

XI^e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation. Saint Etienne, 9 au 11 octobre 2007, N°96, 2-910239-70-5

Captage du CO₂ par formation d'hydrates de gaz : aspects thermodynamiques et cinétiques

THIAM Assane^a, CHAUVY Fabien^a, HUYGUE Raphael^b, HERRI Jean-Michel^{a*}

^a *ENSM-SE Centre SPIN, Département GENERIC, LPMG (UMR CNRS 5148) 158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 02*

^b *IFP-Lyon, Direction Procédés, 69390 VERNAISON, France*

Résumé

Le captage du CO₂ par la formation d'hydrates de gaz est envisagé dans la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre. L'étude des équilibres triphasiques Gaz, Liquide et Hydrate du mélange CO₂- CH₄ a montré la faisabilité d'une telle technique avec une phase hydrate majoritairement composée de CO₂. Les résultats thermodynamiques ont été confrontés au modèle thermodynamique de Van der Waals et Platteeuw et nous observons une bonne concordance. L'aspect cinétique de la séparation de ces deux gaz a été aussi étudié afin de déterminer les vitesses relatives de capture des gaz. Nous remarquons une consommation très importante de CO₂ dans les premiers instants de la cristallisation. Ce résultat a été interprété grâce au modèle cinétique élaboré. Ce modèle cinétique montre des comportements différents des deux gaz. Concernant le CH₄, la consommation de gaz est limitée par le transfert gaz/liquide comme l'avaient prédit Skovborg et Rasmussen. Pour le CO₂, la consommation de gaz est limitée par la diffusion de gaz à travers la couche limitante entourant les particules d'hydrates et la réaction d'incorporation.

Mots clés:

Hydrates ; Environnement ; CO₂ ; Cinétique ; Thermodynamique

1. Introduction

La réduction des émissions de gaz à effet de serre responsables des changements climatiques est un défi scientifique et industriel de notre siècle. L'industrie représente à elle seule 21% de ces émissions de gaz à effet de serre. De plus, les émissions industrielles présentent la spécificité d'être localisées et d'émettre des gaz avec un fort pourcentage de CO₂. A titre d'exemple, on peut citer l'industrie sidérurgique française qui représente près presque un quart des émissions de CO₂ industrielles avec des teneurs en CO₂ qui peuvent aller jusqu'à 30%. La production gazière de méthane peut également présenter de fortes teneurs en CO₂, qui plus est à fortes pressions. Un procédé de captage du CO₂ peut être envisagé sur de tels procédés.

Les procédés de captage du CO₂ existants (absorption aux amines, membranes, ...) doivent être améliorés pour optimiser les rendements énergétiques. Dans cette optique, de nouveaux procédés peuvent être étudiés tels que le captage par formation d'hydrates.

Les hydrates de gaz sont des composés solides ayant l'apparence et la consistance de la glace et qui se forment par combinaison de molécules de gaz et d'eau dans des conditions de basses températures et de fortes pressions. Les molécules de gaz sont piégées dans un réseau cristallin formé de molécules d'eau. Leur utilisation dans la séparation de gaz est envisageable d'une part pour leur grande capacité de stockage de gaz (160 volumes de gaz pour un volume d'hydrate) et d'autre part pour leur sélectivité.

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : herri@emse.fr

En effet les conditions de stabilité changent d'un gaz à un autre. Par exemple, à 274 K, l'hydrate de CO₂ se forme à 14 bars tandis que l'hydrate de CH₄ se forme à 28 bars. Il est donc envisageable qu'un hydrate formé à partir d'un mélange de CO₂ et de CH₄ soit plus riche en CO₂ que le gaz à partir duquel il se forme. Le principe de la séparation est celui d'une distillation multi-étagée. La Figure 1 en donne l'illustration.

La séparation de gaz par voie hydrate a été étudiée par (Kang *et al.*, 2005) sur un mélange CO₂/N₂ avec utilisation d'un additif (THF) comme promoteur thermodynamique. L'ajout de cet additif permet d'abaisser les pressions opératoires. Les résultats jugés satisfaisants ont conduit (Nguyen et Herri, 2006) à s'intéresser à un autre additif (TBAB) sur le même mélange de gaz. Leurs travaux ont été consacrés à l'aspect thermodynamique.

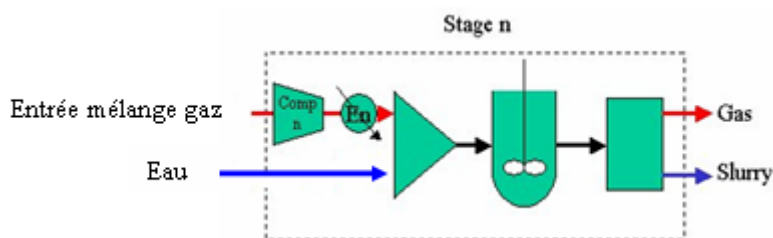


Figure 1. Schéma de principe de la séparation par formation d'hydrates

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons au mélange CO₂/ CH₄. L'ajout d'additifs thermodynamiques n'est pas pour le moment prévu car le mélange à séparer dans le cas des applications visées est déjà sous haute pression. L'étude s'articule en 2 volets :

- La partie thermodynamique qui consiste à élaborer expérimentalement les diagrammes de phases qui permettent de connaître les compositions des phases gaz et hydrate + liquide pour chaque couple de température et de pression. Cette partie permet de juger la faisabilité d'une telle technique en donnant des informations précises sur le nombre d'étages à réaliser pour obtenir la séparation désirée. Les données expérimentales obtenues sont confrontées au modèle thermodynamique de (Van der Waals et Platteeuw, 1957).
- L'aspect cinétique qui consiste à étudier les vitesses relatives de captage des deux gaz. Ce dernier est rendu possible grâce à un échantillonneur ROLSI en ligne relié à un chromatographe phase gazeuse qui nous permet de suivre la composition de la phase gazeuse pendant la cristallisation. Préalablement à cela, une étude expérimentale de la solubilisation des gaz dans l'eau est faite pour obtenir les constantes de vitesse de dissolution dans l'eau pure. Ces constantes de vitesse (*kla*) sont nécessaires dans l'exploitation du modèle cinétique de cristallisation élaboré.

2. Matériels et Méthodes

Le dispositif expérimental schématisé sur la Figure 2 est constitué d'une cellule (cuve) en verre de 0.2m de hauteur, 0.003m d'épaisseur et 0.1075m de diamètre rempli de 800 g de liquide. La cuve est enfermée dans un autoclave dans lequel la pression peut atteindre 100 bars. L'autoclave est muni de hublots permettant de voir à l'intérieur du réacteur. Un agitateur vertical muni de quatre pales y est monté. Les vitesses d'agitation peuvent varier entre 0 et 600 rpm. Le réacteur est maintenu en température grâce à un cryostat. Les mesures de température et de pression se font respectivement à partir d'une sonde Pt100 qui plonge dans le liquide et un capteur de pression avec une précision de 1 bar sur la gamme 0-100 bars.

Un échantillonneur ROLSI fabriqué par l'école des mines de Paris est monté sur le réacteur. Cet échantillonneur en ligne permet de prélever le gaz dans le réacteur et d'envoyer l'échantillon dans un chromatographe phase gaz (Varian model 38002 CG) équipé d'un détecteur TCD et de deux colonnes PoraBOND Q et CP-Molsieve. Ce système de deux colonnes en parallèle permet de séparer une large gamme de gaz. L'intégration des pics est possible grâce au logiciel Galaxie fourni par Varian.

Un système d'échantillonnage permet de prélever la phase liquide grâce à une valve et de l'analyser par réfractométrie et chromatographie ionique.

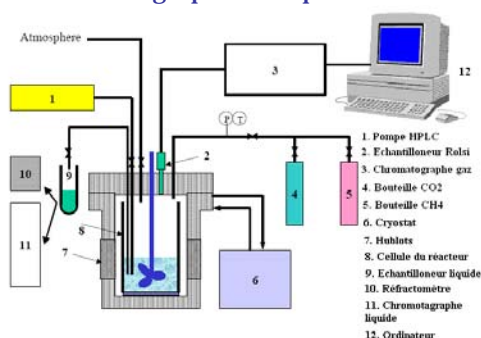


Figure 2. Dispositif expérimental

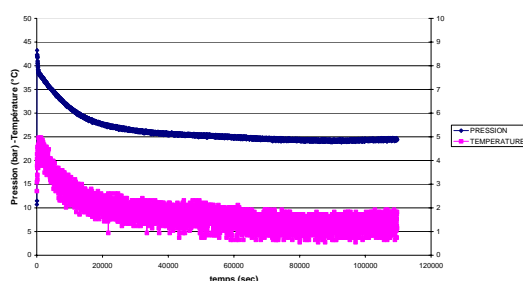


Figure 3. Evolution grandeurs physiques. Détermination de l'équilibre thermodynamique d'un mélange CO_2/CH_4 ($P_{CO_2}=10b$ $P_{CH_4}=30b$)

2.1 Protocole expérimental-Aspect thermodynamique-Détermination des diagrammes de phases

Nous rappelons que le premier objectif de l'étude est de déterminer les conditions thermodynamiques de formation/dissociation des hydrates à partir d'un mélange CO_2/CH_4 .

Dans un premier temps, le réacteur est rempli de 800 g d'eau puis refroidi à une température de consigne de 273 K au niveau du cryostat. La vitesse d'agitation est réglée autour de 400 rpm. Cette vitesse d'agitation est la vitesse limite du vortex. Au-delà de cette valeur, le bas du vortex vient contacter les pales de l'agitateur et génère une quantité de bulles. La surface gaz-liquide n'est alors plus identifiable à la surface du vortex mais l'on doit ajouter la surface des bulles, que nous ne pouvons pas quantifier. Le graphe 3 montre l'évolution de la température et de la pression pour une expérience réalisée avec des pressions de charge de 10 bars de CO_2 et 30 bars de CH_4 .

A $t = 0$, on introduit 10 bars de CO_2 puis 30 bars de CH_4 . L'agitation est ensuite mise en route, ce qui se traduit par une augmentation de la température. On observe une diminution rapide de la pression due en grande partie à la solubilisation des gaz. Après un temps relativement court (10 min environ), on observe un changement de pente qui témoigne de la formation des hydrates. Le palier de pression habituellement observé lorsque la solution liquide arrive à saturation n'est pas présent dans notre cas de figure, le temps d'induction est pratiquement nul.

La pression et la température diminuent jusqu'à atteindre un palier qui traduit l'équilibre thermodynamique. L'analyse de la phase gazeuse par chromatographie permet alors de connaître la composition du gaz en équilibre avec l'hydrate.

L'étape de dissociation est mise en œuvre (non représentée sur la Figure 3). Le réacteur est chauffé à une vitesse de $1.5^\circ K/h$. Pendant cette étape, le système est toujours à l'équilibre thermodynamique. Des prélèvements et analyses de la phase gazeuse permettent d'avoir des points d'équilibre supplémentaires.

2.2 Protocole expérimental-Etude de la solubilisation des gaz dans l'eau-Détermination des constantes de vitesse

Au début de l'expérience, le réacteur est chargé de 800 g d'eau. La température du cryostat est fixée à 273K. A l'instant $t = 0$, le gaz est introduit dans le réacteur alors que l'agitation est stoppée. La pression ne doit pas être très importante pour éviter la formation des hydrates. La pression diminue du fait du refroidissement du réacteur et aussi d'une faible vitesse de solubilisation du gaz lorsque le liquide n'est pas agité.

A $t = t_a$, l'agitateur est mis en route et on observe une forte diminution de la pression jusqu'à saturation (t_s) du liquide en gaz qui se traduit par une stabilisation de la pression.

Ce protocole permet de déterminer la quantité de gaz consommée par solubilisation entre l'instant t_a et t_s . A partir de l'équation de la vitesse de consommation, nous pouvons remonter à la valeur de la constante kla protocole décrit par (Herri, 1994).

2.3 Protocole expérimental-Etude des vitesses de capture des gaz

La détermination des vitesses de capture revient à mesurer la composition de la phase gazeuse pendant la cristallisation. Le protocole est le même que pour une détermination de conditions thermodynamiques. La phase gazeuse est échantillonnée et analysée toutes les 30 minutes.

3 Résultats et Discussions

3.1 Résultats thermodynamiques des hydrates mixtes

Le protocole expérimental permet de déterminer les conditions thermodynamiques d'équilibre des hydrates formés à partir d'un mélange gazeux de CO_2 et de CH_4 . L'objectif est de couvrir une large gamme de composition de CO_2 à des températures proches de 1°C. Les résultats sont comparés au modèle thermodynamique et consignés dans le Tableau 1. On peut voir que le modèle représente relativement bien les pressions de formation de ces hydrates mais avec des erreurs inférieures 7%. Le test préalable du modèle sur les hydrates purs de CO_2 et de CH_4 montre qu'il représente bien les conditions thermodynamiques des corps purs avec des écarts inférieurs à 4%.

Tableau 1. Comparaison modèle-expériences thermodynamique hydrates $CO_2+ CH_4$

% CO_2	T (°C)	Pexp (bar)	Pmod (bar)	Déviations
0	274,3	29	29,15	0,5%
8	274,3	26,5	26,4	0,4%
14,5	274,3	23,4	24,7	5,6%
18	274,5	24,7	24,3	1,6%
64,8	274,3	16,9	17	0,6%
64,8	274,3	17,3	17	1,7%
66,5	276,8	22	22	0,0%
66,7	274,9	19,31	17,9	7,3%
67,2	275,6	17,9	19,2	7,3%
71	274	15	15,9	6,0%
71,4	274,3	15,6	16,3	4,5%
72,2	275,2	17	17,9	5,3%
73,1	276	18,7	19,5	4,3%
75,3	277,5	22,1	22,75	2,9%
100	274,3	14,5	14,3	1,4%

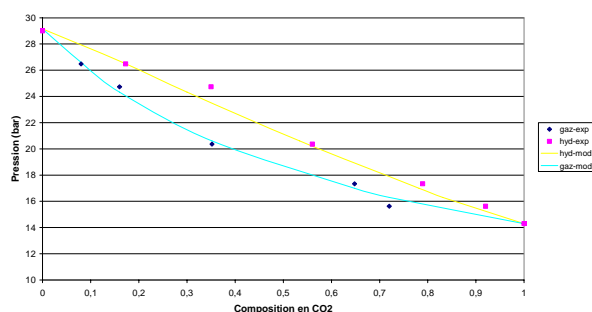


Figure 4. Diagramme de phase Gaz-Hyd+Liq pour un mélange CO₂- CH₄

Les expériences réalisées permettent de tracer le diagramme de phase pour une température de 274.3K. La composition de la phase gazeuse est déterminée par chromatographie et la composition de la phase liquide + hydrate est déterminée par bilan matière. Le graphe 4 représente le diagramme de phase gaz-hydrate pour une température de 274.3K obtenu expérimentalement et comparé au modèle thermodynamique. Le diagramme montre que l'hydrate mixte formé à partir d'un mélange gazeux de CO₂ et de CH₄ est plus riche en CO₂ que le mélange initial. Une séparation par voie hydrate est donc envisageable. Cependant le fuseau de séparation n'est pas très large, ce qui signifie un nombre d'étages plus important pour une séparation désirée.

Le lecteur peut se référer à l'ouvrage d'E.D. Sloan (Sloan, 1998) pour le développement du modèle thermodynamique de (Van der Waals et Platteeuw, 1957). Le modèle représente assez bien les pressions d'équilibre et les compositions des différentes phases. Les diagrammes de phase de ce même mélange à des températures supérieures sont à l'étude pour couvrir une zone de température plus importante.

3.2 Résultats cinétiques-Détermination des constantes de vitesse de dissolution

Le graphe 5 donne l'évolution de la constante de dissolution du gaz en fonction de la vitesse d'agitation pour le CO₂ et le CH₄. On observe que la constante de transfert varie très peu pour les vitesses d'agitation inférieures à 300 rpm. A partir d'une vitesse d'agitation proche de 400 rpm, la constante de vitesse varie exponentiellement en fonction de la vitesse d'agitation. Cette vitesse correspond à un changement de régime hydrodynamique dans le réacteur (passage d'un régime laminaire à un régime turbulent, entrainement de bulles par l'agitateur). Ces observations sont conformes aux résultats de (Pic, 1999) pour le CH₄.

Notons aussi que la pression n'a pas d'influence importante sur la valeur de la constante de réaction d'après les résultats de (Chang et Morsi, 1991).

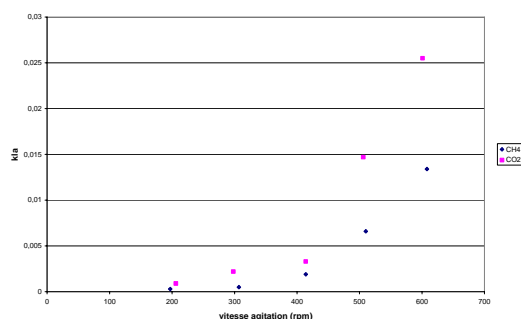


Figure 5. Evolution de la constante de solubilisation en fonction de la vitesse d'agitation pour le CO₂ et le CH₄

3.3 Résultats cinétiques-Détermination des vitesses de capture des gaz

Les vitesses de consommation de CO₂ et de CH₄ durant la formation d'hydrates mixtes ont été étudiées à différentes compositions et pressions de charge. Plusieurs expériences ont été réalisées mais nous exploitons ici deux expériences avec des compositions initiales de 25% et 50% en CO₂ et à la même vitesse d'agitation de 400 rpm.

Les graphes 6a et 6b montrent l'évolution de la consommation des gaz (CO₂ et CH₄) depuis la mise en route de l'agitateur. L'étape de solubilisation et l'étape de cristallisation sont donc indissociables.

Nous observons des vitesses constantes en début de cristallisation et qui diminuent par la suite. Ces observations sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux d'(Englezos-Bishnoi, 1987). Nous remarquons aussi que la consommation du CO₂ est beaucoup plus rapide que celle du CH₄ aux premiers instants (50 à 80% du CO₂ consommé l'est au bout de 10 min environ). Ceci s'explique par le fait que le CO₂ a une solubilité plus importante que le CH₄ et que sa constante de transfert kla est supérieure à celle du CH₄. Après cette étape de solubilisation (début de la formation des hydrates), on remarque que la vitesse de consommation du CH₄ est plus rapide que celle du CO₂.

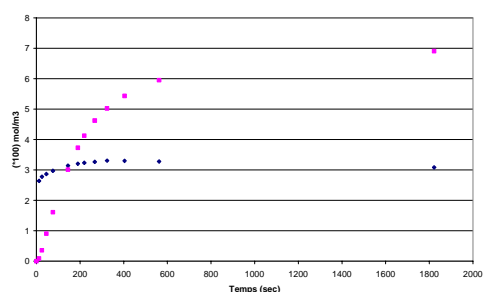


Figure 6a. Consommation de CO₂ ♦ et CH₄ ■ Xco₂ = 25%

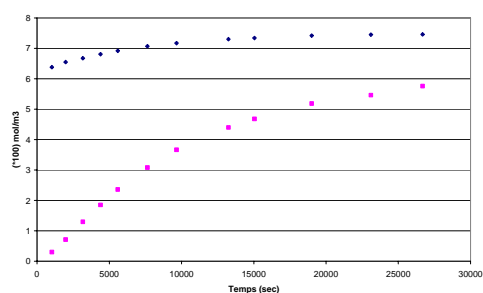


Figure 6b. Consommation de CO₂ ♦ et CH₄ ■ Xco₂ = 50%

Pour expliquer ces résultats, nous émettons 2 hypothèses :

1. Si nous supposons que la consommation de gaz pendant l'étape de cristallisation est limitée par le transfert gaz liquide ($r = kla (C_{ext} - C) V$) comme le prédisent les modèles de (Skovborg-Rasmussen, 1994 ; Herri et Pic, 1999) pour le CH₄, nous pouvons dire que la faible consommation de CO₂ est due à une force motrice moins importante pendant la cristallisation due à la forte solubilité du CO₂ dans l'eau.
2. Une autre possibilité est de supposer que la consommation de gaz pendant l'étape de cristallisation n'est pas limitée par le même phénomène pour les deux gaz. Pour le CH₄, (Skovborg et Rasmussen, 1994) ont établi que le transfert gaz-liquide est limitant. Cependant leur modèle n'a pas été étendu au CO₂.

Pour répondre à ces deux hypothèses, un modèle cinétique de cristallisation a été élaboré et testé d'abord sur la cristallisation des hydrates purs de CO₂ et CH₄. Il est présenté dans la partie suivante.

3.4 Résultats cinétiques-Modèle cinétique

Le modèle présenté ici permet de suivre l'évolution de la pression du réacteur en fonction. Il faut rappeler que les expériences se font en batch donc sans appoint de gaz. Le modèle se décompose en deux étapes :

- Le transfert du gaz depuis la phase gazeuse à la phase liquide (solubilisation du gaz)
- La diffusion du gaz à travers une couche limite autour des particules et la réaction d'incorporation.

La Figure 7 ci contre représente l'évolution des fractions molaires en gaz dans le réacteur. On peut y déterminer les forces motrices des différentes vitesses.

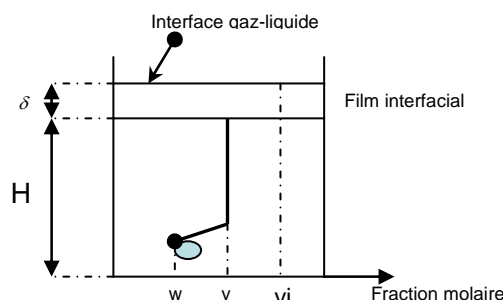


Figure 7. Evolution des fractions molaires de gaz dans le réacteur

La variation de la pression dans le réacteur se détermine en écrivant le bilan matière en gaz dans la phase gazeuse. La variation du nombre de moles de gaz dans la phase gazeuse est due à la solubilisation. Ceci se traduit mathématiquement par :

$$\frac{V_G}{ZRT} \frac{dP}{dt} = klaCw_0V_b(hP - y)$$

où V_G représente le volume du gaz, Z le facteur d'incompressibilité du gaz, R la constante des gaz parfaits et T la température du réacteur, h la constante de Henry, V_b le volume du bulk et y la concentration dans le bulk.

Ecrivons l'équation de bilan matière du gaz dans le liquide.

$$\frac{d}{dt} [yCw_0V_b(1-\varphi)] = klaCw_0V_b(hf - y) - \frac{4\pi M_2}{v_m^H} k(y - w) - \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{v_m^H} \frac{dM_0}{dt}$$

où φ représente la fraction volumique en hydrates dans le bulk, V_b le volume du bulk.

Le premier terme de l'équation représente l'accumulation du gaz dans le volume de liquide.

Le second terme quantifie le gaz passant de la phase gaz au liquide qui est fonction de la constante de solubilisation (kla), de la concentration de l'eau (Cw_0), de la constante de Henry (h), de la fugacité du gaz pondérée du facteur de Poynting (f).

Le troisième terme de l'équation représente la consommation de gaz due à la croissance des cristaux. Elle dépend de la constante de croissance (k), de la surface d'échange représentée par le moment d'ordre 2 (M_2) de la fonction de distribution en taille des particules et de la force motrice ($y-w$) où w représente la concentration d'équilibre au voisinage des particules d'hydrates.

Le dernier terme correspond à la consommation de gaz par nucléation des particules. Le rayon moyen des particules (r_0) est fixé entre 10 et 15 microns d'après les résultats expérimentaux de (Herri, 1994) qui a montré que les particules après leur naissance atteignent très rapidement le rayon moyen. Le volume molaire des hydrates est calculé en supposant une structure et une occupation complète des cavités de celle-ci. Le nombre de particules créées par unité de temps (dM_0/dt) est calculé en utilisant l'approche de (Volmer, 1926) :

$$\frac{dM_0}{dt} = [k_1(hf - y)^n S \delta] + [k_1(y - w)^{n+1} V_b]$$

où k_1 représente la constante de nucléation, S la section du réacteur, δ l'épaisseur du film interfacial et n le coefficient de nucléation. Sa valeur est comprise entre 1 et 3,5.

La fraction volumique en hydrates est calculée à partir du volume occupé par les particules d'hydrates. On aboutit à :

$$\frac{d\phi}{dt} = 4\pi G M_2$$

où G désigne la vitesse linéaire de croissance ($G=k(y-w)$)

Le modèle aboutit donc à trois équations différentielles donnant l'évolution la pression, de la concentration de gaz dans le liquide et de la fraction volumique des hydrates. Ces équations sont couplées à l'équation du flux de nucléation et de calculs des moments

$$\frac{dM_i}{dt} = iGM_{i-1}$$

3.5 Test du modèle sur hydrates purs de CO₂ et CH₄

Le modèle ainsi établi comporte 4 paramètres d'ajustement : la constante de croissance k , la constante de nucléation k_1 , le coefficient de nucléation n et la valeur de la concentration y_0 juste après la nucléation initiale. Cette concentration est très importante puis qu'elle permet de fixer le nombre de particules initiales et la fraction volumique en hydrates initiale. Donc à la nucléation la concentration du gaz dans le liquide passe d'une valeur y_s qui correspond à la solubilité à la température expérimentale et à la pression initiale à y_0 . Les constantes de vitesse de solubilisation ont été déterminées expérimentalement et les constantes de Henry sont celles utilisées par (Holder, 1980). Le Tableau 2 récapitule les valeurs des différents paramètres et valeurs initiales du modèle.

Tableau 2. Paramètres du modèle cinétique pour hydrates purs CO₂ et CH₄

	k	k₁	n	kl_a	y_s	y₀	w
CO ₂	6.10 ⁻⁸	1.5*10 ¹³	2	0.003	0.0277	0.0277	0.01323
CH ₄	3.10 ⁻⁶	1*10 ¹⁸	2	0.0045	0.00167	0.00167	0.001166

La Figure 8 montre l'évolution expérimentale de la pression pendant la formation d'hydrates purs de CO₂ et CH₄ comparée au modèle. L'observation évidente est que le modèle représente bien le comportement des deux gaz.

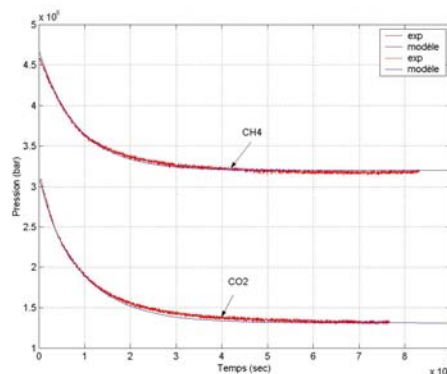


Figure 8. Comportement du modèle cinétique – hydrates purs CO₂ et CH₄

Pour le CH₄, nous avons remarqué que l'évolution de la pression est indépendante des valeurs des constantes de nucléation et de croissance. Les valeurs des constantes de nucléation et de croissance correspondent à un jeu permettant de représenter les résultats granulométriques de (Herri, 1994), à savoir un rayon moyen aux alentours de 15 microns. La consommation de gaz est limitée par le transfert gaz-liquide. La constante kla prise est supérieure à celle obtenue expérimentalement. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cristallisation se passe principalement dans le film interfacial gaz/liquide, ce qui entraîne une accélération de la solubilisation du gaz.

Ce phénomène est bien connu dans les réacteurs hétérogènes. Nous avons donc choisi un facteur d'accélération d'environ 2 pour tenir compte de ce phénomène. L'étude du comportement du modèle montre aussi que l'évolution de la pression est indépendante de la valeur initiale y_0 . En effet cette constante permettant d'initialiser le nombre de particules est sans influence dans une limitation par transfert gaz/liquide. Le modèle rejoint ainsi les résultats du modèle de (Skovborg et Rasmussen, 1994) sur les hydrates de CH₄.

Concernant le CO₂, le modèle de (Skovborg et Rasmussen, 1994) ne peut pas être appliqué. Notre modèle décrit un comportement différent de celui du CH₄. La consommation de gaz est ici limitée par la diffusion dans la couche entourant les particules d'hydrates et la réaction d'incorporation. Nous confirmons ici l'hypothèse de départ du modèle d'(Englezos-Bishnoi, 1987). La constante kla prise est exactement celle déterminée expérimentalement par les expériences de dissolution (Figure 5). De plus nous avons pu remarquer qu'elle n'avait pas d'influence sur le comportement du modèle. La consommation de gaz étant limitée par la diffusion-réaction, des questions sur l'initialisation du nombre de particules, sur les valeurs des constantes k , k_1 , n se posent. Pour l'initialisation du nombre de particules, nous avons choisi par souci d'uniformité de fixer la valeur y_0 à y_s , ce qui veut dire un nombre de particules nul aux tous premiers instants de la cristallisation mais qui va très rapidement augmenter. Les valeurs des constantes de nucléation et de croissance pourront alors être ajustées. Pour le moment, les valeurs de ces constantes consignées dans le tableau ne sont qu'un jeu de paramètres possibles mais ne constituent en aucun cas les valeurs absolues de ces constantes. Pour déterminer ces valeurs absolues, une série d'expériences à d'autres conditions est nécessaire. Ce travail est actuellement en œuvre.

4. Conclusion

Ce travail a permis de mettre en exergue les conditions d'un captage du CO₂ par voie hydrate à partir d'un mélange CO₂ et CH₄. Les résultats thermodynamiques ont montré la faisabilité d'une telle technique malgré un fuseau de séparation étroit et par conséquent un nombre d'étages de séparation assez important a priori. Nous avons pu montrer aussi que les résultats expérimentaux sont concordants au modèle de Van der Waals et Platteeuw. D'autres expériences à des températures différentes sont nécessaires pour confirmer ces résultats et aussi d'étendre le domaine d'étude.

Nous avons vu aussi qu'environ la moitié du CO₂ est consommée très rapidement pendant l'étape de solubilisation. La consommation de CH₄ est ensuite plus rapide pendant la cristallisation. Ces observations ont été interprétées grâce au modèle cinétique développé. Ce modèle nous a permis de conclure que la consommation de CH₄ est limitée par le transfert gaz/liquide tandis que celle du CO₂ l'est par la diffusion-réaction. La détermination des constantes de nucléation et de croissance pour le CO₂ nécessite d'autres expériences à des conditions d'agitation, de température ou de pression de charge différentes. Le modèle devra ensuite être étendu au mélange des deux gaz.

Références

Chang, Min-Yan; Badie I. Morsi; 1991. Mass transfer characteristics of gases in aqueous and organic liquids at elevated pressures and temperatures in agitated reactors, Chemical Engineering Science 46(10), 2639-2650

XI^o Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation. Saint Etienne, 9 au 11 octobre 2007, N°96, 2-910239-70-5

Englezos, P., N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai; P. R. Bishnoi, 1987. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates, *Chemical Engineering Science* 42(11), 2647-2658

Herri, J.M., 1994. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France

Holder, G.D., S.P. Zetts, N.Pradhan; 1988, Phase behaviour containing clathrate hydrates A review, *Reviews in Chemical Engineering* 5, 1

Kang, S.-P.; Lee, H.; Lee, C.-S.; Sung, W.-M.; 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilibria* 185, 101–109.

Nguyen Hong, Duc; Fabien Chauvy; Jean-Michel Herri ; 2006. CO₂ capture by hydrate crystallization – A potential solution for gas emission of steelmaking industry, *Energy Conversion and Management*

Per, Skovborg; Peter Rasmussen; 1994. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates *Chemical Engineering Science* 49(8), 1131-1143

Pic, J.S. ; 1999. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France

Sloan, E.D.; 1988. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd Ed. Marcel Decker, New York

Van der Waals, J.H.; Platteeuw, J.C , 1959. Clathrate solution *Advances in Chemical Physics* 2, 1