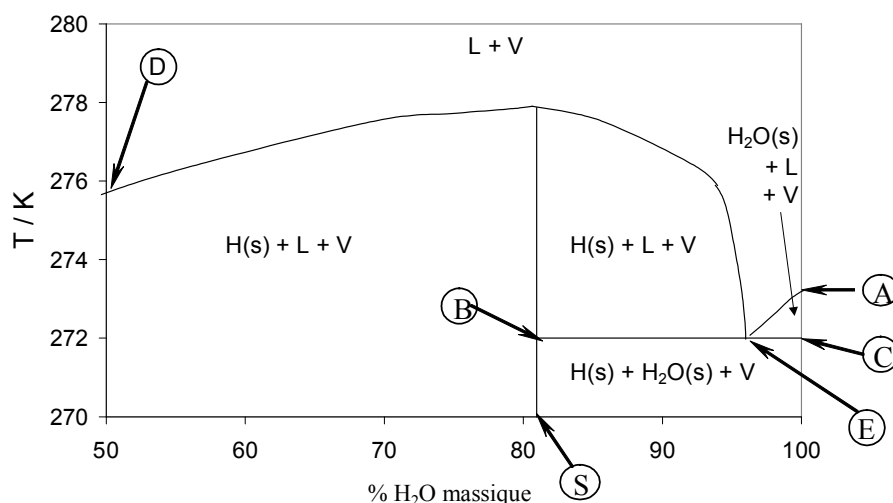


Figure 28 - Diagramme de phases de l'hydrate de THF déterminé par DSC³⁰ (% H₂O massique)

Lors d'une expérimentation en DSC, en partant d'un point du domaine Liquide+Vapeur (L+V), l'échantillon est refroidi afin de cristalliser les phases solides. Au réchauffement, deux sortes de transitions peuvent être observées sur les thermogrammes : les fusions à température constante, caractéristiques d'équilibres monovariants, et les transitions à température variable, représentatifs de systèmes de variance supérieure. La règle des phases permettra de conclure quant au nombre de phases à l'équilibre (connaissant les degrés de liberté grâce au thermogramme, le nombre de composants et les relations additionnelles, il suffit de calculer le nombre de phases par : n° phases = 2 + composants - degrés de liberté - relations additionnelles), tandis que le domaine de températures de la transition donnera une indication sur la nature de ces phases.

L'hydrate mixte THF+CO₂, cible de l'étude, a été formé directement à l'intérieur de la cellule du calorimètre, sous pression constante. Le protocole suivi pour sa formation est le même dans les deux modèles de calorimètre employés, il est décrit ci-dessous.

La cellule échantillon est remplie de 25 mg d'une solution eau+THF dans la proportion souhaitée et introduite dans le calorimètre. Un refroidissement rapide est appliqué afin de cristalliser la totalité de l'échantillon liquide avant de purger l'air des cellules avec du CO₂. La cristallisation préalable de l'échantillon est nécessaire pour éviter au maximum les pertes de THF, hautement volatil, pendant la purge. Une fois la purge effectuée, la pression est fixée et maintenue constante pendant toute la durée de l'expérimentation. L'échantillon est ensuite réchauffé jusqu'à fusion et laissé sous pression de CO₂ une demi heure pour permettre la dissolution du gaz dans l'eau.

Le programme thermique commence par un refroidissement pour obtenir la cristallisation de l'échantillon. Le processus nécessite un sous refroidissement plus ou moins important et la cristallisation se fait, comme toujours en DSC, par rupture de surfusion. Dans ces conditions, il est courant de voir se former, outre les phases thermodynamiquement stables, plusieurs phases métastables. La cristallisation de mélanges eau + THF + CO₂ en dehors de l'équilibre peut ainsi générer jusqu'à quatre phases solides. Deux d'entre elles contiennent du CO₂ (hydrate mixte THF+CO₂ et hydrate de CO₂) et les deux autres n'en contiennent pas (hydrate de THF et glace). A des pressions suffisamment élevées, les phases contenant du CO₂ sont les plus stables d'un point de vue thermodynamique (voir la Figure 5 dans I - 2.2.2.). L'hydrate mixte THF+CO₂ devrait ainsi cristalliser de façon préférentielle face à l'hydrate de THF.

Cependant, la formation de phases solides contenant du CO₂ nécessite un transfert de gaz en phase condensée, l'hydrate étant plus riche en CO₂ que le liquide. Ce transfert, naturellement très lent, ne peut, dans notre cas, être favorisé par une agitation car les cellules des calorimètres employés ne disposent pas de système d'agitation en raison de leur petit volume. La cristallisation de l'hydrate de THF et de la glace métastables entre alors en concurrence avec la cristallisation des phases stables contenant du CO₂. Un protocole expérimental visant à éliminer les phases métastables a donc été mis au point.

La transformation des phases métastables en phases contenant du CO₂ est très lente puisqu'elle ne peut avoir lieu que par diffusion du CO₂ au travers des solides. C'est pourquoi le protocole employé consiste à incorporer le CO₂ en phase liquide. Il est basé sur une séquence de cycles de cristallisation et de fusion partielle de l'échantillon qui s'appuie sur la différence de stabilité thermodynamique entre les phases avec et sans CO₂. Cette différence se traduit par une température d'équilibre plus élevée pour les phases les plus stables, celles contenant du CO₂. De ce fait, les phases sans CO₂ peuvent être complètement dissociées lors d'un réchauffement, sans atteindre la température de décomposition des hydrates contenant du CO₂.

Le liquide résiduel s'enrichit en CO₂ (une isotherme de quelques minutes permet éventuellement d'augmenter cette période d'enrichissement), puis un nouveau refroidissement est programmé jusqu'à cristallisation totale de l'échantillon. L'eau libre résiduelle se partage entre phases métastables et phases stables, ces dernières pouvant ainsi être accumulées, cycle après cycle, jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. La Figure 29 présente un thermogramme qui montre l'évolution du flux thermique et de la température au cours du protocole. On peut de plus suivre l'évolution du processus en suivant la diminution des signaux thermiques de fusion ou de cristallisation des phases métastables.

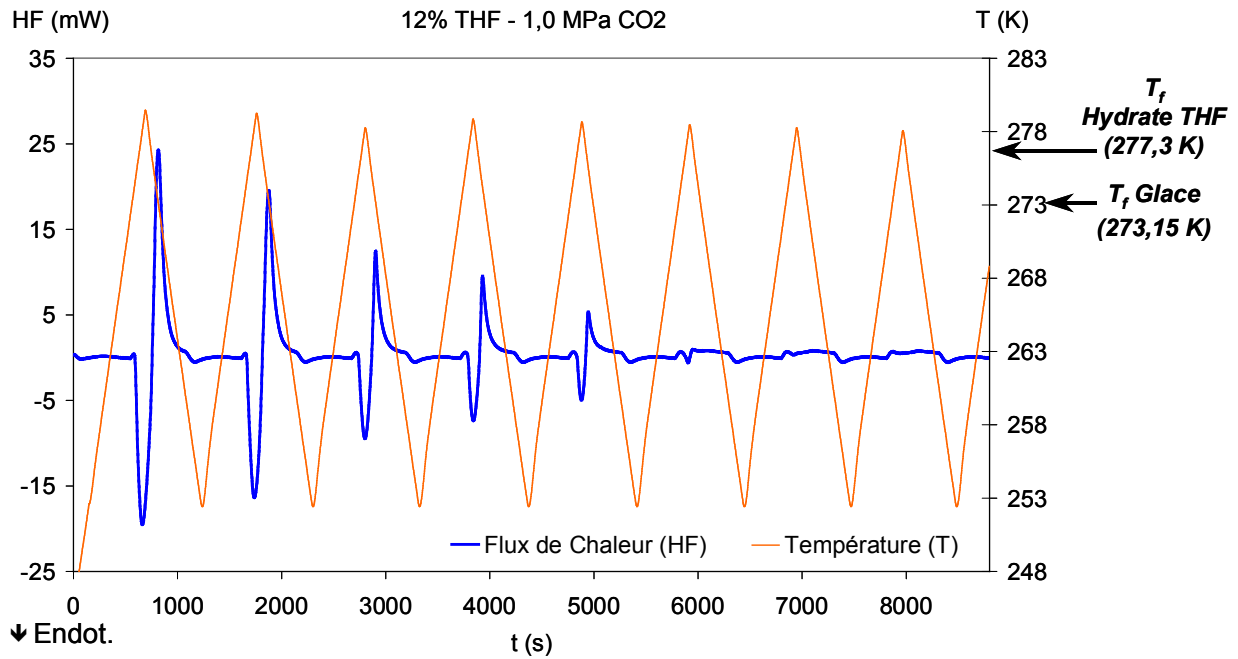


Figure 29 - Thermogramme permettant de suivre le protocole expérimental de formation de l'hydrate mixte

II - 1.3.3. Protocole de mesure de la température d'équilibre

Seule une faible quantité d'hydrate est nécessaire pour la mesure des températures d'équilibre L-H-V. De fait, il est même conseillé de faire les mesures sur la plus faible quantité possible, compte tenu de la sensibilité du capteur, afin de ne pas perturber l'homogénéité thermique de l'échantillon et d'obtenir ainsi une mesure précise de température d'équilibre. Dans ce cas, très peu de cycles ont été programmés afin de n'accumuler que la quantité d'hydrate strictement nécessaire. Les cycles de température ont été réalisés à une vitesse de 3 K/min, tandis que la dissociation de l'hydrate a été faite à 0,2 K/min afin d'approcher les conditions de l'équilibre.

Pour la détermination de la température d'équilibre L-H-V et L-G-V des échantillons de 1, 4, 8, 12, 16 % massique en THF ont été employés à des pressions de 0,2, 0,5, 1,0, 1,6 et 2,0 MPa de CO₂.

II - 1.3.4. Protocole de mesure de la variation d'enthalpie

La variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate mixte - Liquide sera rapportée à la masse d'hydrate dissocié. Il est indispensable pour cela d'arriver à une conversion totale de l'échantillon en hydrate ou à défaut, de pouvoir mesurer précisément la quantité d'eau résiduelle pour la mesure précise de la variation d'enthalpie. Il est nécessaire dans ce cas de programmer de nombreux cycles pour accumuler une grande quantité d'hydrate mixte, et les expérimentations peuvent durer plusieurs jours. Les cycles de température ont été faits à une vitesse de 3 K/min, tandis que les mesures d'enthalpie une fois éliminées toutes les phases instables ont été faites à 0,2 K/min afin d'approcher les conditions de l'équilibre.

D'autre part, une conversion voisine de 100% peut être atteinte pour une concentration de THF (de structure II) très proche de 19,07 % massique, correspondant à la formule (xCO₂:THF·17H₂O), en supposant que l'hydrate mixte est un composé stœchiométrique par rapport au THF (taux de remplissage des grandes cages par le THF égal à 100%), à l'instar de l'hydrate de THF seul. x représente le taux de remplissage de l'hydrate en CO₂, supposé n'occuper qu'une partie des petites cavités (x ≤ 2).

Pour la détermination de la variation d'enthalpie, des échantillons à 19% massique de THF ont été employés à des pressions comprises entre 0,2 et 2,0 MPa de CO₂. Un exemple de thermogramme exploité pour obtenir la variation d'enthalpie est donné sur la Figure 30.

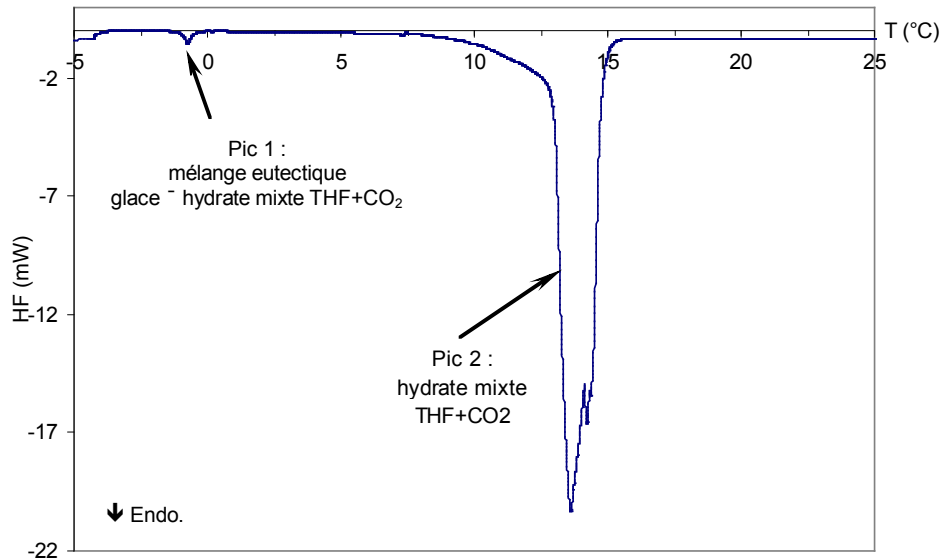


Figure 30 - Thermogramme type d'un essai de détermination de la variation d'enthalpie de changement de phase Hydrate mixte - Liquide pour un échantillon de 19% mas. THF et une pression de 1,02 MPa de CO₂

Le premier pic est identifié comme représentatif de la fusion du mélange eutectique de glace et d'hydrate mixte THF+CO₂. L'enthalpie de fusion de la glace étant connue, de même que la composition de l'eutectique (à partir du diagramme de phases), la quantité d'eau résiduelle peut se déterminer en fonction de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte, et par soustraction, la quantité d'eau contenue dans l'hydrate mixte, de façon à obtenir finalement une expression dans laquelle la seule inconnue à dégager est l'enthalpie de l'hydrate mixte (hydrate qui dissocie pour former une solution aqueuse).

On calcule d'abord la masse de mélange eutectique Glace - Hydrate mixte THF+CO₂ :

$$m_{Eutectique}(g) = \frac{\text{Enthalpie Pic 1 (J)}}{wt_{Hydrate\ mixte\ eutectique} \cdot \Delta H'_{H \rightarrow solution}(J/g) + wt_{Glace\ eutectique} \cdot \Delta H_{f\ Glace}(J/g)} \quad [156]$$

Qui donne accès à la masse d'eau contenue dans le mélange eutectique :

$$m_{Eau\ eutectique}(g) = wt_{Eau\ eutectique} \cdot m_{eutectique}(g) \quad [157]$$

D'où on déduit la masse d'eau contenue dans l'hydrate mixte :

$$m_{Eau\ dans\ l'hydrate\ mixte}(g) = m_{Eau\ echantillon}(g) - m_{Eau\ eutectique}(g) \quad [158]$$

Finalement, la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte par mole d'eau transformée est obtenue :

$$\Delta H'_{H \rightarrow solution}(J/mol_{H_2O}) = \frac{\text{Enthalpie Pic 2 (J)}}{m_{Eau\ dans\ l'hydrate\ mixte}(g)} \cdot \frac{18(g_{H_2O})}{1(mol_{H_2O})} \quad [159]$$

Les conditions de pression et de température des données d'enthalpie obtenues sont la pression de travail et la température d'équilibre de l'hydrate mixte à cette pression (T et P d'équilibre).

II - 1.3.5. Protocole de mesure de la capacité calorifique de l'hydrate mixte

Un protocole expérimental proche de celui employé pour la mesure de la variation d'enthalpie a été utilisé pour la détermination de la capacité calorifique, C_p , avec des échantillons à 19% massique en THF et des pressions comprises entre 0,2 et 2,0 MPa de CO_2 . Les cycles de température ont été réalisés à une vitesse de 1 K/min, tandis que la mesure du C_p , une fois éliminées toutes les phases instables, a été faite à 0,2 K afin d'approcher les conditions de l'équilibre, de 250,15 K jusqu'à environ 1 K avant la dissociation de l'hydrate. Cette dernière température a été maintenue constante pendant trois heures avant de répéter la mesure du C_p pour assurer la reproductibilité de la détermination. Pour chaque échantillon, trois mesures du C_p ont été réalisées de la façon décrite.

Cette façon de travailler, qui peut être assimilée à un recuit a été choisie après avoir constaté que, pour une vitesse de chauffe élevée ou une isotherme pas assez longue, la mesure de C_p varie d'un cycle à l'autre alors que la conversion totale en hydrate mixte est déjà atteinte. Claudy¹³⁵ fait référence à différents travaux pour indiquer que le passé thermique et la vitesse de chauffe interviennent dans le retour à l'équilibre du système. Handa¹³⁷ lors qu'il mesure le C_p de l'hydrate de THF il soumet l'échantillon à des cycles de chauffe et de refroidissement entre 243,15 K et 263,15 K une fois par jour pendant sept jours, procédé similaire à un recuit. Johari¹³⁸ a étudié l'effet du procédé de recuit sur le C_p de la glace et de l'hydrate de THF ; il indique qu'une variation des proportions de molécules d'eau partiellement ordonnées et totalement désordonnées qui sont en équilibre avec la structure ordonnée de molécules d'eau liées par liaison hydrogène est à l'origine de la différence de C_p entre deux mesures faites avec ou sans recuit. Dans la présente étude les températures de travail sont supérieures à celles de Johari (qui varient entre 70 K et 200 K) mais ce phénomène pourrait être à l'origine de la variation de C_p observée, variation qui disparaît avec le protocole expérimentale décrit.

La méthode expérimentale retenue est celle de la programmation continue, telle que décrite dans l'ouvrage de Claudy¹³⁵. Trois mesures sont nécessaires pour la détermination du C_p :

- Mesure 1 - blanc, la cellule d'échantillon est vide, les conditions de pression et vitesse de réchauffement connues :

$$HF_1 = R \cdot K_{\text{calorim}} \left(m_{\text{cellule}} C_{p_{\text{cellule}}} - m_{\text{cellule de référence}} C_{p_{\text{cellule de référence}}} \right) \quad [160]$$

Où HF_i est le flux de chaleur de la mesure i , R la vitesse de chauffe, K_{calorim} est la constante du calorimètre et C_{p_x} et m_x sont la capacité calorifique et la masse de x .

- Mesure 2 - mesure avec une référence de C_p connue, saphir, mêmes conditions de P et R qu'en 1.

$$HF_2 = R \cdot K_{\text{calorim}} \left(m_{\text{cellule}} C_{p_{\text{cellule}}} - m_{\text{cellule de référence}} C_{p_{\text{cellule de référence}}} + m_{\text{référence}} C_{p_{\text{référence}}} \right) \quad [161]$$

- Mesure 3 - mesure avec l'échantillon étudié, mêmes conditions de P et R qu'en 1 et 2.

$$HF_3 = R \cdot K_{\text{calorim}} \left(m_{\text{cellule}} C_{p_{\text{cellule}}} - m_{\text{cellule de référence}} C_{p_{\text{cellule de référence}}} + m_{\text{échantillon}} C_{p_{\text{échantillon}}} \right) \quad [162]$$

Finalement, le C_p de l'échantillon est déterminé par :

$$C_{p_{\text{échantillon}}} = \frac{HF_3 - HF_1}{HF_2 - HF_1} \frac{m_{\text{référence}}}{m_{\text{échantillon}}} C_{p_{\text{référence}}} \quad [163]$$

II - 2. BOUCLE DE FORMATION ET DE CIRCULATION D'HYDRATES

L'étude de l'écoulement du coulis d'hydrates de gaz a été réalisée sur un dispositif expérimental dont l'élément principal est une boucle dynamique de circulation. Cette partie décrit le dispositif incluant les différents éléments et l'instrumentation, le protocole expérimental de formation des coulis d'hydrates et les calculs empiriques associés aux mesures.

II - 2.1. Dispositif expérimental de caractérisation des coulis d'hydrates

II - 2.1.1. Eléments constitutifs de la boucle

La **boucle** expérimentale, voir la Figure 31, est constituée de tubes en acier inoxydable (316L) de diamètre intérieur $D_h = 8$ mm, et de diamètre extérieur $D_{ext} = 10$ mm, connectés entre eux par des raccords (unions doubles). La rugosité interne des tubes est estimée à $2 \cdot 10^{-5}$ m¹³⁹.

Une **pompe à engrenages** à entraînement magnétique et à vitesse réglable (1) (Micro Pump type 220, pression différentielle 0,4 MPa, pression statique 10 MPa) équipée d'un variateur (Leroy Somer) permet de travailler à un débit maximum pour de l'eau de $170 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ ($4,167 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), correspondant à une vitesse de $0,82 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un $Re_{w,max}$ d'environ 4300 à 278,15 K.

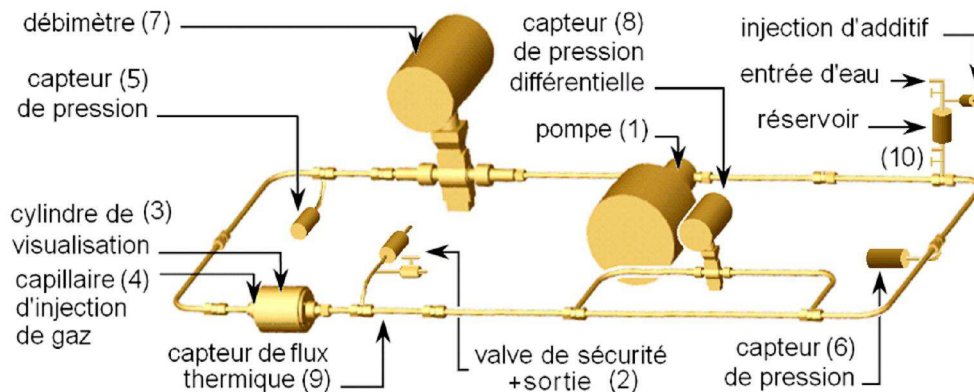


Figure 31 - Boucle expérimentale pour l'étude de l'écoulement des hydrates

L'injection de gaz est faite grâce à un **tube capillaire d'injection de gaz** (4) reliant d'un côté le circuit et de l'autre côté une **pompe seringue** (PS) (ISCO 1000D) qui permet une injection contrôlée du gaz. La description précise de ce système d'injection est donnée dans la partie suivante.

Au niveau du tube capillaire d'injection relié à la boucle, un **cylindre de visualisation** (3) de 20,3 mm de diamètre permet de visualiser l'écoulement ainsi que l'injection de gaz. La pression maximale supportée par ce cylindre en verre est de 3,5 MPa. A cet effet, la boucle est équipée d'une **valve de sécurité** (2) permettant d'évacuer le gaz au-delà de 3 MPa. La boucle est également équipée d'une sortie permettant son rinçage après utilisation (2).

Enfin, au niveau du **système de charge du liquide** (10), un septum, une bouteille-réservoir et un système de vannes permettent d'injecter dans la boucle la quantité précise d'additif souhaitée.

II - 2.1.2. Système d'injection de gaz

Le système d'injection de gaz (voir schéma de gauche de la Figure 32) est principalement composé d'une **pompe seringue** (PS) (ISCO 1000D). Cette pompe est constituée d'un cylindre d'un volume total de 1015 ml. Le moteur de la pompe fait varier la position d'un piston, permettant ainsi de contrôler le volume effectif du cylindre. La pompe est alimentée par une **bouteille de CO₂** équipée d'un manodétendeur. Le corps de pompe est régulé en température par un **bain thermostaté** (circuit d'eau et éthanol, FISHER BIOBLOCK). Le corps de la pompe peut donc accomplir les fonctions de

stockage de gaz à température et pression souhaitées. Le contrôleur de la pompe régule la montée du piston de façon à pouvoir travailler :

- à débit de sortie de gaz constant, de $1,67 \cdot 10^{-3}$ à $6,80 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ avec une précision de 0,5 % de la pleine échelle (erreur maximum $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$) ou
- à pression constante à l'intérieur du cylindre, de 0,07 à 13,79 MPa avec une précision de 0,5 % de la pleine échelle.

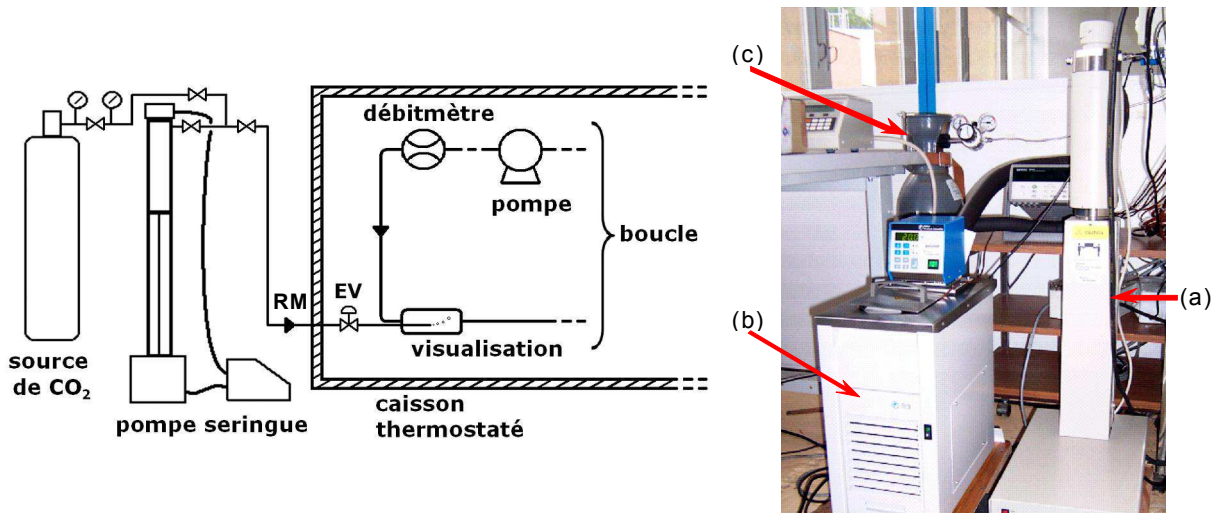


Figure 32 - Gauche : schéma du système d'injection. Droite : Pompe seringue (a), bain thermostaté (b) et bouteille de CO₂ (c) pour l'injection contrôlée du gaz

Un **robinet micrométrique** (RM sur le schéma de la Figure 32) et une **électrovanne pneumatique commandée** (EV) ont été placés entre la pompe seringue et la zone d'injection dans la boucle. Le robinet permet de limiter le débit de sortie de la pompe seringue. Le rôle de l'EV, commandée par un programme, est double. Elle sert :

- de régulateur de débit d'injection de gaz, qui est la fonction principale permettant de régler précisément les cinétiques d'injection de gaz.
- de vanne anti-retour, puisqu'elle permet de fermer la liaison boucle-pompe seringue si la pression dans la boucle est trop proche de la pression dans la pompe seringue (le critère $P_{pompe} - P_{boucle}$ est fixé à 0,07 MPa).

II - 2.1.3. Instrumentation et étalonnage

La boucle est équipée de plusieurs **thermocouples** de type T. Ces thermocouples ont été préalablement étalonnés au moyen d'un bain thermostaté d'étalonnage (NPC TR 40) suivant un protocole établi par le pôle métrologie de l'unité.

Deux **capteurs de pression** (SENSIT 0-50 bar, classe de précision 0,05 %) sont placés de part et d'autre du circuit, (5) et (6). La pression dans la pompe seringue est mesurée par un capteur de pression (ISCO, classe de précision 0,5 %). Ces capteurs ont été étalonnés grâce à un calibrateur de pression PC-400.

Le débit est mesuré à l'aide d'un **débitmètre électromagnétique** (7) (ABB type DS21 lié à un convertisseur ABB SM4000). Les débitmètres électromagnétiques sont peu sensibles aux profils de vitesse d'écoulement, ce qui permet de négliger l'effet de l'aspect non-newtonien du fluide diphasique sur les mesures de débit¹⁴⁰. Ce débitmètre a été étalonné par le constructeur ABB.

Le circuit est également équipé d'un **capteur de pression différentielle** (8) (électronique incorporée, ABB 265DS, 0-400 mbar, classe de précision 0,1 %, $L = 0,575 \text{ m}$). De même que pour le débitmètre, ce capteur de pression différentielle a été étalonné par le constructeur ABB.

Le circuit est placé dans un **caisson thermorégulé** de 3 m³ (dimensions 1.68 m * 0.85 m * 2.10 m) équipé d'un hublot de contrôle. Un système de régulation PID en température permet de contrôler le groupe froid et une résistance chauffante installés dans le caisson. La précision des niveaux de température est satisfaisante, avec un écart entre température réelle et consigne très faible (< 0,2 K).

II - 2.2. Protocole expérimental

II - 2.2.1. Matériaux à utiliser

Les matériaux employés sont :

- De l'eau courante.
- CO₂ de pureté 99,995 % fourni par Linde.
- Les additifs non toxiques et biodégradables suivants (le choix de ces additifs est justifié par la suite) :
 - Caflon CP/PE 62, produit par Univar France. Il s'agit d'un surfactant type bloc copolymère d'oxyde d'éthylène (EO) et d'oxyde de propylène (PO) dont la proportion n'a pas été communiquée par le fabricant. Le Tableau 12 réunit les propriétés fournies par le fabricant.

Tableau 12 - Caractéristiques du Caflon CP/PE 62

Caflon CP/PE 62	
Composition	EO-b-PO
T _{congélation} (K)	261,15
Densité (g·ml ⁻¹) (296 K)	1,04
Solubilité dans l'eau	Soluble

- Tergitol (TM) L-62 produit par Dow France. Il s'agit d'un surfactant type bloc copolymère d'oxyde d'éthylène (EO) et d'oxyde de propylène (PO) dont la proportion n'a pas été communiquée par le fabricant. Le Tableau 13 réunit les propriétés fournies par le fabricant.

Tableau 13 - Caractéristiques du Tergitol L-62

Tergitol (TM) L-62	
Composition	EO-b-PO
Masse moléculaire moyenne	1900
T _{congélation} (K)	273,15
Densité (kg·l ⁻¹)	1,02
Tension superficielle de l'eau à 1 % mass. et 298,15 K (mN·m ⁻¹)	40
Solubilité dans l'eau à 293,15 K (% mas.)	< 1

- Tween 80, produit par Croda International PLC et fourni par Sigma-Aldrich France. Il s'agit d'un surfactant non ionique : polyoxyéthylène sorbitan monooléate. Le Tableau 14 réunit les propriétés fournies par le fabricant.

Tableau 14 - Caractéristiques du Tween 80

Tween 80	
Composition	$\text{Sum of } w + x + y + z = 20$
Masse moléculaire moyenne	1310
T _{congélation} (K)	252,65
Densité (g ml ⁻¹) (296,15 K)	1,08
Solubilité dans l'eau	Soluble

- Easy Sperse, produit par ISP (Etats-Unis). Il s'agit d'un antiagglomérant anionique : le copolymère de monobutyl/éthyl éster de poly(méthyl vinyl éther/acide maleique) partiellement neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium. Le Tableau 15 réunit les propriétés fournies par le fabricant.

Tableau 15 - Caractéristiques d'Easy Sperse

Easy Sperse	
Composition (20 - 30 % mass.)	$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x \cdot \text{Na}$
Solubilité dans l'eau	Soluble

- Paic Citron, produit par Colgate - Palmolive France. Il s'agit d'un produit contenant un mélange de surfactants anioniques et non ioniques utilisé comme liquide vaisselle. Le Tableau 16 réunit les propriétés fournies par le fabricant.

Tableau 16 - Caractéristiques du Paic Citron

Paic Citron	
Composition	
entre 15 % et 30 %	Sodium C ₁₄ -C ₁₇ Alkyl sec sulfonate (surfact. anionique)
entre 15 % et 30 %	Sodium C ₁₂ -C ₁₃ Pareth sulfonate (surfact. anionique)
entre 15 % et 30 %	Lauramidopropylamide oxyde (surfact. non ionique)
autres composants	Méthylisothiazolinone, octylisothiazolinone, colorant, tetrasodium EDTA, lactate de sodium, limonène, méthylchloroisothiazolinone, myristamidopropylamine oxide, parfum, chlorure de sodium, eau
Densité (g ml ⁻¹)	1,05
Solubilité dans l'eau	Totalemment soluble dans l'eau

Ces additifs ¹ ont été choisis en fonction de leur nature pour les raisons suivantes :

- Bloc copolymères d'OE et d'OP (Caflon CP/PE 62 et Tergitol (TM) L-62) : comme il a été montré dans le Chapitre I - 4.3.1. , des surfactants de ce même type, qui agissent de la même

¹ Remerciements pour avoir gracieusement fourni les additifs : à Daniel Danjean d'Univar (Fontenay-sous-Bois, France) pour le Caflon CP/PE 62 et le Tergitol (TM) L-62 ; à Anne Sinquin de l'IFP (Rueil Malmaison, France) pour l'Easy Sperse.

manière que les AFP, peuvent prévenir la recristallisation de la glace, ce qui est directement liée à l'agglomération. D'autre part, quelques auteurs ont signalé les propriétés d'inhibition de la croissance des cristaux d'hydrates de la part des AFP. Si ceci se vérifie avec les bloc copolymères, comme dans le cas de la glace, ils pourraient éviter les phénomènes d'agglomération d'hydrates au sein du coulis. Finalement, d'autres auteurs (cf. I - 4.3.3.) ont montré l'efficacité de ces additifs pour faciliter le contact CO₂-eau. Ceci semble être liée au rôle de promoteurs d'hydrates (cf. I - 4.3.2.). Cette efficacité est liée à la proportion OE/OP (HCB), mais l'analyse de ce critère n'a pas pu être prise en compte lors du choix de l'additif dans ce travail en raison du manque d'information concernant la composition exacte.

- Surfactant non ionique (Tween 80) : cet additif peut agir sur les cristaux de glace en réduisant leur taille et la perte de charge du coulis de glace. Un additif du même type (polyoxyéthylène(20)sorbitan monopalmitate, appelé Tween 40) agit en tant que promoteur des hydrates de méthane. Il faut noter que Tween 40 n'est pas soluble dans l'eau à la température de travail de la présente étude, raison pour laquelle il n'a pas été testé.
- Antiagglomérant anionique (Easy Spere) : il s'agit d'un dispersant, raison pour laquelle il a été choisi malgré le fait qu'il soit indiqué pour disperser les composés organiques hydrophobiques dans l'eau.
- Mélange de surfactants anioniques et non ioniques (Paic Citron) : il s'agit d'un produit de consommation courante facile à obtenir, qui permet de tester l'effet du mélange de plusieurs surfactants anioniques et non ioniques de grande taille moléculaire.

II - 2.2.2. Conditions opératoires

Les conditions expérimentales employées pour l'étude rhéologique sont les suivantes :

- débit initial de circulation d'eau compris entre 87 et 145 l·h⁻¹
- température initiale de refroidissement de l'eau comprise entre 275,15 et 277,15 K
- taux de vide de la boucle entre 0,07 et 0,12

où
$$\alpha = \left[\frac{(V_{boucle} - V_{liquide})}{V_{liquide}} \right]_{initial} (0,1MPa, 293,15K)$$

- vitesse de montée du piston entre 2 et 5 ml.min.
- fraction d'hydrate visée entre 10 et 25 %
- dans le cas de l'utilisation d'additifs : concentration en additif inférieur à 2%. Il a été considéré que cette concentration n'altère pas l'équilibre thermodynamique de l'hydrate de CO₂.

II - 2.2.3. Protocole d'injection de CO₂ pour la formation d'un coulis d'hydrates

Le protocole employé permet de former des hydrates de gaz par injection du gaz dans une solution d'eau dégazée pré-refroidie à une température comprise entre 275,15 et 277,15 K. En conséquence, la formation du coulis dans la boucle a lieu en système ouvert. Pendant les essais, la température du caisson où se trouve la boucle est maintenue constante et la consigne est environ 2 K inférieure à la température visée dans la boucle pour compenser les réchauffements liés au fonctionnement de l'équipement (pompe principalement).

Pour obtenir un débit moyen molaire d'injection de gaz constant, la pompe seringue opère à variation de volume interne constante (entre 0,5 et 5,0 ml·min⁻¹) et à pression constante (la température est aussi maintenue constante grâce au bain thermostaté). La pompe seringue commande son volume interne au moyen de son piston, tandis que la pression est gérée au moyen de l'électrovanne commandée par ordinateur. Cette électrovanne est ouverte et fermée pour maintenir une pression moyenne constante à l'intérieur de la pompe : dès que la pression de la pompe devient supérieure à une pression de consigne, l'électrovanne s'ouvre puis se ferme (le délai d'ouverture est très court, entre 0,3 et 1 s). L'opération est répétée jusqu'à ce que la pression de la pompe devienne inférieure à

la consigne ; l'électrovanne se ferme alors jusqu'au dépassement suivant de consigne. Ce protocole se traduit par une montée en escalier de la pression dans la boucle avec des pics de pression qui correspondent à l'injection du gaz (montée) et à sa dissolution dans la solution liquide (descente du pic). Afin d'illustrer le protocole de formation de coulis d'hydrates de CO₂, la température dans la boucle et la pression dans la boucle, dans la pompe seringue et de consigne sont représentées. La Figure 34 présente un zoom d'une partie de la Figure 33 qui permet de mieux apprécier la phase d'injection de gaz.

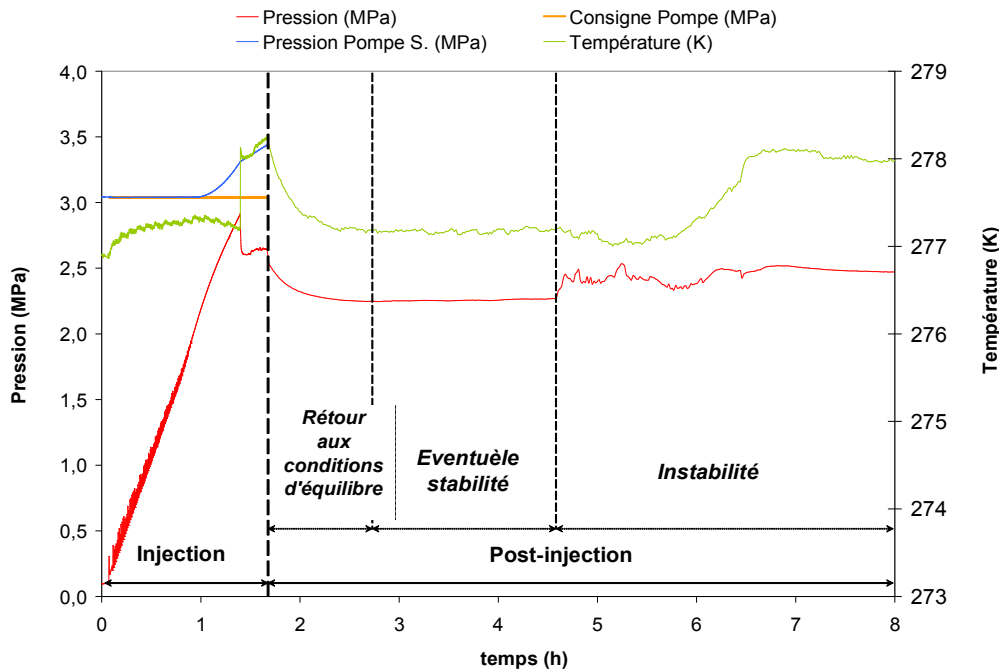


Figure 33 - Evolution de la température dans la boucle et des pressions dans la boucle, dans la pompe seringue et de consigne pendant le protocole de formation d'un coulis d'hydrates

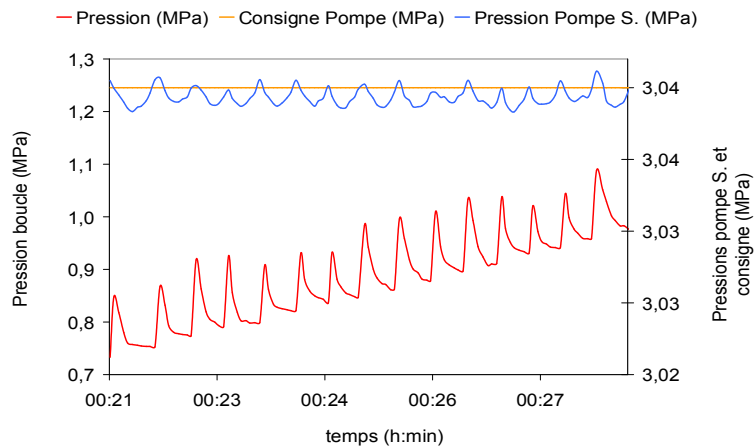


Figure 34 - Evolution des pressions pendant l'injection de CO₂ avant la formation du coulis d'hydrates : dans la boucle, dans la pompe seringue et de consigne de la pompe seringue

On distingue deux étapes principales lors du protocole de formation du coulis d'hydrate : une période d'injection où la pression augmente dans la boucle et une période post-injection où la boucle s'apparente à un système fermé. Lors de l'étape d'injection, la pression à l'intérieur de la boucle augmente jusqu'à l'obtention des premiers cristaux d'hydrates. L'injection se poursuit afin d'atteindre une valeur de fraction en hydrate prédéterminée et calculée à partir du modèle de fraction décrit dans la partie II - 2.2.4. . Après la fin de l'injection, pression et température reviennent progressivement au voisinage des valeurs d'équilibre thermodynamique avec différentes phases de stabilité et d'instabilité.

Ces deux étapes de formation du coulis (injection et post-injection) sont décrites plus précisément dans le chapitre présentant les résultats.

II - 2.2.4. Modèle de fraction solide

La connaissance de la fraction solide en hydrates de CO₂ est un paramètre essentiel pour la caractérisation du coulis et le pilotage de l'installation. Afin d'estimer cette grandeur, on utilise un modèle de fraction solide développé précédemment^{68, 141}. Ce modèle s'appuie sur un bilan sur le CO₂ dans ses différentes phases : gaz, dissous dans le liquide et hydrate.

$$n_h = \frac{n_{CO_2} - \sigma n_{H_2O} - \frac{1}{R} \frac{P_{CO_2}}{zT} \left(V_{tot} - \frac{n_{H_2O} (M_{H_2O} + \sigma M_{CO_2})}{\rho_{liq}} \right)}{1 - \sigma n b_h + \frac{1}{R} \frac{P_{CO_2}}{zT} \left(n b_h \frac{M_{H_2O} + \sigma M_{CO_2}}{\rho_{liq}} - \frac{M_h}{\rho_h} \right)} \quad [164]$$

Une interface créée sous VisualBasic a été utilisée pour calculer la quantité d'hydrate selon l'équation précédente. Cette application permet de déterminer les grandeurs utiles (fraction de solide, enthalpie disponible) à partir des conditions initiales (soluté, volume total du système, volume d'eau, structure pour l'hydrate considéré) et des entrées fournies par l'utilisateur (température ou pression mesurée, ou encore quantité de CO₂ totale dans le système).

II - 2.2.5. Détermination du rhéogramme

La méthode choisie pour déterminer expérimentalement le comportement du coulis en écoulement en l'absence et en présence d'additifs est celle du viscosimètre capillaire ou viscosimètre d'Ostwald (cf. Chapitre I - 4.1.1. Mesure des propriétés rhéologiques). Comme signalé précédemment, cette méthode s'adapte facilement à une boucle comportant des sections droites comme c'est le cas dans le dispositif expérimental utilisé.

En s'appuyant sur les observations d'Andersson et Gudmunsson⁶⁵ et de Gudmunsson⁷¹ (cf. Chapitre I - 4.2.5.), il a été considéré que le comportement du coulis pouvait être assimilé à celui d'un fluide pseudo-homogène. De cette façon, la contrainte de cisaillement, τ , et le taux de déformation, $\dot{\gamma}$, peuvent être représentés par leurs valeurs à la paroi, τ_p et $\dot{\gamma}_p$, qui peuvent être déterminés en fonction des valeurs de perte de charge, ΔP , de vitesse d'écoulement, u , et des caractéristiques de la conduite, diamètre, D , et longueur, L , (expressions [120] et [122]).

$$\tau_p = \frac{D \Delta P}{4L} \quad \dot{\gamma}_p = \left(\frac{8u_d}{D} \right) \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Où} \quad n = \frac{d \ln \left(\frac{D \Delta P}{4L} \right)}{d \ln \left(\frac{8u_d}{D} \right)} \quad [120], [122] \text{ et } [121]$$

Les conditions décrites dans la partie conditions opératoires (cf. II - 2.2.2.) sont comprises dans le domaine de valeurs pour lesquelles le modèle [133] est applicable. Le taux d'hydrate est calculé en fonction des conditions de température et de la quantité de CO₂ injectée à partir du modèle de conversion en hydrate.

$$\tau_p = 1900 \left[2\phi_s^{3.6} + \phi_s^{5.4} \dot{\gamma}_p^{-0.77(1+\ln \phi_s)} \right] \quad [133]$$

La première étape de l'étude rhéologique a consisté à comparer les résultats obtenus dans ce travail sans additif au modèle rhéologique présenté par Marinhas [133]. La seconde étape de l'étude rhéologique a consisté à obtenir un nouveau rhéogramme en présence d'additif selon la même méthode de calcul de τ et $\dot{\gamma}$.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre présente les résultats obtenus expérimentalement lors de ce travail de thèse. Premièrement sont abordés les résultats concernant l'étude des conditions d'équilibre de l'hydrate mixte THF+CO₂ par calorimétrie DSC. Puis sont abordés les résultats concernant l'étude phénoménologique de la formation et de l'écoulement de coulis d'hydrates de CO₂.

III - 1. CONDITIONS DE FORMATION DE L'HYDRATE MIXTE

Le diagramme de phases de l'hydrate mixte THF+CO₂ est censé suivre un schéma similaire à celui de l'hydrate simple de THF (voir Figure 28, page 68) : c'est un composé supposé stœchiométrique par rapport au THF et l'intersection de sa ligne d'équilibre avec celle de la glace doit donner un eutectique (hydrate mixte THF+CO₂ + glace + liquide + vapeur). Comme il s'agit d'un hydrate plus stable que l'hydrate de THF (voir Figure 5, page 11), les lignes de liquidus, de solidus et de l'eutectique doivent se situer à des températures plus élevées.

Sur la Figure 35 est représentée une superposition du diagramme de phases de l'hydrate de THF et un schéma du diagramme de phases supposé pour l'hydrate mixte à une pression de CO₂ suffisamment élevée pour que toutes les phases contenant du CO₂ soient plus stables que celles qui n'en contiennent pas.

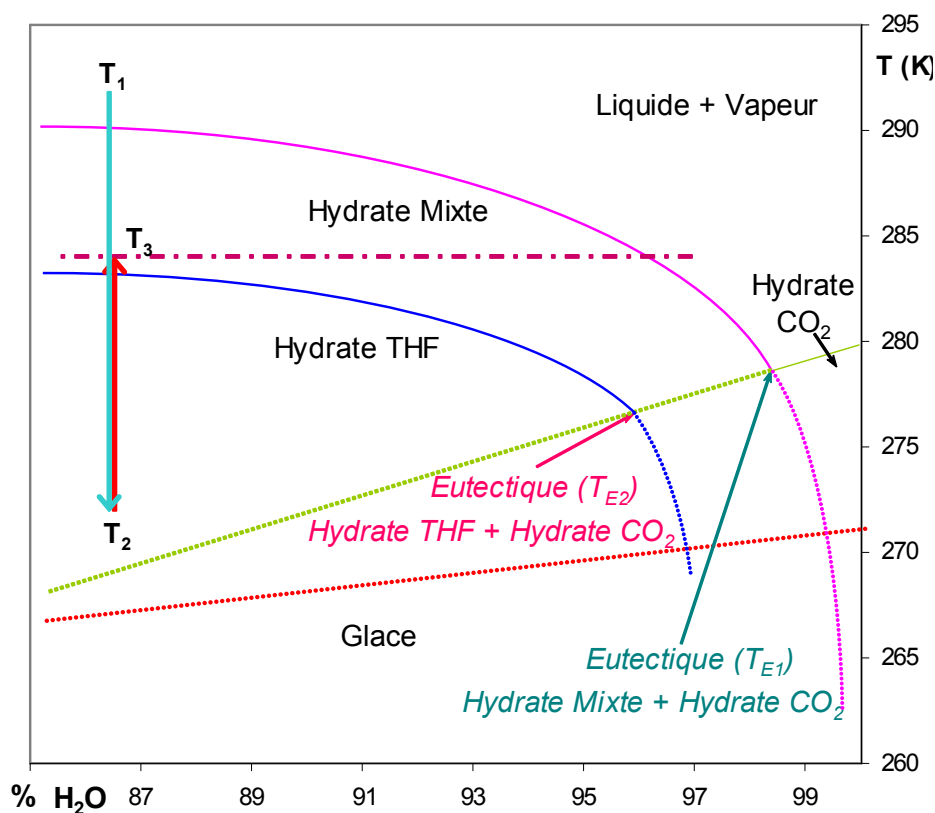


Figure 35 - Superposition du diagramme de phases de l'hydrate de THF et du schéma de l'hydrate mixte pour une pression de CO₂ suffisamment élevée pour assurer une plus grande stabilité des phases contenant du CO₂ que de celles qui n'en contiennent pas. Cristallisation et fusion partielle de l'échantillon

Sur la figure sont signalés :

- par une fleche bleue, l'effet du refroidissement de T_1 à $T_2 < T_{E2}$: cristallisation de l'échantillon par passage du domaine L+V vers le domaine solide et,
- par une flèche rouge, l'effet du réchauffement jusqu'à une température au-dessus de la ligne de solidus de l'hydrate de THF, de T_2 à $T_3 > T_{dH THF}$, mais T_3 comprise entre la ligne de solidus de l'hydrate mixte et celle de l'eutectique E_1 hydrate mixte+hydrate de CO_2 , $T_{E1} > T_3 > T_{dH MIXTE}$: passage au domaine hydrate mixte+L.

Selon les conditions, jusqu'à quatre types d'eutectiques pourront apparaître s'il n'y a pas eu suffisamment de cycles de température pour faire disparaître totalement les phases les moins stables. La Figure 36 montre le thermogramme obtenu pendant les cycles de température, et le réchauffement final, pour une solution de THF à 4 % massique (96 % massique d'eau) sous une pression de 2,0 MPa de CO_2 . Sur la Figure 36.a) on peut observer le protocole de formation de l'hydrate mixte (cristallisation de toute la masse d'échantillon signalé par un rectangle vert et cycles d'accumulation d'hydrate mixte) suivi du réchauffement qui permet de dissocier l'hydrate mixte cumulé. La Figure 36.b) montre un agrandissement de la phase de réchauffement final.

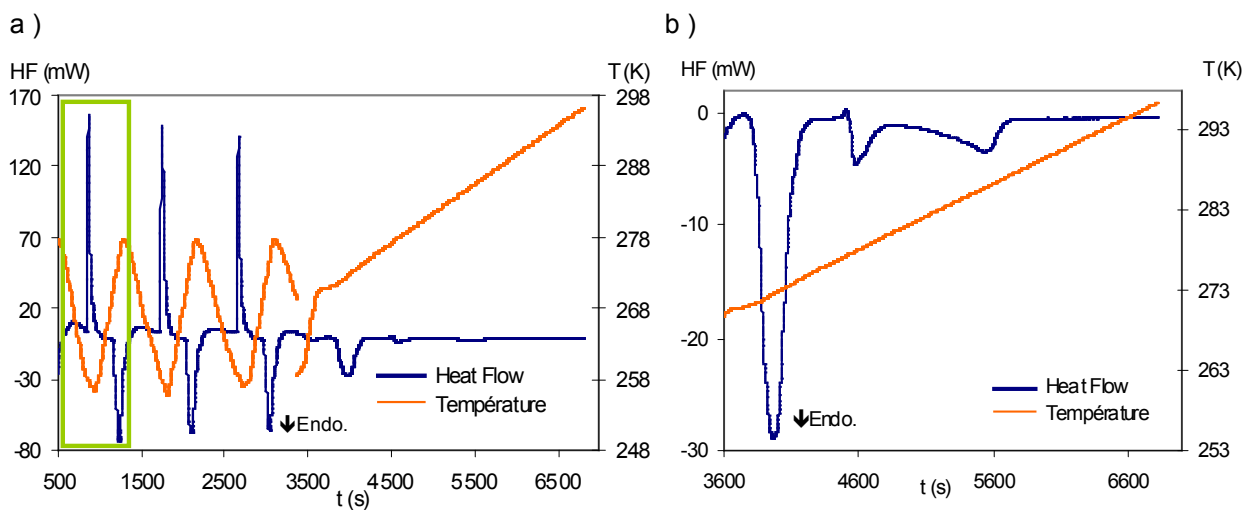


Figure 36 - Thermogramme obtenu pour une pression de 2,0 MPa de CO_2 et une concentration de THF de 4 % au cours de quatre cycles de réfrigération - réchauffement (a), agrandissement de la phase de réchauffement (b)

L'identification des pics des thermogrammes est faite en se basant sur l'allure du pic qui indique s'il s'agit d'une transformation à température constante (point invariant, comme c'est le cas des eutectiques ou des fusions de corps purs) ou d'une transformation progressive (un degré de liberté, ce qui est le cas des dissociations progressives après un eutectique). Par ailleurs, la règle des phases permet de conclure quant au nombre de phases à l'équilibre : $n^{\circ} \text{ phases} = 2 + \text{composants} - \text{degrés de liberté} - \text{relations additionnelles}$.

Enfin, l'influence du changement de pression sur la température d'équilibre T_{eq} , est considérée. En effet, la variation du potentiel chimique d'un composé dans une phase avec la pression est égale à son volume molaire. Or, pour une phase vapeur V, le volume est inversement proportionnel à la pression ($v_i^V = z_i R \cdot T \cdot P^{-1}$), tandis que pour une phase condensée C, le volume est pratiquement constant avec la pression. Cela implique qu'en fonction du type de transformation, l'influence de la pression sur T_{eq} sera différente :

- pour une transformation phase condensée-phase vapeur, l'influence de la pression sur T_{eq} sera logarithmique et la variation de T_{eq} sera forte car $v_i^V \gg v_i^C$.
- pour une transformation phase condensée-phase condensée, l'influence de la pression sur T_{eq} sera quasi linéaire et la variation de T_{eq} sera petite car l'écart entre les deux volumes est faible.

III - 1.1. Température d'équilibre Hydrate mixte + L + V

III - 1.1.1. Résultats

Les résultats expérimentaux sont illustrés Figure 37 à Figure 41. Sur ces figures, les résultats expérimentaux sont représentés par des points. Les transformations à température constante (caractéristique des eutectiques) sont signalées par des triangles verts, les transformations progressives par des cercles bleus. Il est montré aussi le diagramme de phases correspondant à l'hydrate simple de THF (ligne noire pointillée), obtenu à partir de données expérimentales, pour une comparaison avec les données de l'hydrate mixte qui permet de se faire une idée plus claire du diagramme de phases de l'hydrate mixte.

Sous 0,2 MPa de CO₂ (Figure 37), la transition à la température constante de 271,9K (triangles verts alignés) correspond à la dissociation du mélange eutectique (hydrate mixte + glace). A partir de ce point, l'hydrate mixte se dissocie progressivement (cercles bleus).

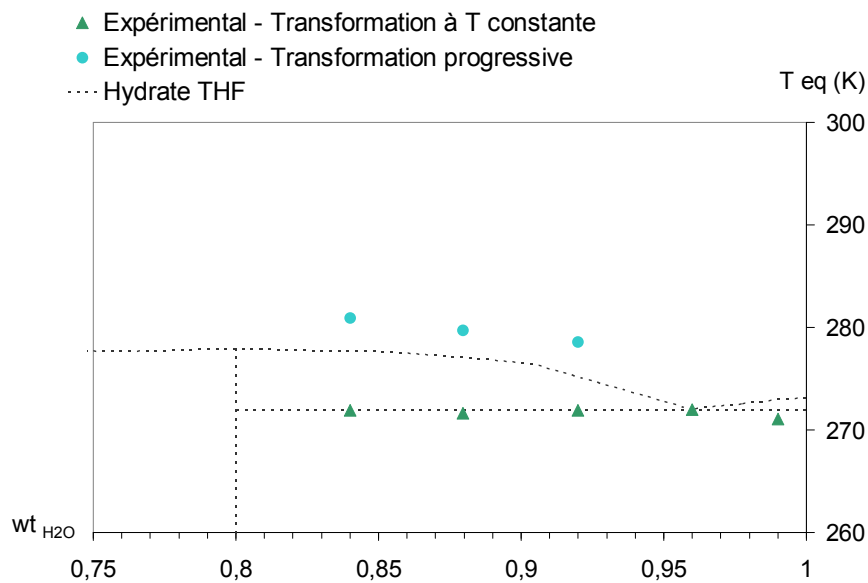


Figure 37 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 0,2 MPa

Sous 0,5 MPa (Figure 39), la dissociation de l'hydrate mixte se déplace vers des plus hautes températures sous l'effet de la pression. Les deux points bleus entourés sont plus difficiles à interpréter. Une explication possible sera donnée plus loin. La Figure 38 montre à titre d'exemple un thermogramme qui présente ce type de point. Elle correspond à un échantillon de 12 % de THF sous une pression de 1,0 MPa de CO₂.

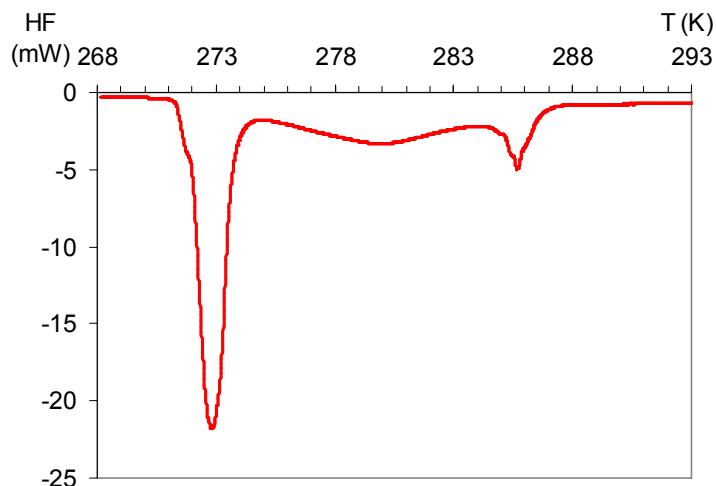


Figure 38 - Thermogramme correspondant à un échantillon avec 12 % de THF ($X_{H_2O}=88$) sous 1,0 MPa de pression de CO_2 montrant un pic d'interprétation incertaine entre les pics correspondants à l'hydrate mixte et à la fusion du mélange eutectique d'hydrate mixte et glace

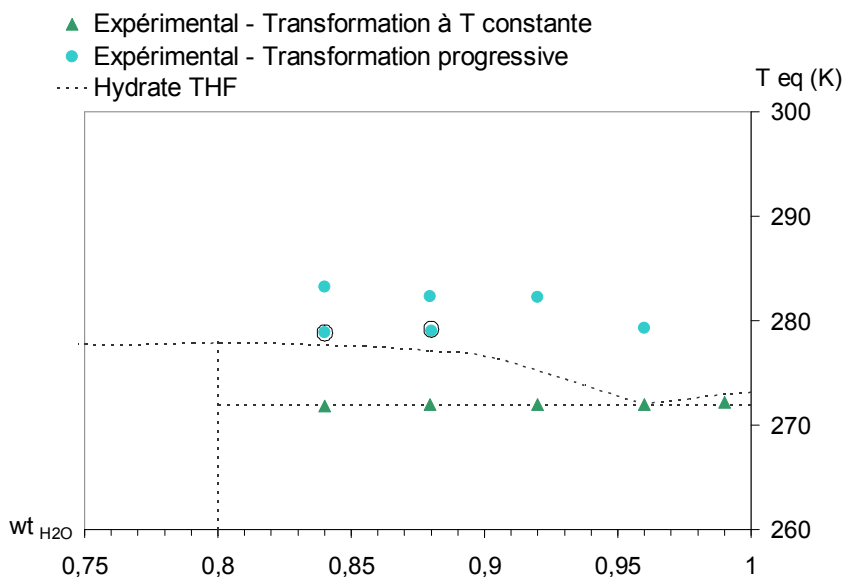


Figure 39 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 0,5 MPa

Sur la Figure 40, la transition à la température constante de 271,9 K (triangles verts alignés) peut correspondre à l'eutectique (hydrate mixte + glace + liquide + vapeur) mais aussi à l'eutectique (hydrate mixte + hydrate de CO_2 + liquide + vapeur) puisque sous l'effet de la pression l'hydrate de CO_2 devient de plus en plus stable. A partir de ce point, l'hydrate mixte se dissocie progressivement (cercles bleus). Comme précédemment, on retrouve trois cercles bleus entourés d'interprétation incertaine.

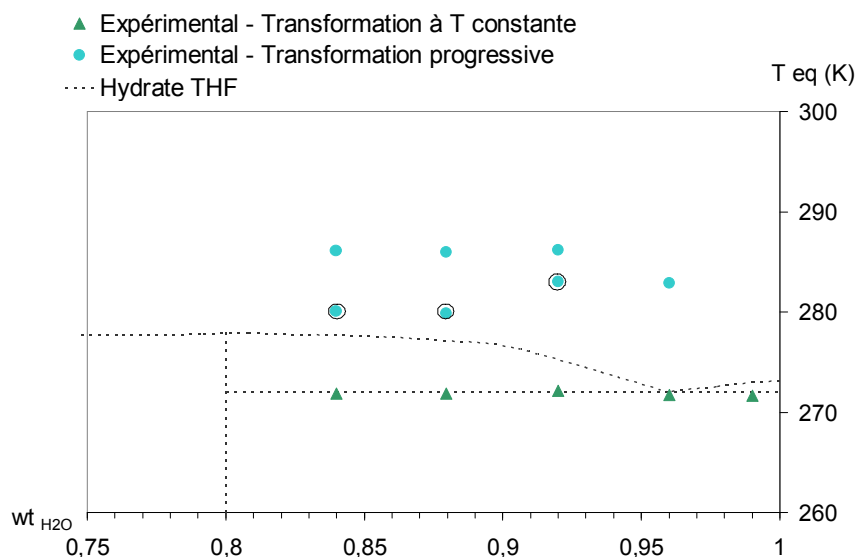


Figure 40 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 1,0 MPa

Sous 2,0 MPa (Figure 41), la transition à température constante de 271,3 est attribuée à l'eutectique (hydrate mixte + glace + liquide + vapeur). La transition à température constante de 277,1 K est attribuée à l'eutectique (hydrate mixte + hydrate de CO₂ + liquide + vapeur). A partir de ce point, l'hydrate mixte en excès dissocie progressivement (points bleus non entourés).

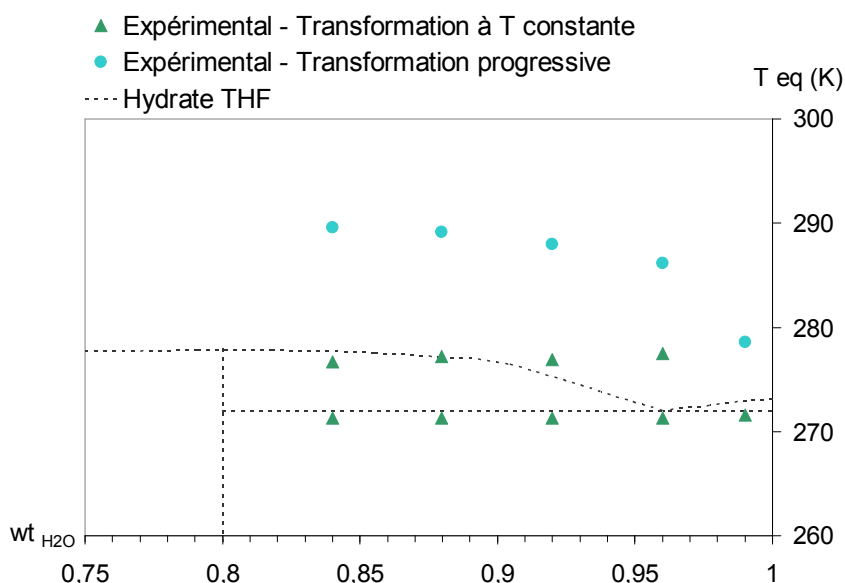


Figure 41 - Températures d'équilibre L - H - V pour une pression de 2,0 MPa

Les points bleus entourés des diagrammes à 0,5 et 1,0 MPa semblent correspondre à des transformations progressives, mais l'allure des pics sur les thermogrammes n'est pas toujours la même (plus ou moins large, plus ou moins haute) et les points ne semblent pas suivre une ligne d'équilibre (ils n'apparaissent pas à 0,2 ou 2,0 MPa, et le point à $X_{H_2O} = 0,92$, à 1,0 MPa de CO₂ apparaît à une température très basse). Pour ces raisons, on suppose qu'il s'agit d'une phase intermédiaire entre l'hydrate de THF et l'hydrate mixte : hydrates de structure II dans lesquels chaque grande cavité est occupée par une molécule de THF mais qui présentent un taux de remplissage des petites cavités par le CO₂ inférieur à celui de l'hydrate mixte final. Il faudrait réaliser des mesures type

DRX ou spectroscopie Raman pour vérifier cette supposition, tout en sachant que ces phases transitoires ont probablement une existence éphémères et seraient de ce fait difficile à observer.

III - 1.2. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en $J \cdot mol_{H_2O}^{-1}$ (DSC)

III - 1.2.1. Détermination expérimentale de la variation d'enthalpie

Les résultats expérimentaux concernant la variation d'enthalpie lors de la dissociation sont représentés sur la Figure 42.

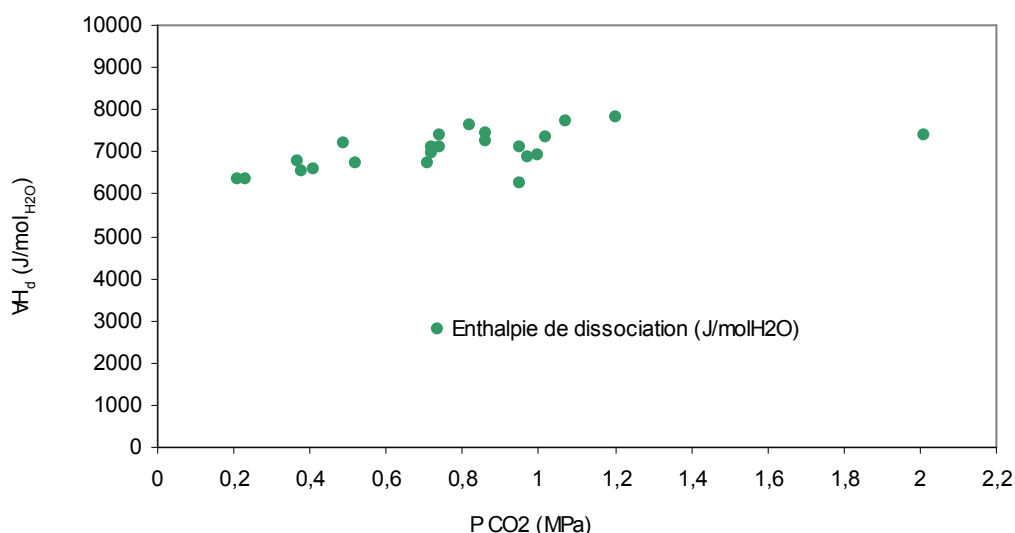


Figure 42 - Résultats des expériences (en tenant compte de l'enthalpie de dissolution du THF) pour la détermination de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte pour différentes pressions de CO₂ et 19 % mas. THF

L'analyse calorimétrique mesure la différence d'enthalpie entre l'hydrate initial et un état final qui est une solution aqueuse de THF et CO₂. L'enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau peut être considérée comme négligeable puisque la plus grande partie du gaz ne reste pas en solution, mais ce n'est pas le cas pour le THF, qui est miscible à l'eau. Les valeurs d'enthalpie expérimentales de la Figure 42, ΔH_d ou $\Delta H_{H \rightarrow H_2O_{pur} + THF_{pur}}$, tiennent compte de l'enthalpie de dissolution du THF dans l'eau, valeur qui a été soustraite de la valeur d'enthalpie obtenue par DSC, $\Delta H'_{H \rightarrow solution}$:

$$\Delta H_d = \Delta H_{H \rightarrow H_2O_{pur} + THF_{pur}} = \Delta H'_{H \rightarrow solution} - \Delta H_{solution\ THF} \quad [165]$$

L'enthalpie de dissolution du THF dans l'eau a été déterminée dans le laboratoire par calorimétrie de mélange dans un calorimètre C 80 Setaram (Lyon, France) en fonction de la concentration de THF (9,2, 12,2, 15,0, 19,3 %mass.) pour plusieurs températures (278,15 et 288,15 K). Les valeurs d'enthalpie de dissolution en joules par mole d'eau ainsi obtenues s'avèrent inférieures d'un ordre de grandeur à celles de la variation d'enthalpie et donc non négligeables. Sur le Tableau 17 sont montrées quelques valeurs de la variation d'enthalpie, ΔH_d , obtenues par DSC directement et les valeurs de variation d'enthalpie lors de la dissolution du THF dans l'eau, ΔH_{sol} , à la température et concentration correspondante.

Tableau 17 - Valeurs de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate, ΔH_d , obtenues directement par DSC et valeurs de variation d'enthalpie lors de la dissolution du THF dans H_2O , ΔH_{sol} , à la température et concentration de THF correspondante

%mas. THF	P_{CO_2} (MPa)	T_d (K)	ΔH_d ($J \cdot mol_{H_2O}^{-1}$)	ΔH_{sol} ($J \cdot mol_{H_2O}^{-1}$)
19,0	0,21	281,85	6600,1	271,2
19,1	0,52	284,15	6961,1	233,7
19,1	0,86	287,15	7444,6	183,5
19,1	1,00	287,25	7089,1	181,1
19,1	1,20	287,55	7975,4	176,9

III - 1.2.2. Discussion des résultats

Pour trouver une explication à la dispersion des résultats expérimentaux obtenus, il faut analyser l'allure des thermogrammes. Sur la Figure 43 sont représentés deux thermogrammes typiques de ceux obtenus au cours de l'étude.

La Figure 43. a) montre le type d'allure que présentent habituellement les thermogrammes pour lesquels l'enthalpie obtenue est dans la partie basse de la bande de dispersion des points : un premier pic (A) correspondant à l'eutectique glace - hydrate de THF, un deuxième pic (B) normalement petit et, enfin, un grand pic double (C). Les deux derniers pics (B et C) ont été considérés comme représentatifs de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte et intégrés ensembles pour donner les valeurs présentées sur la Figure 42.

La Figure 43. b) montre le type d'allure que présentent habituellement les thermogrammes pour lesquels l'enthalpie obtenue est dans la partie haute de la bande de dispersion de points : un premier pic (A) correspondant à l'eutectique glace - hydrate de THF est accompagné d'un seul grand pic double (C) attribué à l'hydrate mixte.

En reprenant la supposition faite dans le Chapitre III - 1.1.1. , le pic B et la première partie du pic C correspondraient à la dissociation des phases intermédiaires, c'est-à-dire d'hydrates de structure II qui présentent un taux de remplissage des petites cavités par le CO_2 inférieur à celui de l'hydrate mixte final. Ces phases sont par conséquent moins stabilisées que l'hydrate mixte, ce qui expliquerait une enthalpie moyenne plus basse.

Le rapport entre la première partie et la deuxième du pic double C pourrait expliquer aussi la disparité de résultats d'enthalpie quand le petit pic B n'apparaît pas par le même raisonnement : probablement s'agit-il d'un mélange d'hydrate mixte et de phases dont le remplissage en CO_2 serait très proche mais inférieur de celui de l'hydrate mixte, qui produirait donc, une variation d'enthalpie inférieure lors de sa dissociation.

La difficulté d'obtenir une transformation totale en hydrate mixte à l'intérieur des cellules de mesure en l'absence de système d'agitation semble être à l'origine de la dispersion des données expérimentales.

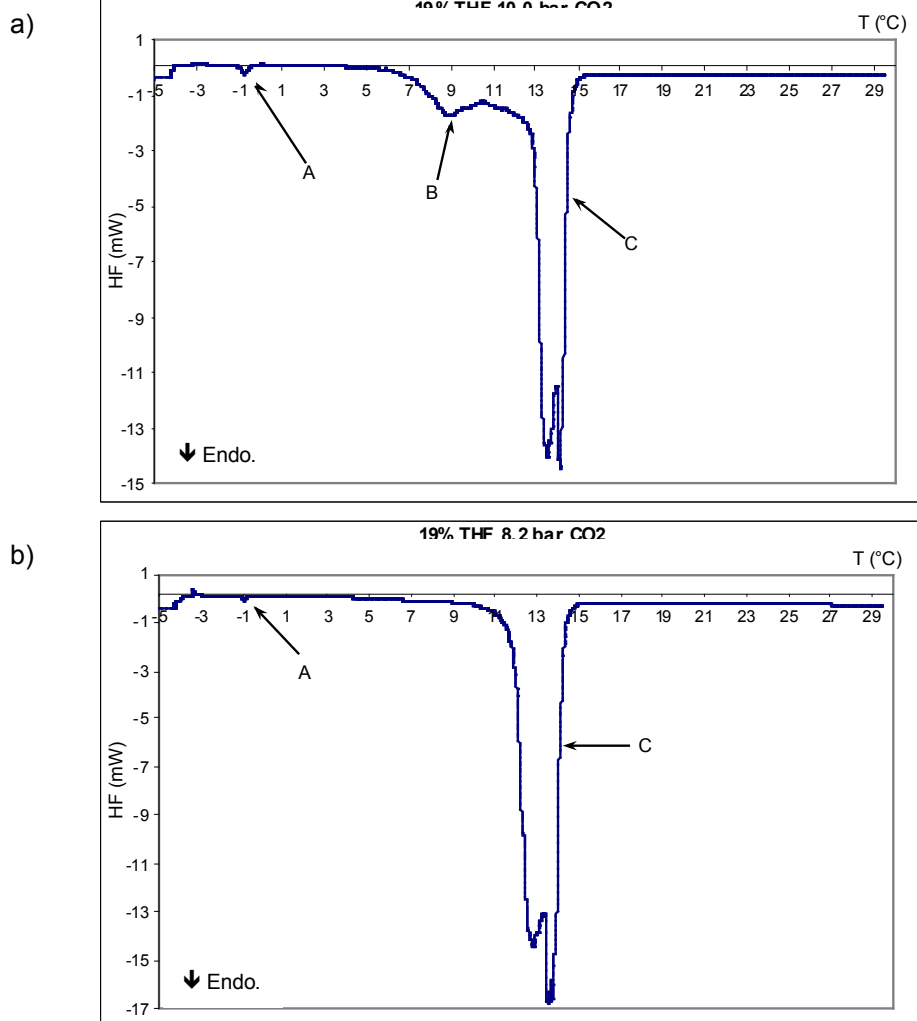


Figure 43 - a) et b) Thermogrammes typiques obtenus lors de la détermination de la variation d'enthalpie pendant la dissociation de l'hydrate THF+CO₂ (19% mas. THF a) 1,00 MPa CO₂, b) 0,82 MPa CO₂). Le pic A correspond à l'eutectique glace-hydrate de THF, le pic B (sur a) ne peut pas être identifié formellement mais est attribué à une phase transitoire entre l'hydrate simple et l'hydrate mixte, le pic double C est attribué à hydrate mixte

III - 1.3. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en J mol_{CO₂}⁻¹ (Clausius - Clapeyron)

La détermination de la variation d'enthalpie peut également être obtenue en employant l'équation de Clausius - Clapeyron (Equation [166]) à partir des données d'équilibre. Cette équation a été très employée pour la détermination des ΔH_d des hydrates jusqu'au développement de techniques calorimétriques qui ont permis une mesure directe. Son application est thermodynamiquement correcte si le système est univariant, c'est-à-dire si le nombre de degrés de liberté du système est égal à un. Ceci se vérifie pour la composition eutectique ou pour la composition stœchiométrique de l'hydrate mixte.

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{zR} \quad [166]$$

Par ailleurs, trois hypothèses doivent être vérifiées¹⁴² : l'occupation des cages doit être indépendante de la pression, le changement de volume des phases condensées doit être négligeable devant celle du gaz et la composition du gaz doit être fixe. Seule la validité de la première des hypothèses peut être mise en question dans le système H₂O-THF-CO₂ ; puisqu'il n'y a pas de données de taux d'occupation pour cet hydrate, une analyse critique des résultats obtenus selon l'équation sera

nécessaire. Handa ¹²⁹ a validé l'application de l'équation de Clausius - Clapeyron pour les hydrates simples de paraffines. Baner et Edge en 1967 ¹⁴³ et Skovborg et Rasmussen en 1994 ¹⁴⁴ ont étudié l'application de l'équation de Clapeyron pour les hydrates mixtes et pour des systèmes avec plusieurs composants. Le principal problème se trouve dans la non stœchiométrie ; dans l'équilibre des hydrates la stœchiométrie est presque constante pour des domaines de température restreints. L'équation de Clausius - Clapeyron peut alors être appliquée sur ces domaines.

Sloan ^{21, 145, 146} exprime graphiquement la variation du logarithme de la pression d'équilibre expérimentale en fonction de la température pour différents types d'hydrates, pour différentes compositions et pour différents composés du gaz naturel et des gaz nobles (Ar, Kr, Xe).

Les comportements observés sont :

- La pente des droites qui représentent $\ln P$ en fonction de $1/T$ est, d'après Clausius-Clapeyron, directement proportionnelle à la variation d'enthalpie, exprimée par mole du gaz considéré. Elle dépend au premier ordre de la structure de l'hydrate et du type de cavité occupé.
- La pente est la même pour des hydrates de structure identique formés à partir de mélanges de gaz de compositions différentes par remplissage du même type de cavités.
- Dans le cas des hydrates mixtes de composés gazeux de structure I l'enthalpie obtenue avec l'équation de Clausius - Clapeyron est de $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de gaz et pour la structure II est de $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de gaz pour un large intervalle de composition dans les deux cas.
- En général, pour les hydrates de différents types de gaz (composants du gaz naturel ou des gaz nobles) les variations d'enthalpies rassemblés par Sloan présentent des valeurs proches de celles indiquées ci-dessus.

Sloan conclut que la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate par mole de gaz est fonction de la taille des molécules hôtes, plus précisément, fonction du type de cavités remplies pour chaque structure de l'hydrate. Il indique que la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate peut être prédite une fois connue la structure de l'hydrate.

Par conséquent les données de température et de pression d'équilibre obtenues lors des mesures de variation d'enthalpie sur les solutions à 19 %, correspondantes à la stoechiométrie de l'hydrate, peuvent être employées pour calculer la variation d'enthalpie par mole de CO_2 lors du changement de phase Hydrate mixte - Liquide. La représentation de $\ln P_{\text{CO}_2}$ en fonction de $1/T_{\text{eq}}$ permet de construire des droites dont la pente permet d'obtenir la variation d'enthalpie. Les valeurs de z employées ont été tirées des abaques de Nelson - Obert pour le CO_2 ¹⁴⁷.

La Figure 44 a) et b) ci-dessous donne les variations d'enthalpie par mole de CO_2 obtenues par cette méthode sous différentes pressions de CO_2 .

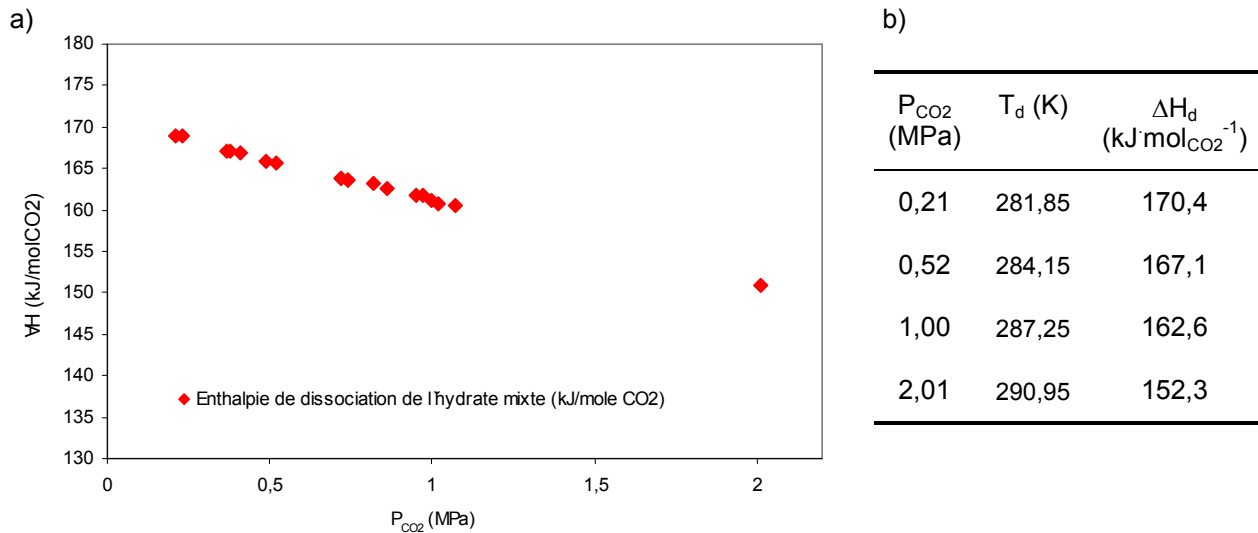


Figure 44 - a) et b) Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte par mole de CO_2 obtenue avec l'équation de Clausius - Clapeyron (19 %massique de concentration de THF et pressions de CO_2 de 0,2 à 2,0 MPa)

III - 1.3.1. Quantité de CO_2 dans l'hydrate mixte

Alors que la mesure d'enthalpie par DSC nous donne la valeur par mole d'eau convertie, la méthode de Clausius-Clapeyron permet d'avoir la valeur de l'enthalpie rapportée au nombre de moles de gaz. Ceci permet d'avoir une valeur expérimentale du taux de remplissage des hydrates formés vis-à-vis du CO_2 . En considérant que la structure de l'hydrate mixte, de type II, compte 136 moles d'eau par mole d'hydrate, le nombre R_{CO_2} de moles de gaz par mole d'hydrate s'obtient par la relation :

$$R_{CO_2} = \frac{\Delta H_d / mol_{H_2O}}{\Delta H_d / mol_{CO_2}} * \frac{136\ mol_{H_2O}}{mol_{hydrate}} \left(\frac{mol\ CO_2}{mol\ hydrate} \right) \quad [167]$$

La Figure 45 représente les variations en fonction de la pression de CO_2 du rapport R_{CO_2} calculé par l'Equation [167], en utilisant la variation d'enthalpie par mole de CO_2 fournie par l'équation de Clausius-Clapeyron et les valeurs d'enthalpie par mole d'eau expérimentales.

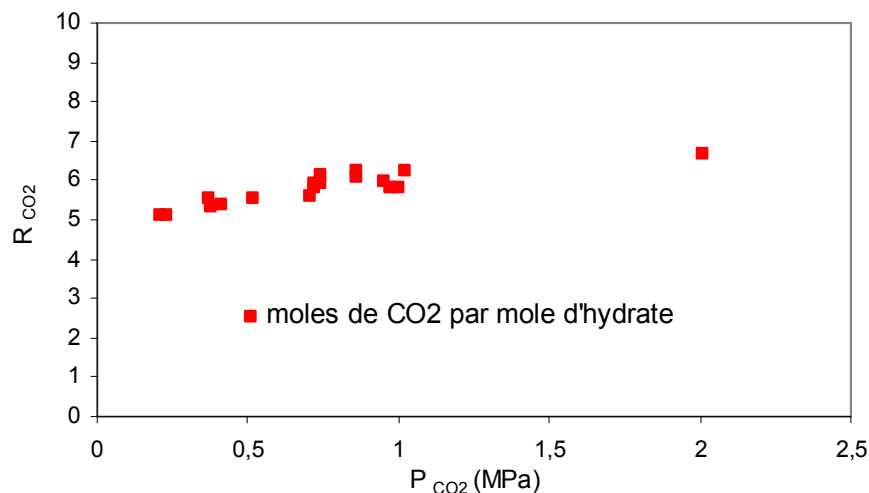


Figure 45 - Valeurs de R_{CO_2} obtenues à partir des données expérimentales pour différentes pressions de CO_2 de 0,2 à 2,0 MPa et pour 19 %massique de THF

En supposant que le CO₂ ne se trouve que dans les petites cavités (16 cavités par mole d'hydrate), le pourcentage de cavités remplies de CO₂ varie entre 32 et 41 %, Figure 46. a), et le nombre d'hydratation par rapport au CO₂ varie entre 27 et 20, Figure 46. b), alors que la valeur minimale est 8,5.

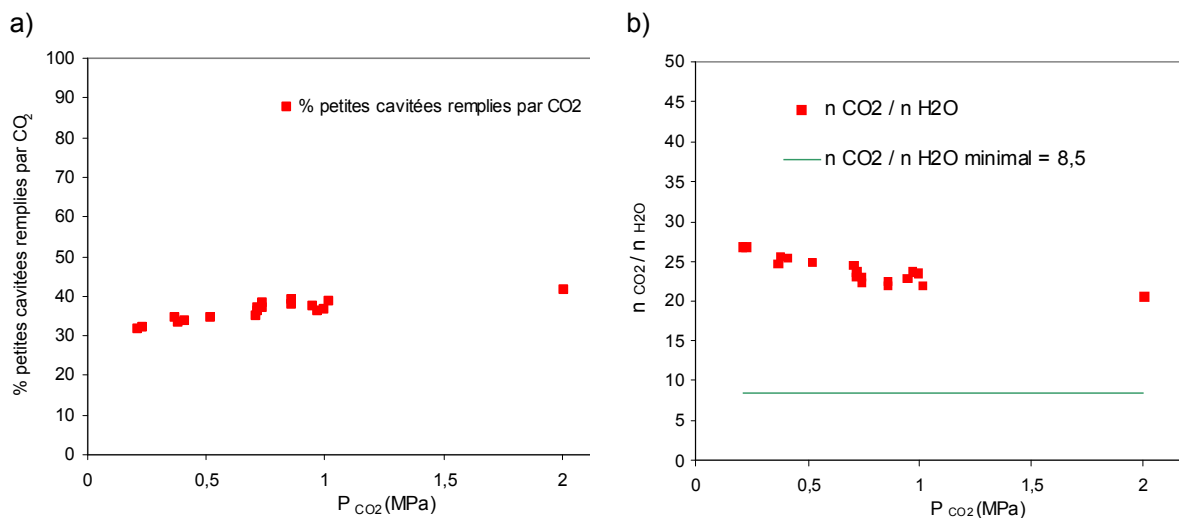


Figure 46 - Evolution avec la pression de CO₂ de 0,2 à 2,0 MPa : a) Pourcentage de petites cavités remplies par CO₂, b) nombre d'hydratation de l'hydrate mixte par rapport au CO₂ (valeur minimal de 8,5) pour l'hydrate mixte à 19 %massique de THF

III - 1.3.2. Discussion des résultats

Les valeurs d'enthalpie obtenues par Clausius - Clapeyron sont plus élevées que celles prédites par Sloan pour des hydrates mixtes de structure II (79 kJ·mol gaz⁻¹). La raison de ce désaccord est que dans l'hydrate mixte THF+CO₂ l'enthalpie calculée par Clausius - Clapeyron est donnée par mole de CO₂, alors que Sloan exprime les valeurs d'enthalpie par mole de molécule hôte.

Pour l'hydrate mixte, le nombre de moles de molécules hôtes peut être calculé à partir des valeurs de R_{CO2} obtenues précédemment et en considérant que le taux de remplissage en THF dans les grandes cavités est de 100 %, soit, pour 8 grandes cavités, 8 molécules hôtes de THF. Même si le taux d'occupation des cavités en fonction de la pression n'est pas complètement constant, sa variation n'est pas très élevée. Dans le cas présent, aucune autre méthode expérimentale.

Les valeurs d'enthalpie par mole de molécule hôte peuvent être déduites des données de taux d'occupation et des données d'enthalpie par mole d'eau. Ces résultats sont illustrés sur la Figure 47 :

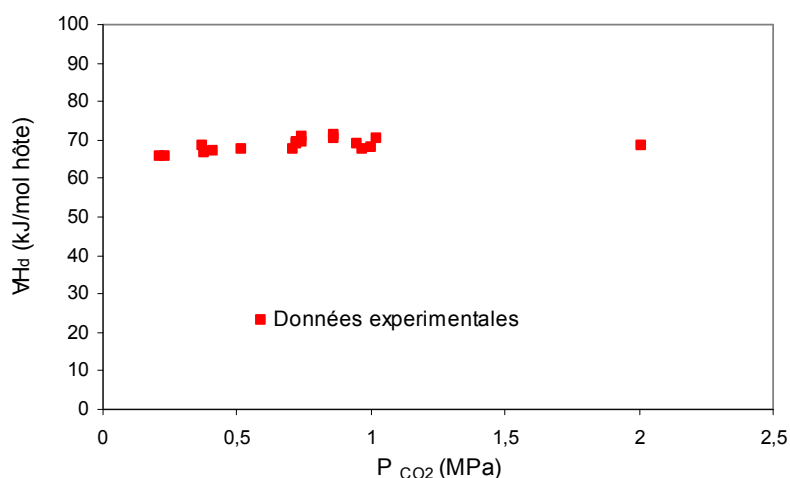


Figure 47 - Valeurs d'enthalpie par mole de molécule hôte pour concentrations de THF de 19 %massique et pour pressions de 0,2 à 2,0 MPa

L'enthalpie par mole de molécule hôte augmente légèrement avec la pression de CO₂. La même tendance a été trouvée pour les données d'enthalpie par mole d'eau obtenues par DSC. Compte tenu du fait que le taux de remplissage augmente avec la pression, cela revient à dire que l'enthalpie par mole d'eau augmente avec le taux de remplissage. Ces résultats contrastent avec les conclusions de Sloan, qui indique que pour les hydrates mixtes de structure de type II où les deux types de cavités sont remplis, l'enthalpie est autour de 79 kJ/mol. Un affaiblissement de la structure aqueuse de l'hydrate mixte dû aux distorsions créés par le THF, suggéré par Tombari et al.¹⁴⁸, pourrait expliquer le désaccord en considérant que ces distorsions sont inexistantes ou négligeables dans le cas des hydrates de gaz de l'étude de Sloan (gaz du gaz naturel ou des gaz nobles).

III - 1.4. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en $\text{kJ kg}_{\text{hydrate}}^{-1}$

Les valeurs de taux de remplissage en CO₂ obtenues précédemment permettent de calculer la masse molaire de l'hydrate mixte et son évolution avec la pression de CO₂. A partir de cette donnée, la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate peut être rapportée à la masse d'hydrate. Les valeurs énergétiques ainsi obtenues peuvent être comparées avec les données d'autres matériaux à changement de phase qui sont données en kJ/kg. Sur la Figure 48, ces données sont comparées à la valeur de l'enthalpie de fusion de la glace, a), aussi que les températures de dissociation, b).

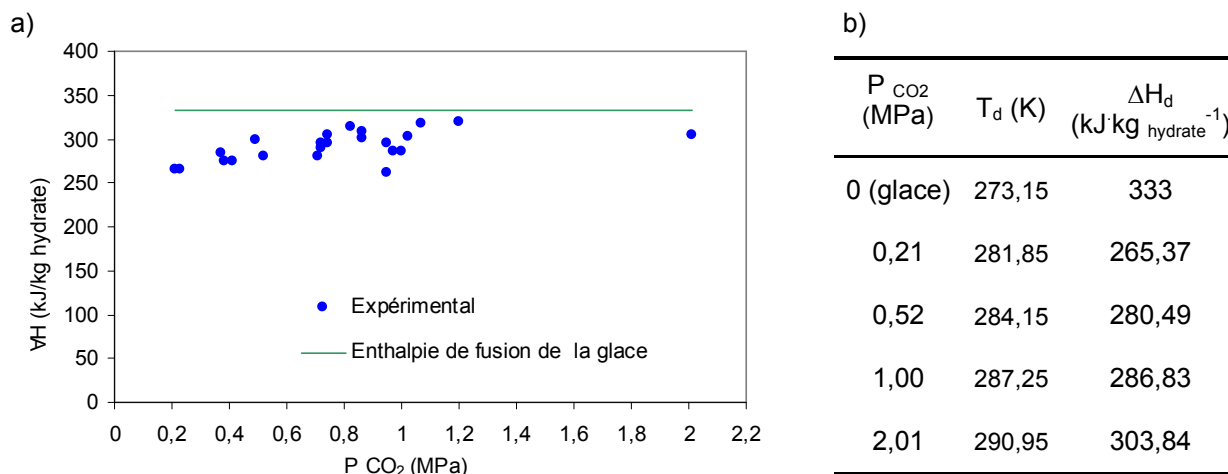


Figure 48 - a) et b) Evolution de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate THF+CO₂ à 19 % massique en THF avec la pression de CO₂ en kJ par kg d'hydrate et représentation de l'enthalpie de fusion de la glace

La variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte est légèrement inférieure à celle de la glace. Il est important de remarquer que les températures de dissociation de l'hydrate mixte varient entre 281,65 K à 0,2 MPa de CO₂ et 290,85 K à 2,0 MPa de CO₂ et 19 % massique de THF, valeurs bien supérieures à la température de fusion de la glace. Le Tableau 18 reprend le Tableau 1 montré dans le Chapitre I - 1.3 et incorpore les valeurs correspondant à l'hydrate mixte THF+CO₂, ce qui permet de faire une comparaison avec d'autres matériaux à changement de phases (MCP). Les valeurs de température de l'hydrate mixte THF+CO₂ sont tout à fait compatibles avec les applications dans le domaine de la climatisation. Par ailleurs, pour des valeurs de température de dissociation de cet ordre, l'hydrate mixte présente une chaleur latente nettement supérieure à celle d'autres MCP.

Tableau 18 - Enthalpie et température de fusion de quelques matériaux à changement de phase qui ont une température de fusion appropriée pour le domaine de la réfrigération et de la climatisation.

MCP	Type FFD	T _f (K)	∇H _f (kJ/kg)	Référence
Acides caprique et laurique + pentadécane (90:10)	MEM	286,45	142	Dimaano et Watanabe ¹¹
Paraffine C ₁₅ - C ₁₆	MEC	281,15	153	Abbat ¹²
RT5 paraffine	MEC	282,15	205	Rubitherm GmbH, www.rubitherm.de
LiClO ₃ · 3H ₂ O	MEC	281,25	253	Heckenkamp et Baumann ¹³
Hydrate TBAB 17% TBAB	C	281,25	208	Lin, ¹⁴
Hydrate TBAB +CO ₂ P _{CO2} = 2,0 MPa, 9% TBAB	C	287,45	250	Lin, ¹⁴
Hydrate THF+CO ₂ P _{CO2} = 0,2 MPa, 19% THF	C	281,65	265	Cette étude
P _{CO2} = 0,5 MPa, 19% THF		284,15	281	
P _{CO2} = 2,0 MPa, 19% THF		290,85	304	
Glace	C	273,15	333	Weast et al. ¹⁵
Hydrate CO ₂ P _{CO2} = 2,0 MPa	C	277,15	374	Fournaison et al. ⁴ , Kang et al. ¹⁶

MCP : Matériau à Changement de Phase, MEM : Microémulsion, MEC : Microencapsulé, C : Coulis

III - 1.5. Capacité calorifique

La capacité calorifique massique d'un système, C_p , est la variation d'enthalpie due au seul changement de la température. Elle est définie par :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad [168]$$

Handa ¹²⁹, propose la division du C_p d'un hydrate en deux contributions : la première est due à la structure formée par les molécules d'eau et la seconde est due aux molécules hôtes. Ainsi, en supposant que la contribution au C_p de la structure d'eau est égale au C_p de la glace, il obtient pour l'hydrate de Kr ou Xe une contribution au C_p des molécules hôtes comprise entre $3/2 R$ et $3 R$, valeurs du C_p du gaz monoatomique et de l'oscillateur harmonique. Il en déduit alors que le comportement des molécules hôtes est intermédiaire entre celui d'un gaz et celui d'un solide. Ce résultat lui permet de valider l'hypothèse que le C_p de la structure d'eau est égal à celui de la glace, puisque le Kr et le Xe, atomes apolaires, n'interagissent pas avec la structure mais se trouvent confinés dans l'espace, comme les atomes d'un solide.

Il répète cette opération pour les hydrates de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ ¹³⁰ et obtient des valeurs de contributions des molécules hôtes supérieures à celles de ces molécules hôtes à l'état gazeux, ce qui indique une mobilité plus limitée à l'intérieur de la cage. Leaist ¹⁴⁹, indique que cette supposition peut être considérée comme valide pour des molécules hôtes mono ou diatomiques, mais non pour des molécules poly-atomiques polaires, comme l'oxyde d'éthylène ou le tetrahydrofurane, où la molécule

invitée peut déformer la structure formée par l'eau (interaction hôte - eau) en fonction du taux de remplissage.

III - 1.5.1. Capacité calorifique de l'hydrate mixte THF+CO₂

L'évolution de la capacité calorifique avec la température a été obtenue entre 250 K et 268,15 K. Pour des températures supérieures à celle-ci, des résidus d'eutectique ou des impuretés peuvent créer des singularités dans le thermogramme et altérer la mesure du C_p . Dans la Figure 49, sont montrées les valeurs de C_p en $J (K mol_{hydrate})^{-1}$ obtenues dans cette étude pour l'hydrate mixte à 19 % massique de THF et à différents valeurs de pression partielles en CO₂. Ces valeurs sont comparées à celle de l'hydrate de THF et aux valeurs obtenues par Handa^{137, 129}, pour la glace et les hydrates de Kr et THF ou aux valeurs obtenues pour Leaist¹⁴⁹, pour l'hydrate de THF.

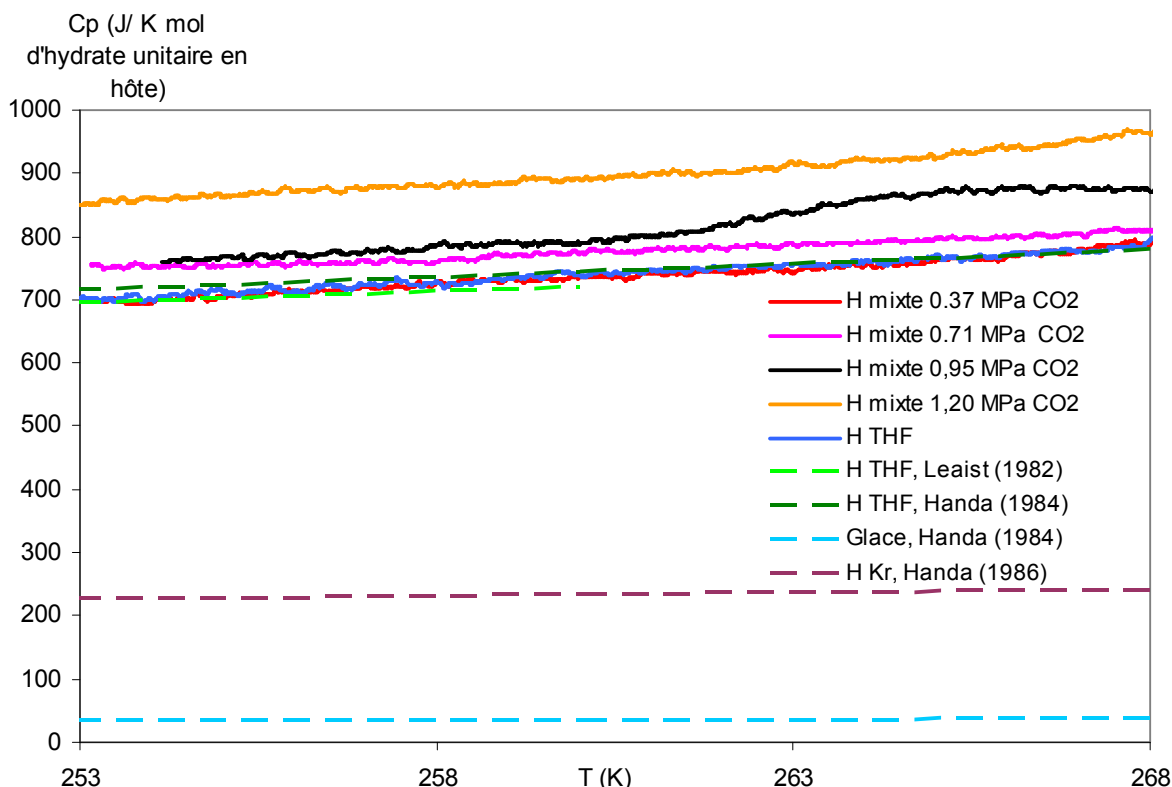


Figure 49 - valeurs de C_p de l'hydrate mixte, de la glace, des hydrates de THF et de Kr en $J (K mol_{hydrate})^{-1}$

La valeur de C_p de l'hydrate de THF mesurée est similaire à celle obtenue par Handa ou Leaist. Le C_p augmente avec la pression de CO₂; l'augmentation est d'autant plus rapide que la pression est élevée. La valeur de C_p à 0,95 MPa montre les distorsions à l'approche de la température de l'eutectique. La valeur du C_p de l'hydrate de Kr (structure type II) obtenue par Handa est comparée avec un autre hydrate de même structure et de molécule hôte différente. Tombari¹⁴⁸ suggère que dans l'hydrate de THF les distorsions créées par le THF dans la structure vide de l'hydrate par rapport à la linéarité des liaisons d'hydrogène et dans les angles O-O-O par rapport au tétraèdre régulier font augmenter le C_p de la structure aqueuse. Il n'est alors pas possible de considérer le C_p de cette structure similaire à celui de la glace, et donc, il n'est pas possible de calculer la contribution du THF au C_p de la façon proposée par Tombari. C'est pour cette raison que dans le cas de l'hydrate mixte THF+CO₂ les contributions des molécules hôtes au C_p ne seront pas données.

Les valeurs de C_p peuvent aussi être rapportées à la masse de l'hydrate. Ces valeurs sont présentées sur la Figure 50.

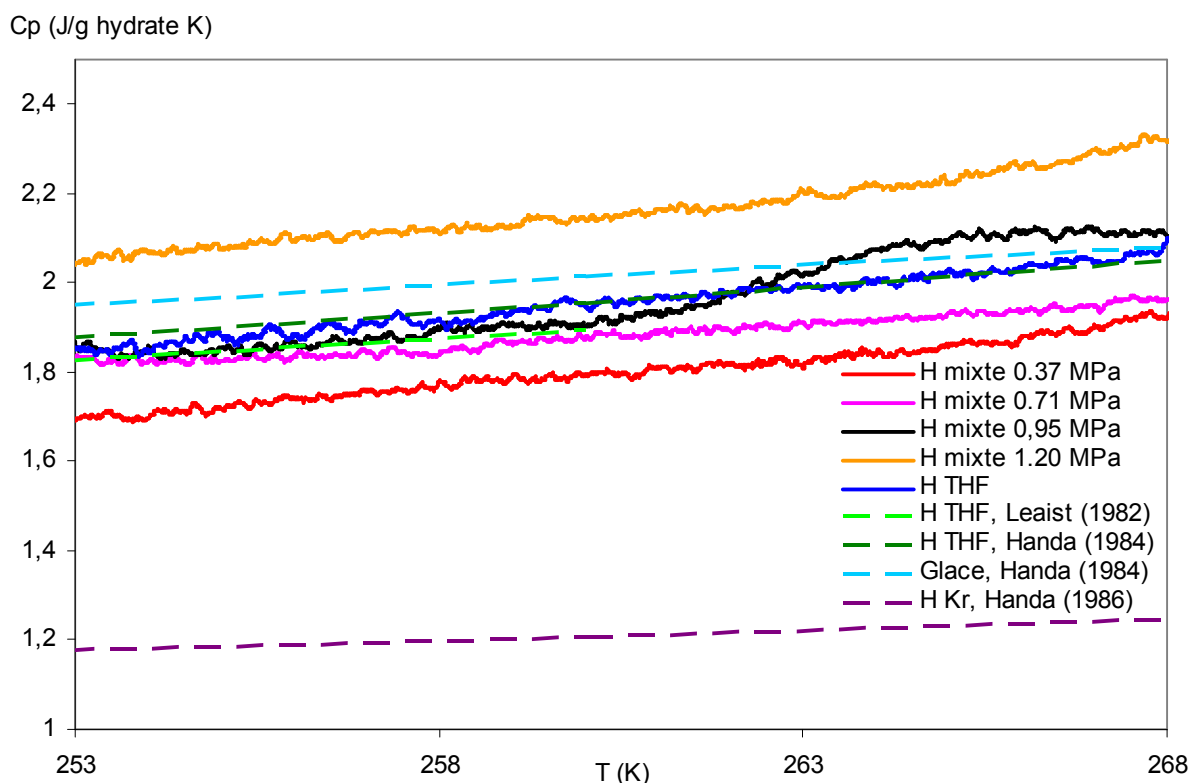


Figure 50 - valeurs de C_p de l'hydrate mixte, de la glace, des hydrates de THF et de Kr en $J (K g_{hydrate})^{-1}$

Les valeurs de C_p en $J \cdot K^{-1} g^{-1}$ d'hydrate suivent une évolution avec la pression de CO_2 similaire à celle des valeurs de C_p en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ d'hydrate. Cette fois, la valeur de C_p de l'eau et de l'hydrate simple de THF est supérieure à celle de l'hydrate mixte dans la gamme de pression de l'étude. Elles sont presque similaires à la plus haute pression (1,20 MPa). La raison de ce comportement est que la masse molaire de l'hydrate mixte, supérieure à celle de l'hydrate simple, n'augmente pas aussi rapidement avec la pression que le C_p exprimée par mole d'hydrate mixte. A une pression suffisamment grande pour que l'augmentation de C_p puisse compenser l'augmentation de masse molaire, le C_p de l'hydrate mixte devient plus grand que celui de l'hydrate simple.

III - 1.5.2. Variation de la capacité calorifique lors de la dissociation de l'hydrate mixte THF+ CO_2

Les valeurs de C_p présentées précédemment permettent d'obtenir des corrélations du C_p avec la température. Ceci a été fait également avec le C_p de la solution liquide résultante de la dissociation de l'hydrate. Les résultats (de la forme $C_p = a + b T$) sont montrés sur les Tableau 19 et .

Tableau 19 - Corrélation du C_p avec la température ($C_p = a + bT$) pour l'hydrate mixte et pour la solution aqueuse obtenue lors de la dissociation

Pression CO_2 (MPa)	THF (% massique)	C_p hydrate		C_p liquide	
		a ($J K^{-1} mole_{H_2O}^{-1}$)	b ($J K^{-2} mole_{H_2O}^{-1}$)	a ($J K^{-1} mole_{H_2O}^{-1}$)	b ($J K^{-2} mole_{H_2O}^{-1}$)
0,00	19,019	-42,197	0,329	10,499	0,324
0,37	19,117	-46,402	0,344	99,092	-0,0115
0,71	19,222	-17,957	0,243	111,685	-0,0412
0,95	19,223	-96,811	0,554	117,268	-0,0612
1,20	19,110	-52,184	0,401	212,029	-0,367

Pression CO ₂ (MPa)	THF (% massique)	Cp hydrate		Cp liquide	
		a (J K ⁻¹ g _{H2O} ⁻¹)	b (J K ⁻² g _{H2O} ⁻¹)	a (J K ⁻¹ g _{H2O} ⁻¹)	b (J K ⁻² g _{H2O} ⁻¹)
0,00	19,019	-2,344	0,0183	0,583	0,0180
0,37	19,117	-2,578	0,0191	5,505	-0,000637
0,71	19,222	-0,998	0,0135	6,205	-0,00229
0,95	19,223	-5,378	0,0308	6,515	-0,00340
1,20	19,110	-2,899	0,0223	11,779	-0,0204

La valeur de Cp de l'hydrate mixte varie entre 2,6 et 3,2 J K⁻¹ g_{H2O} pour des pressions de CO₂ entre 0,37 et 1,2 MPa.

Ces correlations empiriques permettent de calculer la valeur du changement de Cp entre l'hydrate et la phase liquide obtenue lors de la dissociation de l'hydrate, comme le montre le Tableau 20.

Tableau 20 - Valeurs de la variation de Cp lors de la dissociation de l'hydrate mixte THF+CO₂

Pression CO ₂ (MPa)	THF (% massique)	T équilibre (K)	ΔCp^{L-H} (à T éq) (J K ⁻¹ g _{H2O} ⁻¹)	ΔCp^{L-H} (à T éq) (J K ⁻¹ mole _{H2O} ⁻¹)
0,00	19,019	277,95	2,8	51,3
0,37	19,117	282,50	2,5	45,0
0,71	19,222	284,44	2,7	48,6
0,95	19,223	285,28	2,1	38,5
1,20	19,110	285,89	2,4	44,4

III - 2. RESULTATS HYDRODYNAMIQUES

Ce chapitre comporte les résultats de l'étude phénoménologique de la formation et de l'écoulement de coulis d'hydrates de CO₂. Les deux premières parties présentent les résultats en l'absence puis en présence d'additifs. Pour finir, on propose dans une troisième partie la synthèse des résultats des phénomènes observés avec et sans additif sous forme d'une analyse de plusieurs critères.

On rappelle les conditions opératoires :

- débit initial de circulation d'eau compris entre 87 et 145 l.h⁻¹
- température initiale de refroidissement de l'eau comprise entre 275,15 K et 277,15 K
- taux de vide de la boucle entre 0,07 et 0,12

$$\alpha = \left[\frac{V_{boucle} - V_{liquide}}{V_{liquide}} \right]_{initial} (0,1MPa, 293,15K)$$

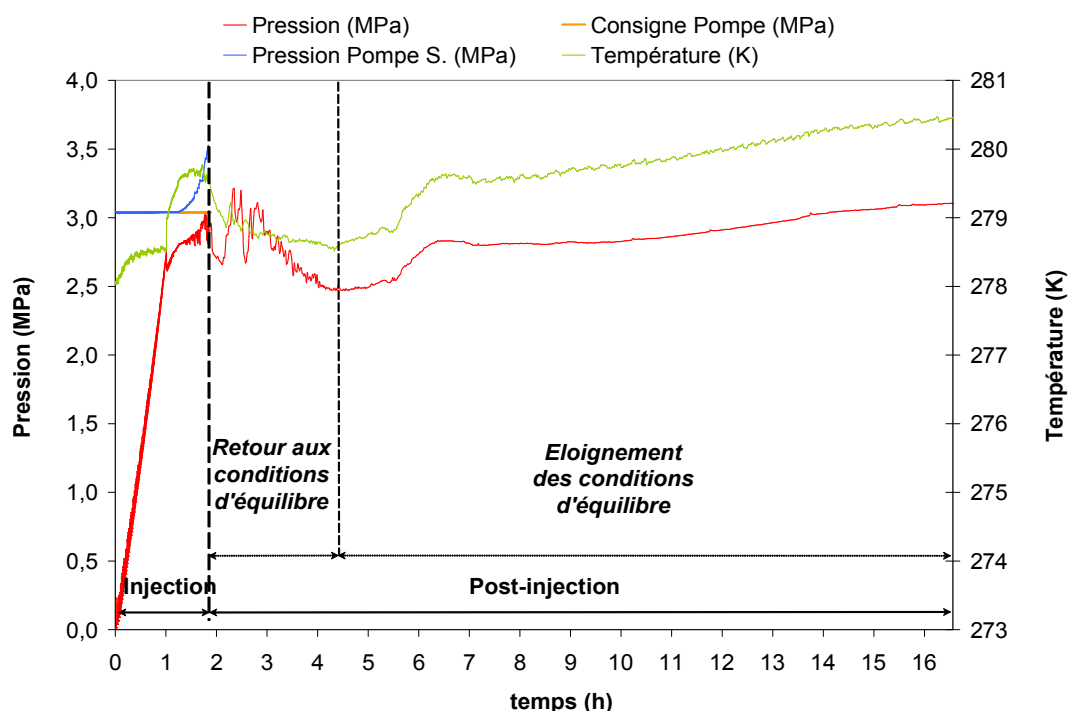
- vitesse de montée du piston entre 2 et 5 ml.min⁻¹
- fraction d'hydrate à atteindre entre 10 et 25 %
- dans le cas de l'utilisation d'additifs : concentration en additif inférieur à 2%. Il a été considéré que cette concentration n'altère pas l'équilibre thermodynamique de l'hydrate de CO₂.

III - 2.1. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement de coulis d'hydrates de CO₂ en l'absence d'additifs

III - 2.1.1. Evolution de la pression, de la température et de la fraction d'hydrates

Lors de l'obtention d'un coulis d'hydrates de CO₂ deux étapes principales peuvent être distinguées : une phase d'injection de gaz où la pression augmente dans la boucle et une phase post-injection où la boucle s'apparente à un système fermé. Cette dernière étape peut généralement elle-même se diviser en deux périodes : une période de retour aux conditions d'équilibre et une période d'éloignement des conditions d'équilibre. La Figure 51 illustre les différentes parties à partir de l'évolution de la température et de la pression dans la boucle, de la pression de consigne et de l'évolution de la pression dans la pompe seringue obtenues pendant la formation et l'écoulement d'un coulis d'hydrate avec une fraction volumique d'hydrate de 21,2 %.

(a)



(b)

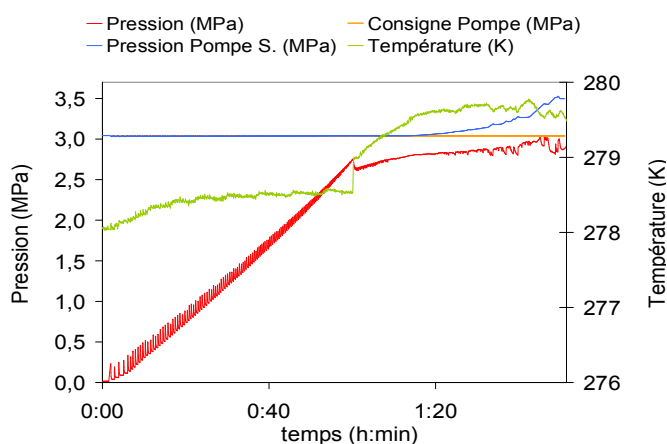


Figure 51 - (a) Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO₂ sans additif (taux d'hydrate final de 21,2 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (Expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101)

En s'appuyant sur la Figure 51, les étapes de la formation du coulis d'hydrate sans additif peuvent être décrites de la manière suivante :

- Etape d'injection :

Le gaz est introduit grâce à la pompe seringue. A mesure que l'injection du gaz progresse, la pression à l'intérieur de la boucle augmente, la température augmente aussi légèrement (~0,5 K), du fait des

phénomènes exothermiques de dissolution du gaz dans l'eau et de compression de la phase gazeuse. Toutefois, la température se stabilise au bout d'environ une demi-heure, ce qui correspond à une dissolution du gaz plus lente à mesure que la concentration de CO₂ dans le liquide approche de la saturation. Après avoir atteint puis dépassé les conditions (voir le diagramme d'équilibre de l'hydrate de CO₂, Chapitre I - 3) thermodynamiques d'équilibre correspondant à la formation de l'hydrate, on assiste à une période de métastabilité où l'hydrate ne se forme pas et où la pression continue à augmenter.

A partir d'un certain degré de surpression (ou encore de surfusion), la formation de l'hydrate a lieu, comme en témoigne sur la Figure 51 la brusque augmentation de température au temps 15 h 50 (formation exothermique) et la baisse de pression (la quantité de gaz contenue dans l'hydrate par mol d'eau est plus grande que celle contenue dans l'eau liquide, et la descente de pression qui en résulte compense largement la dilatation des phases denses). Le coulis est visible au travers du cylindre en verre : le fluide initialement transparent devient trouble à cause de l'apparition de l'hydrate.

- Etape post-injection :

Période de retour aux conditions d'équilibre

Après la fin de l'injection, pression et température reviennent progressivement au voisinage des valeurs d'équilibre thermodynamique. Cette période peut durer pendant trois heures après la fin de l'injection. Le retour est généralement accompagné d'instabilités, surtout au niveau de la pression de la boucle, comme le montre la Figure 51. Cette période peut aussi correspondre à une phase de stabilité (seulement 2 cas sur 13), comme le montre la Figure 52 qui correspond à une expérience réalisée pour obtenir un coulis à 18.8 % volumique d'hydrate.

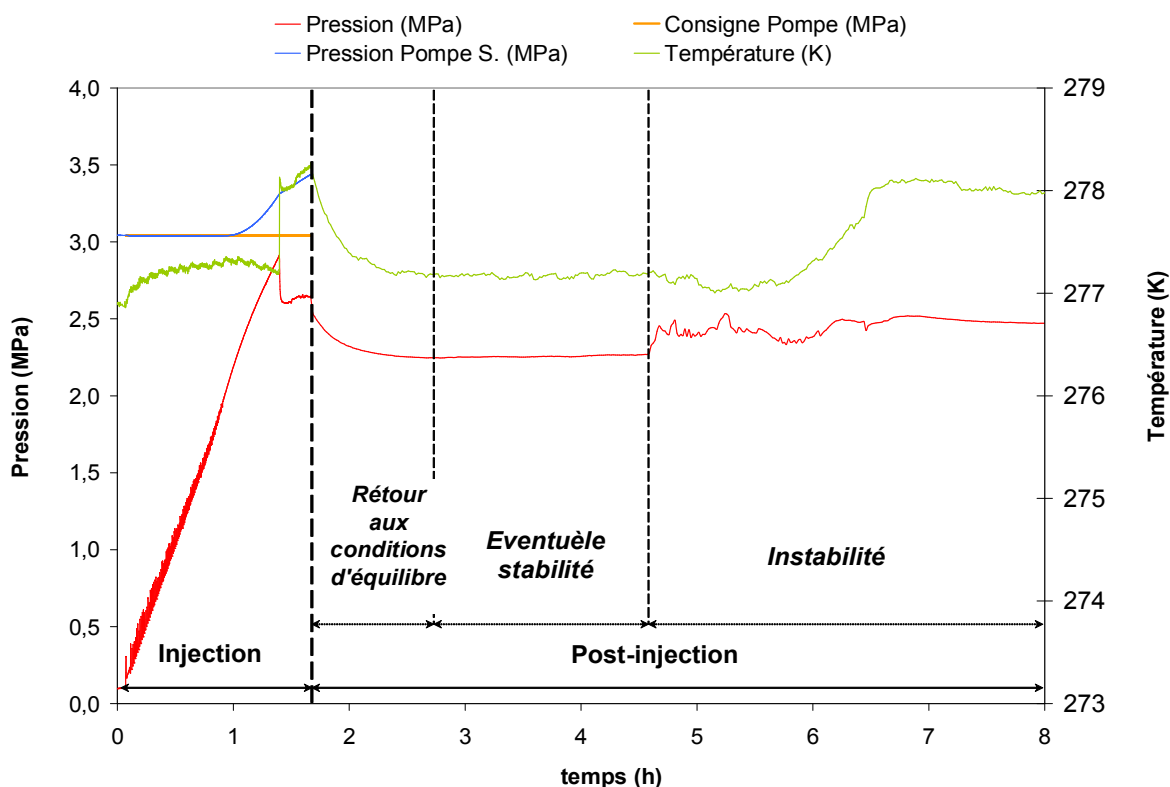


Figure 52 - Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors d'une expérience pour former un coulis d'hydrate de CO₂ sans additifs (taux d'hydrate final de 18,2 %, expérience n° 10 sur le Tableau 21, page 101)

Période d'éloignement des conditions d'équilibre :

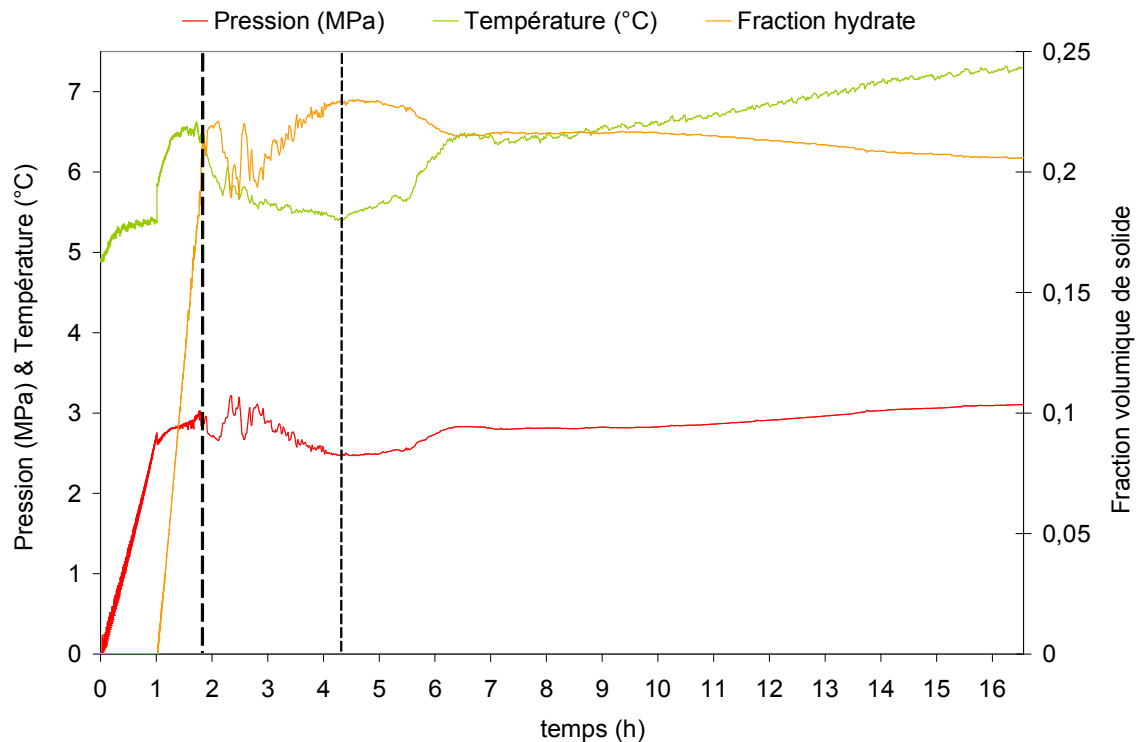
Entre deux et trois heures après la fin de l'injection, les conditions commencent à s'éloigner de celles de l'équilibre. Cette fois les instabilités de température suivent la même tendance que

celles de la pression. Passé un certain temps, les instabilités disparaissent et les conditions restent éloignées de celles de l'équilibre.

Lors de la période d'injection de CO₂, une déviation de la pression dans la pompe seringue par rapport à la pression de consigne a systématiquement été observée. Cette déviation pouvait précéder ou non le saut de pression et de température qui indique l'apparition de l'hydrate dans la boucle (cf. Figure 51 et Figure 52), mais elle a toujours eu lieu une fois dépassées les conditions d'équilibre thermodynamique d'apparition de l'hydrate. Différentes hypothèses peuvent expliquer ce comportement : tout d'abord, la présence de petites gouttes d'eau à l'intérieur du capillaire d'injection de gaz qui se convertiraient en hydrate et provoqueraient un bouchage partiel. D'autre part, une pression élevée à l'intérieur de la boucle due à la lenteur de la dissolution du CO₂ dans le liquide qui perturberait la sortie du gaz de la pompe seringue. Enfin, la présence d'agglomérat d'hydrate dans la boucle à l'endroit où plonge le capillaire d'injection qui pourrait le boucher.

L'évolution de la fraction volumique d'hydrate formée ainsi que l'évolution de la pression et de la température dans la boucle sont représentées Figure 53. Pour plus de clarté les différentes périodes sont représentées seulement par les lignes verticales. On constate que la fraction d'hydrates calculée à partir des conditions d'équilibre (cf. Modèle de fraction solide II - 2.2.4.) commence à croître juste après la rupture de surfusion (saut de température). En fin d'injection, les instabilités de pression et de température sont également prises en compte dans le calcul de la fraction d'hydrate.

(a)



(b) — Pression (MPa) — Température (°C) — Fraction hydrate

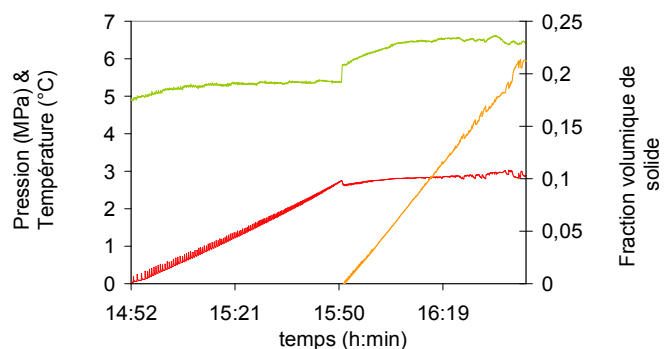
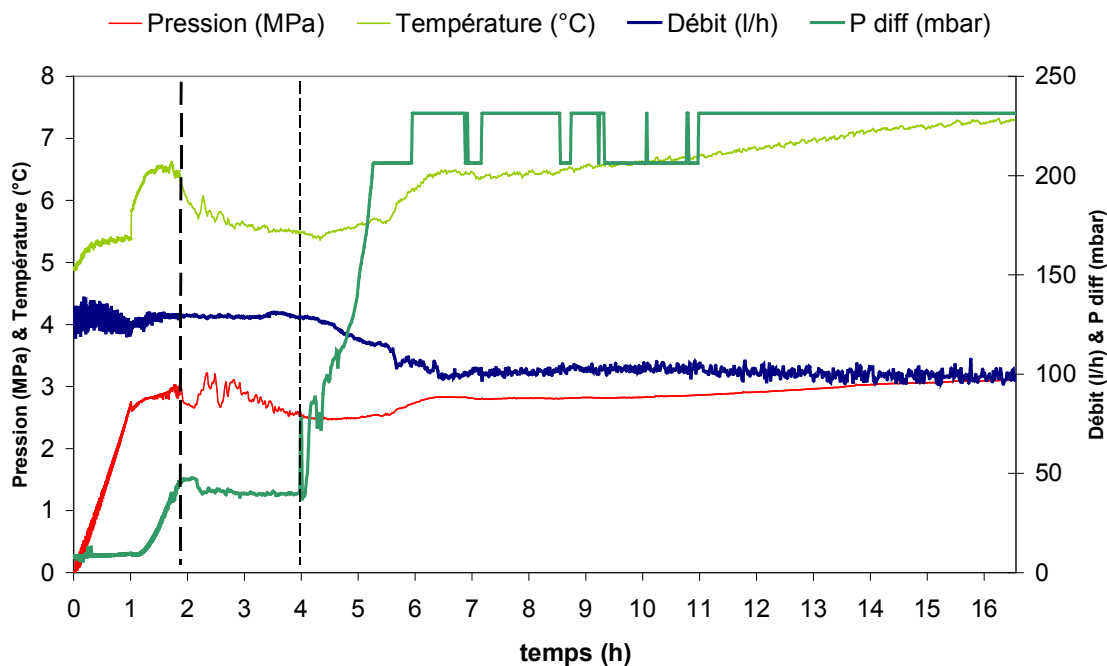


Figure 53 - (a) Evolution de la fraction volumique d'hydrate formé, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO₂ sans additifs (taux d'hydrate final de 21,2 %), (b) Zoom sur l'étape d'injection (Expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101)

III - 2.1.2. Evolution du débit et de la perte de charge

L'évolution de la perte de charge et du débit ainsi que l'évolution des pressions et températures dans la boucle au cours de l'expérience précédente sont représentées sur la Figure 54. On constate que le débit et la pression différentielle restent globalement stables jusqu'à la formation de l'hydrate, avec simplement de petites instabilités perceptibles sur la mesure du débit à cause de l'injection de gaz. A partir de l'apparition de l'hydrate, les pics de pression sont amortis et la pression différentielle commence à croître : le fluide se charge en solide ce qui implique une augmentation de sa viscosité apparente et donc de la perte de charge mesurée.

(a)



(b)

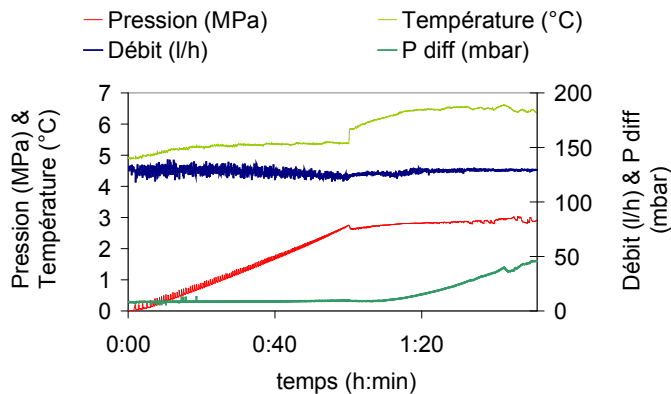


Figure 54 - (a) Evolution de la perte de charge, du débit, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO₂ sans additifs (taux d'hydrate final de 21,2 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (expérience n° 7 sur le Tableau 21, page 101)

III - 2.1.3. Synthèse des résultats obtenus sans additifs

Récapitulatif des essais réalisés

Le Tableau 21 présente les conditions opératoires et les résultats les plus représentatifs des expérimentations réalisées en l'absence d'additif.

Tableau 21 - Conditions expérimentales et résultats des expériences faites en l'absence d'aditif

N° essai sans additif	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fraction vol. hydrate visée (%)	20	20	20	20	15	10	25	20	21,5	15	10	20	25	20
Débit initial boucle (l/h)	131	131	131	131	131	131	131	131	131	145	145	145	145	145
α	0,10	0,11	0,12	0,10	0,11	0,10	0,11	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,12	0,10
Vitesse montée piston PS (ml/min)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
P point rupture surfusion (MPa)	2,99	2,99	2,90	2,20	2,90	2,91	2,74	2,99	2,34	2,91	2,65	2,50	2,72	2,58
Suppression (reff. l'équilibre) (MPa)	0,8	0,7	0,6	0,4	0,6	0,6	0,4	0,7	0,3	0,9	0,3	0,2	0,4	0,3
Déviaton P _{PS} de P consigne ?	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
(P formation - P deviation) (MPa)	0,45	0,11	0,20	-0,65	0,07	0,11	-0,07	0,27	-0,09	0,75	-0,01	0,05	0,17	0,26
Bouchage capillaire pt injection ?	non	non	oui	non	oui	non	non	oui	non	non	non	non	non	oui
Øs obtenu (%)	*	14,8	13,5	11,8	3,4	5,7	21,2	5,4	17,8	11,5	7,2	16,7	21,9	3,9
Pente P boucle format° (MPa/h)	-	0,478	0,412	0,730	-	0,956	0,765	0,776	0,696	0,269	0,725	0,606	0,409	0,640
Pente Ø _s vs t format° (%fract°/h)	-	22,0	26,3	22,4	-	21,5	25,4	25,8	23,9	22,4	20,9	25,4	26,0	23,0
Bouchage boucle après injection ?	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non

Observations au travers du cylindre de visualisation

Tout d'abord, il faut rappeler que le cylindre de visualisation est d'un diamètre intérieur supérieur à la conduite. Ceci peut entraîner des instabilités dans l'écoulement dues à un taux de cisaillement différent à cause de l'élargissement dans le cylindre. De plus, l'augmentation de volume dans cette zone fait apparaître un ciel gazeux qui peut influencer sur la cinétique de formation des hydrates. Cependant, ayant travaillé avec un seul type de cylindre de visualisation, il est difficile d'en évaluer l'impact sur le comportement général du coulis.

Initialement, le fluide qui circule dans la boucle est un liquide transparent dans lequel est injecté le gaz : on observe des bulles lors de l'injection. Deux phénomènes simultanés sont observés pendant la période d'injection :

- d'une part la formation de l'hydrate n'a pas lieu seulement au sein de la phase liquide où le gaz est injecté, mais peut aussi avoir lieu à l'interface gaz-liquide. En effet, la vitesse à laquelle le gaz est injecté au sein du fluide est plus élevée que sa vitesse de dissolution, ce qui donne lieu à une accumulation de CO₂ dans la phase vapeur. Les cristaux ainsi apparus sont plus grands que ceux formés au sein du fluide. Ils forment de petites plaques à l'interface qui peuvent grandir et enfermer une ou plusieurs bulles de gaz, puis éclater pour circuler et se trouver dispersées dans le fluide. Si toute l'interface devient solide, on constate un rétrécissement de la conduite.
- d'autre part, une agglomération des cristaux d'hydrates est observée. Elle peut donner lieu à un bouchage partiel dans des parties stagnantes de la boucle (capteurs de pression, capteur de pression différentielle). L'instabilité des conditions observées (pression, température, perte de charge, débit) peut s'expliquer comme une conséquence des phénomènes d'agglomération ou de fusion-cristallisation de cristaux d'hydrates au sein du fluide et sur les parois internes de la boucle (provoquant d'éventuels rétrécissements de la section de passage).

D'une manière générale, il faut signaler que les phénomènes d'agglomération apparaissent quelques minutes après la formation de l'hydrate et progressent pendant l'injection pour s'accroître pendant la période de retour aux conditions d'équilibre. Lorsque cette période s'accompagne de conditions de pression et de températures très stables (cf. Figure 52), cela signifie que les phénomènes d'agglomération sont plus avancés.

Dans tous les cas, 15 heures après la fin de l'injection, le coulis n'est plus perceptible. Cela peut s'expliquer en raison du caractère hétérogène du système, lié en particulier aux phénomènes d'agglomération d'hydrates dans certaines parties de la boucle (cylindre de visualisation, autres accidents) et/ou à leur dissociation partielle à cause de l'éloignement des conditions d'équilibre.

Conclusion concernant les essais sans additifs

La formation de l'hydrate se voit favorisée par les hauts débits d'écoulement : la surpression est plus petite et il est plus facile d'atteindre le taux d'hydrate souhaité. Ceci peut s'expliquer de deux façons : d'une part la nucléation homogène primaire des cristaux d'hydrate (nucléation au sein du fluide en l'absence d'autres cristaux) peut se voir favorisée par l'agitation du système. D'autre part, l'agitation accélère la dissolution du CO₂ dans l'eau, ce qui promeut la formation de l'hydrate.

Une fois l'hydrate apparu, la vitesse de formation (proportionnelle à la pente de la ligne de pression avec le temps) est plus grande avec un petit débit (0,688 MPa·h⁻¹) qu'avec un débit élevé (0,530 MPa·h⁻¹). Ceci s'explique car la surpression par rapport à l'équilibre observée lors des expérimentations est en général plus élevée pour les petits débits d'écoulement. Cette surpression plus élevée engendre alors une force motrice plus importante pour le transfert gazeux et donc accélère la formation de l'hydrate. Cette tendance est, dans une moindre mesure, observable sur la pente du pourcentage de la fraction volumique d'hydrate pendant la formation (23,9 %·h⁻¹ pour le faible débit contre 23,5 %·h⁻¹ pour le débit élevé).

En conclusion de cette première approche phénoménologique, on peut constater que la formation d'un coulis d'hydrate par injection directe de CO₂ dans de l'eau sans additif est possible mais des

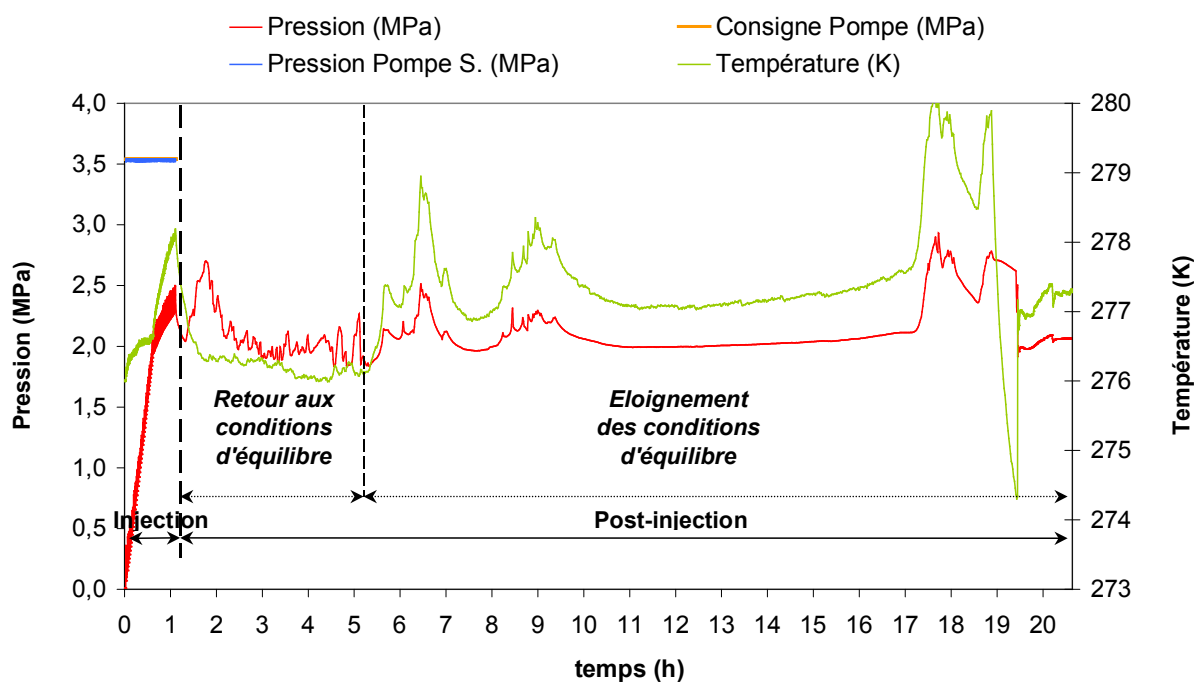
phénomènes de dissolution du gaz au sein du liquide et d'agglomération et/ ou de fusion-cristallisation perturbent la formation d'un coulis homogène et son écoulement sur le moyen terme.

III - 2.2. Phénoménologie de la formation et de l'écoulement du coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs

III - 2.2.1. Evolution de la pression, de la température et de la fraction d'hydrates

Lors de la formation d'un coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs, on distingue les mêmes étapes que précédemment sans additif : une phase d'injection de gaz (système ouvert) et une phase post-injection (système fermé). Les phénomènes observés avec additif sont relativement similaires à ceux observés en l'absence d'additif. Il existe cependant des différences entre les systèmes avec et sans additif. La Figure 55 illustre l'évolution de la température et de la pression dans la boucle, la pression de consigne et l'évolution de la pression dans la pompe seringue obtenues pendant la formation et l'écoulement d'un coulis d'hydrate avec une fraction volumique d'hydrate de 11,9 % en présence de 0,1 % d'additif (Caflon).

(a)



(b)

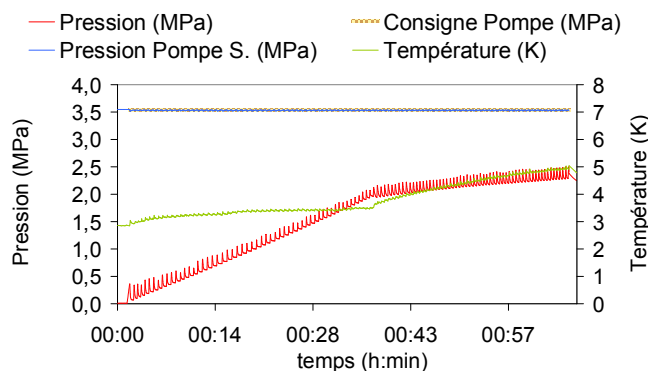


Figure 55 - (a) Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO₂ avec 0,1 % de Caflon (taux d'hydrate final de 11,9 %) (b) Zoom sur la période d'injection (expérience n° 17 sur le Tableau 22, page 109)

En s'appuyant sur la Figure 55, les étapes de formation du coulis d'hydrate avec l'additif Caflon peuvent être décrites de la manière suivante :

- Etape d'injection :

Comme lors des essais sans additifs, à mesure que l'injection du gaz progresse, la pression et la température à l'intérieur de la boucle augmentent (cf. Figure 55). De la même façon, quand la concentration de CO₂ dans le liquide approche de la saturation, la dissolution du gaz se fait plus lentement et la température se stabilise. Néanmoins, après avoir atteint puis dépassé les conditions thermodynamiques d'équilibre correspondant à la formation de l'hydrate, la période de métastabilité (où l'hydrate ne se forme pas) est généralement plus courte, voire quasi-inexistante (selon le type d'additif). Pour cette raison, la formation de l'hydrate n'est pas mise en évidence sur la Figure 55 comme un brusque et grand saut de pression et de température, mais comme un petit saut ou un simple changement de pente de la courbe de pression. Il faut signaler qu'avec certains additifs (mélange de surfactants Paic Citron), un bouchage du capillaire d'injection peut avoir lieu peu de temps après le début de la formation d'hydrate.

- Etape post-injection :

Période de retour aux conditions d'équilibre

Après la fin de l'injection, pression et température reviennent progressivement au voisinage des valeurs d'équilibre thermodynamique. Comme dans le cas sans additifs, la période peut se prolonger trois heures après la fin de l'injection et le retour est généralement accompagné d'instabilités, surtout au niveau de la pression de la boucle, comme le montre la Figure 55. Néanmoins en présence d'additifs, aucun essai (sur 68 essais) n'a fait apparaître des conditions de pression et de température totalement stables. Une explication à ces phénomènes est donnée dans la suite de l'étude.

Période d'éloignement des conditions d'équilibre :

L'évolution du comportement du système pendant cette période est relativement semblable à celle observée en l'absence d'additifs : les conditions deviennent de plus en plus instables et s'éloignent de celles de l'équilibre. Mais dans ce cas et en général pour tous les additifs testés, des instabilités très marquées se poursuivent longtemps après, comme il peut être constaté sur la Figure 55. Ces instabilités peuvent s'arrêter brusquement comme le montre la Figure 56. Un bouchage de la conduite justifie ce comportement comme on le montre par la suite.

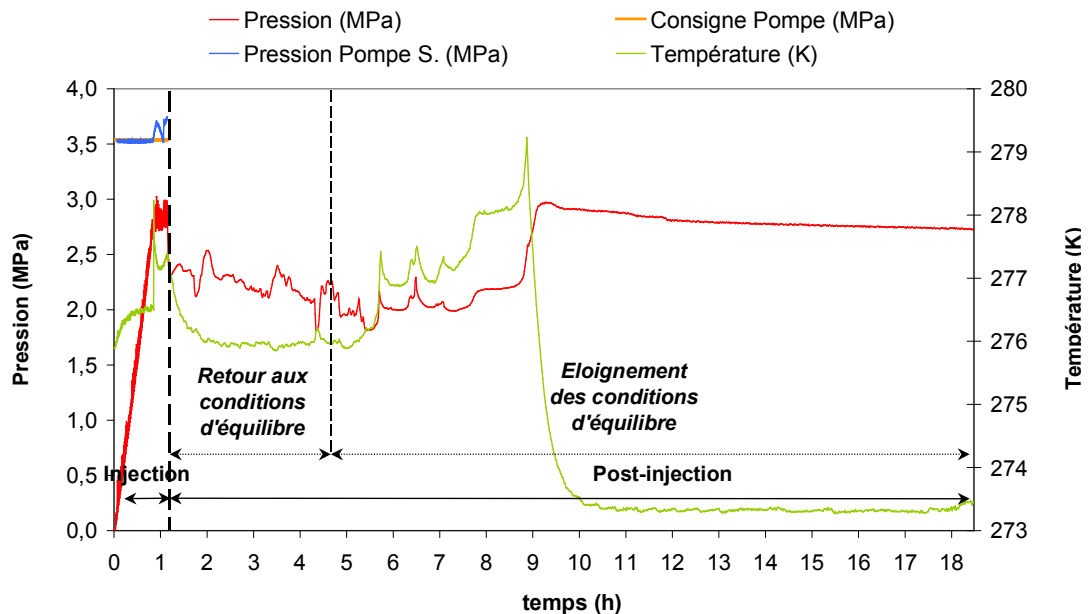
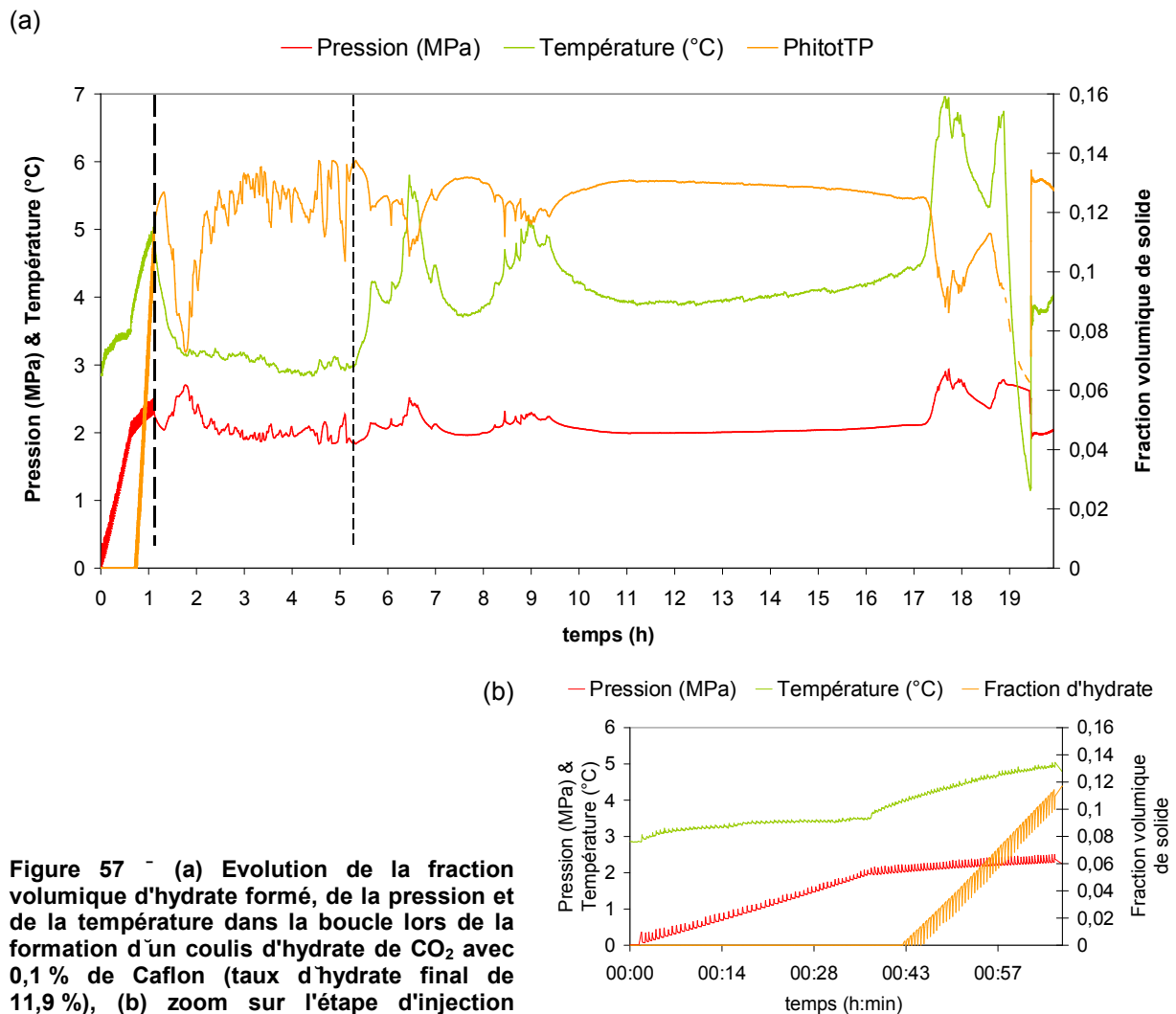


Figure 56 Evolution de la température et de la pression dans la boucle et de la pression dans la pompe seringue lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO₂ avec 0,05 % de Caflon (taux d'hydrate final de 7,9 %, expérience n° 6 sur le Tableau 22, page 109)

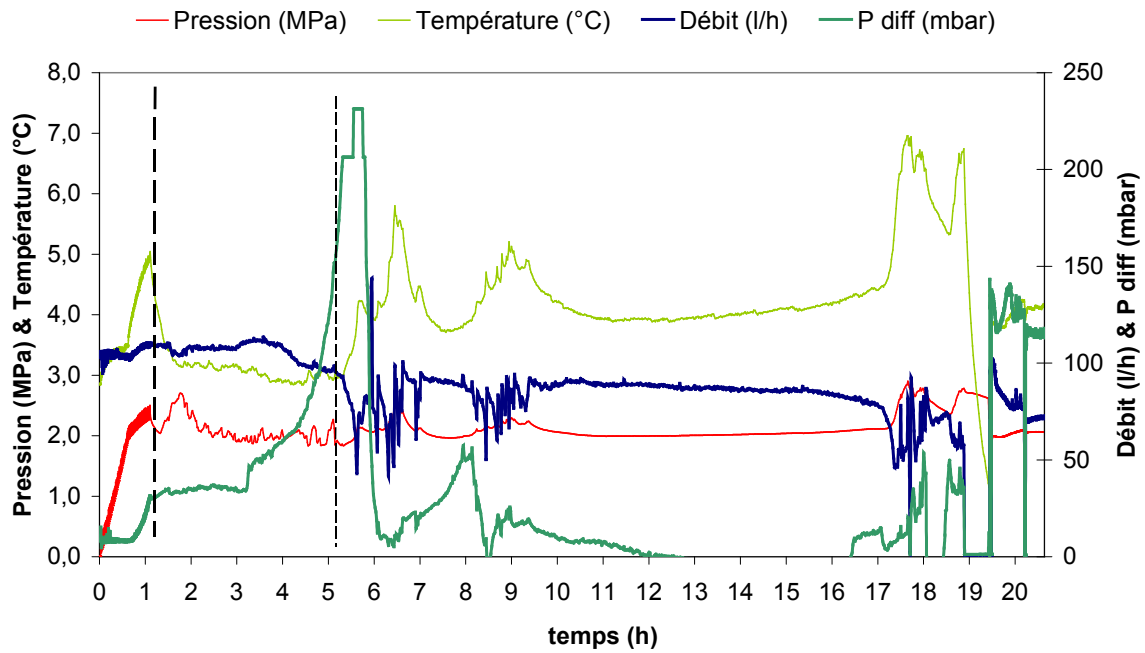
L'évolution de la fraction volumique d'hydrate formée ainsi que l'évolution de la pression et de la température dans la boucle sont représentées sur la Figure 57. Comme en l'absence d'additifs, la fraction d'hydrate calculée à partir des conditions d'équilibre (cf. Modèle de fraction solide II - 2.2.4.) commence à croître après la rupture de surfusion (rupture de pente de pression, saut de température).



III - 2.2.2. Evolution du débit et de la perte de charge

L'évolution de la perte de charge et du débit ainsi que l'évolution de la pression et de la température dans la boucle au cours de l'expérience précédente sont représentées Figure 58. Comme en l'absence d'additifs, le débit et la pression différentielle restent stables jusqu'à la formation de l'hydrate. Après l'apparition de l'hydrate, les pics de pression sont amortis et la pression différentielle commence à croître : le fluide devient de plus en plus visqueux du fait de la présence du solide.

(a)



(b)

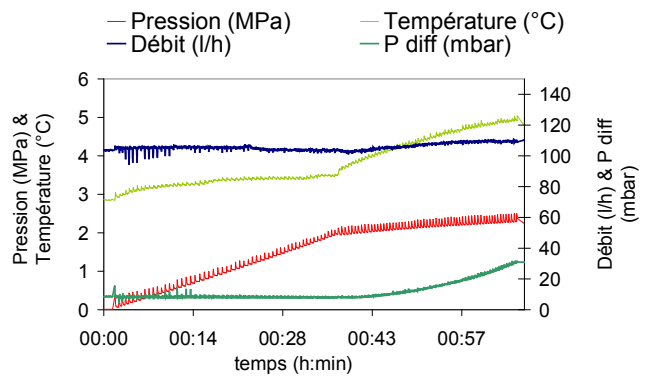


Figure 58 - (a) Evolution de la perte de charge, du débit, de la pression et de la température dans la boucle lors de la formation d'un coulis d'hydrate de CO_2 avec 0.1 % de Caflon (taux d'hydrate final de 11,9 %). (b) Zoom sur l'étape d'injection (expérience n° 17 sur le Tableau 22, page 109)

Comme le montre la Figure 58 la pression différentielle commence à croître et le débit commence à diminuer peu de temps avant la fin de la période de retour aux conditions d'équilibre. Après, on peut noter des instabilités non seulement sur la pression et la température mais aussi sur le débit et la pression différentielle. Les valeurs du débit peuvent descendre quasiment jusqu'à zéro, ce qui veut dire qu'il y a un bouchage total de la conduite. Ceci est perceptible à partir de 7h40, mais c'est encore plus clair sur la Figure 59, qui correspond au même essai que celui de la Figure 56 (7,9 % d'hydrate avec 0,05 % de Caflon).

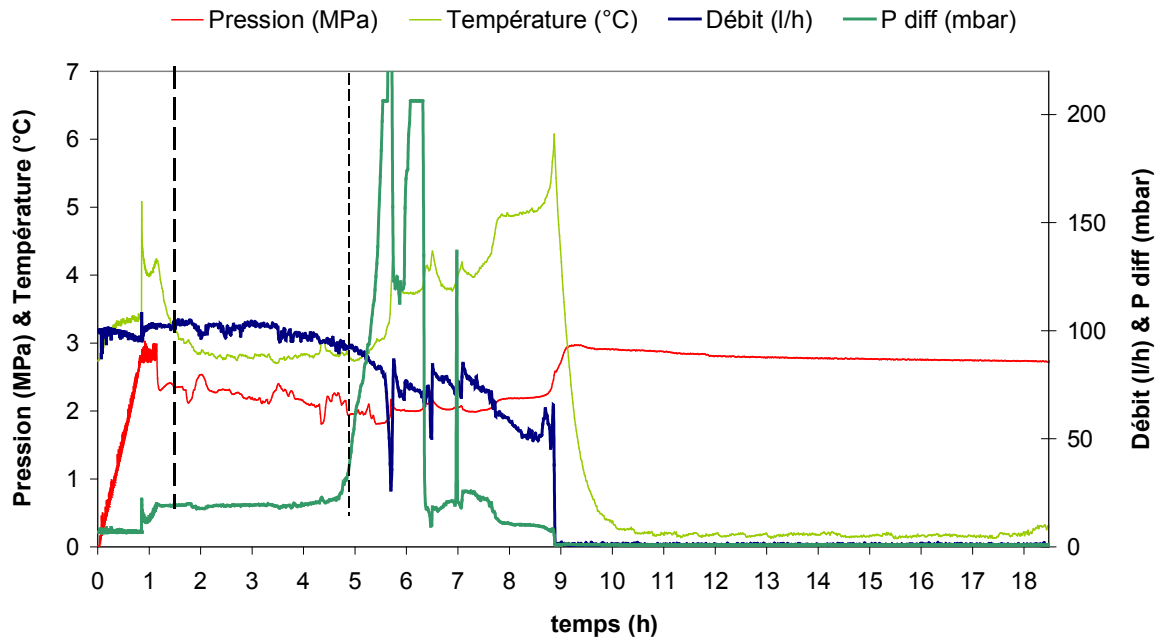


Figure 59 - Evolution de la perte de charge, débit, pression et température dans la boucle lors d'une expérience pour former un coulis d'hydrate de CO₂ avec 0.05 % de Caflon (taux d'hydrate final de 7,9 %, expérience n° 6 sur le Tableau 22, page 109)

III - 2.2.3. Synthèse des résultats obtenus avec additifs

Récapitulatif des essais réalisés

Le Tableau 22 rappelle les conditions opératoires et regroupe les résultats les plus représentatifs des expérimentations réalisées.

Tableau 22 - Conditions expérimentales et résultats des expériences faites en présence d'additif

N° essai avec additif	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Type d'additif	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon
Concentration mass. additif (%)	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Fraction vol. hydrate visée (%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Débit initial boucle (l/h)	131	131	131	110	116	116	131	139	139	139	139	145	87	102	102	110	116
α	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Vitesse montée piston PS (ml/min)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	3	2	4	4	4	4	4
P point rupture surfusion (MPa)	2,44	2,10	2,04	2,21	2,41	2,75	2,70	2,06	2,80	2,02	2,20	2,08	3,06	2,80	2,78	2,50	2,12
Suppression (reff. l'équilibre) (MPa)	0,61	0,26	0,11	0,35	0,53	0,92	0,72	0,05	0,84	0,18	0,31	0,11	1,17	1,01	0,92	0,69	0,27
Déviations P_{PS} de P consigne ?	non	oui	non	non	oui	oui	non	non	oui	non	non	non	oui	oui	oui	non	non
Bouchage capillaire pt injection ?	non	oui	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	oui	non	non	non
\emptyset_s obtenu (%)	11,1	1,0	11,8	11,1	8,0	7,9	10,0	10,8	8,6	11,4	11,7	10,9	6,6	6,6	11,4	10,6	11,9
Pente P boucle format° (MPa/h)	0,865	*	0,713	*	0,111	0,288	*	0,970	*	0,861	0,515	0,903	0,603	0,296	*	*	0,680
Pente \emptyset_s vs t format° (%fract°/h)	29,1	*	29,6	51,8	35,3	34,3	35,5	28,3	47,6	20,6	14,6	28,6	44,3	41,5	33,9	35,8	29,8
Bouchage boucle après injection ?	non	non	non	non	non	oui, total	oui, partiel	oui, total	non	oui, total	non	oui, total	oui, total	oui, partiel	non	non	oui, partiel

N° essai avec additif	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Type d'additif	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Caflon	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80
Concentration mass. additif (%)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	1,00	1,05	2,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05
Fraction vol. hydrate visée (%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	20	15	15	15	15	15	15
Débit initial boucle (l/h)	116	131	131	139	145	131	139	139	110	116	131	139	139	116	116	131	139
α	0,11	0,12	0,10	0,11	0,10	0,07	0,10	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10	0,09	0,07	0,10	0,10	0,10
Vitesse montée piston PS (ml/min)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
P point rupture surfusion (MPa)	2,07	2,02	2,61	2,82	2,18	2,43	1,94	1,91	2,88	1,86	2,52	2,04	2,63	2,44	2,21	2,15	2,29
Suppression (reff. l'équilibre) (MPa)	0,19	0,18	0,77	0,93	0,18	0,62	0,16	0,11	1,03	0,07	0,58	0,16	0,78	1,21	0,37	0,29	0,41
Déviations P_{PS} de P consigne ?	non	non	non	oui	non	oui	non	oui	oui	oui	oui	oui	non	oui	non	non	non
Bouchage capillaire pt injection ?	non	non	non	non	non	oui	non	oui	oui	oui	oui	oui	non	oui	non	non	non
\emptyset_s obtenu (%)	12,0	11,2	11,9	8,2	11,4	6,7	12,2	9,8	2,6	9,5	6,7	4,0	8,5	5,5	11,8	11,8	11,7
Pente P boucle format° (MPa/h)	0,639	0,314	0,489	*	0,969	*	0,627	0,696	*	0,733	0,620	*	0,896	*	0,368	0,641	0,603
Pente \emptyset_s vs t format° (%fract°/h)	29,9	68,0	30,9	*	29,0	*	30,1	*	*	29,7	31,5	26,3	29,7	*	31,6	30,1	30,2
Bouchage boucle après injection ?	non	non	non	non	non	non	non	non	non	oui, partiel	non	non	non	non	non	non	non

Tableau 22 - Conditions expérimentales et résultats des expériences faites en présence d'additif

N° essai avec additif	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	
Type d'additif	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80	Tween 80+caflon	Tween 80+caflon	Tween 80+caflon	Tween 80+caflon	Tween 80+caflon
Concentration mass. additif (%)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,50	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	
Fraction vol. hydrate visée (%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
Débit initial boucle (l/h)	110	116	116	131	131	139	139	110	116	116	131	139	
α	0,10	0,09	0,10	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,11	0,10	0,09	
Vitesse montée piston PS (ml/min)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
P point rupture surfusion (MPa)	2,74	2,14	2,09	2,10	2,38	2,11	2,11	2,10	1,98	1,97	2,26	2,14	
Suppression (reff. l'équilibre) (MPa)	0,81	0,91	0,25	0,87	0,51	0,09	0,88	0,87	0,75	0,74	0,41	0,31	
Déviaton P _{PS} de P consigne ?	non	oui	non	oui	non	non	non	oui	oui	non	non	non	
Bouchage capillaire pt injection ?	non	oui	non	oui	non	non	non	non	non	oui	non	non	
Øs obtenu (%)	9,5	5,2	10,7	0,0	11,3	10,8	12,0	12,1	2,0	11,8	11,6	12,0	
Pente P boucle format° (MPa/h)	*	0,932	0,868	*	0,773	0,997	0,662	*	*	0,842	0,586	0,721	
Pente Ø _s vs t format° (%fract°/h)	78,5	29,6	29,1	*	28,8	28,3	29,9	53,5	*	29,7	30,3	29,2	
Bouchage boucle après injection ?	non	non	oui, partiel	non	non	non	oui, total	oui, total	non	oui, total	non	non	

N° essai avec additif	47	48	49	50	51	52	53	54	55
Type d'additif	Paic Citron	Paic Citron	Paic C+Caflon	Paic C+Caflon	Paic C+Caflon	Easy Sperse	Easy Sperse	Tergitol	Tergitol
Concentration mass. additif (%)	0,10	0,10	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	0,05 / 0,05	0,01	0,10	0,01	0,05
Fraction vol. hydrate visée (%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Débit initial boucle (l/h)	139	139	139	139	139	131	131	131	131
α	0,09	0,10	0,08	0,07	0,10	0,09	0,11	0,09	0,10
Vitesse montée piston PS (ml/min)	4	4	4	4	5	4	4	4	4
P point rupture surfusion (MPa)	2,00	1,94	1,98	2,00	1,95	2,19	2,13	2,33	1,95
Suppression (reff. l'équilibre) (MPa)	0,22	0,20	0,23	0,26	0,15	0,35	0,30	0,47	0,13
Déviaton P _{PS} de P consigne ?	oui	oui	non	non	non	non	non	non	non
Bouchage capillaire pt injection ?	oui	oui	non	non	non	non	non	non	non
Øs obtenu (%)	7,1	9,7	13,6	11,7	10,8	8,3	11,7	9,0	12,2
Pente P boucle format° (MPa/h)	0,200	0,498	0,435	1,436	0,544	0,143*	0,708	0,758	0,576
Pente Ø _s vs t format° (%fract°/h)	34,4	30,2	30,9	30,9	30,6	*	29,8	28,2	30,2
Bouchage boucle après injection ?	oui, total	oui, total	non	oui, total	oui, total	non	non	oui, total	non

Observations à travers le cylindre de visualisation

A la différence du cas sans additif, le fluide qui circule dans la boucle à l'état initial (avant injection de CO₂) est un liquide plus ou moins mousseux du fait de la présence de l'additif. Le Tableau 23 fournit des détails sur la quantité de mousse générée par les additifs dans l'eau avant la formation du coulis.

Tableau 23 - Quantité de mousse générée par les additifs dans l'eau avant la formation du coulis

Additif	Quantité de mousse
Caflon CP/PE 62	Liquide mousseux (liquide blanc)
Easy Sperse	Liquide non mousseux, seulement un peu de mousse à l'interface L-V
Paic Citron	Liquide très mousseux (liquide blanc), mousse dans la phase gaz
Tergitol (TM) L-62	Peu de mousse dans le liquide (liquide blanc-transparent)
Tween 80	Liquide non mousseux, seulement un peu de mousse à l'interface L-V

Lors de leur formation, les hydrates apparaissent principalement au sein de la phase liquide sous forme de petits cristaux assez homogènes en taille ressemblant à de la neige en suspension dans l'eau. Cependant, en fonction de l'additif, les hydrates peuvent aussi apparaître à l'interface gaz-liquide sous forme d'une mousse solide-gaz plus ou moins dense contenant des bulles de gaz piégées par des couches d'hydrate. Le Tableau 24 donne plus de détails en fonction de l'additif employé. On peut noter néanmoins que, dans le cadre de ce travail de thèse, aucune formation de plaques d'hydrates à l'interface L-V semblables à celles observées en l'absence d'additifs n'a été observée en présence d'additif, et ce quelque soit l'additif employé.

Tableau 24 - Caractéristiques visuelles du coulis généré en présence d'additifs lors de sa formation

Additif	Aspect du coulis lors de sa formation
Caflon CP/PE 62	Petits cristaux en suspension dans le liquide + mousse H-V
Easy Sperse	Petits cristaux en suspension dans le liquide + peu de mousse H-V
Paic Citron	Petits cristaux en suspension dans le liquide + mousse H-V
Tergitol (TM) L-62	Petits cristaux en suspension dans le liquide, pas de mousse H-V
Tween 80	Petits cristaux en suspension dans le liquide + mousse H-V

Une fois le coulis formé, une agglomération de cristaux d'hydrates a aussi été observée. Cette agglomération est cependant différente de celle générée sans additifs : il s'agit d'une agglomération plutôt spongieuse formée à partir des petits cristaux qui progressent plus ou moins rapidement en fonction de l'additif employé (voir le Tableau 25 pour plus de détails). D'autre part, la mousse H-V peut devenir rigide et statique (les bulles se "soudent" les unes aux autres) et constituer un rétrécissement dans la section de passage. Comme dans le cas sans additif, l'instabilité des conditions expérimentales (pression, température, perte de charge, débit) peut s'expliquer comme une conséquence des phénomènes d'agglomération et des rétrécissements. Le fait que ces instabilités se poursuivent avec additifs plus longtemps que sans additifs indiquent que les additifs permettent probablement d'obtenir une durée de vie plus longue pour le coulis : il est plus homogène et les agglomérats sont formés à partir de petits cristaux.

Tableau 25 - Evolution de l'agglomération d'hydrates au sein du coulis en fonction de l'additif

Additif	Evolution de l'agglomération dans le cylindre de visualisation
Caflon CP/PE 62	Agglomération progressive, peu de mousse rigide. A la fin de l'injection, entre 75 et 100 % du cylindre de visualisation est recouvert d'agglomérat, plus dense en bas qu'en haut
Easy Sperse	Agglomération rapide et compacte. A la fin de l'injection, le cylindre de visualisation est recouvert à 100 % d'un agglomérat compact
Paic Citron	Agglomération très rapide et collante avec beaucoup de mousse rigide. S'il est utilisé seul, il y a un bouchage total du capillaire d'injection peu de temps après la formation de l'hydrate. Mélangée au Caflon, à la fin de l'injection le cylindre est recouvert à 100 % d'un agglomérat spongieux
Tergitol (TM) L-62	Agglomération rapide. A la fin de l'injection, le cylindre est recouvert à 100 % d'agglomérat
Tween 80	Agglomération progressive avec une de mousse peu épaisse mais très rigide à l'interface. L'agglomérat est transparent (bloc, plutôt qu'agglomérat)

En présence d'additif, la déviation de la pression dans la pompe seringue par rapport à la pression de consigne n'est pas systématique. Elle peut avoir lieu au moment de l'apparition de l'hydrate dans la boucle ou après, mais en aucun cas avant la formation, comme c'était le cas sans additif. Les trois hypothèses données pour le cas sans additif (cf. III - 2.1.1. : hydrate dans le capillaire, pression élevée dans la boucle ou bloc d'hydrate à la sortie du capillaire) peuvent expliquer ce comportement. Cependant, les additifs ne peuvent a priori pas agir sur les formations d'hydrates dans le capillaire. Par conséquent, cette première hypothèse peut être écartée. En revanche, les deux autres hypothèses semblent plausibles. En effet, les phénomènes décrits dans ces deux hypothèses peuvent être modérées par la présence d'additif. D'une part les additifs permettent la formation d'un coulis plus homogène où les agglomérats, formés de petits cristaux, doivent être assez poreux pour laisser passer le gaz. On rappelle que sans additif, le coulis contenait des plaques et de grands agglomérats compacts. D'autre part, les additifs sont censés promouvoir la formation de l'hydrate de CO₂, donc la surpression doit être plus faible qu'en l'absence d'additifs facilitant ainsi l'injection du gaz.

Le bouchage total des conduites de la boucle qui a été observé dans certains cas (cf. Figure 58 et Figure 59) et qui est plus fréquent qu'en l'absence d'additif peut s'expliquer par une meilleure homogénéité du coulis qui présente des agglomérats plus spongieux. Ceux-ci se déposeraient lentement dans des endroits stagnants de la boucle jusqu'à former un véritable bouchon poreux. Les agglomérats formés en l'absence d'additif sont plus grands et beaucoup moins poreux (plaques cristallines). En conséquence, ils pourraient prendre moins de place au moment de leur décantation en laissant plus d'espace pour le passage du fluide.

Comme en l'absence d'additifs, 15 heures après la fin de l'injection, le coulis n'est plus observable. Cela peut s'expliquer de la même manière que précédemment, en raison du caractère hétérogène du système.

Conclusions concernant les essais avec additifs

Si les informations tirées des observations visuelles sur la formation et l'évolution du coulis permettent de mettre en avant Caflon et Tween 80 comme les additifs les plus intéressants, une analyse critique des résultats avec additifs et leur comparaison avec ceux obtenus sans additifs s'avère nécessaire. Cette analyse multi-critère est effectuée dans la partie suivante.

III - 2.3. Synthèse des résultats obtenus avec et sans additifs

III - 2.3.1. Analyse des résultats

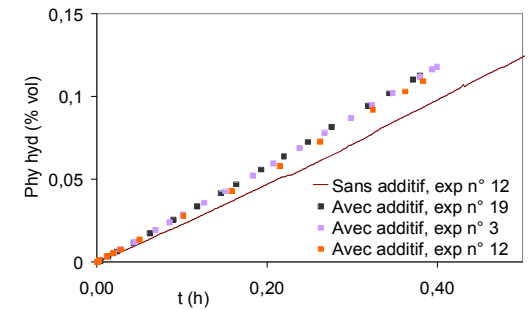
Pour étudier les effets des additifs sur la formation et l'écoulement du coulis d'hydrates, plusieurs critères ont été pris en compte. Ils ont été analysés pour trois débits initiaux de circulation du liquide dans la boucle (131, 139 et 145 l·h⁻¹) et regroupés en fonction de la concentration de l'additif (haute concentration quand elle est supérieure ou égale à 0,1 % massique et basse quand elle est inférieure à cette valeur). Ces critères et les raisons pour lesquelles ils ont été choisis sont listés ici :

- **Différence entre la fraction d'hydrate visée et celle obtenue à la fin de l'injection** : reflet de plusieurs phénomènes, ce critère indique la performance globale du procédé de formation du coulis. Par exemple, en fonction du degré de métastabilité, le saut de température peut être plus ou moins marqué. Si le saut est élevé, le système aura plus de mal à revenir vers le régime stationnaire de température pendant la période d'injection ce qui suppose que la température en fin d'injection sera plus élevée et que la fraction d'hydrate sera plus petite. Le bouchage du capillaire est aussi pris en compte avec ce critère. Par ailleurs, on peut dire que cette différence de fraction solide ne peut pas s'annuler. En effet, la fraction volumique d'hydrate visée est calculée pour des conditions d'équilibre tandis qu'à la fin de l'injection les conditions de température et de pression ne sont pas celles de l'équilibre : le gaz doit atteindre l'équilibre de dissolution dans le liquide et la température doit aussi se stabiliser (augmentation due à l'exothermicité de la dissolution du gaz et de la formation de l'hydrate).
- **Suppression lors de la formation du coulis par rapport à la pression d'équilibre** : un additif capable de promouvoir la formation de l'hydrate devrait atténuer la surpression.
- **Déviations de la pression de la pompe seringue par rapport à la consigne** : si la déviation est due aux phénomènes de surpression et/ou de grands blocs d'hydrates comme il a été avancé précédemment, des additifs promoteurs de la formation d'hydrates et de la formation d'un coulis homogène devraient réduire l'occurrence de la déviation.
- **Bouchage du capillaire pendant la période d'injection** : on peut détecter ce phénomène lorsque la pression à l'intérieur de la boucle n'augmente pas alors qu'on est toujours en période d'injection. Comme le critère précédent, celui-ci est employé en tant qu'indicateur de l'homogénéité du coulis formé (s'il est homogène et formé de petits cristaux, le gaz peut entrer dans la boucle, s'il s'agit de plaques ou de grands blocs, ceux-ci peuvent bloquer l'entrée du gaz). Cependant, ce critère peut aussi être affecté par la formation locale d'un bloc d'hydrate à l'intérieur du capillaire ou à sa sortie.
- **Bouchage des conduites après la fin de la période d'injection** : il s'agit d'un critère objectif de la performance globale de l'additif pour former un coulis d'hydrates durable dans le temps.
- **Pente de la courbe de fraction volumique d'hydrate pendant la formation du coulis** : un additif promoteur de la formation des hydrates est censé faire augmenter la pente de l'évolution de la fraction d'hydrate avec le temps pendant la période de formation. Ce critère rejoint un autre critère non-traité car trop similaire, qui concerne la pente de la courbe de pression de la boucle pendant la formation du coulis. En effet, un additif promoteur de la formation des hydrates (consommateurs de gaz) est également censé faire diminuer la pente de l'évolution de la pression avec le temps pendant la période de formation.

L'analyse de ces critères et leur comparaison pour les différents additifs peuvent permettre de déterminer l'additif le plus performant parmi ceux étudiés dans le cadre de ce travail. Le Tableau 26 présente en fonction du débit initial du liquide dans la boucle et de la concentration d'additif un récapitulatif des valeurs associées à ces critères pour les différents cas étudiés. Il y apparaît une représentation de l'évolution de la fraction d'hydrate en fonction du temps avec et sans l'additif Caflon. Ce tableau est issu des deux premiers tableaux de résultats (Tableau 21 et Tableau 22).

Tableau 26 - Récapitulatif des valeurs des critères pris en compte pour comparer la performance des additifs lors de la formation et l'écoulement du coulis d'hydrates. Les valeurs pour les essais sans additifs sont aussi montrées pour comparaison. Sur la figure : évolution de la fraction d'hydrate

ADDITIF	Nombre d'essais						Différence entre fraction hydr. visée et obtenue ^(a) (% vol.)						Surpression ^(a) (MPa)					
	Basse concentration			Haute concentration			Basse concentration			Haute concentration			Basse concentration			Haute concentration		
Débit (l/h)	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145
Sans additif	9	-	5	9	-	5	8,65	-	5,75	8,65	-	5,75	0,57	-	0,43	0,57	-	0,43
Caflon	4	5	1	3	2	1	4,50	4,05	4,06	5,09	5,98	3,59	0,42	0,31	0,11	0,52	0,52	0,18
Tween 80	2	3	-	2	2	-	8,27	6,96	-	9,34	3,63	-	0,44	0,45	-	0,69	0,48	-
Tween 80 + Caflon	1	1	-	-	-	-	3,36	3,01	-	-	-	-	0,41	0,31	-	-	-	-
Tergitol	1	-	-	1	-	-	6,03	-	-	2,80	-	-	0,47	-	-	0,13	-	-
Easy Sperse	1	-	-	1	-	-	6,68	-	-	3,33	-	-	0,35	-	-	0,30	-	-
Paic Citron	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	6,61	-	-	-	-	-	0,21	-
Paic Citron + Caflon	-	3	-	-	-	-	-	2,98	-	-	-	-	-	0,21	-	-	-	-
	Nombre de déviations P PS - C / Nombre d'essais						Nombre de bouchages du capillaire						Nombre de bouchages de la boucle					
ADDITIF	Basse concentration			Haute concentration			Basse concentration			Haute concentration			Basse concentration			Haute concentration		
Débit (l/h)	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145	131	139	145
Sans additif	9/9	-	5/5	9/9	-	5/5	3T+6P	-	1T+4P	3T+6P	-	1T+4P	0/9	-	0/5	0/9	-	0/5
Caflon	1/4	1/5	0/1	1/3	2/2	0/1	1T/4	0/5	0/1	1P/3	1P/2	0/1	1P/2	2T/5	1T/1	0/1	0/2	0/1
Tween 80	1/2	1/3	-	1/2	0/2	-	1T/2	1T/3	-	1T/2	0/2	-	0/0	0/3	-	0/1	1T/2	-
Tween 80 + Caflon	0/1	0/1	-	-	-	-	0/1	0/1	-	-	-	-	0/1	0/1	-	-	-	-
Tergitol	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-	1T/1	-	-	0/1	-	-
Easy Sperse	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-	0/1	-	-
Paic Citron	-	-	-	-	2/2	-	-	-	-	-	2T/2	-	-	-	-	-	2T/2	-
Paic Citron + Caflon	-	0/3	-	-	-	-	-	0/3	-	-	-	-	-	2T/3	-	-	-	-
	Pente évolution fraction hydrate avec t ^(a) (fraction vol./h)																	
ADDITIF	Basse concentration			Haute concentration														
Débit (l/h)	131	139	145	131	139	145												
Sans additif	0,239	-	0,235	0,239	-	0,235												
Caflon	0,314	0,282	0,286	0,312	*	0,290												
Tween 80	0,308	0,287	-	0,288	0,291	-												
Tween 80 + Caflon	0,303	0,292	-	-	-	-												
Tergitol	0,282	-	-	0,302	-	-												
Easy Sperse	*	-	-	0,298	-	-												
Paic Citron	-	-	-	-	0,323	-												
Paic Citron + Caflon	-	0,308	-	-	-	-												



^(a) Les données correspondent à la moyenne des essais faits dans ces conditions ; - = il n'y a pas d'essais dans ces conditions ; * = donnée non exploitable ; T = total ; P = partiel

Avant de commenter les résultats, il est important de signaler que pour chaque conditions il n'a pas toujours été possible de réaliser le nombre d'essais souhaités pour des raisons pratiques (temps d'expérience de 24 h, matériels à entretenir). Ceci peut paraître contraignant du point de vue de la reproductibilité en raison du caractère aléatoire de certains essais lié en particulier aux phénomènes de métastabilité et d'agglomération des hydrates. On peut toutefois pondérer ces difficultés par le fait que les additifs qui globalement ont donné de mauvais résultats d'après les observations visuelles commentées précédemment (cf.III - 2.2.3.) ont été moins étudiés pour pouvoir réaliser plus d'essais avec les additifs les plus prometteurs. Les additifs les moins étudiés sont Tergitol, Easy Sperse et Paic Citron.

L'analyse multicritère des résultats présentés dans le Tableau 26 est la suivante :

Différence entre la fraction volumique d'hydrate visée et celle obtenue :

La présence d'additif permet de diminuer de manière sensible l'écart entre la fraction solide visée et celle obtenue, et ce pour tous les additifs testés sauf pour Tween 80. Caflon donne de bons résultats, mais de façon surprenante, ce sont les mélanges Caflon - Tween 80 et Caflon - Paic Citron qui donnent les meilleurs résultats.

L'impact de l'additif en fonction de sa concentration n'évolue pas de la même manière selon l'additif employé : Caflon est légèrement moins performant à plus haute concentration. Les résultats avec Tween 80 ne permettent pas de conclure clairement quelle est la tendance. Tergitol et Easy Sperse sont clairement plus performants à haute concentration.

L'impact de l'additif en fonction du débit suit la même tendance qu'en l'absence d'additif : plus le débit est élevé, plus l'écart entre fraction solide visée et fraction solide obtenue est faible. Une exception est toutefois notée concernant Caflon à haute concentration pour le débit de 139 l·h⁻¹.

Suppression lors de la formation du coulis par rapport à la pression d'équilibre :

La suppression diminue de manière sensible avec Caflon, ceci étant plus marqué à basse qu'à haute concentration. Tween 80 permet aussi de diminuer la suppression, également de façon plus efficace à basse qu'à haute concentration. Le mélange Tween 80 - Caflon donne les mêmes résultats que Caflon tout seul. Tergitol et Easy Sperse sont efficaces à basse concentration et ils sont les plus performants à haute concentration. Paic Citron et son mélange avec Caflon sont très performants et ils donnent le même résultat.

L'efficacité des additifs pour faire diminuer la suppression augmente avec le débit, ce qui peut se justifier de la même façon que dans le cas sans additif : la cristallisation initiale de l'hydrate (cristallisation homogène primaire, c'est-à-dire, apparition des cristaux sans présence préalable d'autres cristaux) se voit favorisée par l'agitation.

Déviations de la pression de la pompe seringue par rapport à la pression de consigne :

La présence d'additifs permet de réduire sensiblement l'occurrence de cet effet. Le rapport déviation / nombre d'essais permet d'indiquer que Caflon est plus performant que Tween 80, d'autant plus à basse concentration. Le mélange Tween 80 - Caflon, ainsi que Tergitol et Easy Sperse donnent de bons résultats. Le nombre d'essais est réduit, certes, mais l'analyse de ce critère croisé avec les observations visuelles de l'agglomération décrites précédemment (cf Tableau 25) permettent de valider cette affirmation.

Concernant l'évolution du critère avec le débit, il est possible d'affirmer que plus le débit est élevé, moins la déviation est fréquente. Encore une fois, le résultat correspondant à Caflon à haute concentration et un débit de 139 l·h⁻¹ dévie de la tendance.

Bouchage du capillaire d'injection pendant la période d'injection :

En l'absence d'additif, tous les essais présentaient un certain degré de bouchage du capillaire (total ou partiel). La présence d'additifs a permis distinctement d'améliorer cette situation. Caflon et

Tween 80 donnent de bons résultats qui s'améliorent avec l'augmentation du débit (ce qui corrobore l'idée d'un bouchage à la sortie du capillaire et pas à l'intérieur). Pour Caflon, encore une fois, c'est la basse concentration qui permet d'obtenir les meilleurs résultats, tandis que pour Tween 80 les résultats sont meilleurs à haute concentration.

Le mélange Tween - Caflon, Tergitol ou le mélange Paic Citron - Caflon ont permis d'éviter systématiquement le bouchage (sur un nombre d'essais réduit). Avec Paic Citron seul, le capillaire s'est bouché empêchant totalement la poursuite de l'injection et cela fut détecté au travers du cylindre de visualisation (mousse rigide).

Bouchage des conduites après la fin de l'injection :

Sans additif aucun bouchage n'a été observé dans la boucle à la suite de l'injection, tandis qu'en présence d'additif et en fonction de l'additif employé cela peut arriver en général à partir de 4 h après la fin de l'injection. Ceci peut être interprété à première vue comme un effet totalement négatif. Mais, comme il a été avancé précédemment lors de l'analyse des observations visuelles, ceci peut indiquer que le coulis formé perdure en tant que tel plus longtemps (que sans additif) pour s'agglomérer progressivement jusqu'à boucher totalement la conduite. Néanmoins, il s'agit d'un effet à éviter. Pour analyser ce critère, les observations réalisées sur l'évolution de l'agglomération du coulis (cf. Tableau 25) sont prises en compte. Pour cela, sur le Tableau 26 sont indiqués le nombre de bouchages par nombre d'essais qui ont duré plus de 4 h.

En présence de Caflon à haute concentration, il n'y a pas de bouchage, mais il y en a eu à basse concentration. En moyenne, le bouchage apparaît 8 h après le début de l'injection, le plus tôt étant 5 h après le début de l'injection. Par contre, en présence de Tween 80 à basse concentration, il n'y a pas eu de bouchage mais il y en a eu un à haute concentration 2 h après le début de l'injection (pour tous les essais avec Tween 80 la moyenne est de 4 h après le début). Avec le mélange Tween 80 - Caflon, le bouchage apparaît un peu plus tard, en moyenne 5 h après le début de l'injection, le plus tôt après 4 h. Ces résultats sont en accord avec les observations visuelles : en présence de Caflon le coulis s'agglomère plus progressivement et avec moins de mousse rigide qu'en présence de Tween 80.

Avec Tergitol, le bouchage n'apparaît qu'à basse concentration 14 h après le début de l'injection, tandis qu'en présence d'Easy Spense aucun des essais de longue durée n'a fait apparaître un bouchage de la conduite. Ceci est attribué en grande partie à l'agglomération rapide et compacte des cristaux d'hydrates dans la zone du cylindre de visualisation, laissant ainsi un fluide moins concentré en hydrate s'écouler dans le reste de l'installation.

Finalement, tous les essais avec Paic Citron ont fini par un bouchage de la conduite (en moyenne 5 h après le début de l'injection, le plus tôt 4 h après) ce qui est en accord avec les observations visuelles des essais : agglomération très rapide et collante des petits cristaux formés avec beaucoup de mousse rigide. Ceci est le cas aussi d'un autre détergent testé dans cette thèse dont les résultats ne sont pas montrés puisque sa composition n'a pas été obtenue (qui doit néanmoins être proche de celle de Paic Citron). Pour le mélange Paic Citron - Caflon, il y a eu aussi une majorité de bouchages, en moyenne 3 h après le début de l'injection, le plus tôt 1 h après.

Pente de l'évolution de la fraction d'hydrate pendant la période d'injection :

Une augmentation sensible de la vitesse de formation de l'hydrate est observée en présence d'additifs : elle passe de $24 \% \cdot h^{-1}$ en moyenne sans additif à $30 \% \cdot h^{-1}$ en moyenne avec additifs. De tous les additifs testés, Caflon (basse concentration) et Paic Citron donnent les plus hautes vitesses de formation, mais ils restent proches de la moyenne générale. Bien que la tendance ne soit pas très claire, les petits débits semblent favoriser la vitesse de formation face aux plus hauts débits. Cette constatation contraste avec les résultats précédents, mais il faut tenir compte du fait qu'il s'agit là d'une cristallisation homogène secondaire, c'est-à-dire d'une cristallisation au sein du fluide qui contient déjà des cristaux du même hydrate, et il s'agit aussi du grossissement des cristaux apparus précédemment. Les mécanismes de ces deux phénomènes ne sont pas les mêmes que ceux de la cristallisation homogène primaire, ce qui peut expliquer que les paramètres ne les influencent pas de la même façon.

Conclusions

L'analyse des résultats des additifs (pour leur concentration optimale) et la prise en compte des observations visuelles permet de conclure :

- Caflon CP/PE 62 et Tween 80 sont des promoteurs de la cristallisation primaire homogène de l'hydrate de CO₂ (petite surpression lors de la formation de l'hydrate).

Caflon CP/PE 62 et Tween 80 présentent des propriétés antiagglomérantes (ils diminuent le nombre de bouchages du capillaire lors de l'injection du CO₂, ils diminuent aussi le nombre de déviations de la pression de la pompe seringue de celle de la consigne, en sa présence le temps jusqu'au bouchage des conduites de la boucle après l'injection est élevé et la présence de coulis dans la boucle a été constatée visuellement)

Entre Caflon CP/PE 62 et Tween 80, Caflon semble le plus performant pour les deux aspects : plus haute efficacité pour les critères mentionnés ci-dessus et une pente de l'évolution de la fraction d'hydrate avec le temps élevée.

Ces conclusions contrastées aux critères considérés lors du choix des additifs (cf. II - 2.2.1.) permettent d'affirmer que les blocs copolymères de OE et OP peuvent agir en tant que promoteurs et présenter des propriétés antiagglomérantes avec les coulis d'hydrates de CO₂. Une différente proportion EO/EP pourrait expliquer le comportement différent du Tergitol (TM) L-62 par rapport au Caflon CP/PE 62.

- Le mélange de surfactants du Paic Citron agit en tant que promoteur de la cristallisation primaire homogène et / ou de la croissance des cristaux d'hydrates de CO₂, mais il agit en tant qu'agent agglomérant (la pente de l'évolution de la fraction d'hydrate avec le temps élevée, bouchage systématique du capillaire d'injection, nombre élevé de bouchages des conduites après l'injection, constatations visuelle d'agglomérats)

Les propriétés antiagglomérantes du Caflon compensent la tendance à l'agglomération du Paic Citron. De ce fait, le mélange permet d'obtenir des fractions d'hydrate très proches de l'objectif : les propriétés antiagglomérantes du Caflon permettent d'éviter le bouchage du capillaire pendant l'injection et les propriétés de promotion de la cristallisation et de la croissance des cristaux de ces additifs permettent d'atteindre plus facilement l'objectif de fraction d'hydrate visée.

Des essais faits avec les différents composants du mélange Paic Citron pourrait être réalisés afin de déterminer les effets de chaque composant et si l'un d'eux est plus performant par rapport aux autres, sans favoriser l'agglomération.

Finalement, il faut signaler que les concentrations optimales pour les additifs étudiés sont les plus élevées sauf pour Caflon, qui est plus performant à basse qu'à haute concentration. Ce comportement peut s'expliquer par une accumulation de l'additif à l'interface qui jouerait le rôle d'écran au passage du gaz de la phase gazeuse à la phase liquide.

CHAPITRE IV :

MODELISATION. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISES

Ce chapitre présente le développement des modèles employés et obtenus pour représenter le comportement du système eau-CO₂-additif. Ils seront comparés aux résultats expérimentaux ou aux résultats bibliographiques ce qui permettra, le cas échéant, de valider ou de écarter les hypothèses prises en compte lors de l'obtention du modèle.

La modélisation concernant les conditions d'équilibre de l'hydrate mixte THF+CO₂ est tout d'abord présentée. Il s'agit d'un modèle prédictif basé sur le modèle de van der Waals et Platteeuw pour les hydrates de gaz. La modélisation du comportement rhéologique d'un coulis d'hydrates de CO₂ (avec ou sans additif) est ensuite présentée. Il s'agit ici de présenter un modèle empirique permettant d'obtenir la valeur de la viscosité apparente du coulis, donnée utile pour le dimensionnement d'un système de réfrigération secondaire.

IV - 1. MODELISATION DES EQUILIBRES METTANT EN JEU UNE PHASE HYDRATE

La modélisation des phases hydrates est bien connue depuis le travail de van der Waals et Platteeuw¹⁵⁰. Dans le cadre du présent travail le modèle a été combiné à une équation d'état pour le calcul de l'activité de l'eau et de la fugacité des molécules hôtes. De plus, moyennant quelques hypothèses, il a été possible d'étendre la modélisation au calcul des variations d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate - Liquide.

IV - 1.1. Ecriture des conditions d'équilibre

Comme il a été montré dans le premier Chapitre (partie I - 3.1.2.) pour l'eau, la condition d'équilibre entre la phase liquide et la phase hydrate est représentée par l'expression [38] :

$$\Delta \mu_w^{H-\beta} = \Delta \mu_w^{L-\beta} \quad [38]$$

En présence de solutés dans la phase aqueuse, le terme L- β de l'expression [38] doit inclure le coefficient d'activité de l'eau (équation [41]) :

$$\Delta \mu_w^{L-\beta} = \Delta \mu_w^{0-\beta} + RT \ln (x_w \cdot a_w) \quad [41]$$

où la différence entre le potentiel chimique de l'eau liquide pure (état de référence) et celui de l'eau dans la phase β à T et P, $\Delta \mu_w^{0-\beta}$, peut être évaluée en faisant appel à la relation [42] :

$$d\left(\frac{\Delta \mu_w^{0-\beta}}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h_w^{0-\beta}}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{\Delta v_w^{0-\beta}}{RT}\right)dP \quad [42]$$

où :

$\Delta h_w^{0-\phi}$ est la différence d'enthalpie molaire entre l'eau liquide pure et la phase ϕ

$\Delta v_w^{0-\phi}$ est la différence de volume molaire entre l'eau liquide pure et la phase ϕ

IV - 1.1.1. Développement du terme $\Delta \mu_w^{0-\beta}$

L'intégration la plus simple de cette équation est celle préconisée par Holder (1980)¹⁵¹ :

$$\frac{\Delta \mu_w^{\beta-0}}{RT} = \frac{\Delta \mu_{w,0}^{\beta-0}}{RT_0} + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-0}}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-0}}{RT^2} dT \quad [169]$$

Où :

T_0 est la température standard, 273,15 K

P_0 est la pression de référence, 0 MPa

$\Delta \mu_{w,0}^{\beta-0}$ est la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase β et l'eau liquide pure à T_0 , P_0

$$\Delta h_w^{\beta-0} = \Delta h_{w,0}^{\beta-0} + \int_{T_0}^T c_{P_w} dT$$

avec :

$$c_{P_w} = a + b(T - T_0)$$

Holder¹⁵¹, ainsi que Munck¹⁵² et Parrish et Prausnitz¹⁵³ ont également publié des valeurs de paramètres intervenant dans l'équation [169] (Tableau 27). Les paramètres utilisés lors de ce travail apparaissent en italique et soulignés et le choix sera justifié par la suite.

Tableau 27 - Valeurs des constantes physiques de l'expression [169] selon la structure de l'hydrate

Paramètre	$\Delta \mu_w^{\beta-0}$	$\Delta h_w^{\beta-0}$	$\Delta v_w^{\beta-0}$	$\Delta C_{p_w}^{\beta-0}$	Ref.
	(J mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹)	(m ³ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
Structurel	1235	-4326	-	-37,32 + 0,179 (T - 273,15)	a
Structure I	<u>1264</u>	<u>-4858</u>	<u>4.6</u>	<u>39,16</u>	b
Structure II	<u>883</u>	<u>-5201</u>	<u>5,0</u>	<u>39,16</u>	b
Structure I	1264	-4860	-	-	c

Les paramètres en italique et soulignés correspondent à ceux employés dans le modèle
Références bibliographiques : a - Holder et al.¹⁵¹, b - Munck et al.¹⁵², c - Parrish¹⁵³

L'intégration de l'expression [169] est faite par la plupart des auteurs en considérant les hypothèses suivantes :

- **hypothèse 1** : la variation de la différence de volume molaire de l'eau entre la phase β et l'eau pure avec la pression et la température est négligeable (deuxième terme du membre de droite de l'équation [169]).

- **hypothèse 2** : la température employée dans ce même terme est la température moyenne :

$$\bar{T} = \frac{T + T_0}{2}$$

Avec ces hypothèses, l'expression [170] est obtenue :

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{w,0}^{\beta-0}}{RT_0} + \frac{\Delta\nu_w^{\beta-0}}{R\bar{T}} P - \frac{\Delta h_w^{\beta-0} + b/2 T_0^2 - aT_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \left(\frac{a - bT_0}{R} \right) + \frac{b}{2R} (T - T_0) + RT \ln a_w \quad [170]$$

IV - 1.1.2. Développement du terme $\Delta\mu_w^{H-\beta}$: van der Waals et Platteeuw (1959)

Les modèles de calcul d'équilibre de formation des hydrates emploient, pour la plupart, le modèle de Van der Waals et Platteeuw (1959) ¹⁵⁰ pour évaluer le terme de gauche de l'expression [38]. Il s'agit d'un modèle issu de la thermodynamique statistique qui s'appuie sur une analogie avec le modèle d'adsorption de Langmuir. Selon le modèle, le réseau cristallin formé par les molécules d'eau présente des cavités dans lesquelles les molécules hôtes s'adsorbent ; c'est l'énergie d'adsorption qui stabilise la structure de l'hydrate, la rendant plus stable que la glace ou l'eau pure.

Le modèle de van der Waals - Platteeuw considère les **hypothèses** suivantes :

- Chaque cavité de la structure de l'hydrate peut contenir au plus une molécule de gaz.
- L'interaction entre une molécule hôte et une molécule d'eau peut être calculée par un potentiel intermoléculaire en supposant la cavité parfaitement sphérique.
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules hôtes dans différentes cavités, et les molécules hôtes interagissent seulement avec les molécules d'eau voisines. L'insertion de la molécule hôte est assimilée à une adsorption décrite par la théorie de Langmuir.
- La contribution en énergie libre des molécules d'eau est indépendante du type de molécule hôte. Van der Waals et Platteeuw utilisent une phase théorique β (structure de l'hydrate sans molécules hôtes), comme phase de référence.

Selon van der Waals et Platteeuw, le premier terme de l'équation peut s'exprimer comme :

$$\Delta\mu_w^{H-\beta} = RT \sum_i^{cavités} \nu_i \ln \left(1 - \sum_k^{comp} Y_{ki} \right) \quad [171]$$

Où :

i 1,2, ... est le nombre de cavités

k 1,2, ... est le nombre de composés

ν_i est le nombre de cavités de type i par molécule d'eau

Y_{ki} est le taux d'occupation : probabilité qu'une molécule de type k occupe une cavité de type i .

Le taux d'occupation est calculé à l'aide de la théorie d'adsorption de Langmuir :

$$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_j^{comp} C_{ji} f_j} \quad [172]$$

Où :

f_j est la fugacité du gaz j

C_{ij} est la constante d'adsorption de Langmuir relative à l'espèce j dans la cavité i à T considérée

Van der Waals et Platteeuw calculent la constante de Langmuir, C_{ij} , comme un potentiel de cellule de symétrie sphérique à partir de la théorie de Lennard-Jones-Devonshire :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{ij}} \exp\left(\frac{-U_{ij}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad [173]$$

où k est la constante de Boltzman, R_{ij} est le rayon de la cavité j , $U_{ij}(r)$ correspond à la fonction du potentiel intermoléculaire de symétrie sphérique. Dans ce cas $U_{ij}(r)$ représente les interactions entre les molécules d'eau et les molécules hôtes qui forment la cavité et il est fonction du rayon de la cellule d'interaction, r , et du nombre de coordination.

D'autres méthodes pour calculer C ont été proposées, comme l'emploi du potentiel de Kihara¹⁵⁴, qui introduit un terme qui considère le diamètre des molécules. Cette méthode a été aussi décrite par Parrish et Prausnitz en 1972¹⁵³. Dans ce même travail Parrish et Prausnitz proposent le calcul de C_{ij} à l'aide d'une relation empirique fonction de la température dérivée de l'expression de C_{ij} en fonction du potentiel de puits carré, applicable quand les calculs sont faits entre 260 et 300 K (expression [174]). D'autres auteurs comme Munck et al.¹⁵² emploient cette expression de C_{ij} . Ils obtiennent les valeurs des paramètres A_{ij} et B_{ij} (cf. Tableau 28) par ajustement à des données expérimentales relatives aux hydrates de gaz pur, disponibles dans la littérature.

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) \quad [174]$$

Tableau 28 - Paramètres A_{ij} et B_{ij} de la constante de Langmuir, [174], pour le THF et le CO₂

Composé		CO ₂		THF	
		A_{ij} (K Pa ⁻¹)	B_{ij} (K ⁻¹)	A_{ij} (K Pa ⁻¹)	B_{ij} (K)
Structure I	Grandes cavités	4,19*10 ⁻⁷ a	2813 a	-	-
	Petites cavités	2,44*10 ⁻⁹ a	3410 a	-	-
Structure II	Grandes cavités	8,40*10 ⁻⁶ a	2025 a	6,5972 b	1003,22 b
	Petites cavités	8,34*10 ⁻¹⁰ a	3615 a	-	-

Références bibliographiques : a - Munck 1988¹⁵², b - Delahaye 2006³⁰

IV - 1.1.3. Expression finale pour le calcul des conditions d'équilibre de l'hydrate

Par combinaison des expressions de $\Delta\mu_w^{L-\beta}$ et $\Delta\mu_w^{H-\beta}$ avec le critère d'équilibre, les conditions d'équilibre peuvent être calculées à partir de l'équation non linéaire suivante :

$$\frac{\Delta v_w^{\beta-0} P}{RT} - \sum_i^{cavités} v_i \ln \left(1 + \sum_j^{comp} C_{ji} f_j \right) - \frac{\Delta \mu_{w,0}^{\beta-0}}{RT} + \frac{\Delta h_{w,0}^{\beta-0} + \frac{b}{2} T_0^2 - a T_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \left(\frac{a - b T_0}{R} \right) \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{b}{2R} (T - T_0) - \ln a_w = 0 \quad [175]$$

La résolution de cette équation requiert le calcul, par un modèle thermodynamique, de l'activité de l'eau dans la phase aqueuse et celui de la fugacité du gaz en fonction des conditions de T, P et de la composition de la phase aqueuse. Les expressions et les hypothèses choisies seront présentées par la suite.

IV - 1.2. Modèle pour la prédiction de a_w et f_i dans un système avec hydrates

Pour le calcul du coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide et du coefficient de fugacité de CO₂ et de THF, l'équation d'état de RKS est appliquée. La loi de mélange MHV2⁴⁷ couplée avec la version de Larsen du modèle de contribution de groupes UNIFAC⁴³ (cf. Chapitre I - 3.1.4. , page 25) est employée pour le calcul prédictif des paramètres attractifs et du covolume dans le mélange à partir des paramètres de corps purs.

Ce modèle a déjà été testé pour prédire les conditions d'équilibre L-H-V du système H₂O+THF+CO₂³⁰ et sera brièvement décrit ci-dessous.

Dans un premier temps ce modèle a été appliqué au calcul des conditions de formation des **hydrates de CO₂** à partir du système eau-CO₂.

Avant la prise en compte des équilibres avec hydrates, le modèle a été testé sur le calcul des équilibres de *solubilité du CO₂ dans l'eau*. Les résultats n'étant pas satisfaisants, un ajustement des paramètres d'interaction de groupes τ_{eau,CO_2} et $\tau_{CO_2,eau}$ a été fait, ce qui a permis une représentation satisfaisante des données d'équilibre pour des pressions comprises entre 0,1 et 148,0 MPa.

Avec les nouvelles valeurs des paramètres la prédiction de *l'équilibre L-H-V* du système eau-CO₂ donne de bons résultats : dans un domaine allant de 1,56 à 14,36 MPa l'écart entre les températures de formation de l'hydrate de CO₂ calculées et les valeurs expérimentales issues de la littérature sont de l'ordre du degré. Ceci se vérifie si les valeurs des paramètres intervenant dans le calcul du terme $\Delta \mu_w^{0-\beta}$ sont celles de Munck (cf. Tableau 27). Si les paramètres de Holder sont choisis, la déviation est plus grande, comme le montre la Figure 60. Néanmoins, une déviation systématique vers des valeurs plus grandes de température calculée est observée dans les deux cas.

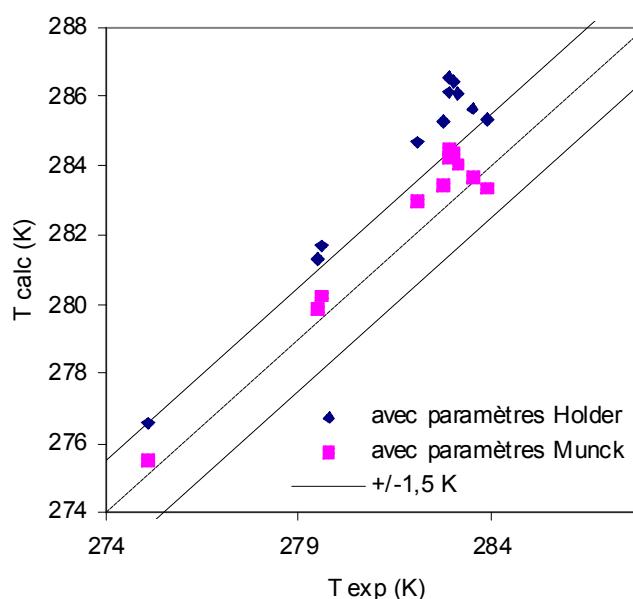


Figure 60 - Comparaison entre expérience (littérature) et calcul pour les données d'équilibre de l'hydrate de CO₂

Dans une deuxième étape, le modèle a été appliqué au calcul des conditions de formation des **hydrates de THF** dans le cas d'une solution eau-THF, les valeurs des *températures d'équilibre L-V* du système H₂O+THF prédites par le modèle grâce à l'emploi de la combinaison MHV2 - UNIFAC modifié ont été comparées avec celles de la littérature. Les prédictions sont satisfaisantes pour les valeurs de température et de pression employées dans le domaine de la réfrigération. Le Tableau 29 donne les résultats du calcul :

Tableau 29 - Représentation des données L-V relatives au système eau-THF

Système	Données	Référence	Ecart relatif (%)
H ₂ O - THF	Equilibre L-V (0,1 MPa)	Shnitko et Kogan ¹⁵⁵	4,0
H ₂ O - THF	Equilibre L-V (323 - 343 K)	Matous et al. ¹⁵⁶	3,1

La contribution essentielle aux écarts relatifs provient des données à 333 - 343 K. Il est probable que la proximité d'une zone de démixtion liquide-liquide soit à l'origine des écarts. Cependant la représentation des données est excellente à 323 K et le modèle a donc été retenu pour la représentation des données de stabilité de l'hydrate de THF.

Ensuite le modèle a été appliqué au *domaine d'équilibre L-H-V* pour ce même système, en ajustant simultanément les valeurs de A_{ij} et B_{ij} de la constante de Langmuir, expression [174], pour le THF dans les grandes cavités (considérant qu'elles sont les seules que le THF occupe en raison de sa taille). Les mesures utilisées pour ce calcul sont les valeurs d'équilibre L-H-V expérimentales disponibles dans la littérature (Seo et al. ²⁸). Ces valeurs correspondent au système eau-CO₂-CH₄ en présence de THF. Du fait de la présence de CH₄, le modèle a été vérifié pour la prédiction de l'équilibre L-H-V pour le système eau-CH₄ à partir de 78 valeurs expérimentales, ce qui a permis de le valider, un écart moyen de 0,98 % ayant été obtenu. Les valeurs des paramètres A_{ij} et B_{ij} pour le THF obtenues figurent sur le Tableau 28. Ces valeurs conduisent à une représentation des températures de formation de l'hydrate de THF associée à un écart relatif de 0,03 %.

Finalement le modèle a été employé pour prédire l'équilibre L-H-V dans le système H₂O+THF+CO₂ avec les valeurs des paramètres A_{ij} et B_{ij} obtenues précédemment pour le THF et les valeurs données par Munck utilisées pour le CO₂ (cf. Tableau 28).

Avec le modèle, il est alors possible d'obtenir les valeurs des conditions d'équilibre L-H-V pour différentes pressions de CO₂ et pour différents pourcentages de THF.

IV - 1.3. Modèle pour la prédiction de la variation d'enthalpie lors de la dissociation des hydrates de gaz

La variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate, $\forall H_d$, est définie comme le changement d'enthalpie qui a lieu quand la phase hydrate se dissocie en une phase vapeur et une phase aqueuse liquide. Sloan²¹ indique :

- $\forall H_d$ (par mole de gaz) est fonction du nombre de liaisons hydrogène de la structure cristalline et du taux de remplissage des cavités.
- $\forall H_d$ (par mole de gaz) est indépendant de la molécule hôte et n'est pas modifiée en présence de mélanges de gaz, tant que les composants sont de taille similaire et forment la même structure d'hydrate.

Donc, selon Sloan, deux hydrates de même structure formés à partir de molécules hôtes de rayon différent, proportionent une variation d'enthalpie lors de sa dissociation similaire et il indique aussi que la variation d'enthalpie rapportée à la quantité de molécules hôtes, est d'autant plus faible que le taux de remplissage augmente. En plus de l'interprétation mathématique (on divise par un nombre plus grand, donc on obtient une valeur plus faible), Tse¹⁵⁷ apporte une explication complémentaire à ce phénomène dû à l'affaiblissement des liaisons hydrogène occasionnées par le choc de la molécule hôte avec les molécules d'eau de la cavité. Un hydrate de type II avec les deux cavités occupées, proportionne une variation d'enthalpie lors de la dissociation d'environ 79 kJ par mole de gaz. Si seules les grandes cavités sont occupées, l'enthalpie est d'environ 129 kJ par mole de gaz. Cependant, si on rapporte l'enthalpie à la quantité d'eau qui forme la structure cage, elle est au premier ordre peu dépendante du taux de remplissage.

Le modèle thermodynamique décrit auparavant permet aussi le calcul de la variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate - Liquide. Pour cela, plusieurs hypothèses sont faites.

Hypothèse 1 : La principale contribution à la variation d'enthalpie correspond au changement d'état de l'eau de phase hydrate à phase liquide, la contribution des autres composants étant négligée. Cette hypothèse est conforme à ce qui a été observé par Sloan.

La conséquence de cette hypothèse est que la variation d'enthalpie lors de la dissociation se déduit directement des expressions de $\Delta \mu_w^{H-L}$.

$$\frac{\partial \frac{\Delta \mu_w^{H-L}}{T}}{\partial T} = \frac{-\Delta h_w^{H-L}}{T^2} \quad [176]$$

Par mole d'eau incluse dans la structure hydrate et passant en phase liquide :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_w^{L-H}}{RT^2} &= \frac{h_{diss}}{RT^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \mu_w^{L-H}}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^L + \mu_w^H - \mu_w^\beta}{RT} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-0}}{RT} - \ln a_w - \frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-0}}{RT} \right) - \frac{\partial \gamma_w}{\partial T} \frac{1}{\gamma_w} - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) \end{aligned} \quad [177]$$

Hypothèse 2 : L'effet de la température sur γ_w est négligé, de la sorte :

$$\frac{h_{diss}}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-0}}{RT} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) \quad [178]$$

Dans le terme où $\mu_w^{\beta-H}$ apparaît, intervient la constante d'adsorption de Langmuir (expressions [171], [172] et [174]) et, donc, sa dérivée par rapport à la température doit intervenir :

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial T} = -\frac{A_{ij}}{T^2} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) - \frac{A_{ij}B_{ij}}{T^3} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) = -\frac{C_{ij}}{T} \left(1 + \frac{B_{ij}}{T}\right) \quad [179]$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_j^{cavités} \nu_j \ln \left(1 + \sum_i^{especes} C_{ij} f_i \right) = \\ &= \sum_j^{cavités} \nu_j \frac{1}{1 + \sum_i^{especes} C_{ij} f_i} \sum_i^{especes} C_{ij} \left[\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{1}{T} \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right) f_i \right] \end{aligned} \quad [180]$$

Hypothèse 3 : L'effet de la température sur les coefficients de fugacité est négligé et, donc, il l'est aussi sur les fugacités.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) = -\sum_j^{cavités} \nu_j \frac{1}{1 + \sum_i^{especes} C_{ij} f_i} \sum_i^{especes} C_{ij} \left[\frac{1}{T} \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right) f_i \right] \quad [181]$$

En tenant compte de l'expression de $\mu_w^{\beta-0}$ décrite précédemment (cf. [169]) et en tenant compte de :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\nu^{\beta-0}}{RT} P = 2 \frac{\nu^{\beta-0} P}{R} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T + T_0} = -2 \frac{\nu^{\beta-0}}{R(T + T_0)^2} P \quad [182]$$

Le terme en $\mu_w^{\beta-0}$ peut s'exprimer comme il suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_w^{\beta-0}}{RT} = \\ - \frac{\left(h^{\beta-0} \right)_{T_0} - \left(a^{\beta-0} - T_0 \frac{b^{\beta-0}}{2} \right) T_0}{RT^2} - \frac{a^{\beta-0} - b^{\beta-0} T_0}{RT} - \frac{b^{\beta-0}}{2R} - 2 \frac{\nu^{\beta-0}}{R(T + T_0)^2} P \end{aligned} \quad [183]$$

Et la variation d'enthalpie lors de la dissociation sera :

$$\begin{aligned}
 h_{diss} &= -\left(h^{\beta-0}\right)_{T_0} + \left(a^{\beta-0} - \frac{b^{\beta-0}T_0}{2}\right)T_0 - \left(a^{\beta-0} - b^{\beta-0}T_0\right)T - \frac{b^{\beta-0}}{2}T^2 \\
 &\quad - 2\frac{v^{\beta-0}}{(T+T_0)^2}PT^2 + R\sum_j \frac{v_j}{1 + \sum_i C_{ij}f_i} \sum_i^{especes} C_{ij}f_i (B_{ij} + T) = \\
 &= -\left(h^{\beta-0}\right)_{T_0} - a^{\beta-0}(T - T_0) - \frac{b^{\beta-0}}{2}(T - T_0)^2 - 2\frac{v^{\beta-0}}{R(T+T_0)^2}P \\
 &\quad + RT\sum_j \frac{v_j}{1 + \sum_i C_{ij}f_i} \sum_i^{especes} C_{ij}f_i \left(1 + \frac{B_{ij}}{T}\right)
 \end{aligned} \tag{184}$$

Il faut remarquer que pour la structure II la variation d'enthalpie a des valeurs comprises entre 5000 et 8000 J·mole⁻¹ d'eau alors que la valeur de $\frac{v^{\beta-0}}{2R(T_0)^2}$ a une valeur (en SI) de l'ordre de 4·10⁵¹². Par conséquent, il faudrait des pressions considérables pour que cette contribution ne soit pas négligeable.

IV - 1.4. Modèle pour la prédiction de la variation du Cp lors de la dissociation des hydrates de gaz

La variation de la capacité calorifique lors de la dissociation $C_{p,diss}$, correspond à la dérivé avec la température de la variation d'enthalpie lors de la dissociation. Elle est définie par :

$$C_{p,diss} = \left(\frac{\partial h_{diss}}{\partial T}\right) \tag{185}$$

Pour un hydrate :

$$C_{p,diss} = -a^{\beta-0} + T_0 b^{\beta-0} - b^{\beta-0}T - 4\frac{v^{\beta-0}}{(T+T_0)^3}PTT_0 + R\sum_j \frac{v_j}{\left(1 + \sum_i^{comp} C_{ij}f_i\right)} \chi \tag{186}$$

Avec :

$$\chi = \left\{ \sum_i^{comp} \frac{\partial}{\partial T} [C_{ij}f_i (B_{ij} + T)] \right\} \left(1 + \sum_l^{comp} C_{lj}f_l \right) - \left[\sum_i^{comp} \frac{\partial}{\partial T} (C_{ij}f_i) \right] \left[\sum_l^{comp} C_{lj}f_l (B_{lj} + T) \right] \tag{187}$$

Or :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \sum_i^{comp} C_{ij} f_i (B_{ij} + T) &= \sum_i^{comp} \left[C_{ij} f_i - \frac{C_{ij}}{T} f_i \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right) (B_{ij} + T) \right] = \\ &= \sum_i^{comp} \left[C_{ij} f_i - C_{ij} f_i \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right)^2 \right] = - \sum_i^{comp} \left[C_{ij} f_i \left(\frac{B_{ij}^2}{T^2} + \frac{2B_{ij}}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad [188]$$

Donc :

$$\chi = \left[\sum_i^{comp} C_{ij} f_i \left(\frac{B_{ij}^2}{T^2} + \frac{2B_{ij}}{T} \right) \right] \left(1 + \sum_l^{comp} C_{lj} f_l \right) + \left[\sum_i^{comp} C_{ij} f_i \left(\frac{B_{ij}}{T^2} + \frac{1}{T} \right) \right] \left[\sum_l^{comp} C_{lj} f_l (B_{lj} + T) \right] \quad [189]$$

Et au final [186] devient :

$$\begin{aligned} C_{p,diss} &= \left(\frac{\partial h_{diss}}{\partial T} \right) = \\ &= -a^{\beta-0} + T_0 b^{\beta-0} - b^{\beta-0} T - 4 \frac{v^{\beta-0}}{(T + T_0)^3} PTT_0 \\ &\quad - R \sum_j^{cavités} v_j \frac{\sum_i^{comp} C_{ij} f_i \left(\frac{B_{ij}^2}{T^2} + \frac{2B_{ij}}{T} \right)}{1 + \sum_l^{comp} C_{lj} f_l} + R \sum_j^{cavités} v_j \frac{\left[\sum_i^{comp} C_{ij} f_i \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right) \right]^2}{\left(1 + \sum_l^{comp} C_{lj} f_l \right)^2} \end{aligned} \quad [190]$$

IV - 1.5. Comparaison des résultats expérimentaux avec la prédiction du modèle thermodynamique

IV - 1.5.1. Température d'équilibre Hydrate mixte + L + V

Les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle sous 0,2, 0,5, 1,0 et 2,0 MPa sont illustrés sur la Figure 61. Sur cette figure, les résultats du modèle sont représentés par des courbes, les résultats expérimentaux par des points. Comme précédemment, les transformations à température constante (caractéristique des eutectiques) sont signalées par des triangles verts, les transformations progressives par des cercles bleus. Sur cette figure ont été également représentées les lignes d'équilibre des hydrates simples de CO₂ et de THF calculées à partir du modèle. Pour une représentation plus claire la pression ne figure pas sur les lignes d'équilibre de la glace. Contrairement aux autres phases qui existent en présence de CO₂, elles se déplacent vers de températures plus basses avec l'augmentation de pression.

Les points d'interprétation difficile qui apparaissent à 0,5 et 1,0 MPa de pression ont aussi été représentés (carrés bleus entourés de noir pour 0,5 MPa et losanges bleus entourés de rouge pour 1,0 MPa)

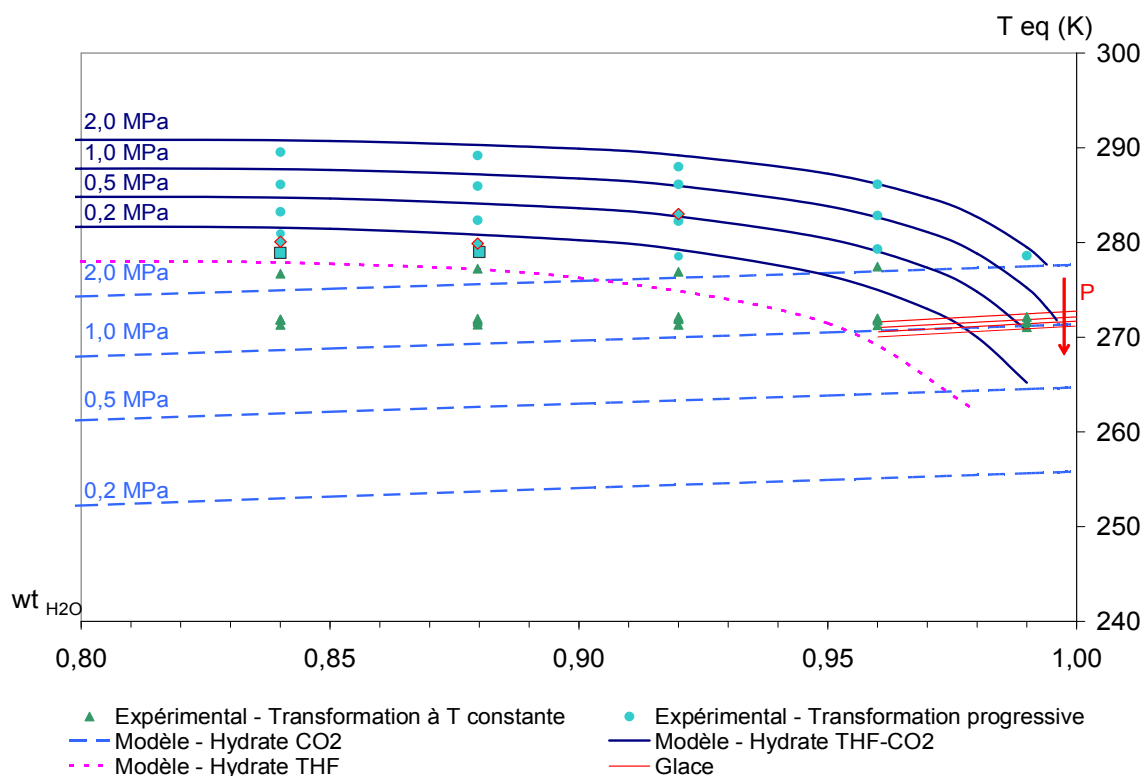


Figure 61 - Températures d'équilibre L - H - V pour des pressions allant de 0,2 à 2,0 MPa

Pour toutes les pressions de CO₂ la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte suit le même tracé que celui des points expérimentaux qui marquent la dissociation de l'hydrate mixte. La précision des résultats est commentée par la suite.

Sous 0,2 MPa de CO₂, la représentation de la courbe d'équilibre de l'hydrate simple de CO₂ permet de constater que le mélange eutectique ne peut se former qu'avec la glace. La transition à la température constante de 271,9 K (points verts alignés) correspond bien à la dissociation du mélange eutectique (hydrate mixte + glace).

A 0,5 MPa, on retrouve les mêmes enveloppes de phases que précédemment, déplacées vers des températures plus hautes. Les deux carrés bleus correspondant à des phases non identifiées (entourés sur la Figure 39) restent entre les valeurs des températures d'équilibre des deux hydrates contenant du THF, le mixte et le simple.

A 1,0 MPa les prédictions du modèle montrent que l'hydrate de CO₂ devient légèrement plus stable que la glace. Le croisement de la ligne de solidus de l'hydrate de CO₂ avec celle de l'hydrate mixte donne lieu à un nouveau mélange eutectique (hydrate mixte + hydrate de CO₂ + liquide + vapeur). De nouveau, les points correspondant à des phases non identifiées (losanges bleus, entourés sur la Figure 40) restent entre les valeurs des températures d'équilibre des deux hydrates contenant du THF, ce qui donne plus de poids à l'hypothèse d'une phase intermédiaire entre l'hydrate de THF et l'hydrate mixte de stabilité maximale (cf. point III - 1.1.1.).

La représentation à 2,0 MPa montre clairement que la transition à la température constante de 277,1 K correspond à l'eutectique (hydrate mixte + hydrate de CO₂ + liquide + vapeur) : elle coïncide avec le croisement des courbes d'équilibre de l'hydrate mixte et de l'hydrate de CO₂. La transition à température constante de 271,3 K reste pratiquement alignée avec celle de l'eutectique (hydrate mixte + glace + liquide + vapeur), qui se déplace très légèrement vers des températures plus basses à mesure que la pression augmente. Elle coïncide avec le croisement de la prolongation de la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte et celle de la glace (présente à l'état métastable).

La Figure 62 permet de voir l'écart entre les températures d'équilibre expérimentales et modélisées entre 0,2 et 2,0 MPa, qui, en moyenne, est de 0,87 K. Excepté pour trois valeurs (THF à 12 %massique et $P_{CO_2} = 0,5$ MPa, et THF à 16 %massique et $P_{CO_2} = 0,5$ et 1,0 MPa) la déviation est inférieure à 1,25 K (l'écart type est de 0,6 K). Puisque la précision dans la détermination de températures d'équilibre en DSC est de 0,1 K pour des transformations à température constante et de 0,5 K pour des transformations progressives, les données expérimentales et modélisées peuvent être considérées comme étant en bon accord. Il faut aussi noter que les valeurs obtenues expérimentalement sont plus faibles que celles prédites par le modèle.

La pression de CO_2 ne semble pas avoir un effet marqué sur la déviation (la température d'équilibre augmente avec la pression). Au contraire, il semble que la déviation entre expérience et calcul croît avec la concentration de THF.

L'écart peut avoir deux origines différentes :

- Les températures obtenues expérimentalement ne correspondent pas à la situation d'équilibre : le système n'a pas eu le temps d'évoluer jusqu'à atteindre l'équilibre du fait d'une vitesse de programmation de la température trop élevée.
- Les valeurs des paramètres A_{ij} et B_{ij} intervenant dans la constante de Langmuir pour le THF ont été obtenues et validées pour le système H_2O -THF, en l'absence de CO_2 , pour un domaine restreint de température. Pour ce système ces valeurs permettent d'obtenir une bonne représentation de l'équilibre L-H-V. Le domaine de températures couvert par les données en présence de CO_2 est nettement plus large, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la déviation entre expérience et calcul avec la concentration de THF.

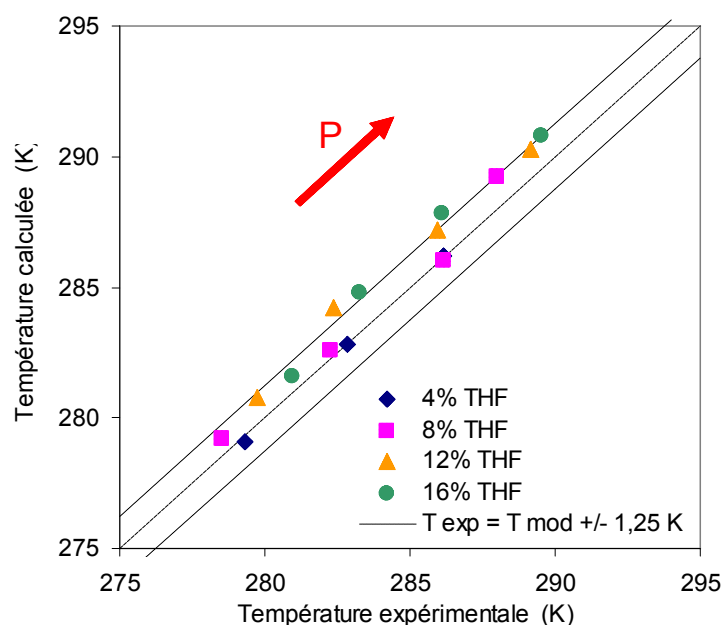


Figure 62 - Comparaison entre les températures expérimentales et calculées correspondants à l'équilibre L-H-V du système H_2O +THF+ CO_2 . Les lignes discontinues montrent la déviation $\pm 1,25$ K

Des essais additionnels ont été réalisés avec une vitesse de réchauffement de 0,2 K/min au lieu de 1,0 K/min pour tester si la première option était à l'origine des erreurs. Les déviations observées sont analogues à celles observées antérieurement, ce qui confirmerait la seconde hypothèse.

IV - 1.5.2. Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte en $J \cdot mol_{H_2O}^{-1}$

Les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux concernant la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate sont représentées sur la Figure 63. Sur cette figure, les points verts correspondent aux mesures expérimentales (associés à une erreur de ± 1 % correspondant à la

précision de la mesure d'enthalpie en DSC) et la ligne rouge correspond à la variation d'enthalpie lors de la dissociation prédite par le modèle. Comme le montre la figure, la prédiction du modèle et les résultats expérimentaux (tenant compte de l'enthalpie de dissolution du THF) sont en accord.

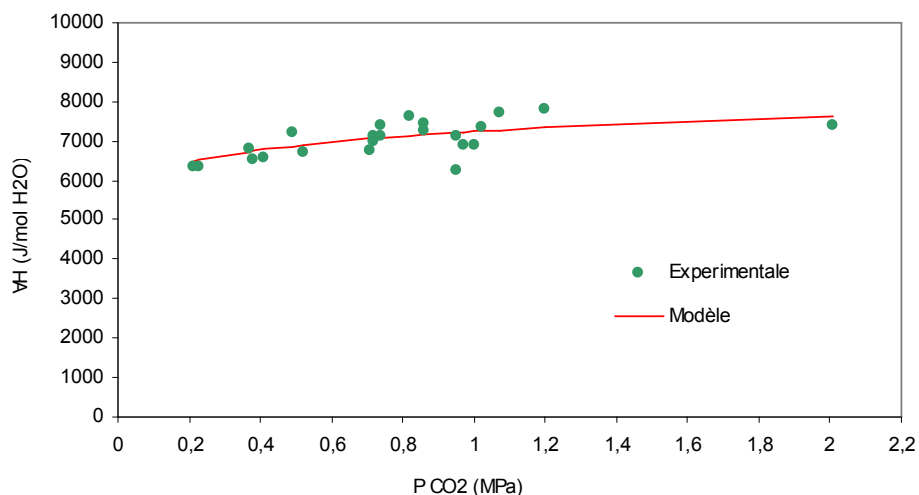


Figure 63 - Prédiction du modèle et résultats expérimentaux de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate mixte pour différentes pressions de CO₂ et 19 % mas. THF

Validation du choix des paramètres

Concernant la variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate de CO₂ - Liquide ce sont les paramètres de Munck (cf. Tableau 27) qui permettent d'obtenir des valeurs de variation d'enthalpie très proches du résultat expérimental, comme on peut le constater sur la Figure 64.

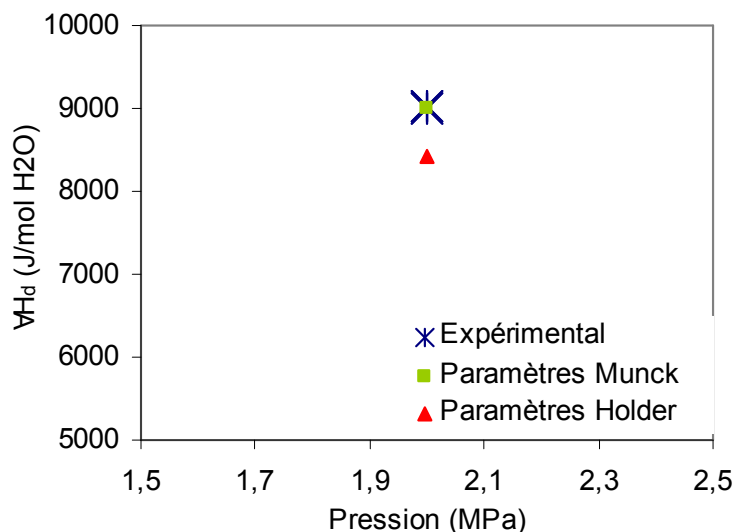


Figure 64 - Variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate simple de CO₂: valeurs expérimentales et calculées avec les paramètres de Holder ou de Munck

Verification des hypothèses du modèle

Le calcul de la variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate mixte THF+CO₂ - Liquide repose sur les hypothèses 2 et 3 suivantes :

- Hypothèse 2 : L'effet de la température sur γ_w est négligé, le terme de l'expression [177] souligné ci-dessous disparaît :

$$\frac{\Delta h_w^{L-H}}{RT^2} = \frac{h_{diss}}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) \quad [177]$$

Afin d'évaluer la pertinence de cette hypothèse, quelques tests ont été faits : si le terme souligné dans [177] est négligé, l'erreur dans le calcul de la variation d'enthalpie pour des valeurs de pression de CO₂ comprises entre 0,19 MPa et 3,50 MPa varie entre 1,9 % et 0,03 %. Il s'agit d'un terme qui peut être négligé, surtout pour des valeurs de pression élevées.

- Hypothèse 3 : L'effet de la température sur la fugacité est négligé, le terme de l'expression [180] souligné ci-dessous disparaît :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right) = \sum_j \nu_j \frac{1}{1 + \sum_i C_{ij} f_i} \sum_i C_{ij} \left[\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{1}{T} \left(1 + \frac{B_{ij}}{T} \right) f_i \right] \quad [180]$$

Pour des valeurs de pression de CO₂ comprises entre 0,19 MPa et 3,50 MPa, la valeur du terme souligné par rapport à la valeur de la fugacité varie :

- pour le CO₂ : entre 0,015 et 0,26 % sur la valeur de la fugacité.
- pour le THF : entre 7,12 et 7,64 % sur la valeur de la fugacité.

Si aucun terme n'est négligé, la valeur de $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_w^{\beta-H}}{RT} \right)$ varie entre 0,224 et -0,018 en fonction de la

pression tandis que si le terme différentiel est négligé, la valeur varie entre -0,345 et -0,656. Ceci veut dire que l'hypothèse 3 n'est pas justifiée et que le modèle pourrait être amélioré en ne négligeant pas ce terme.

Néanmoins, le fait de négliger le terme $\frac{\partial f_i}{\partial T}$ entraîne une erreur sur la valeur de l'enthalpie qui varie de 0,009 % à 0,008 % pour les valeurs de pression de 0,19 MPa à 3,50 MPa. On en déduit qu'il s'agit d'un terme négligeable pour le système eau-CO₂-THF dans les conditions de pression explorées.

IV - 1.5.3. Modélisation de la capacité calorifique

La modélisation de la capacité calorifique n'a pas donné de résultats satisfaisants (cf. Tableau 30). Si pour l'hydrate de THF les valeurs expérimentales et calculées ne sont pas très différentes, ceci n'est pas le cas pour l'hydrate mixte.

Tableau 30 - Valeurs de variation du Cp lors de la dissociation de l'hydrate mixte de THF+CO₂

Pression CO ₂ (MPa)	THF (% massique)	T équilibre (K)	$\forall Cp^{L-H}$ expér. (à T éq.) (J K ⁻¹ mole _{H₂O} ⁻¹)	$\forall Cp^{L-H}$ calculé (à T éq.) (J K ⁻¹ mole _{H₂O} ⁻¹)
0,00	19,019	277,95	51,3	39,6
0,37	19,117	282,50	45,0	3,4
0,71	19,222	284,44	48,6	-3,0
0,95	19,223	285,28	38,5	-4,4
1,20	19,110	285,89	44,4	-4,7

IV - 1.5.4. Conclusions

La comparaison des résultats modélisés et expérimentaux permet d'apporter un certain nombre de conclusions :

- Représentation des données expérimentales :
 - Le modèle permet d'obtenir une bonne prédiction de la température d'équilibre de l'hydrate mixte.
 - La même conclusion est obtenue en ce qui concerne à la représentation des données de variation d'enthalpie de changement de phase.
 - Ceci n'a pas été le cas pour le calcul de la capacité calorifique. Néanmoins, le calcul de la capacité de l'hydrate de THF permet d'obtenir une valeur proche de la valeur expérimentale.
- Hypothèses faites pour le calcul de l'enthalpie :
 - Le modèle calcule l'enthalpie de changement d'état L-H-V à L-V où le liquide n'est pas considéré comme un mélange eau-THF-CO₂ mais comme de l'eau, du THF et du CO₂ séparément. Si ceci n'est pas un problème pour le CO₂ du fait que la quantité de CO₂ restant en solution est négligeable, ce n'est pas le cas pour le THF. Pour cette raison la comparaison des données expérimentales et calculées doit tenir compte de l'enthalpie de dissolution du THF dans l'eau (qui est de l'ordre de 1,8 à 2,7 J·mol_{H₂O}⁻¹ entre 0,2 et 1,2 MPa par rapport à des valeurs de variation d'enthalpie de 6,5 à 7,3 KJ·mol_{H₂O}⁻¹).
 - L'erreur liée à la deuxième hypothèse (cf. cidessus) est faible et d'autant moins élevée que la pression est forte (entre 1,9 et 0,03 % pour des valeurs de pression de CO₂ comprises entre 0,19 et 3,5 MPa).
 - Par contre, la troisième hypothèse faite pour le calcul de l'enthalpie n'était pas correcte. Néanmoins, des calculs de sensibilité ont montré que, dans le cas du système eau-CO₂-THF, l'influence de l'hypothèse 3 sur le calcul de l'enthalpie est négligeable (entre 0,008 et 0,009 % pour des valeurs de pression de CO₂ comprises entre 0,19 et 3,5 MPa) Ceci permet de valider les hypothèses faites pour le calcul de l'enthalpie dans le système eau-CO₂-THF.
- Obtention du C_p :
 - Le modèle devra être analysé afin de déterminer la source de l'erreur du calcul du C_p .
- Valeurs des paramètres employés dans le modèle :
 - Le calcul des conditions d'équilibre et de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate de CO₂ est un critère pour la sélection des paramètres intervenant dans le terme $\Delta \mu_w^{0-\beta}$ (cf. Tableau 27). En effet, le calcul des conditions d'équilibre et de de la variation d'enthalpie donne plus de précision avec les valeurs de Munck qu'avec celles de Holder. Ceci permet de conclure que les valeurs proportionnés par Holder sont plus pertinentes que celles de Munck.
- Une perspective serait d'ajuster les valeurs de ces paramètres $A_{\text{THF grandes cav}}$ et $B_{\text{THF grandes cav}}$ en incluant les données en présence de CO₂. Il est probable que ceci permettrait d'améliorer la représentation des données eau-CO₂-THF sans trop détériorer celle relative au système eau-THF. Cependant, il a été préféré de garder la forme prédictive de la modélisation.

IV - 2. MODELISATION RHEOLOGIQUE

Dans cette partie le comportement rhéologique du coulis d'hydrates de CO₂ est décrit à l'aide du modèle de Bingham généralisé (modèle de Herschel-Bulkley, [115]) en s'appuyant sur les données expérimentales mesurées dans la boucle dynamique, comme expliqué dans le Chapitre II - 2.2.5. Le modèle prend en compte le taux d'hydrate du coulis, ϕ_s , calculé à l'aide du modèle de fraction d'hydrate décrit précédemment, Chapitre II - 2.2.4. .

$$\tau_p = \tau_c + k\dot{\gamma}_p^n \quad [115]$$

Dans un premier temps, le modèle rhéologique proposé par Marinhas⁶⁸ dans le cadre de sa thèse (cf. Chapitre I - 4.2.4. , page 40) est comparé aux premiers résultats expérimentaux obtenus sur le système eau-CO₂ dans le cadre de ce travail :

$$\tau_p = 1900 \left[2\phi_s^{3.6} + \phi_s^{5.4} \dot{\gamma}_p^{-0.77(1+\ln\phi_s)} \right] \quad [133]$$

Par la suite, un modèle rhéologique est proposé pour décrire le comportement rhéologique du coulis de CO₂ en présence d'additifs, concrètement en présence de Caflon.

Finalement, la différence de comportement en présence et en l'absence d'additif est analysée et discutée et les valeurs de viscosité apparente obtenues dans les deux cas sont comparées.

IV - 2.1. Comportement rhéologique en l'absence d'additifs

Le modèle rhéologique proposé par Marinhas⁶⁸ pour représenter le comportement rhéologique des coulis d'hydrate de CO₂ obtenus sans additif a été comparé aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail dans les mêmes conditions. Cette étape de comparaison apparaît nécessaire pour valider la cohérence des deux études.

Pour cela, un rhéogramme expérimental a été construit à partir des données (perte de charge, ΔP , et vitesse d'écoulement, u_d) obtenues lors des essais réalisés (voir conditions du Tableau 21, dans le Chapitre III - 2.1.3.). La contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation à la paroi, τ_p et $\dot{\gamma}_p$, expressions [119] et [122], ont été obtenues à l'aide de l'indice de comportement, n , donnée par la corrélation de Marinhas en fonction de la fraction d'hydrate, expression [134] :

$$\tau_p = \frac{D\Delta P}{4L} \quad , \quad \dot{\gamma}_p = \left(\frac{8u_d}{D} \right) \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{et} \quad n = -0,77(1 + \ln\phi_s) \quad [119], [122] \text{ et } [134]$$

Le rhéogramme ainsi obtenu est représenté Figure 65.

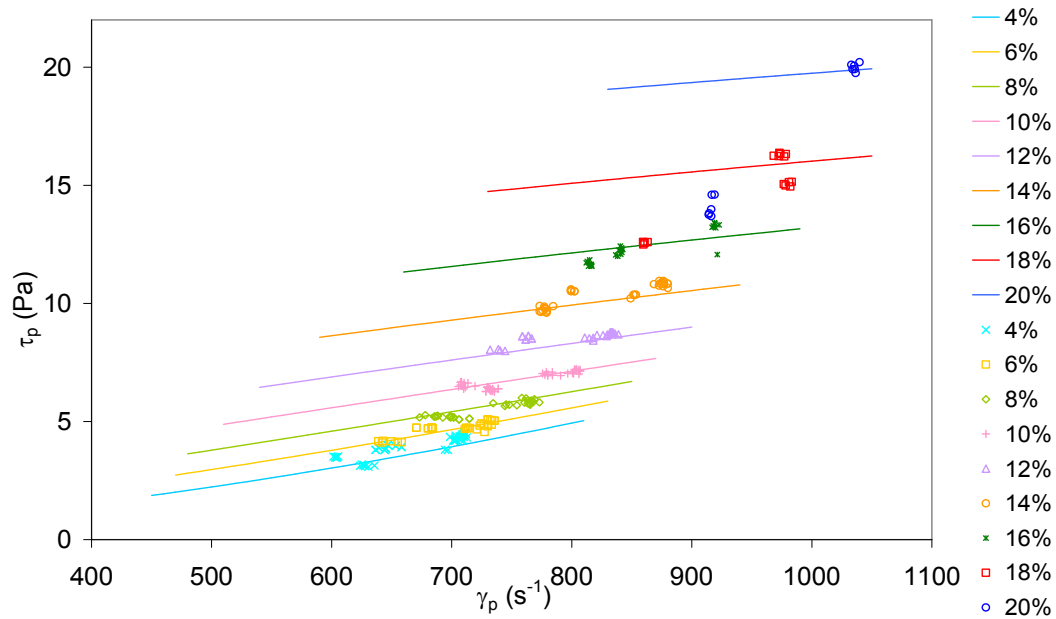


Figure 65 - Rhéogrammes expérimentaux obtenus à partir des expériences réalisées dans cette thèse (points) et modèle rhéologique proposé par Marinhas (lignes)

Comme le montre la Figure 65, le modèle décrit de façon correcte le comportement du coulis. Comme cela avait été observé dans les travaux de Marinhas, on peut néanmoins constater une dispersion croissante des données en fonction du taux d'hydrate. Les données expérimentales qui ont permis de construire le rhéogramme sont celles pour lesquelles il n'a pas été constaté visuellement d'agglomération de l'hydrate. Pour cette raison, à mesure que le taux d'hydrate augmente, le nombre de données diminue, puisque l'agglomération est plus importante à mesure que le taux d'hydrate est élevé.

La Figure 66 présente un zoom de la Figure 65 faisant apparaître des données encerclées qui semblent correspondre à un cas d'agglomération non détecté lors de l'étape de tri. Ces données sont attribuées à un même essai (n° 7 sur le Tableau 21) où durant la formation du coulis, l'agglomération s'intensifie. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que les résultats expérimentaux ne s'alignent plus sur le modèle à partir de 14 % de taux d'hydrate : le fluide en circulation dans la boucle ne contiendrait alors plus la même quantité d'hydrate en suspension. Ceci impliquerait qu'une partie de la suspension solide ne serait plus en écoulement (ex: agglomération dans une partie non-linéaire ou stagnante de la boucle).

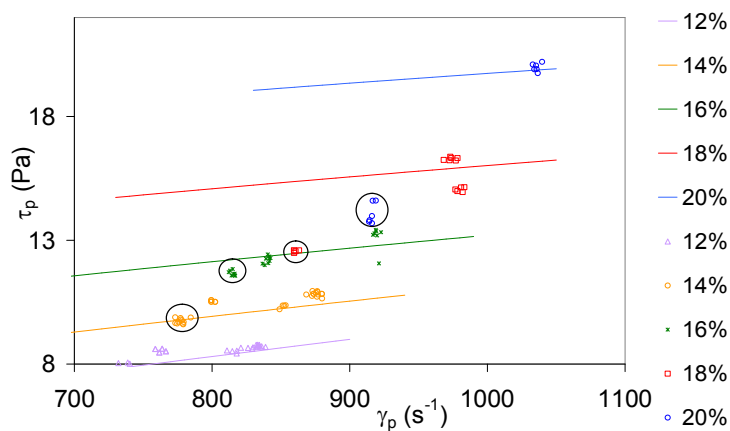


Figure 66 - Zoom sur les rhéogrammes expérimentaux (points) et le modèle rhéologique proposé par Marinhas (lignes) pour montrer les effets de l'agglomération sur le comportement du coulis

D'autre part, la dispersion des données peut s'expliquer en raison de l'incertitude de calcul sur le taux d'hydrate ^{68, 141}, de l'ordre de 10 %, qui est d'ailleurs obtenu dans des conditions hors équilibre (période d'injection) à partir de données d'équilibre.

IV - 2.2. Comportement rhéologique en présence d'additif

Le modèle rhéologique qui décrit le comportement du coulis en présence de Caflon est présenté dans cette partie. Le modèle intègre l'ensemble des résultats obtenus en présence de Caflon. Par ailleurs il est signalé que la concentration en Caflon n'a pas été un paramètre d'étude rhéologique (les valeurs des concentrations utilisées sont comprises entre 0,01 et 0,1 % massique).

IV - 2.2.1. Obtention des paramètres rhéologiques

Tout d'abord, l'indice de comportement du coulis, n_{Caflon} , a été déterminé en fonction de la fraction volumique d'hydrate. Or, à l'aide des données de perte de charge, ∇P , et de vitesse d'écoulement du coulis, la courbe $\ln\left(\frac{D\Delta P}{4L}\right)$ vs $\ln\left(\frac{8u_d}{D}\right)$ a été représentée ce qui permet d'obtenir une évolution linéaire dont la pente correspond à n_{Caflon} (cf. eq. [121]), comme le montre la Figure 67, qui correspond à un coulis chargé à 10 % volumique d'hydrates.

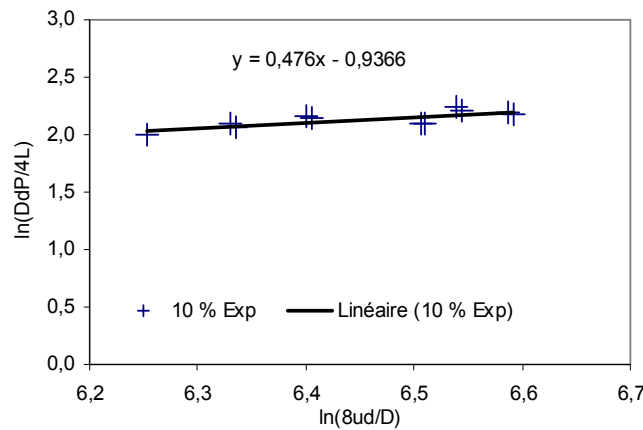


Figure 67 - Représentation de données $\ln\left(\frac{D\Delta P}{4L}\right)$ vs $\ln\left(\frac{8u_d}{D}\right)$ pour un coulis chargé avec 10 % d'hydrates de CO_2 en présence de Caflon

La Figure 68 représente l'évolution de n_{Caflon} avec le taux volumique d'hydrate et l'équation [191] donne la corrélation ainsi obtenue :

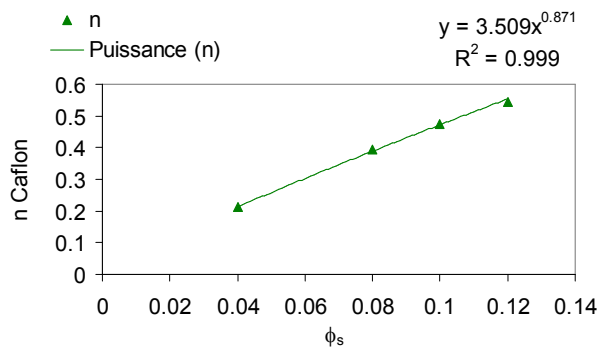


Figure 68 - Variation de l'indice de comportement avec le taux volumique d'hydrate de CO_2

$$n_{Caflon} = 3.509 \cdot \phi_s^{0.871} \quad [191]$$

Pour les valeurs de taux d'hydrate étudiées en présence d'additif (entre 4 % et 12 %) les valeurs de l'indice de comportement sont inférieures à 1 et croissantes avec le taux d'hydrate.

A partir de la valeur de l'indice de comportement, n_{Caflon} , il est possible d'obtenir les valeurs du taux de déformation, τ_p et de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}_p^n$, (selon [120] et [122]) pour chaque fraction d'hydrate. A partir de ces variables il est possible d'obtenir les valeurs des autres paramètres du modèle de Bingham généralisé, l'**indice de consistance**, k , et la **contrainte de cisaillement minimale**, τ_o .

La Figure 69 montre la représentation de τ_p et $\dot{\gamma}_p^n$, ce qui permet d'obtenir directement les valeurs des paramètres. Comme le montre la figure, les données ont pu être ajustées par une loi linéaire qui passe par l'origine, ce qui implique que la valeur de la contrainte de cisaillement minimale pour le coulis en présence de Caflon, $\tau_{c,Caflon}$, peut être considérée nulle.

$$\tau_{c,Caflon} = 0 \quad [192]$$

Les pentes correspondent à l'indice de consistance, k_{Caflon} .

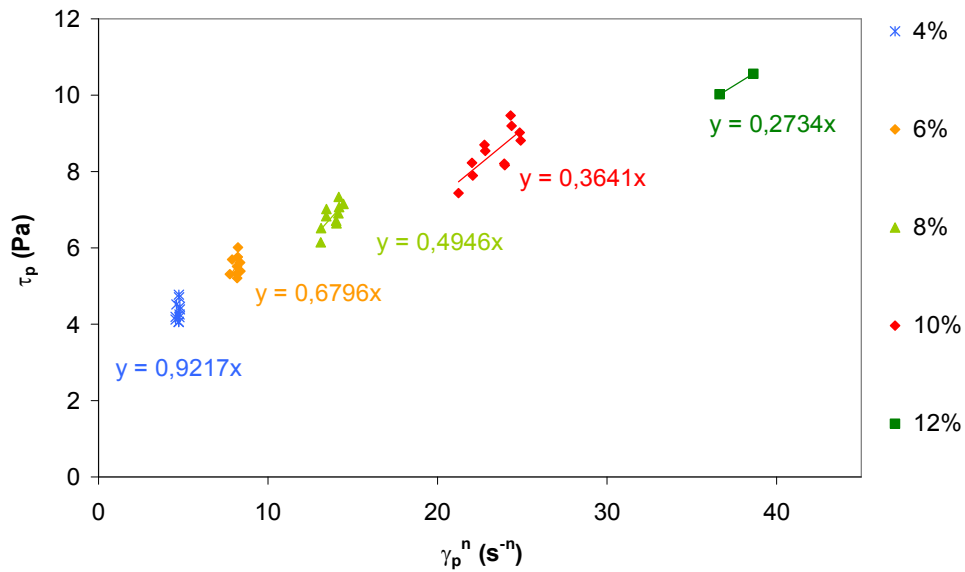


Figure 69 - Représentation du taux de déformation, τ_p et de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}_p^n$ pour les différentes fractions volumiques d'hydrate

La Figure 70 montre les valeurs de l'indice de consistance, k_{Caflon} , pour différentes valeurs de fraction d'hydrate, qui s'ajustent à une loi exponentielle, représentée par l'équation [193].

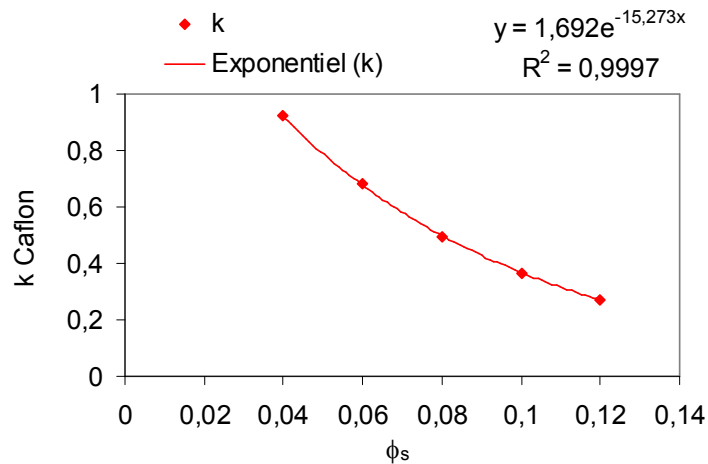


Figure 70 - Variation de l'indice de consistance avec le taux volumique d'hydrate de CO₂ en présence de Caflon

$$k_{Caflon} = 1.692 \cdot \exp(-15.273\phi_s) \quad [193]$$

IV - 2.2.2. Rhéogramme en présence de Caflon

Le comportement du coulis d'hydrates de CO₂ en présence de l'additif Caflon pour des taux d'hydrate de 4 % à 12 % peut être représenté par un modèle simple de puissance (ou de **Ostwald - de Waele**, cf. [116]) puisque la contrainte de cisaillement minimale, $\tau_{c,Caflon}$, vaut 0. D'autre part, le comportement du coulis en présence de Caflon suit un comportement **rhéofluidifiant** ($0 < n < 1$).

Le modèle rhéologique qui décrit le comportement du coulis d'hydrates en présence de Caflon qui intègre les paramètres précédemment obtenus est représenté par l'équation [194].

$$\tau_{Caflon} = 1.692 \cdot \exp(-15.273\phi_s) \cdot \dot{\gamma}^{3.509\phi_s^{0.871}} \quad [194]$$

La Figure 71 représente le rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO₂ formé par injection de gaz en présence de Caflon pour différents taux volumiques d'hydrates compris entre 4 % et 12 % (résultats expérimentaux et modèle d'Ostwald de Waele).

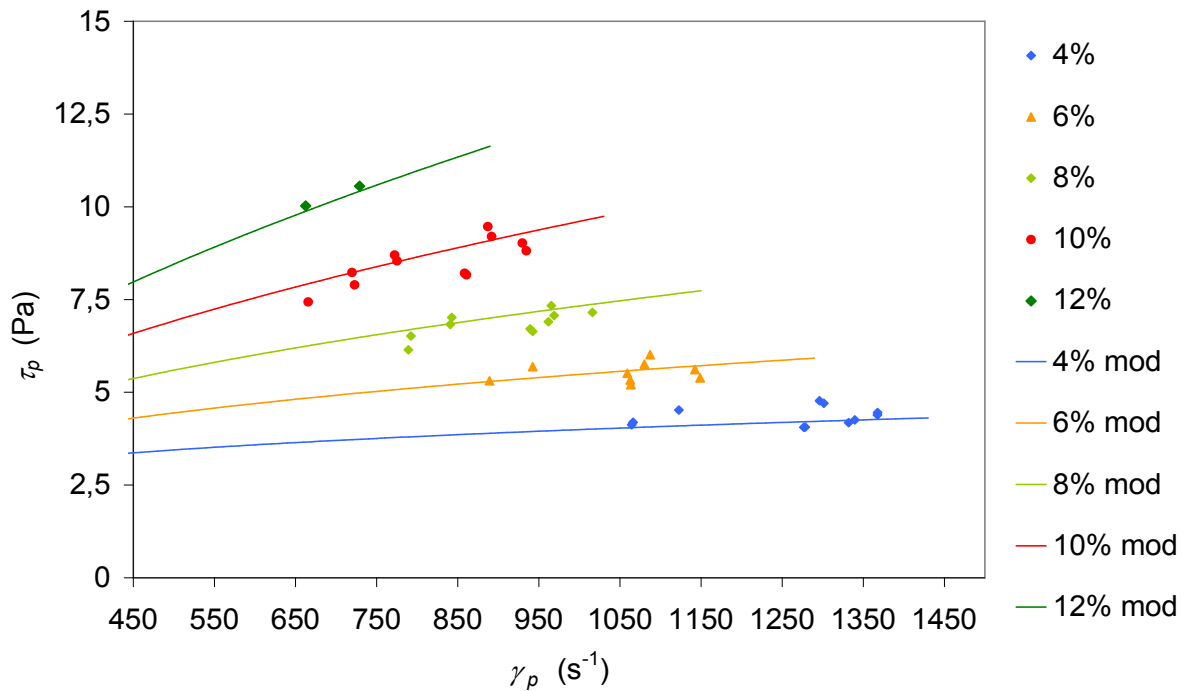


Figure 71 - Rhéogramme d'un coulis d'hydrates de CO₂ formé par injection de gaz en présence de Caflon (points : résultats expérimentaux, lignes : résultats du modèle empirique type Ostwald de Waele)

La représentation précédente permet d'affirmer que le modèle obtenu reproduit de façon correcte le comportement rhéologique du coulis en présence de Caflon. Comme précédemment sans additif, on constate une dispersion des données expérimentales qui peut s'expliquer par les mêmes raisons (cf. fin du point IV - 2.1) : incertitude de 10 % sur le calcul du taux d'hydrate et hypothèses de calcul basées sur l'équilibre alors que le calcul est effectué hors-équilibre (lors de la formation du coulis).

IV - 2.3. Comparaison de la perte de charge avec et sans additif

Sur la Figure 72 sont représentée les pertes de charge du coulis sans additif (cf. Figure 14) et en présence de Caflon obtenues à partir des modèle rhéologique empirique [133]⁶⁸ et [194] selon l'expression [119] en fonction du Re_{liq} et de la fraction solide d'hydrate.

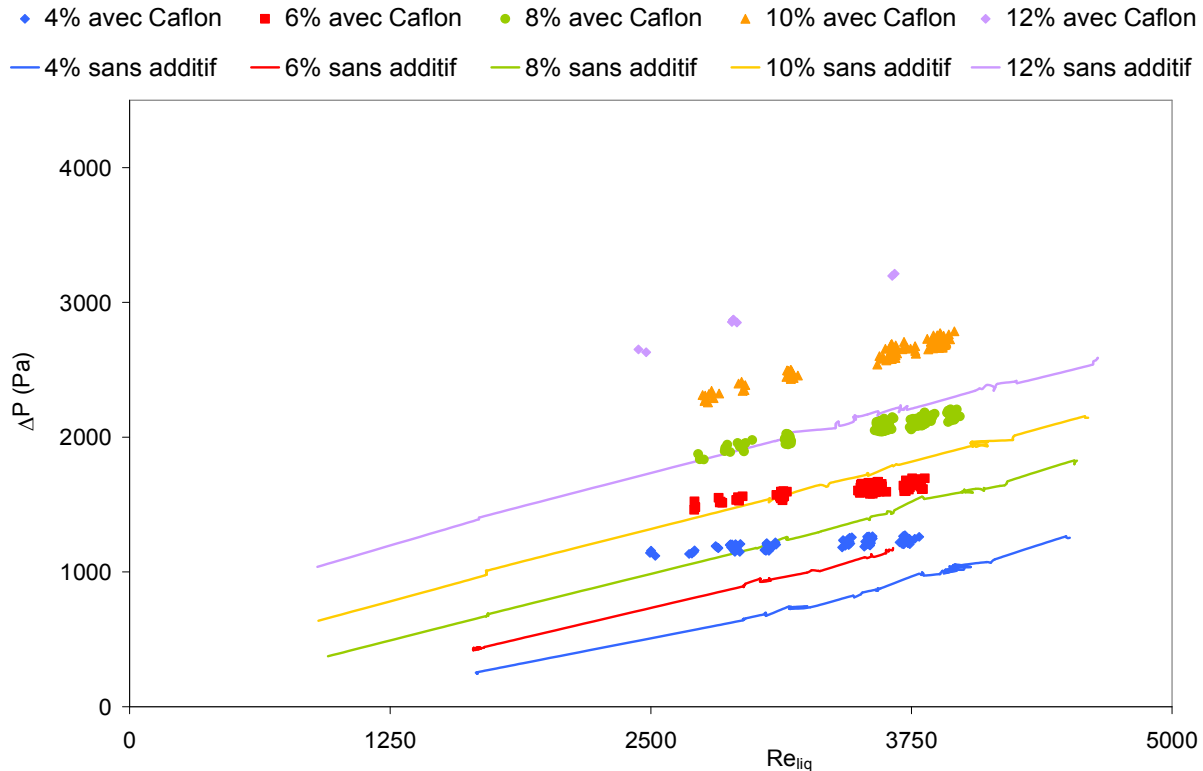


Figure 72 - Perte de charge obtenue à partir du modèle empirique du coulis en fonction du Re_{liq} et de la fraction volumique d'hydrate (points : en présence de Caflon, lignes : en l'absence d'additif⁶⁸)

Comme il peut être constaté, l'augmentation de la fraction d'hydrate fait augmenter la perte de charge dans les deux cas, ce qui est logique en raison d'une augmentation de viscosité apparente à mesure que le taux de solide augmente. Néanmoins, la perte de charge obtenue avec Caflon est supérieure à celle obtenue sans additif. Ce résultat peut sembler étonnant si l'on considère que l'additif est utilisé, en partie, pour améliorer l'écoulement du coulis et donc, diminuer la perte de charge. En effet, comme il a été conclu lors de l'étude phénoménologique, en présence de Caflon la formation de l'hydrate est favorisée en présence de Caflon (une nucléation primaire homogène plus favorable). Il peut être déduit que les cristaux formés sont plus nombreux et plus petits pour un même taux d'hydrate en présence qu'en l'absence d'additif. D'autre part, il a aussi été observé que l'additif ralentissait l'agglomération de l'hydrate. Ces deux facteurs doivent faire diminuer la perte de charge.

Cependant, il faut tenir compte aussi des caractéristiques du coulis obtenu en l'absence d'additif. En accord avec l'analyse phénoménologique effectuée précédemment, en l'absence d'additif, les phénomènes d'agglomération prématurés voire de colmatage dans certaines parties non-linéaires du circuit peuvent diminuer la charge en hydrate effective du fluide en écoulement. Par conséquent, le coulis d'hydrate produit avec surfactant pourrait présenter une charge en écoulement, et donc une perte de charge, plus importante que dans le cas sans surfactant, expliquant ainsi la différence (cf. Figure 72).

Le modèle de perte de charge empirique a été comparé à un modèle de perte de charge semi empirique sur la Figure 73. Le modèle de perte de charge semi-empirique est obtenu à partir d'un modèle classique théorique [195] :

$$\Delta P = \frac{4fL}{D} \frac{\rho u_d^2}{2} \quad [195]$$

où L est la longueur de la canalisation où la perte de charge est évaluée et f est le facteur de frottement, calculé grâce à¹³¹ :

$$4f = 0.1 \left(1.46 \frac{R_f}{D} + \frac{100}{Re} \right)^{1/4} \quad [196]$$

où R_f correspond à la rugosité des canalisations. Cette expression est applicable lorsque $8 \cdot 10^{-5} < R_f/D < 1,25 \cdot 10^{-2}$, sachant que dans la présente étude $R_f/D = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

Le nombre de Reynolds qui intervient dans l'expression de f , [196], est un nombre de Reynolds équivalent, représentatif du coulis, calculé de façon semi-empirique. En effet, la viscosité dans le nombre de Reynolds correspond à la viscosité apparente du coulis obtenue à partir du modèle rhéologique empirique [194] selon :

$$\mu_p = \tau_p^{(n-1)/n} k^{1/n} \quad [197]$$

- ◆ 4% Empirique ■ 6% Empirique ● 8% Empirique ▲ 10% Empirique ◆ 12% Empirique
 ◆ 4% semi-Théorique * 6% semi-Théorique * 8% semi-Théorique * 10% semi-Théorique * 12% semi-Théorique

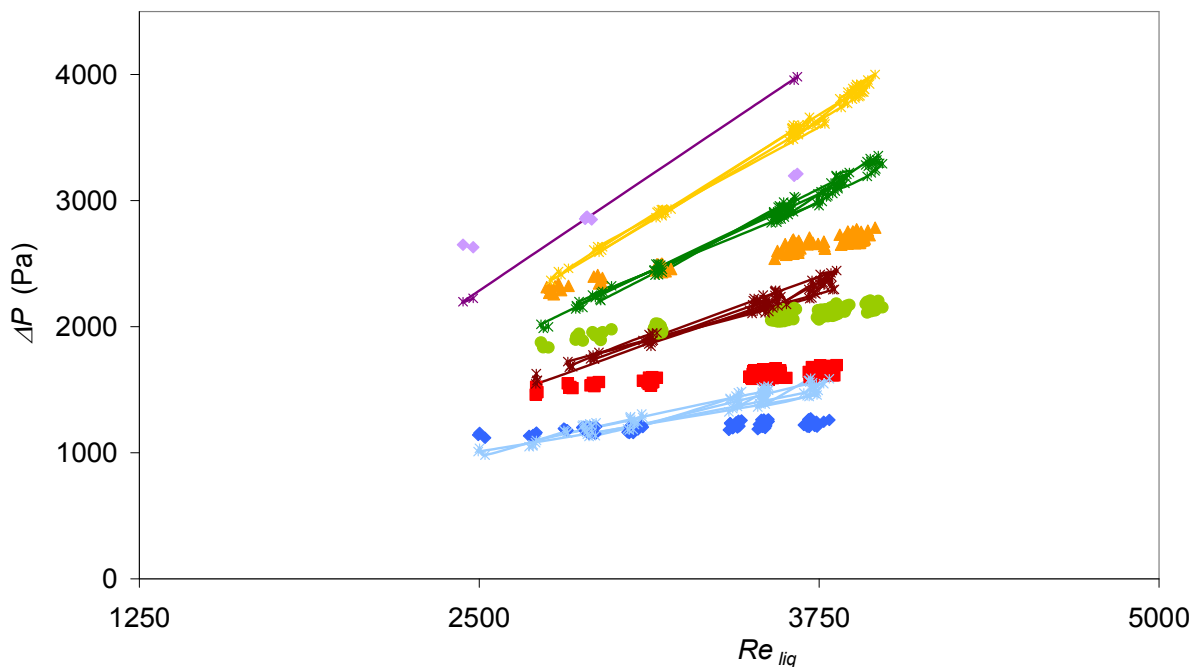


Figure 73 - Perte de charge empirique (points) et semi-théorique (points reliés par des lignes) du coulis en présence de Caflon en fonction du Re_{liq} et de la fraction volumique d'hydrate

Comme le montre la Figure 73, le modèle théorique croise l'alignement des points empiriques et arrive à reproduire le comportement du coulis pour les petites valeurs de Re_{liq} représentées (correspondant au régime de transition pour le liquide seul). Néanmoins, à mesure que le Re_{liq} augmente, la différence est de plus en plus marquée.

IV - 2.4. Comparaison de la viscosité apparente avec et sans additifs

Les modèles rhéologiques permettent d'obtenir la valeur de la viscosité apparente du coulis, $\tau_p / \dot{\gamma}_p$, en présence et en l'absence d'additif. La Figure 74 représente les résultats de viscosité apparente obtenus pour $\dot{\gamma}_p = 800 \text{ s}^{-1}$ pour le cas d'un coulis sans additif et pour le cas du coulis obtenu en présence de Caflon.

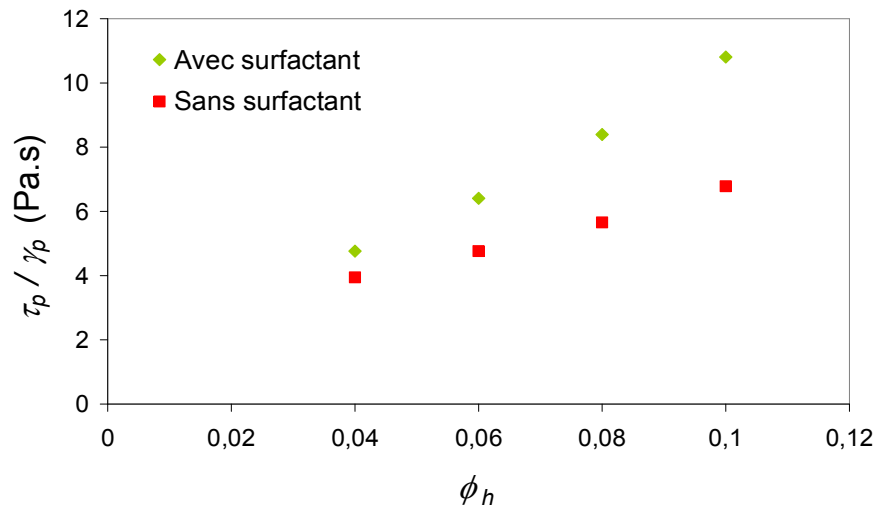


Figure 74 - Viscosité apparente des coulis d'hydrates de CO₂ avec et sans Caflon calculées par le modèle rhéologique de Herschel Bulckley (sans additif) et Ostwald de Waele (avec Caflon) à $\dot{\gamma}_p = 800 \text{ s}^{-1}$

En accord avec les observations sur la perte de charge, Figure 72, la viscosité apparente, Figure 74, augmente avec la fraction en hydrate dans les deux cas et la viscosité apparente obtenue dans le cas avec additif est supérieure à celle obtenue sans additif. La même interprétation donnée pour expliquer le comportement de la perte de charge est donnée ici, toujours en accord avec l'étude phénoménologique effectuée précédemment : le surfactant améliore l'homogénéité du coulis et ralentit les phénomènes d'agglomération et de colmatage, raisons pour lesquelles le coulis d'hydrate produit en présence de surfactant présente une charge en écoulement, et donc une viscosité apparente, plus importante que dans le cas sans surfactant.

IV - 2.5. Conclusions

Les principales conclusions qui peuvent être obtenues de cette partie sont :

- Le comportement du coulis en présence de Caflon (fluide Ostwald de Waele) est différent de celui du coulis sans additif (Herschel-Bulckley). L'absence d'un taux de cisaillement minimale avec additif indique un meilleur écoulement du coulis dès le début de l'application d'une contrainte (pompage, etc.).
- La comparaison des résultats de perte de charge ou de viscosité apparente avec et sans additif (données qui sont en accord avec l'étude phénoménologique) permettent de conclure que la présence de Caflon favorise la formation d'un coulis avec un taux de solide en suspension plus important qu'en l'absence d'additif.
- Le traitement des données pour l'obtention de la perte de charge théorique a été mené à partir de résultats empiriques de viscosité apparente. Une perspective de ces travaux pourrait conduire à évaluer la perte de charge à partir du modèle théorique classique avec un nombre de Reynolds incorporant la viscosité du coulis corrélée à partir d'une expression fonction de la fraction de solide, comme celle de Thomas [127].

CHAPITRE V : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette thèse, fruit d'une collaboration entre le Cemagref et ENSTA ParisTech, traite des coulis d'hydrates de CO₂ dans la perspective de leur utilisation en tant que fluide frigopporteur diphasique pour la réfrigération secondaire. Les fluides frigopporteurs d'intérêt industriel doivent satisfaire plusieurs critères essentiels : des caractéristiques énergétiques et de température appropriées à l'application et de bonnes conditions de formation et d'écoulement. Les travaux réalisés au cours de cette thèse visent à caractériser ces deux aspects. Ainsi, l'influence de différents additifs sur les propriétés thermodynamiques d'un hydrate de CO₂ et sur les conditions de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrates de CO₂ a été étudiée.

Concernant l'étude des propriétés thermodynamiques de l'hydrate de CO₂, l'additif employé est le tétrahydrofurane (THF). Cet additif permet de former un hydrate mixte THF+CO₂ dont les conditions de formation, la variation d'enthalpie et de la capacité calorifique lors de sa dissociation ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces données ont été comparées aux données obtenues avec un modèle thermodynamique prédictif combinant l'expression de van der Waals et Platteeuw et l'équation d'état RKS associée à la loi de mélange MHV2 et au modèle UNIFAC modifié par Larsen.

Les conditions d'équilibre de l'hydrate mixte ont été mesurées dans une gamme de pressions de CO₂ comprises entre 0,2 à 2,0 MPa et de concentrations en THF comprises entre 1 à 19 % massique, compatible avec celles de l'application en réfrigération. Les résultats obtenus ont permis de constater l'influence de la pression en CO₂ et de la concentration en THF sur la composition des phases en présence. A titre d'exemple, les phases solides contenues dans le mélange eutectique sont l'hydrate mixte et la glace, à une pression de CO₂ inférieure à 1,0 MPa, alors que si la pression est supérieure, ce sont l'hydrate mixte et l'hydrate de CO₂.

La variation d'enthalpie lors du changement de phase Hydrate mixte - Liquide et la capacité calorifique de l'hydrate mixte ont également été déterminées expérimentalement dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats montrent que l'enthalpie varie entre 265 et 304 kJ·kg⁻¹ d'hydrate en fonction de la pression. Ces valeurs sont comprises entre celle de l'hydrate de THF (274 kJ·kg⁻¹) et celles de la glace et de l'hydrate de CO₂ (333 et 374 kJ·kg⁻¹ respectivement). Les valeurs de capacité calorifique massique varient quant à elles entre 2,6 et 3,2 kJ·K⁻¹·kg_{H₂O}⁻¹.

Cette étude a montré que l'hydrate mixte THF+CO₂ présente des caractéristiques tout à fait compatibles avec les applications du domaine de la climatisation. Ainsi, entre 281 et 285 K, l'hydrate mixte THF+CO₂ peut se former à des pressions de CO₂ modérées (entre 0,2 et 0,7 MPa) et présente des variations d'enthalpie lors de la dissociation proches de celle de la glace. Par ailleurs, la capacité calorifique massique de cet hydrate est légèrement supérieure à celle de la glace (2,06 kJ·kg⁻¹·K⁻¹).

Le modèle thermodynamique employé permet d'obtenir une représentation satisfaisante des conditions d'équilibre et de la variation d'enthalpie lors de la dissociation de l'hydrate. Il reste cependant un problème dans le cas de la prédiction de la capacité calorifique.

Plusieurs voies d'amélioration du modèle sont possibles :

Tout d'abord, les valeurs des paramètres A_{ij} et B_{ij} , intervenant dans le modèle pour le calcul de la constante de Langmuir du THF, pourraient être réajustées à partir des données expérimentales incluant non seulement les données propres au THF mais, également, celles obtenues au cours de ce travail de thèse. Une amélioration possible du modèle serait de ne pas négliger, dans le cas du calcul de la variation d'enthalpie de changement de phase Hydrate - Liquide, les dérivées des coefficients d'activité et de fugacité, bien que nous ayons montré que la contribution correspondante reste faible. D'autres additifs pourraient être recherchés dans le but d'améliorer les propriétés thermodynamiques

de l'hydrate de CO₂, ou encore pour former des hydrates en l'absence de CO₂ afin d'éviter d'avoir à travailler sous pression. Les aspects sanitaires, environnementaux et de sécurité seraient des points importants à prendre en compte lors du choix d'autres additifs. En effet, le THF est très intéressant en tant qu'additif pour une application en réfrigération secondaire en raison des propriétés thermodynamiques de l'hydrate mixte formé. Cependant, sa nocivité, son inflammabilité ainsi que sa sensibilité vis-à-vis de l'oxydation limitent son application à des procédés capables de garantir une stricte étanchéité. Quoiqu'il en soit, les outils expérimentaux et de modélisation développés lors de ce travail seront très utiles pour une éventuelle poursuite des recherches sur des additifs de substitution.

L'étude de la formation et de l'écoulement d'un coulis d'hydrates de CO₂ en présence d'additifs s'est focalisée sur des substances susceptibles d'agir en tant que promoteurs de formation de l'hydrate et en tant qu'antiagglomérants. Ces recherches, auxquelles se sont jointes d'autres dans le domaine des additifs utilisés avec les hydrates ou la glace et des additifs en présence d'émulsions formées avec du CO₂ et de l'eau, ont permis de conclure que les blocs copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) présentant un bilan hydrophilique-carbophilique (HCB) approprié pouvaient être efficaces. En effet, ils préviennent la recristallisation de la glace, qui est directement liée à l'agglomération, en agissant comme les AFP, qui inhibent la croissance des hydrates ; d'autre part, ils facilitent le contact CO₂-eau, critère que doit présenter un promoteur d'hydrates. Il a également été conclu que des surfactants non ioniques du type ester de polyoxyéthylène sorbitane avec un acide gras, pouvaient donner de bons résultats (ces additifs réduisent la perte de charge des coulis de glace en limitant la taille des cristaux et ils peuvent promouvoir la formation des hydrates de méthane).

La formation et l'écoulement du coulis ont tout d'abord été étudiés sans additif. On a ainsi pu confirmer que les problèmes de formation et d'écoulement proviennent de l'hétérogénéité du coulis formé et de l'agglomération des cristaux d'hydrates. Par la suite, plusieurs additifs ont été testés, parmi lesquels deux blocs copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. L'un d'eux, le Caflon CP/PE 62, a permis d'améliorer tant les conditions de formation que d'écoulement du coulis. En effet, une analyse de plusieurs critères des essais en présence d'additifs comparés à ceux obtenus en l'absence d'additifs montre que cet additif agit comme promoteur de formation de l'hydrate de CO₂, ce qui permet d'améliorer la formation du coulis. D'autre part, il agit en tant qu'antiagglomérant et prolonge la stabilité du coulis en limitant la prise en masse de l'hydrate. Un additif de nature différente, le Tween 80 (ester de polyoxyéthylène sorbitane avec l'acide oléique), présente les mêmes caractéristiques antiagglomérantes et de promotion de la formation de l'hydrate que le Caflon CP/PE 62, avec cependant une efficacité moindre.

La connaissance de la composition exacte des additifs blocs copolymères (non révélée par le fabricant) pourrait permettre de faire une analyse plus détaillée des résultats en fonction du HCB afin d'identifier la composition optimale pour l'application. Des additifs alternatifs à ceux utilisés dans cette étude qui mériteraient d'être testés sont ceux de la gamme Pluronic de BASF ou le Tergitol TMN-6 de Dow, qui sont des blocs polymères de OE et OP. L'obtention d'additifs de ce type en vue de ce travail de recherche s'est avérée compliquée, ce qui a limité le nombre et la pertinence des surfactants testés au cours de l'étude.

L'étude rhéologique du coulis a permis de constater que la présence de Caflon CP/PE 62 améliore l'écoulement dès le début de l'application d'une contrainte (démarrage du pompage du coulis). En effet, si le comportement du coulis sans additif est bien reproduit par un modèle empirique de Herschel - Bulckley⁶⁸, le comportement du coulis en présence de Caflon CP/PE 62 suit un comportement de type Ostwald de Waele, c'est-à-dire, sans contrainte minimale avant apparition de la déformation.

D'autre part, l'étude des pertes de charge et de la viscosité apparente du coulis avec et sans surfactant permet de réaffirmer ce qui a été constaté lors de l'analyse phénoménologique du coulis, à savoir l'existence d'agglomérations plus importantes en l'absence d'additifs. De ce fait, les valeurs de pertes de charge et de viscosité apparente obtenues sans surfactant sont inférieures à celles observées avec additif, en raison d'un taux de solide en suspension a priori inférieur en l'absence d'additifs.

A l'issue de ce travail, plusieurs voies se distinguent pour la suite des recherches sur les coulis d'hydrates en vue d'une application en réfrigération secondaire. D'une part, il faut indiquer que le calcul de la fraction solide utilisé dans ce travail a été réalisé dans des conditions d'équilibre

thermodynamique mais appliqué hors équilibre. Afin de mieux représenter la réalité physique dans le but d'améliorer la précision du modèle, une des étapes suivantes de ce travail pourrait consister à tenir compte de la cinétique de formation (ou de dissociation) de l'hydrate dans le calcul de fraction solide, ce qui permettrait de réaliser le calcul hors-équilibre.

D'autres surfactants susceptibles d'améliorer la formation et l'écoulement des coulis d'hydrates de CO₂ pourraient être testés. Ces surfactants pourraient permettre d'augmenter l'interaction entre le CO₂ et l'eau ce qui se traduirait par une diminution de la tension superficielle entre le CO₂ et l'eau. Ainsi, un critère à prendre en compte lors du choix de l'additif serait la valeur de la tension superficielle entre la phase gazeuse qui contient le CO₂ et la phase liquide qui contient le surfactant. Des mesures de cinétique de dissolution du CO₂ dans la solution aqueuse telles que celles pratiquées au laboratoire pourraient aussi servir de critère.

Une mesure de la taille des cristaux d'hydrate en suspension pourrait également servir à évaluer l'efficacité des additifs en tant qu'antiagglomérants. Aujourd'hui il n'y a pas de techniques disponibles sur le marché permettant de faire ces mesures en ligne de façon précise, quoique différents groupes de recherche travaillent actuellement sur cet aspect. Une étude granulométrique permettrait en outre de proposer une approche complémentaire à la caractérisation des transferts thermiques et des pertes de charges.

Avant le transfert du procédé au niveau industriel, plusieurs aspects doivent être étudiés. En premier lieu, il serait nécessaire de faire le couplage entre la formation/dissociation du coulis avec les transferts thermiques. Pour cela, il semble fondamental de déterminer la cinétique de formation et dissociation du coulis à l'intérieur de la boucle afin de pouvoir dimensionner l'installation expérimentale. Ceci pourra garantir un taux d'hydrate maximal au niveau de l'échangeur de chaleur couplé à une dissociation optimale afin d'améliorer l'efficacité du procédé.

Finalement, il serait intéressant de considérer la formation du coulis d'hydrates de CO₂ à partir d'une émulsion entre le CO₂ et l'eau. Les conditions sous lesquelles le CO₂ peut former ces émulsions ne sont pas extrêmes (aux alentours des conditions critiques du CO₂, 7,39 MPa, 301,25 K) et la présence de micelles avant la formation de l'hydrate pourrait faciliter la formation d'un coulis homogène en taille de cristaux.

VALORISATION DU TRAVAIL

ARTICLE DE REVUE SCIENTIFIQUE A COMITE DE LECTURE

Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., **Martínez M.C.**, Rheological study of CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration, *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63, 3551-3559.

Martínez M.C., Fürst W., Dalmazzone D., Delahaye A., Fournaison, L., Thermodynamic properties of THF+CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications, *AIChE J*, **2007**, 54 (4) 1088-1095.

Prévu

Martínez M.C., Delahaye A., Fournaison L., Fürst W., Dalmazzone D., Rheological study of CO₂ hydrate slurry in the presence of additifs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**. (En préparation)

COMMUNICATIONS A DES CONGRES

Martínez M.C., Jerbi, S., Delahaye A., Fournaison L., Influence de surfactants dispersifs sur les coulis d'hydrate de CO₂. Congrès SFT 09, Golfe du Morbihan, Vannes, France, **2009**, 26-29 mai.

Delahaye A., Fournaison L., **Martínez C.**, Faucompré A., Influence of surfactants on CO₂ hydrate slurry formation, 8th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Copenhagen, Denmark, **2008**, 7-10 sept.

Martínez M.C., Delahaye A., Fournaison L., Dalmazzone D. et Fürst W., Rheological characterisation of CO₂-containing hydrate slurries for refrigeration applications. 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, British Columbia, Canada, **2008**, 6-10 July.

Martínez M.C., Delahaye A., Fournaison L., Faucompre A., Caractérisation de coulis d'hydrate de CO₂ en présence d'additifs. Congrès SFT 08. Toulouse, France, **2008**, 3-6 juin.

Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., Lin W., **Martínez M.C.**, Characterization of CO₂-containing hydrate slurries. International Congress of Refrigeration, Beijing, China, **2007**, 21-26 août.

Lin W., Delahaye A., Fournaison L.; **Martínez M.C.**, Thermal properties of CO₂ hydrate in the presence of TBAB. International Congress of Refrigeration, Beijing, China, **2007**, 21-26 août.

Martínez M.C., Delahaye A., Fournaison L., Dalmazzone D., Fürst W., Determination of the thermodynamic properties of THF+CO₂ hydrates in relation with their use in refrigeration application. 11^e Congrès SFGP, St Etienne, **2007**, 9-11 oct.

Martínez M.C., Marinhas S., Delahaye A., Fournaison L., Dalmazzone D., Fürst W., Effect of THF on CO₂ hydrates applied to refrigeration processes. 7th Conf. on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Dinan, France, **2006**, 13-15 sept.

Marinhas S., Delahaye A., Fournaison L., **Martínez M.C.**, In Etude d'un coulis d'hydrate formé par injection calibrée de CO₂ dans un liquide pré-refroidi. Congrès Français de Thermique, SFT 2006, Ile de Ré, France, **2006**, 16-19 mai.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Chourot, J.-M.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Petitet, J.-P.; Guilpart, J. Fast Experimental Device for the Determination of Hydrate Phase Diagram. In *International Congress of Refrigeration*, Washington D.C., 2003; p number : 0281.
- 2 Iida, T.; Mori, H.; Mochizuki, T.; Mori, Y. H., Formation and Dissociation of Clathrate Hydrate in Stoichiometric Tetrahydrofuran-Water Mixture subjected to One-Dimensional Cooling or Heating. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 4747-4758.
- 3 Akiya, T.; Shimazaki, T.; Oowa, M.; Nakaiwa, M.; Nakane, T.; Usuda, T.; Ebinuma, T.; Kamesaki, K. Formation Characteristics of Tetrahydrofuran Hydrate to be Used as a Cool Storage Medium. In *62nd Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers*, Tokyo, Japan 1997; p 174.
- 4 Fournaison, L.; Delahaye, A.; Chatti, I.; Petitet, J.-P., CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6521-6526.
- 5 Marinhas, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Dalmazzone, D.; Fürst, W.; Petitet, J.-P., Modelling of the Available Latent Heat of a CO₂ Hydrate Slurry in an Experimental Loop Applied to Secondary Refrigeration. *Chem. Eng. Process.* **2006**, 45, 184-192.
- 6 Delahaye, A.; Fournaison, L.; Marinhas, S.; Martínez, M. C., Rheological Study of CO₂ Hydrate Slurry in a Dynamic Loop Applied to Secondary Refrigeration. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 3551-3559.
- 7 Egolf, P. W.; Kauffeld, M., From Physical Properties of Ice Slurries to Industrial Ice Slurry Applications. *Int. J. Refrig.* **2005**, 28, 4-12.
- 8 Lugo, R. Contribution à l'étude de deux méthodes de fabrication des coulis de glace par contact direct : évaporation sous vide et injection directe. Thèse, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France, 2004.
- 9 Farid, M.; Khudhair, A. M.; Razack, S. A. K.; Al-Hallaj, S., A Review on Phase Change Energy Storage: Materials and Applications. *Energy Conv. Manag.* **2004**, 45, 1597-1615.
- 10 Inaba, H., New Challenge in Advanced Thermal Energy Transportation Using Functionally Thermal Fluids. *International Journal of Thermal Sciences* **2000**, 39, 991-1003.
- 11 Dimaano, M. N. R.; Watanabe, T., The Capric - Lauric Acid and Pentadecane Combination as Phase Change Material for Cooling Applications. *Applied Thermal Energy* **2002**, 22, 365-377.
- 12 Abhat, A., Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy* **1983**, 30, 313-332.
- 13 Heckenkamp, J.; Baumann, H., Latentwärmespeicher. *Sonderdruck aus Nachrichten* **1997**, 11, 1075-1081.
- 14 Lin, W. "Effect of TBAB on thermal properties of CO₂ hydrate". Cemagref, Antony, Rapport de Post-doctorat, 2007.
- 15 Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H., *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida, 1987.
- 16 Kang, S.-P.; Lee, H.; Ryu, B.-J., Enthalpies of Dissociation of Clathrate Hydrates of Carbon Dioxide, Nitrogen, (Carbon Dioxide + Nitrogen), and (Carbon Dioxide + Nitrogen + Tetrahydrofuran). *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, 33, 513-521.
- 17 Tanasawa, I.; Takao, S. Low-temperature thermal storage using clathrate hydrate slurries of tetra-n-butylammonium bromide: thermophysical properties and morphology of clathrate hydrate crystals. In *4th International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, Japon, 2002.
- 18 JFE Engineering Corporation, Energy-Saving Air Conditioning System Using Hydrate Slurry, http://www.jfe-eng.co.jp/en/en_r_d/en_r_d_ene.html#01.

- 19 Faraday, M.; Davy, H., On Fluid Chlorine. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1823**, 113, 160-165.
- 20 Chatti, I.; Delahaye, A.; Fournaison, L.; Petitet, J.-P., Benefits and Drawbacks of Clathrate Hydrates: a Review of their Areas of Interest. *Energy Conv. Manag.* **2005**, 46, 1333-1343.
- 21 Sloan, E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.
- 22 Jeffrey, G. A., *Inclusion Compounds*. Academic Press: 1984; Vol. 1, p 135.
- 23 McMullan, R.; Jeffrey, G. A., Hydrates of the tetra n-butyl and tetra i-amyl quaternary ammonium salts. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, (5), 1231-1234.
- 24 Shimada, W.; Shiro, M.; Kondo, H.; Takeya, S.; Oyama, H.; Ebinuma, T.; Narita, H., Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, 61, 65-66.
- 25 Andersson, V.; Gudmundsson, J. S. Flow experiments on concentrated hydrate slurries. In *1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition: 'Production Operations and Engineering - General'*, Houston, TX, USA, 3-6 oct., 1999; pp 393-398.
- 26 Deaton, W. M.; Frost, E. M. J., Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines. *U.S. Bureau of Mines Monograph* **1946**, 8, 101.
- 27 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 Equilib.* **2001**, 185, 101-109.
- 28 Seo, Y.-T.; Kang, H.; 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 Equilib.* **2001**, 189, 99-110.
- 29 Hashimoto, S.; Murayama, S.; Sugahara, T.; Ohgaki, K., Phase Equilibria for H₂ + CO₂ + Tetrahydrofuran + Water Mixtures Containing Gas Hydrates. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, (4), 1884-1886.
- 30 Delahaye, A.; Fournaison, L.; Marinhas, S.; Chatti, I.; Petitet, J.-P.; Dalmazzone, D.; Fürst, W., Effet of THF on Equilibrium and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, (1), 391-397.
- 31 McMullan, R. K.; Jeffrey, G. A., Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 42, (8), 2725-2732.
- 32 Adisasmito, S.; Frank, R. J.; Sloan, E. D., Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, 36, (1), 68-71.
- 33 Larson, S. D. Phase studies of the two-components carbon dioxide-water system, involving the carbon dioxide hydrate. Thesis, Illinois, Urbana, 1955.
- 34 Robinson, D. B.; Mehta, B. R., Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system. *J. Can. Petr. Tech.* **1971**, 10, 33.
- 35 Unruh, C. H.; Katz, D. L., *Trans AIME* **1949**, 186, 83.
- 36 Vlahakis, J. G.; Chen, H.-S.; Suwandi, M. S.; Barduhn, A. J. "The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates". 830; U. S. Department of the interior, Syracuse, Research and development report, 1972.
- 37 Redlich, O.; Kwong, J. N. S., On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews* **1949**, 44, 233-244.
- 38 Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197-1203.
- 39 Schwartzenruber, J.; Renon, H., Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1049-1055.
- 40 Peng, D.-Y.; Robinson, D. B., A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1978**, 15, (1), 59-64.
- 41 Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M., New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1709-1721.

-
- 42 Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* **1975**, 21, (6), 1086-1099.
- 43 Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2274-2286.
- 44 Vidal, J., Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33, (6), 787-791.
- 45 Huron, M.-J.; Vidal, J., New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1979**, 3, 255-271.
- 46 Michelsen, M. L., A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, 60, 213-219.
- 47 Dahl, S.; Michelsen, M. L., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* **1990**, 36, 1829-1836.
- 48 Wong, D. S. H.; Sandler, S. I., A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.* **1992**, 38, (5), 671 - 680.
- 49 Wong, D. S. H.; Orbey, H.; Sandler, S. I., Equation of State Mixing Rule for Nonideal Mixtures Using Available Activity-Coefficient Model Parameters and That Allows Extrapolation over Large Ranges of Temperature and Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, (8), 2033-2039.
- 50 Midux, N., *Mécanique et Rhéologie des Fluides en Génie Chimique*. Tec & Doc - Lavoisier: Paris, 1993.
- 51 Thomas, D. G., Transport Characteristics of Suspension. *Journal of Colloid Science* **1965**, 20, 267-277.
- 52 Mills, P., Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique - Lettres* **1985**, 46, (7), L301-L309.
- 53 Ayel, V.; Lottin, O.; Peerhossaini, H., Rheology, Flow Behaviour and Heat Transfer of Ice Slurries: a Review of the State of the Art. *Int. J. Refrig.* **2003**, 26, 95-107.
- 54 Stokes, J. R.; Telford, J. H.; Williamson, A. M., The flowability of Ice Suspensions. *Journal of Rheology* **2005**, 49, (1), 139-148.
- 55 Bel, O.; Lallemand, A. Contribution à l'étude du comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Thèse, INSA Lyon, France, 1996.
- 56 Christensen, K.; Kauffeld, M. Heat transfer measurement with ice slurry. In *IIF/IIR international conference, IIR Commission B1, Heat transfer issues in natural refrigerants*, College Park Meeting, 6-7 July, 1997; pp 127-141.
- 57 Ben Lakhdar, M. Comportement thermohydraulique d'un fluide frigoporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale. Thèse, INSA Lyon, Lyon, France, 1998.
- 58 Royon, L., Qu'est-ce que le "coulis de glace stabilisée"? *Revue Générale du Froid* **1998**, 983, 57-60.
- 59 Jensen, E.; Christensen, K.; Hansen, T.; Schneider, P.; Kauffeld, M. Pressure drop and heat transfer with ice slurry. In *IIR/IFF*, Purdue University, 2000; pp 521-9.
- 60 Doetsch, C. Pressure drop and flow pattern of ice slurries. In *3rd workshop on ice slurries of the IIR*, Lucerne, Suisse, 16-18 mai 2001, 2001; pp 53-4.
- 61 Peysson, Y.; Maurel, P.; Vilagines, R. Hydrate transportability in multiphase flow. In *11th Int. Conf. Multiphase*, San Remo, Italie, 2003; BHR Group: pp 203-218.
- 62 Peysson, Y.; Duret, E.; Maurel, P.; Vilagines, R. Stratified and dispersed flow of gas hydrates in offshore production. In *Hydrotransport 16th International Conference*, 2004; pp 455-469.
- 63 Siquin, A.; Palermo, T.; Peysson, Y., Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP* **2004**, 59, (1), 41-57.

- 64 Fukushima, S.; Takao, S.; Ogoshi, H.; Ida, H.; Matsumoto, S.; Akiyama, T.; Otsuka, T. "Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate". 166; NKK technical report, 1999; pp 65-70.
- 65 Anderson, V.; Gudmundsson, J. S., Flow Properties of Hydrate-in-Water Slurries. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, 912, 322-329.
- 66 Darbouret, M.; Cournil, M.; Herri, J.-M., Rheological Study of TBAB Hydrate Slurries as Secondary Two-Phase Refrigerants. *Int. J. Refrig.* **2005**, 28, 663-671.
- 67 Wang, W.; Fan, S.; Liang, D.; Yang, X., Experimental Study on Flow Characters of CH₃CCl₂F Hydrate Slurry. *Int. J. Refrig.* **2008**, 31, 371-378.
- 68 Marinhas, S. Caractérisation thermohydraulique de coulis d'hydrates de gaz en vue d'une application à la réfrigération secondaire. Thèse, Université Paris 13 - Nord, Cemagref, 2006.
- 69 Chilton, R. A.; Stainsby, R., Pressure loss equations for laminar and turbulent non-Newtonian pipe flow. *Journal of Hydraulic Engineering* **1998**, 124, (5), 522-528.
- 70 Andersson, V.; Gudmundsson, J. S., Flow properties of hydrate-in-water slurries. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2000**, 912, 322-329.
- 71 Gudmundsson, J. S. Cold Flow Hydrate Technology. In *4th International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, 19-23 May, 2002.
- 72 Mastai, Y.; Rudloff, J.; Cölfen, H.; Antonietti, M., Control over the structure of ice and water by block copolymer additives. *Chem Phys Chem* **2002**, 3, (1), 119-123.
- 73 Raymond, J. A.; DeVries, A. L., Adsorption Inhibition as a Mechanism of Freezing Resistance in Polar Fishes. *Proceedings of the Natural Academy of Sciences of USA* **1977**, 74, (6), 2589-2593.
- 74 Yeh, Y.; Feeney, R. E., Antifreeze Proteins. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1994**, 207, 151-IEC.
- 75 Inaba, H.; Inada, T.; Horibe, A.; Suzuki, H.; Usui, H., Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives. *Int. J. Refrig.* **2005**, 28, 20-26.
- 76 Knight, C. A.; Wierzbicki, A., Adsorption of Biomolecules to Ice and their Effects Upon Ice Growth. Part 2. A Discussion of the Basic Mechanism of Antifreeze Phenomena. *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 439-446.
- 77 Inada, T.; Modak, P. R., Growth Control of Ice Crystals by Poly(vinyl alcohol) and Antifreeze Protein in Ice Slurries. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3149-3158.
- 78 Suzuki, H.; Usui, H.; Modak, P. R.; Sakaguchi, S.; Matsuo, M.; Masaki, H.; Ohkuma, O. Flow Characteristics of Ice/Water Slurry with Surfactants Additives. In *Sixth World Congress on Chemical Engineering*, Melbourne, 2001.
- 79 Modak, P. R.; Usui, H.; Suzuki, H., Agglomeration Control of Ice Particles in Ice-Water Slurry System Using Surfactant Additives. *HVAC&R Res* **2002**, 8, 453-466.
- 80 Akiya, T.; Endo, A.; Owa, M.; Nakaiwa, M.; Nakane, T.; One, K.; Tanaka, H.; Nakata, T.; Tomiyama, S. Flocculation Prevention of Ice Slurry Using Some Surfactants. In *Eighth International Conference on Thermal Energy Storage (TERRASTOCK 2000)*, Stuttgart, 2000; pp 677-80.
- 81 Akiya, T.; Owa, M.; Nakaiwa, M.; Endo, A.; Nakane, T.; Onoe, K.; Tanaka, H.; Nakata, T.; Tomiyama, S. Prevention of Agglomeration of Ice Slurry by Addition of Surfactant. In *Fifth International Symposium on Separation Technology between Korea and Japan*, Seoul, Japan, 1999; pp 385-8.
- 82 Horibe, A.; Inaba, H.; Haruki, N. Continuous Making Characteristics of Ice Slurry with Functional Surfactant. In *Fifth Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*, Stockholm, 2002.
- 83 Lu, S. S.; Inada, T.; Yabe, A.; Zhang, X.; Grandum, S. Effective Additives for Preventing Recrystallization in Ice-Slurry Systems. In *Symposium on Energy Engineering in the 21st Century*, Hong Kong, 2000; pp 860-5.
- 84 Matsumoto, K.; Okada, M.; Kawagoe, T.; Kang, C., Ice Storage System with Water-Oil Mixture Formation of Suspension with High IPF. *Int. J. Refrig.* **2000**, 23, 336-344.

-
- 85 Matsumoto, K.; Shiokawa, Y.; Okada, M.; Kawagoe, T.; Kang, C., Ice Storage System Using Water-Oil Mixture. Discussion about Influence of Additive on Ice Formation Process. *Int. J. Refrig.* **2002**, 25, 11-18.
- 86 Suzuki, H.; Modak, P. R.; Matsuo, M.; Sakaguchi, S.; Usui, H.; Okuma, O. Flow and System Model on Ice/Water Slurry Dispersed with Surfactant Additives. In *Fifth Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*, Stockholm, 2002.
- 87 Suzuki, H.; Modak, P. R.; Sakaguchi, S.; Usui, H. Dispersion of Ice Particles in Water with Surfactant Additives. In *Fourth World Congress on Particle Technology*, Sydney, 2002.
- 88 Suzuki, H.; Modak, P. R.; Usui, H. Rheological Characteristics of Ice/Water Slurry Dispersed with Surfactants Additives. In *Fourth Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*, Osaka, 2001; pp 135-144.
- 89 Knight, C. A.; Wen, D.; Laursen, R. A., Nonequilibrium Antifreeze Peptides and the Recrystallization of Ice. *Cryobiology* **1995**, 32, 23-34.
- 90 Kitamoto, D.; Yanagishita, H.; Endo, A.; Nakaiwa, M.; Nakane, T.; Akiya, T., Remarkable Antiagglomeration Effect of a Yeast Biosurfactant, Diacylmannosylerythritol, on Ice-Water Slurry for Cold Thermal Storage. *Biotechnology Progress* **2001**, 17, 362-365.
- 91 Kelland, M. A.; Svartaas, T. M.; Øvsthus, J.; Namba, T., A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor. *Annals of the New York Accademy of Sciences* **2000**, 912, 281-293.
- 92 Makogon, Y. F.; Makogon, T. Y.; Holditch, S. A., Kinetics and Mechanisms of Gas Hydrate Formation and Dissociation with Inhibitors. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, 912, (1), 777-796.
- 93 Makogon, Y. F. "Center for Hydrates Research Annual Report". CSM, Golden, Colorado, 1995.
- 94 York, J. D.; Firoozabadi, A., Alcohol Cosurfactants in Hydrate Antiagglomeration. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 10455-10465.
- 95 Anklam, M. R.; York, J. D.; Helmerik, L.; Firoozabadi, A., Effects of Antiagglomerants on the Interactions Between Hydrate Particles. *AIChE J.* **2008**, 54, (2), 565-574.
- 96 Alapati, R.; Lee, J.; Beard, D. Two Field Studies Demonstrate that New AA LDHI Chemistry is Effective at High Water Cuts without Impacting Oil/Water Quality. In *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, 5-8 May, 2008.
- 97 Lederhos, J. P.; Long, J. P.; Sum, A.; Christiansen, R. L.; Sloan, E. D., Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, (8), 1221-1229.
- 98 Devarakonda, S.; Groysman, A.; Myerson, A. S., THF-Water Hydrate Crystallization: an Experimental Investigation. *J. Cryst. Growth* **1999**, 204, 525-538.
- 99 Zeng, H.; Wilson, L. D.; Walker, V. K.; Ripmeester, J. A., The inhibition of tetrahydrofuran clathrate-hydrate formation with antifreeze protein. *Can. J. Phys.* **2003**, 81, (1/2), 17.
- 100 Makogon, T. Y.; Larsen, R.; Knight, C. A.; Sloan, E. D., Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results. *J. Cryst. Growth* **1997**, 179, (1-2), 258-262.
- 101 Al-Adel, S.; Dick, J. A. G.; El-Ghafari, R.; Servio, P., The Effect of Biological and Polymeric Inhibitors on Methane Gas Hydrate Growing Kinetics. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 267, 92-98.
- 102 Kalogerakis, N.; Jamaluddin, A. K. M.; Dholabhai, P. D.; Bishnoi, P. R. Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetics. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, New Orleans, 2-5 Mars, 1993; pp 375-383.
- 103 Karaaslan, U.; Parlaktuna, M., Surfactants as Hydrate Promoters? *Energy Fuels* **2000**, 14, 1103-1107.
- 104 Karaaslan, U.; Parlaktuna, M., Promotion Effect of Polymers and Surfactants on Hydrate Formation Rate. *Energy Fuels* **2002**, 16, 1413-1416.
- 105 Karaaslan, U.; Uluneye, E.; Parlaktuna, M., Effect of an Anionic Surfactant on Different Type of Hydrate Structures. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2002**, 35, 49-57.

- 106 Zhong, Y.; Rogers, R. E., Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 4175-4187.
- 107 Gnanendran, N.; Amin, R., The Effect of Hydrotropes on Gas Hydrate Formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2002**, *40*, 37-46.
- 108 Rogers, R.; Zhang, G.; Dearman, J.; Woods, C., Investigations into surfactant/gas hydrate relationship. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2007**, *56*, 82-88.
- 109 Tokunaga, Y.; Ferdows, M.; Endou, H. Continuous Production of CO₂ Hydrate Slurry Added Antifreeze Proteins. In *6th International Conference on Gas Hydrates*, Vancouver, British Columbia, Canada, July, 6-10, 2008.
- 110 Li, J.; Liang, D.; Guo, K.; Wang, R., The Influence of Additives and Metal Rods on the Nucleation and Growth of Gas Hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283*, 223-230.
- 111 Bi, Y.; Guo, T.; Zhu, T.; Zhang, L.; Chen, L., Influences of Additives on the Gas Hydrate Cool Storage Process in a New Gas Hydrate Cool Storage System. *Energy Conv. Manag.* **2006**, *47*, 2974-2982.
- 112 Harrison, K. L.; Johnston, K. P.; Sanchez, I. C., Effect of Surfactants on the Interfacial Tension between Supercritical Carbon Dioxide and Polyethylene Glycol. *Langmuir* **1996**, *12*, 2637-2644.
- 113 Ryoo, W.; Webber, S. E.; Johnston, K. P., Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with Methylated Branched Hydrocarbon Surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 6348-6358.
- 114 da Rocha, S. R. P.; Harrison, K. L.; Johnston, K. P., Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation Between Water and Carbon Dioxide. *Langmuir* **1999**, *15*, 419-428.
- 115 Johnston, K. P.; da Rocha, S. R. P., Colloids in Supercritical Fluids over the Last 20 Years and Future Directions. *The Journal of Supercritical Fluids* **2008**, D.O.I.:10.1016/j.supflu.2008.10.024.
- 116 Consan, K. A.; Smith, R. D., Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50°C. *The Journal of Supercritical Fluids* **1990**, *3*, (2), 51-65.
- 117 Guan, Z.; de Simone, J. M., Fluorocarbon-Based Heterophase Polymeric Materials. 1. Block Copolymer Surfactants for Carbon Dioxide Applications. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5527-5532.
- 118 Harrison, K. L.; Goveas, J.; Johnston, K. P., Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant. *Langmuir* **1994**, *10*, 3536-3541.
- 119 da Rocha, S. R. P.; Dickson, J. L.; Cho, D.; Rossky, P. J.; Johnston, K. P., Stubby Surfactants for Stabilization of Water and CO₂ Emulsions: Trisiloxanes. *Langmuir* **2003**, *19*, 3114-3120.
- 120 Eastoe, J.; Gold, S.; Steytler, D. C., Surfactants for CO₂. *Langmuir* **2006**, *22*, 9832-9842.
- 121 Chiquet, P.; Daridon, J. L.; Broseta, D.; Thibeau, S., CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conv. Manag.* **2007**, *48*, (3), 736-744.
- 122 da Rocha, S. R. P.; Psathas, P. A.; Klein, E.; Johnston, K. P., Concentrated CO₂-in-Water Emulsion with Nonionic Polymeric Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239*, 241-253.
- 123 Dhanuka, V. V.; Dickson, J. L.; Ryoo, W.; Johnston, K. P., High Internal Phase CO₂-in-Water Emulsions Stabilized with a Branched Nonionic Hydrocarbon Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 406-418.
- 124 Butler, R.; Hopkinson, I.; Cooper, A. I., Synthesis of Porous Emulsion-Templated Polymers Using High Internal Phase CO₂-in-Water Emulsions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14473-14481.
- 125 Yang, S.-o.; Yang, I. M.; Kim, Y. S.; Lee, Y. S., Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *175*, 75-89.
- 126 Fouconnier, B.; Komunjer, L.; Ollivon, M.; Lesieur, P.; Keller, G.; Clause, D., Study of CCl₃F hydrate formation and dissociation in W/O emulsion by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *250*, (1-2), 76-82.
- 127 Kharrat, M.; Dalmazzone, D., Experimental Determination of Stability Conditions of Methane Hydrate in Aqueous Calcium Chloride Solutions Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 1489-1505.

-
- 128 Dalmazzone, C.; Hamed, N.; Clause, D.; Fouconnier, B.; Dalmazzone, C.; Herzhaft, B. The Use of DSC in the Study of the Thermodynamics and Kinetics of Formation of Model and Gas Hydrates. In *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, 2005; p 4005.
- 129 Handa, Y. P., Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, 18, (9), 891-902.
- 130 Handa, Y. P., Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, 18, (10), 915-921.
- 131 Koh, C. A.; Westacott, R. E.; Hirachand, K.; Zugic, M.; Zhang, W.; Savidge, J. L. In *Proceedings 1998 International Gas Research Conference*, San Diego (USA), 1998; pp 194-200.
- 132 Fourconnier, B.; Manissol, Y.; Dalmazzone, D.; Clause, D. Study of Trifluoromethane Hydrate Formation in W/O Emulsions: Dissociation Energy and Equilibria with Salt + Water Solutions. In *7e Journées Européennes Thermodynamique Contemporanée, 27-31 août Mons, Belgique*, 2001.
- 133 Richardson, M. J., Quantitative Aspects of Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* **1997**, 300, 15-28.
- 134 Relkin, P., Microcalorimétrie à balayage DSC - Application agroalimentaire. In *Techniques de l'Ingénieur*, 2006; Vol. P 1 270.
- 135 Claudy, P., *Analyse Calorimétrique Différentielle. Théorie et application de la d.s.c.* TEC & DOC: Paris, 2005.
- 136 Sabbah, R., Reference Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Thermochim. Acta* **1999**, 331, (2), 93-210.
- 137 Handa, Y. P.; Hawkins, R. E.; Murray, J. J., Calibration and Testing of a Tian-Calvet Heat-Flow Calorimeter. Enthalpies of fusion and Heat Capacities for Ice and Tetrahydrofuran Hydrate in the Range 85 to 270K. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, 16, (7), 623-632.
- 138 Johari, G. P., On the Origin of the Heat Capacity Feature of Annealed Ices and Ice Clathrates, and Interpreting Water's Diffusivity in Terms of the Entropy. *Chem. Phys.* **2000**, 258, 277-290.
- 139 Idel'cik, I. E., *Memento des pertes de charge*. Paris, 1986; p 71-72 ; 93-84; 95-96 ; 122-123 ;194-195.
- 140 Liverpool, U. o., Non-Newtonian Flowmetering. *Flow Measurement Guidance Note* **2002**, 36.
- 141 Marinhas, S.; Delahaye, A.; Fournaison, L., Solid fraction modelling for CO₂ and CO₂-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants. *Int. J. Refrig.* **2007**, 30, (5), 758-766.
- 142 Sloan, E. D. J.; Fleyfel, F., Reply to "comments on: hydrate dissociation enthalpy and guest size". *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 96, 233-235.
- 143 Barrer, R.; Edge, A. V. J., Gas Hydrates Containing Argon, Krypton and Xenon: Kinetics and Energetics of Formation and Equilibria. *Proceedings of the Royal Society of London* **1967**, A300.
- 144 Skovborg, P.; Rasmussen, P., Comments on: Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size. *Fluid Phase Equilib.* **1994**, 96, 223-231.
- 145 Sloan, E. D.; Fleyfel, F., Reply to "Comments on: Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size". *Fluid Phase Equilib.* **1994**, 96, 233-235.
- 146 Sloan, E. D.; Fleyfel, F., Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size. *Fluid Phase Equilib.* **1992**, 76, 123-140.
- 147 Çengel, Y. A.; Boles, M. A., *Thermodynamics: An Engineering Approach*. 4th ed.; McGraw-Hill: Boston, 2002.
- 148 Tombari, E.; Presto, S.; Salvetti, G., Heat Capacity of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate and of its Components, and the Clathrate Formation from Supercooled Melt. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 154507.

- 149 Leaist, D. G.; Murray, J. J.; Post, M. L.; Davidson, D. W., Enthalpies of Decomposition and Heat Capacities of Ethylene Oxide and Tetrahydrofuran Hydrates. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4175-4178.
- 150 van der Waals, J. H.; Platteeuw, J. C., Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* **1959**, 2, 1-57.
- 151 Holder, G. D.; Corbin, G.; Papadopoulos, K. D., Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, (3), 282-286.
- 152 Munck, J.; Skjold-Jørgensen, S.; Rasmussen, P., Computation of the Formation of Gas Hydrate. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 2661-2667.
- 153 Parrish, W. R.; Prausnitz, J. M., Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas-Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1972**, 11, (1), 26-35.
- 154 McKoy, V.; Sinanoglu, O., Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2946-2956.
- 155 Shnitko, V. A.; Kogan, V. B., *Zh. Prikl. Khim.* **1969**, 41, (6), 1305-1313.
- 156 Matous, J.; Hrnčirik, J.; Novak, J. P.; Sobr, J., *Coll. Czech. Chem. Com.* **1972**, 37, 2653-2663.
- 157 Tse, J. S., International Conference on Natural Gas Hydrates. *Annals of New York Academy of Sciences* **1994**, 715, 187.

Thèses consultées :

- KHARRAT, Mamdouh " Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage " Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris, spécialité : Génie des Procédés, 26 octobre **2004**.
- MARINHAS, Sandrine " Caractérisation Thermohydraulique de Coulis d'Hydrates de Gaz en Vue d'une Application à la Réfrigération Secondaire" Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Sciences pour l'Ingénieur - Génie des Procédés de l'Université Paris 13, 15 décembre **2006**.
- VINH, Vu Quang " Modélisation des conditions de Stabilité des Systèmes d'hydrates de Méthane en Présence de Mélanges Méthanol - Sels à l'Aide d'une Equation d'Etat d'Electrolytes " Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris, spécialité : Génie des Procédés, 25 janvier **2004**.

ÉTUDE DES COULIS D'HYDRATES DE CO₂ EN PRESENCE D'ADDITIFS POUR LA REFRIGERATION SECONDAIRE

Résumé

Les coulis d'hydrates de gaz sont une alternative intéressante en tant que fluides frigoporteurs utilisables dans les boucles de réfrigération secondaire. La génération du coulis par injection directe d'un gaz comme le CO₂ au sein d'un fluide refroidi permet de surmonter les problèmes techniques liés aux méthodes de génération mécaniques.

L'objectif de la thèse est d'étudier l'effet d'additifs sur l'amélioration des conditions d'écoulement du coulis ainsi que sur les modifications de leurs conditions de formation et leurs performances énergétiques.

Dans ce travail de thèse nous nous sommes donc attachés à caractériser l'effet de l'addition d'un promoteur d'hydrates, le tétrahydrofurane (THF) sur les conditions de formation de l'hydrate mixte THF+CO₂ dans les systèmes eau-CO₂-THF. La calorimétrie différentielle programmée, DSC, sous pression contrôlée de gaz a été employée comme technique expérimentale. Les résultats obtenus (conditions de température de formation, enthalpie et capacité calorifique de dissociation pour diverses pressions de CO₂ et concentrations de THF) ont été comparés avec les prédictions d'un modèle thermodynamique combinant l'expression de van der Waals et Platteeuw et l'équation d'état RKS associée à la loi de mélange MHV2 et au modèle UNIFAC.

Une autre partie de la thèse a été consacrée à l'étude des conditions de formation et d'écoulement d'un coulis d'hydrates à base de CO₂ en présence d'additifs. Pour cela, un dispositif expérimental capable de mesurer le débit et les pertes de charges a été employé. Après une étude phénoménologique des conditions de formation et d'écoulement des coulis, une sélection d'additifs surfactants permettant d'améliorer ces conditions a été réalisée. Une caractérisation rhéologique du coulis en présence de l'additif le plus performant complète ce travail.

Mots clés : hydrates de CO₂, transport de froid, DSC, modélisation thermodynamique, rhéologie, surfactants

STUDY OF CO₂ CLATHRATE HYDRATE SLURRIES IN THE PRESENCE OF ADDITIVES FOR SECONDARY REFRIGERATION APPLICATIONS

Abstract

Clathrate hydrate slurries are promising systems in the field of cold distribution for secondary refrigeration applications. These slurries can be generated by direct gas (ex. CO₂) injection into a precooled liquid, thus avoiding mechanical methods. The goal of the present work is to study how additives can improve flowing, formation conditions and thermal efficiency of clathrate hydrate slurries.

Firstly is studied the influence of tetrahydrofuran (THF) addition on the thermodynamics properties of the CO₂-H₂O system under mixed THF+CO₂ hydrate formation conditions. Differential Scanning Calorimetry, DSC, at controlled pressure was employed as experimental method. Experimental results (formation temperature conditions, dissociation enthalpy and heat capacity for different CO₂ pressures and THF concentrations) were compared with a model combining the van der Waals and Platteeuw approach with the RKS equation of state associated to a MHV2 mixing rule and UNIFAC model.

Formation and flowing conditions of CO₂ hydrate slurry in the presence of additives were also investigated. An experimental setup allowing pressure drop and flowrate measurements was employed. After a phenomenological study concerning conditions of slurry production and flowing, a selection of surfactants additives was made to improve these conditions. Finally, a rheological characterisation of the CO₂ hydrate slurry in the presence of the best additive completed this work.

Key words: CO₂ hydrates, cold distribution, DSC, thermodynamic modelling, rheology, surfactants

Laboratoire d'accueil : - Unité Chimie et Procédés

Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées

32 Boulevard Victor, 75015 Paris Cedex 15

- Génie des Procédés Frigorifiques

Cemagref

Parc de Tourvoie BP 44, 92163 Antony Cedex

Thèse présentée par : MARTÍNEZ VALENTÍN-GAMAZO, María del Carmen **le :** 21 avril 2009

Ecole Doctorale : N° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

Discipline : « Génie des Procédés » - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
