

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté par :

Samer said

Thème :

Etude de l'influence des nanofluides sur la cinétique de formation des hydrates de gaz. Application au procédé de captage de CO₂

Spécialité : Chimie

Soutenu le 02 /07 / 2018

Devant le jury :

Président :	Dibi Amar	Prof	Université de Batna-1
Rapporteur :	Belloum Mohamed	Prof	Université de Batna-1
Examineurs :	Guemini Miloud	Prof	Université Oum el Bouaghi
	Otmanine Ghazi	Prof	Université de Boumerdes
	Boucenna Ali	Prof	Université de Boumerdes
	Madani Hakim	MCA	Université de Batna-2

A mes chers parents.....
A ma femme....
A mes sœurs et frères....
A tous mes amis.....
A tous ceux qui me sont chers.....

Remerciements

Grand merci à Allah, Miséricordieux, le tout puissant qui m'a donnée la force, la persévérance et la patience d'accomplir mon travail.

Ma gratitude, mes vifs remerciements et mes respects à mon encadreur Mr. Mohamed Belloum, Professeur au département de Chimie université de Batna-1, pour avoir dirigé mes travaux de thèse et m'avoir apporté de multiples conseils qui ont enrichis mes travaux.

Je remercie Mr J.M Herri Professeur à l'ENSM Saint-Etienne, Mr Mohamed Khodja Directeur de recherche au CRD Boumerdes et Mme Yamina Ouabbas MC à l'ENSM Saint-Etienne. J'ai apprécié leurs écoutes et leurs disponibilités lorsque j'avais besoin de conseils.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'immense plaisir de juger ce travail. Sincères remerciements au Président du jury, Mr Amar Dibi, Professeur à l'Université de Batna-1, aux examinateurs : Mr Miloud Guemini Professeur à l'université d'oum el Bouaghi, Mr Ghazi Otmanine Professeur à l'université de Boumdes, Mr Ali Boucenna Professeur à l'université de Boumèdes, et Mr Hakim Madani MCA à l'université de Batna-2.

J'exprime également mes remerciements à mes chers parents et ma femme qui n'ont jamais cessé de m'encourager à bien mener mes travaux. Et à tous ceux qui m'ont encouragée et soutenue moralement et intellectuellement.

Résumé:

Le procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates est une alternative récente très prometteuse. La perspective d'application de cette technique aux gisements gaziers, vise une séparation sélective du CO₂ obtenu sous pression. On s'intéresse dans ce travail original à améliorer, la cinétique de formation des hydrates de CO₂, la sélectivité de captage en faveur de CO₂ et le taux de conversion de CO₂ en hydrates, grâce à l'emploi de nanoparticules (SiO₂, Al₂O₃, CuO, Cu, Al et Ag) comme agents promoteurs du processus. Les résultats obtenus montrent une amélioration significative de la cinétique du processus. L'effet observé est différent d'une classe de nanoparticule à l'autre, et d'une concentration en nanoparticules à une autre. Les nanoparticules de SiO₂ et de CuO à partir d'une concentration minimale semblent avoir un effet positif et jouer un rôle promoteur de la cinétique de formation de ces hydrates. L'effet devient plus en plus important avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. A une concentration au-dessous de la concentration minimale, l'effet est inversé. Les nanoparticules d'Al₂O₃ et de Cu avec une limite de concentration maximale peut jouer un rôle positif et promoteur. A une concentration au-dessus de la concentration maximale, l'effet est inversé. Alors que, les nanoparticules d'Al et d'Ag à une concentration maximale semblent avoir un effet positif au début de ce processus, tandis que cet effet a été inversé à la fin.

Mots clés: Hydrates de gaz, nanoparticules, CO₂, cinétique, additif

Abstract:

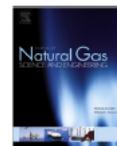
The process of CO₂ capture by hydrate formation is a very promising recent alternative. The prospect of applying this technique to gas fields aims a selective separation of CO₂ obtained under pressure. We are interested in this new process to improve the kinetic of CO₂ hydrate formation, the selective CO₂ capture and the CO₂ conversion rate to hydrates, using nanoparticles (SiO₂, Al₂O₃, CuO, Cu, Al and Ag) as promoting agents of process. The results show a significant improvement in the kinetics of the process. The observed effect is different from a nanoparticle class to another and from a concentration to another. SiO₂ and CuO nanoparticles from a minimum concentration appear to have a positive effect and show a role in promoting of the formation kinetics of these hydrates. The effect becomes more important with increasing of nanoparticles concentration. At a concentration below the minimum concentration, the effect is reversed. The nanoparticles of Al₂O₃ and Cu with a limit of maximum concentration can show a positive role and promoter. At a concentration above the maximum concentration, the effect is reversed. While, Al and Ag nanoparticles at maximum concentration appear to have a positive effect at the beginning of this process, while this effect was reversed at the end.

Key words: Gas hydrates, nanoparticles, CO₂, kinetic, additive

المخلص:

عملية فصل ثاني أكسيد الكربون عن طريق تشكل الهيدرات هو بديل حديث وواعد، ويهدف احتمال تطبيق هذه التقنية في حقول الغاز الى الفصل الانتقائي لثاني أكسيد الكربون الذي يتم الحصول عليه تحت الضغط. اهتمامنا بهذا العمل الأصلي يهدف الى تحسين حركية تشكل هيدرات ثاني أكسيد الكربون، الانتقائية في الفصل ومعدل التحول الى هيدرات وذلك باستخدام الجسيمات النانوية: (SiO₂, Al₂O₃, CuO, Cu, Al, Ag) كمحفز لهذه العملية. النتائج التي تم الحصول عليها تظهر تحسنا في حركية العملية والتأثير الملاحظ يختلف من صنف لآخر ومن تركيز الى تركيز ثاني. الجسيمات النانوية لـ CuO و SiO₂ ابتداء من التركيز الأدنى يبدو أن لها تأثيرا ايجابيا وتلعب دورا في تعزيز حركية تشكل هذه الهيدرات. هذا التأثير يصبح أكثر أهمية مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية. عند تركيز أقل من التركيز الأدنى يصبح المفعول عكسي. الجسيمات النانوية لـ Al₂O₃ و Cu الى غاية التركيز الاقصى يمكن أن تلعب دورا ايجابيا ومحفزا. عند تركيز أكبر من التركيز الاقصى يصبح المفعول عكسي. في حين أن الجسيمات النانوية لـ Al و Ag مع أقصى تركيز يبدو أن لها تأثيرا ايجابيا عند بداية العملية، ثم ينعكس هذا التأثير في النهاية.

الكلمات المفتاحية: هيدرات الغاز، الجسيمات النانوية، ثاني أكسيد الكربون، حركية، إضافات



A study on the influence of nanofluids on gas hydrate formation kinetics and their potential: Application to the CO₂ capture process



Samer Said ^{a,*}, Varun Govindaraj ^b, Jean-Michel Herri ^c, Yamina Ouabbas ^c, Mohamed Khodja ^d, Mohamed Belloum ^a, Jitendra S. Sangwai ^e, Ramamurthy Nagarajan ^b

^aLaboratory of Materials Chemistry and the Living (LCMVAR), University Hadj Lakhdar Batna-1, 05 a.v. Chahid Boukhrouf, 05000 Batna, Algeria

^bDepartment of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Chennai, Tamil Nadu 600036, India

^cGas Hydrates Dynamic Centre, ENSM Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France

^dSonatrach-Upstream Activity, Technologies and Development Division, Avenue 01 November, 35000 Boumerdes, Algeria

^eGas Hydrate and Flow Assurance Laboratory, Petroleum Engineering Program, Department of Ocean Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Chennai, Tamil Nadu 600036, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2015

Received in revised form

1 April 2016

Accepted 3 April 2016

Available online 6 April 2016

Keywords:

Gas hydrates

Nanoparticles

Kinetics

CO₂

ABSTRACT

In this work, the effects of Al₂O₃, SiO₂, Ag and Cu nanoparticles on the kinetics of CO₂–CH₄ hydrate formation process were experimentally studied by measuring the amount of gas consumed and the rate of gas consumption. A suspension of 0.1 wt%, 0.2 wt% and 0.3 wt% of each nanoparticle was injected into the hydrate formation reactor, while pressure and temperature were maintained at 4.0 MPa and 274.15 K, and the magnetic stirrer speed was set at 350 rpm. The CO₂–CH₄ hydrate formation process was studied in both pure water and water containing a 0.1 wt%, 0.2 wt% and 0.3 wt% of each nanoparticle suspension. The results showed that these nanoparticles had a positive effect on hydrate formation. These effects varied from one nanoparticle to another. It was observed that nanoparticles of SiO₂ had the most positive effect on CO₂ gas consumption, particularly at a concentration of 0.3 wt%. At this concentration the average amount of gas consumed was about 45% higher than that in pure water during the dissolution and 77% during crystallization. Cu and Al₂O₃ nanoparticles had an intermediate effect with improvement in gas consumption by 1%–15% during dissolution; while it had an important impact on gas consumption during hydrate crystallization with an improvement of 30%–65%. Ag nanoparticles had no significant effect during these two phases.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Journal of Materials Science and Engineering B 5 (1-2) (2015) 63–68

doi: 10.17265/2161-6221/2015.1-2.007



Measurement and Prediction of Condensate Gas Hydrates Formation Conditions – A Study Case

Samer Said¹, Belloum Mohamed¹, Otmanine Ghazi², Mimoun Hadj² and Khodja Mohamed³

1. Laboratory of Materials Science (LCMVAR), Dpt of Chemistry, Faculty of Science, University Hadj Lakhdar, Batna 05000, Algeria

2. Laboratory of Hydrocarbons technology, Dpt of Chemistry, Faculty of Hydrocarbons & Chemistry, University Mhamed Bouguerra, Boumerdes 35000, Algeria

3. Division Technology and Development (DTD), Boumerdes 35000, Algeria

Abstract: A new field of gas condensate recently discovered in south of Algeria caused a lot of difficulties and even accidents during its operation due to unexpected hydrates plug formation. To prevent such damage, we carried out an experimental study using a visual high pressure PVT (pressure-volume-temperature) cell to investigate the thermodynamic conditions of gas hydrates formation and stability, then we established hydrate formation curves, identifying safety zones, allowing operators to work safely. The influence of inhibitors on gas hydrate formation was also investigated. This study was gathered with a numerical analysis using PVTsim (pressure-volume-temperature simulator) commercial software to confirm our experimental results.

Key words: Hydrates, gas condensate, plug, PVT, safety.

Table de matières

Résumé	i
Production scientifique dans le cadre de la thèse	ii
Table de matières	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Nomenclature	xi
I. Introduction générale	1
II. Revue bibliographique	
Chapitre-1 : Technologies de séparation de CO₂ du gaz naturel	
1.1 Le gaz naturel, un rôle majeur dans le mix énergétique de demain	4
1.2 Procédés de séparation CO ₂ - gaz naturel	7
1.2.1 Procédés par absorption	7
1.2.1.1 Absorption par solvants chimiques	7
1.2.1.2 Absorption par solvants physiques	8
1.2.1.3 Absorption par solvants mixtes (hybrides)	9
1.2.1.4 Absorption par liquides ioniques	9
1.2.2 Procédés par adsorption	10
1.2.3 Procédés membranaires	10
1.2.4 Procédés cryogéniques	11
1.2.5 Procédés utilisant des hydrates de gaz	11
Chapitre-2 : Hydrates de gaz, nanofluides et procédé envisagé	
2.1 Les hydrates de gaz	13
2.1.1 Définition des hydrates	13
2.1.2 Analogie avec la glace	14
2.1.3 Cavités des hydrates	14
2.1.4 Structures des hydrates	15
2.1.5 Caractéristiques des molécules emprisonnées	17
2.1.6 Thermodynamique de formation des hydrates	19
2.1.7 Aspect cinétique de formation des hydrates	21
2.1.7.1 Solubilité, saturation et sursaturation	21
2.1.7.2 La sursaturation : cas des hydrates de gaz	23
2.1.7.3 Mécanisme de formation	24
2.1.8 Additifs promoteurs de formation des hydrates	30
2.1.9 Cas d'hydrates binaires de CO ₂ -CH ₄	31
2.2 Hydrates de gaz dans les nanofluides	35
2.2.1 Nanoparticules et nanofluides	35
2.2.2 Production des nanoparticules et nanofluides	35
2.2.3 Applications des nanofluides	37
2.2.4 Transfert de matière et de chaleur de dans les nanofluides	38
2.2.5 Effet des nano-additifs sur la cinétique de formation des hydrates	39
2.3 Procédé envisagé pour le captage du CO ₂	41
III. Techniques expérimentales & Résultats	
Chapitre-3 : Matériels et méthodes	
3.1 Présentation des éléments physico-chimiques	43
3.1.1 Nanoparticules	43
3.1.2 L'eau	

3.1.3	Le dioxyde de carbone	44
3.1.4	Le méthane	44
3.1.5	Le mélange CO ₂ -CH ₄	44
3.2	Matériels et dispositifs expérimentaux	44
3.3	Protocoles opératoires	47
3.3.1	Calibrage du chromatographe gaz	47
3.3.2	Etalonnage du chromatographe gaz	48
3.3.3	Préparation des nanofluides	50
3.3.4	Formation - dissociation des hydrates de CO ₂ -CH ₄	52
3.3.4.1	Dans l'eau pure	52
3.3.4.2	Dans les nanofluides	53
Chapitre-4 : Résultats & Discussion		
4.1	Détermination des paramètres de solubilisation	55
4.1.1	Rapport P/P _s	55
4.1.2	Consommation de gaz par solubilisation	55
4.1.3	Coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a)	56
4.1.4	Paramètres $t_{50\%(sol)}$ et $t_{90\%(sol)}$	57
4.2	Temps d'induction	58
4.3	Détermination des paramètres de cristallisation	58
4.3.1	Rapport P/P _c	58
4.3.2	Consommation de gaz par cristallisation	58
4.3.3	Vitesse de cristallisation	58
4.3.4	Paramètres $t_{50\%(cris)}$ et $t_{90\%(cris)}$	59
4.4	Sélectivité de captage	60
4.5	Taux de conversion	60
4.6	Evaluation des effets des nanofluides utilisés	60
4.6.1	Effet de nanofluides de SiO ₂ (nano-SiO ₂)	60
4.6.1.1	Effet de nano-SiO ₂ sur la solubilisation	60
4.6.1.2	Effet de nano-SiO ₂ sur le temps d'induction	63
4.6.1.3	Effet de nano-SiO ₂ sur la cristallisation	63
4.6.1.4	Effet de nano-SiO ₂ sur la sélectivité de captage	65
4.6.1.5	Effet de nano-SiO ₂ sur le taux de conversion	66
4.6.1.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides de SiO ₂	67
4.6.2	Effet de nanofluides d'Al ₂ O ₃ (nano- Al ₂ O ₃)	67
4.6.2.1	Effet de nano- Al ₂ O ₃ sur la solubilisation	67
4.6.2.2	Effet de nano- Al ₂ O ₃ sur le temps d'induction	69
4.6.2.3	Effet de nano- Al ₂ O ₃ sur la cristallisation	70
4.6.2.4	Effet de nano- Al ₂ O ₃ sur la sélectivité de captage	72
4.6.2.5	Effet de nano- Al ₂ O ₃ sur le taux de conversion	72
4.6.2.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides d'Al ₂ O ₃	74
4.6.3	Effet de nanofluides de CuO (nano-CuO)	74
4.6.3.1	Effet de nano-CuO sur la solubilisation	74
4.6.3.2	Effet de nano-CuO sur le temps d'induction	76
4.6.3.3	Effet de nano-CuO sur la cristallisation	76
4.6.3.4	Effet de nano-CuO sur la sélectivité de captage	79
4.6.3.5	Effet de nano-CuO sur le taux de conversion	79
4.6.3.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides de CuO	80

4.6.4	Effet de nanofluides de Cu (nano-Cu)	81
4.6.4.1	Effet de nano-Cu sur la solubilisation	81
4.6.4.2	Effet de nano-Cu sur le temps d'induction	83
4.6.4.3	Effet de nano-Cu sur la cristallisation	83
4.6.4.4	Effet de nano-Cu sur la sélectivité de captage	85
4.6.4.5	Effet de nano-Cu sur le taux de conversion	86
4.6.4.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides de Cu	87
4.6.5	Effet de nanofluides d'Al (nano-Al)	87
4.6.5.1	Effet de nano-Al sur la solubilisation	87
4.6.5.2	Effet de nano-Al sur le temps d'induction	89
4.6.5.3	Effet de nano-Al sur la cristallisation	89
4.6.5.4	Effet de nano-Al sur la sélectivité de captage	92
4.6.5.5	Effet de nano-Al sur le taux de conversion	92
4.6.5.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides d'Al	93
4.6.6	Effet de nanofluides d'Ag (nano-Ag)	94
4.6.6.1	Effet de nano-Ag sur la solubilisation	94
4.6.6.2	Effet de nano-Ag sur le temps d'induction	96
4.6.6.3	Effet de nano-Ag sur la cristallisation	96
4.6.6.4	Effet de nano-Ag sur la sélectivité de captage	98
4.6.6.5	Effet de nano-Ag sur le taux de conversion	99
4.6.6.6	Conclusion sur l'effet de nanofluides d'Ag	100
4.7	Interprétation des résultats	100
Chapitre-5 : Comparaison des différents systèmes		
5.1	Comparaison des effets des nanofluides testés sur la solubilité	102
5.1.1	Effets obtenus sur la consommation du gaz par solubilisation	102
5.1.2	Effets obtenus sur le coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a)	105
5.1.3	Effets obtenus sur le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$	107
5.2	Comparaison des effets obtenus sur le temps d'induction	108
5.3	Comparaison des effets obtenus sur la cristallisation	109
5.3.1	Effets obtenus sur la consommation du gaz par cristallisation	109
5.3.2	Effets obtenus sur la vitesse de cristallisation	111
5.3.3	Effets obtenus sur le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$	114
5.4	Comparaison des effets obtenus sur la sélectivité	115
5.5	Comparaison des effets obtenus sur taux de conversion	117
5.5.1	Taux de conversion de CO ₂	117
5.5.2	Taux de conversion de CH ₄	119
5.6	Conclusion sur les résultats de comparaison des différents effets	121
IV. Conclusions générale		123
Bibliographie		126
Annexes		135
Annexe-1 : Détails des nanoparticules et nanofluides utilisées		135
Annexe-2 : Evolution de la pression et de la température pendant la formation des hydrates		137
Annexe-3 : Formation / dissociation des hydrates de mélange gazeux		143

Liste des figures

- Figure 1.1** : Evolution de la production et de la consommation de gaz naturel au niveau mondial pour la période 1986-2015
- Figure 1.2** : Schéma simplifié d'un procédé de séparation de CO₂ du gaz naturel aux amines
- Figure 1.3** : Schéma simplifié du procédé de Selexol
- Figure 1.4** : Schéma de principe d'une unité d'adsorption de type TSA.
- Figure 1.5** : Schéma de principe d'un procédé de séparation de CO₂ par membrane
- Figure 1.6** : Schéma simplifié d'un procédé de séparation de CO₂ du gaz naturel par hydrates
- Figure 2.1** : Structure cristalline de la glace (a) et de la cavité unitaire d'hydrate (b)
- Figure 2.2** : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e)
- Figure 2.3** : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer.
- Figure 2.4** : Disposition des cavités dans un hydrate de structure cristalline: (a) sI, (b) sII, et (c) sH (les polyèdres en vert correspondents aux grandes cavités, en rouge correspondents aux petites cavités et en marron correspondents aux cavités moyennes).
- Figure 2.5** : Taille de molécules et structures des hydrates
- Figure 2.6** : Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz
- Figure 2.7** : Equilibre de phases de quelques hydrates
- Figure 2.8** : Schéma simplifié du processus de formation d'une particule d'hydrate en phase bulk
- Figure 2.9** : Représentation de l'enthalpie libre homogène de germination en fonction de la taille du germe r
- Figure 2.10** : Représentation des domaines de la cristallisation en fonction du temps
- Figure 2.11** : Profil de concentration du système durant la cristallisation
- Figure 2.12** : Courbes d'équilibre des hydrates simples de CO₂ et de CH₄
- Figure 2.13** Courbes d'équilibre H-L-V des hydrates binaires CO₂-CH₄ obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito et al. (1991)
- Figure 2.14** : Diagramme de phases H-V des mélanges CO₂-CH₄
- Figure 2.15** : Procédé de synthèse de nanofluide en une seule étape
- Figure 2.16** : Schéma simplifié d'un procédé envisagé pour la séparation sélective de CO₂ du gaz naturel par hydrates en présence des nanoparticules
- Figure 3.1** : Schéma du dispositif expérimental
- Figure 3.2** : Dispositif expérimental de l'ENSM Saint-Etienne
- Figure 3.3** : la pompe haute pression (PU-1587 de la société JASCO)
- Figure 3.4** : Acquisition des données expérimentales (pressions, températures) et leurs tracés en temps réel
- Figure 3.5** : Le système d'échantillonnage de la phase gaz (ROLSI)
- Figure 3.6** : Chromatographie en phase gazeuse (modèle Varian 450 GC)
- Figure 3.7** : Courbe d'étalonnage du chromatographe gaz pour le mélange CO₂ – CH₄
- Figure 3.8** : Evolution des paramètres (P, T) durant la phase de formation d'hydrates dans l'eau pure
- Figure 3.9** : Evolution de la pression et de la température pendant la formation des hydrates de CO₂-CH₄ dans le nanofluide SiO₂/ Eau (0.3% mass)
- Figure 4.1** : Détermination graphique des paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour une expérience type d'étude de la cinétique de solubilisation.

Figure 4.2 : Détermination graphique des paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour une expérience type d'étude de la cinétique de cristallisation.

Figure 4.3 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO_2]

Figure 4.4 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO_2]

Figure 4.5 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO_2]

Figure 4.6 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO_2]

Figure 4.7 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

Figure 4.8 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

Figure 4.9 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

Figure 4.10 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

Figure 4.11 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

Figure 4.12 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

Figure 4.13 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

Figure 4.14 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

Figure 4.15 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

Figure 4.16 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

Figure 4.17 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

Figure 4.18 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

Figure 4.19 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al]

Figure 4.20 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

Figure 4.21 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

Figure 4.22 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

Figure 4.23 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a). [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

Figure 4.24 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

Figure 4.25 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

Figure 4.26 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

Figure 5.1 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la consommation du gaz par solubilisation dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure

Figure 5.2 : (a) Amélioration et (b) Amélioration moyenne, coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) durant la solubilisation par rapport à l'eau pure.

Figure 5.3 : Amélioration de : (a) $t_{50\%(s)}$ et (b) $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation par rapport à l'eau pure.

Figure 5.4 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la consommation du gaz par cristallisation par rapport à l'eau pure.

Figure 5.5 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la vitesse de cristallisation dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure

Figure 5.6 : Amélioration de : (a) $t_{50\%(c)}$ et (b) $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation dans les nanofluides par rapport à l'eau pure.

Figure 5.7 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 par rapport à l'eau pure.

Figure 5.8 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de taux de conversion de CO_2 en hydrates

Figure 5.9 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de taux de conversion de CH_4 en hydrates

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Emissions de CO₂ dues à la combustion de l'énergie

Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates

Tableau 2.2 : Possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.

Tableau 2.3: Additifs cinétiques et thermodynamiques les plus étudiés sur le processus de formation des hydrates

Tableau 2.4 : Combinaisons de nanoparticules / liquides de base

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des nanoparticules (Sigma-Aldrich)

Tableau 3.2 : Conditions opératoires du chromatographe gaz

Tableau 3.3 : résultats du protocole d'étalonnage du chromatographe du gaz

Tableau 3.4 : La masse de nanoparticules requise pour la préparation de 400 ml de nanofluide d'une concentration massique x .

Tableau 4.1 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de SiO₂

Tableau 4.2 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂

Tableau 4.3 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de SiO₂

Tableau 4.4 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al₂O₃

Tableau 4.5 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al₂O₃

Tableau 4.6 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al₂O₃

Tableau 4.7 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de CuO

Tableau 4.8 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO

Tableau 4.9 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de CuO

Tableau 4.10 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de Cu

Tableau 4.11 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu

Tableau 4.12 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de Cu

Tableau 4.13 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al

Tableau 4.14 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al

Tableau 4.14 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al

Tableau 4.15 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Ag

Tableau 4.16 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag

Tableau 4.17 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Ag

Tableau 5.1 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la solubilisation.

Tableau 5.2 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) durant la solubilisation.

Tableau 5.3 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$

Tableau 5.4 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le temps d'induction de formation des hydrates.

Tableau 5.5 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la cristallisation.

Tableau 5.6 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la vitesse de cristallisation des hydrates.

Tableau 5.7 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$

Tableau 5.8 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 .

Tableau 5.9 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CO_2 .

Tableau 5.10 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CH_4 .

Nomenclature

A	Quantité de gaz consommée par solubilisation
A_t	Quantité de gaz consommée par solubilisation à l'instant t
A_f	Quantité de gaz consommée par solubilisation à la saturation
AIE	Agence Internationale de l'Energie
C	Concentration du soluté dans le bulk
C_{eq}	Concentration à l'équilibre
C_i	Concentration du soluté à l'interface cristal-solution
C_t	Concentration en gaz à l'instant t
C_f	Concentration en gaz à la saturation
CNT	Carbone Nanotubes
CP	Cyclopentane
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide
D	Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide
DGA	DiGlycolAmine
DEA	DiEthanolAmine
ENP	Non-ionic surfactant ethoxylated nonylphenol
EPA	Environmental Protection Agency
EG	Ethylène glycol
G	Enthalpie libre
GC	Gas Chromatography
GES	Gaz à Effet de Serre
H	Hydrate
I	Ice / Glace
IEA	International Energy Agency
L	Liquide
LABS	Linear alkyl benzene sulfonate
L_1	Eau Liquide
L_2	Gaz Liquéfié
MDEA	MéthylDiEthanolAmine
MEA	MonoEthanolAmine
M_j	Concentration des cristaux
Mt	Millions de tonnes
MWCNT	Multi-wall Carbon Nanotubes
N	Quantité de gaz consommée par cristallisation
N^{CH_4}	Quantité de CH_4 consommée (retirée) de la phase gazeuse
N^{CO_2}	Quantité de CO_2 consommée (retirée) de la phase gazeuse
N_f	Quantité de gaz consommée à la fin de cristallisation
N_t	Quantité de gaz consommée par cristallisation à l'instant t
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone
OMWCNT	Oxidized Multi-wall Carbon Nanotubes
P	Pression
P_{exp}	Pression expérimentale
P_c	Pression de début de cristallisation
P_s	Pression de début de solubilisation
PSA	Pressure Swing Adsorption
R	Constante des gaz parfaits
R_s	Rapport de sursaturation
ROLSI	Rapid On-Line Sampler Injector
S	Solide

S	Entropie molaire
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
SHS	Sodium hexadecyl sulfate
Sl	Sélectivité
STS	Sodium dodecyl sulfate
T	Température
T_{eq}	Température d'équilibre
T_{exp}	Température expérimentale
TCD	Thermal Conductivity Detector
TSA	Thermal Swing Adsorption
V	Volume molaire
V_G	Volume de gaz
V_m^H	Volume molaire de la phase hydrate
V_m^{LW}	Volume molaire de la phase liquide
Z_i	Facteur de compressibilité du composé i
Z_m	Facteur de compressibilité du mélange
a	Surface spécifique d'échange 'étendue de l'interface gaz-liquide'
a_i^L	Activité du soluté i dans la phase liquide
$a_{eq,i}^L$	Activité du soluté i dans la phase liquide à l'équilibre
f	Fugacité
f_{eq}	Fugacité à l'équilibre
J	Vitesse de nucléation
k	Constante cinétique de germination secondaire dépendant de la forme du réacteur et de l'agitateur
k_B	Constante de Boltzmann
k_d	Constante de transfert
k^*	Constante de transfert globale
K_l	Coefficient de transfert massique côté liquide
$K_l a$	Coefficient volumétrique de transfert de masse
k_r	Constante de transfert réactionnelle
m	Nombre d'espèces solutés
m_{fb}	Masse de fluide de basse
m_{nanop}	Masse de nanoparticules requise
n	Nombre de moles
n_{conv}	Quantité de gaz convertie en hydrates
n_i	Nombre de moles du composé i
n_t	Nombre de moles total du mélange
n_{tot}	Quantité totale de gaz dans le système
$n(P, T)$	Nombre d'hydratation réel
$n\mu_{H_2O}^{LW}$	Potentiel chimique des molécules d'eau dans la phase liquide
ppm	Partie par million
p-TSA	para-toluene sulfonic acid
r	Rayon (taille) de germe
r_{cr}	Rayon (taille) critique de germe
s	Surface du cristal
sI	structure I
sII	structure II
sH	structure H
t_{exo}	Temps correspond à l'apparition du pic exothermique
t_{ind}	Temps d'induction
t_{sat}	Temps correspond à la fin de solubilisation (saturation)

$t_{50\%(c)}$	Temps nécessaire pour que 50% de la quantité totale du gaz soit consommée par cristallisation
$t_{90\%(c)}$	Temps nécessaire pour que 90% de la quantité totale du gaz soit consommée par cristallisation
$t_{50\%(s)}$	Temps nécessaire pour que 50% de la quantité totale du gaz soit consommée par solubilisation
$t_{90\%(s)}$	Temps nécessaire pour que 90% de la quantité totale du gaz soit consommée par solubilisation
μ	Potentiel chimique
μ^H	Potentiel chimique d'une maille élémentaire d'hydrate
μ_w^H	Potentiel chimique de l'eau dans la phase Hydrate
μ_w^L	Potentiel chimique de l'eau dans la phase Liquide
μ_m^L	Potentiel chimique de la molécule gazeuse invitée m solubilisée
$\mu_m^{ref,Lw}(P, T)$	Potentiel chimique du gaz solubilisé dans la phase eau liquide à l'état de référence
x_i	fraction du composé i
x_m	Fraction molaire en soluté dans la phase liquide
x_{nanop}	Concentration massique de nanoparticules

Symboles

β	Sursaturation
γ	Tension superficielle entre le cristal et la solution
$\gamma(P, T, x_m)$	Coefficient d'activité chimique du gaz solubilisé dans la phase liquide
δ	Epaisseur du film stagnant
σ	Sursaturation relative ou degré de sursaturation
τ	Taux de conversion de gaz en hydrates
ΔC	Sursaturation absolue
ΔG	Enthalpie libre totale
ΔG_S	Enthalpie libre de surface
ΔG_V	Enthalpie libre de volume
ΔT	Sous-refroidissement

Introduction

Les combustibles fossiles (gaz, pétrole et charbon) sont les produits d'une très lente transformation au cours des temps géologiques de débris d'organismes accumulés dans certains sédiments. Riches en carbone et en hydrogène.

Le gaz naturel exploitable est un fluide formé dans des roches-mères et généralement accumulé dans des roches réservoirs de forte perméabilité. Il contient des hydrocarbures qui sont gazeux une fois à la surface, méthane (CH₄) principalement, accompagné en plus faibles quantités d'hydrocarbures ayant de 2 à 4 atomes de carbone, mais aussi en proportions variables du gaz carbonique (CO₂), de l'azote, de l'hydrogène sulfuré, parfois un peu d'argon ou d'hélium, et même des traces de composés de mercure ou d'arsenic.

Depuis plus de 30 ans, la part du gaz naturel dans le mix énergétique mondial ne cesse de croître et va continuer à jouer un rôle majeur pour satisfaire la croissance future de la demande énergétique mondiale dans le contexte de la transition vers un système énergétique durable. Des fondamentaux classiques, qu'ils soient d'ordre environnemental, technologique ou économique, convergent en faveur d'une croissance soutenue de la consommation du gaz naturel à l'avenir. La croissance de la consommation gazière est liée en grande partie à son développement dans le secteur électrique. La catastrophe de Fukushima qui a ébranlé l'industrie nucléaire a renforcé le potentiel de développement du gaz naturel qui apparaît comme une alternative de choix pour répondre aux besoins en électricité. Ainsi, de nombreux facteurs du côté de l'offre comme de la demande laissent entrevoir un avenir brillant, voire un "âge d'or", pour ce combustible. Dans le scénario d'un 'âge d'or du gaz' de l'AIE [IEA, 2011], la part du gaz naturel dans le mix énergétique passe de 21 % actuellement à 25 % en 2035. Le gaz devient ainsi la deuxième source d'énergie primaire après le pétrole à cet horizon, alors que la part du charbon et du pétrole dans le mix énergétique mondial décline.

Le développement de l'industrie du gaz naturel, et comme toute activité industrielle, libère dans l'atmosphère des gaz à effet de serre (GES). Le CO₂ est considéré comme l'un des principaux gaz à effet de serre. L'Agence internationale de l'énergie évalue les émissions mondiales de CO₂ dues au gaz naturel à 6 427 Mt (millions de tonnes) en 2015, en progression de 62 % depuis 1990 ; ces émissions représentent 19,9 % des émissions dues à l'énergie, contre 44,9 % pour le charbon et 34,6 % pour le pétrole [IEA, 2015].

Le traitement de gaz naturel est très important pour éliminer -surtout- le gaz carbonique, et cela non seulement pour réduire les rejets de gaz à effet de serre à l'atmosphère ; mais aussi pour réduire les problèmes opérationnels (corrosion des équipements de traitement en aval par les composés acides).

Les principales techniques de séparation de CO₂ du gaz naturel sont basées sur les procédés d'absorption (chimique ou physique), d'adsorption, et les procédés membranaires. Ces techniques s'avèrent efficaces mais ont un coût énergétique souvent élevé (environ 21\$/tonne de CO₂) [Deppe et al., 2006]. Outre ces procédés classiques, il existe de nouvelles techniques de séparation actuellement à l'étude, dites 'en rupture', qui sont basées sur l'utilisation : de basses températures (distillation cryogénique), de liquides ioniques, ou plus récemment de la cristallisation d'hydrates de gaz.

Le principe de procédé de séparation (captage) de CO₂ par formation d'hydrates repose sur la sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO₂, c'est-à-dire le piégeage préférentiel des molécules de CO₂ par rapport aux autres molécules présentes dans la charge à traiter. Par analogie avec la distillation, où la séparation se fait par une succession d'équilibres liquide-vapeur au niveau d'un certain nombre de plateaux, le procédé de séparation par formation d'hydrates peut faire appel à plus d'une étape de formation/dissociation, améliorant ainsi d'étage en étage.

Le procédé de captage par formation d'hydrates se déroule en deux grandes étapes essentielles : une étape de formation, conduite à basse température et haute pression et une étape de dissociation où le gaz piégé sera libéré par diminution de la pression et/ou élévation de la température.

La capture de CO₂ par formation des hydrates présente un intérêt énergétique parce qu'elle opère à température ambiante et aussi parce que le CO₂ peut être délivré directement sous pression, aux conditions d'injection sur champ. En revanche, la cinétique lente de formation des hydrates de CO₂, la faible sélectivité de CO₂ par rapport aux autres constituants et le faible taux de conversion, ont été considérés comme des problèmes critiques qui entravent l'application industrielle de ce procédé.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont signalé l'effet de la promotion de certains additifs cinétiques et thermodynamiques susceptibles à la fois de promouvoir la cristallisation d'hydrates de gaz, et de favoriser éventuellement la sélectivité de la capture vis-à-vis d'un des composés présents. La majeure partie des additifs cinétiques sont des agents tensions actifs, tandis que les additives thermodynamiques sont soit des molécules formatrices d'hydrates (éthers cycliques, sels organiques, etc), soit des molécules hydrosolubles (alcools, sels inorganiques, etc.).

D'autres moyens, tels que l'agitation, l'emploi des champs magnétiques et d'ultrasons, ont également été étudiés et ont montré des effets favorables sur la formation d'hydrates de gaz.

L'utilisation des nanofluides est une nouvelle solution envisagée afin d'améliorer la cinétique de ce procédé, par l'augmentation de la solubilisation, la réduction du temps

d'induction, l'augmentation de la cristallisation, l'augmentation de la sélectivité et le taux de conversion.

Objectifs

Ce travail a pour but de contribuer à l'amélioration du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates, par l'étude de l'influence des nanofluides sur l'amélioration des paramètres de la cinétique de formation d'hydrates de gaz.

Les effets des nanoparticules de SiO₂, d'Al₂O₃, de CuO, de Cu, d'Al et d'Ag sur la cinétique du processus de formation d'hydrates de CO₂-CH₄ ont été expérimentalement étudiés en mesurant les différents paramètres cinétiques (solubilisation, temps d'induction, cristallisation, sélectivité et taux de conversion).

L'utilisation d'un seul appareil, avec exactement les mêmes conditions expérimentales, nous ont permis de comparer l'efficacité de ces différentes nanoparticules.

Organisation de thèse

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

Dans 1er chapitre, après une introduction portant sur le gaz naturel, les différents méthodes de séparation du CO₂ du gaz naturel sont présentées, en terminant par la méthode 'séparation par voie hydrates'.

La première partie du 2^{ème} chapitre est consacrée à la revue bibliographique des hydrates de gaz, la formation des hydrates de gaz dans les nanofluides est détaillée dans la deuxième partie et la dernière partie porte sur le procédé envisagé.

L'appareillage expérimental, le protocole expérimental et les mesure expérimentales des paramètres pression, température et composition durant la formation des hydrates de mélanges gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides sont présentés dans le 3^{ème} chapitre.

Dans le chapitre 4, après la présentation des méthodes de calcul des différents paramètres de la cinétique de formation des hydrates de gaz (solubilité, temps d'induction, cristallisation, sélectivité et de taux conversion), les résultats obtenus sont présentées et par la suite utilisées pour évaluer l'impact des différents nanoparticules testés.

En fin, le 5^{ème} chapitre est dédié à la comparaison des effets de différentes nanoparticules utilisées sur l'amélioration des différents paramètres de la cinétique de ces hydrates.

Chapitre-1 :

Technologies de séparation de CO₂ du gaz naturel

1.1 Le gaz naturel, un rôle majeur dans le mix énergétique de demain

Le gaz naturel est un combustible fossile naturellement présent sous forme gazeuse dans les roches poreuses du sous-sol. Utilisé comme source d'énergie, le gaz est composé d'hydrocarbures : principalement du méthane (CH₄) mais aussi de l'éthane (C₂H₆), du propane (C₃H₈), du butane (C₄H₁₀), et du pentane (C₅H₁₂). Il contient, généralement aussi des polluants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO₂), l'azote, le sulfure d'hydrogène (H₂S), les mercaptans, le mercure et l'hélium, qui peuvent causer des problèmes opérationnels lors du processing du gaz naturel [Khol and Nielsen, 1997].

La genèse du gaz naturel a lieu à partir de la sédimentation de matière organique vieille de plusieurs millions d'années. Le gaz naturel peut être de diverses natures : il est dit thermogénique lorsqu'il provient de la transformation de matière organique sous l'effet de la pression et de la chaleur et il est dit biogénique lorsqu'il est généré à partir de la fermentation de bactéries présentes dans les sédiments organiques. Suivant sa composition, qui varie selon la formation et le gisement duquel il est extrait, le gaz naturel peut être acide ou non-acide. Un gaz acide contient des quantités significatives d'H₂S et/ou de CO₂, ce qui généralement lui confère des propriétés toxiques et corrosives. Un gaz exempt de ces constituants est dite non-acide.

Le gaz naturel peut être utilisé comme matière première pour l'industrie (production d'hydrogène, de méthanol, d'ammoniac, etc.), ou compte tenu de son haut pouvoir calorifique comme combustible industriel ou domestique (chauffage, cuisson). Il participe pour environ 21% à la production d'électricité [IEA Scoreboard, 2009]. Considéré comme un combustible souple, efficace et simple d'utilisation, il peut être stocké et transporté. Lors de sa combustion, le gaz génère, à production d'énergie équivalente, de 30 à 50% d'émissions de CO₂ en moins que le pétrole [EPA, 2017].

Depuis plus de 30 ans, la part du gaz naturel dans le mix énergétique mondial ne cesse de croître. En 2014, le gaz naturel couvre 21,2 % de la demande mondiale d'énergie primaire, après le pétrole (31,3 %) et le charbon (28,6 %), il n'était que de 16 % en 1973. La demande mondiale de gaz a augmenté de 2,8 % par an en moyenne ces dix dernières années. [World Energy Statistics, 2016]

La **Figure 1.1** montre l'évolution de la production et de la demande de gaz naturel au niveau mondial pour la période 1986-2015 [BP, 2016].

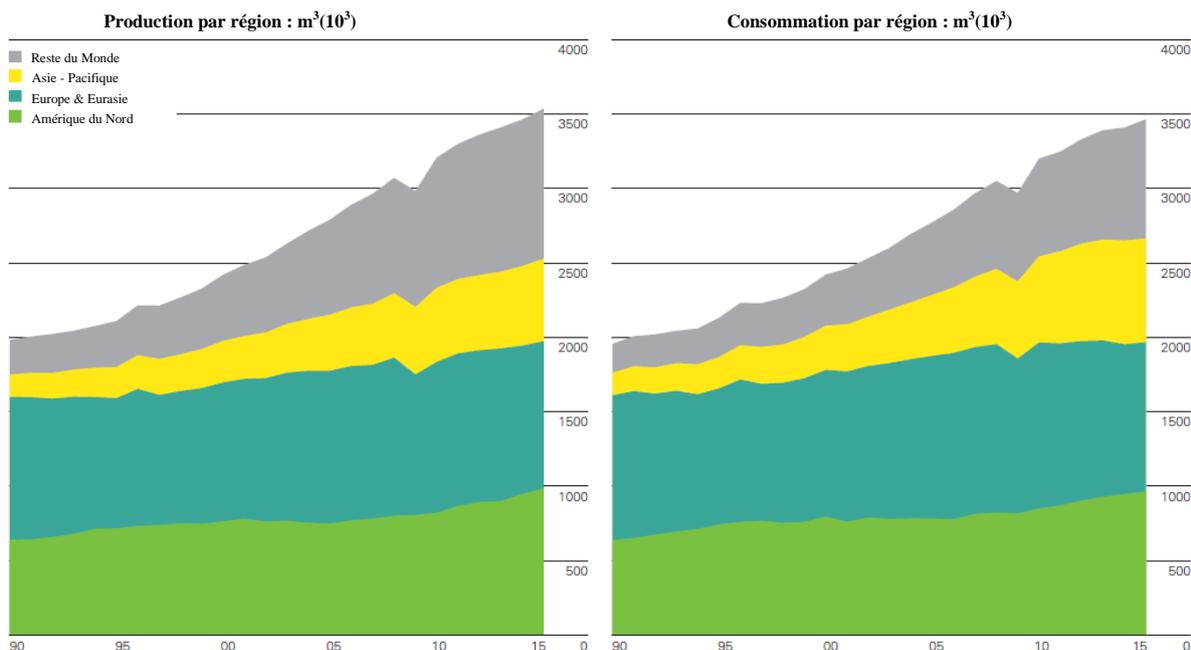


Figure 1.1 : Evolution de la production et de la consommation de gaz naturel au niveau mondial pour la période 1986-2015 [BP, 2016].

Le gaz naturel va continuer à jouer un rôle majeur pour satisfaire la croissance future de la demande énergétique mondiale dans le contexte de la transition vers un système énergétique durable. Des fondamentaux classiques, qu'ils soient d'ordre environnemental, technologique ou économique, convergent en faveur d'une croissance soutenue de la consommation du gaz naturel à l'avenir.

La croissance de la consommation gazière est liée en grande partie à son développement dans le secteur électrique. La catastrophe de Fukushima qui a ébranlé l'industrie nucléaire a renforcé le potentiel de développement du gaz naturel qui apparaît comme une alternative de choix pour répondre aux besoins en électricité. Par ailleurs, la révolution des gaz non conventionnels en Amérique du Nord et l'engouement qu'ils suscitent dans le reste du monde ouvrent des perspectives de croissance favorables de l'offre de gaz.

Ainsi, de nombreux facteurs du côté de l'offre comme de la demande laissent entrevoir un avenir brillant, voire un "âge d'or", pour ce combustible. Dans le scénario d'un 'âge d'or du gaz'

de l'AIE (Juin 2011), la part du gaz naturel dans le mix énergétique passe de 21 % actuellement à 25 % en 2035. Le gaz devient ainsi la deuxième source d'énergie primaire après le pétrole à cet horizon, alors que la part du charbon et du pétrole dans le mix énergétique mondial décline.

Les réserves estimées de gaz naturel contenant des impuretés (H₂S et/ou CO₂) sont considérables, le CO₂ est généralement le plus concentré des polluants présents. En 2015, l'Agence internationale de l'énergie évalue les émissions mondiales de CO₂ dues au gaz naturel à 6427 Mt. Ces émissions représentent 19,9 % des émissions dues à l'énergie (combustibles fossiles), contre 44,9 % pour le charbon et 34,6 % pour le pétrole [IEA, 2015]. Le tableau suivant montre la contribution de quelque pays dans les émissions mondiales de CO₂ dues à la combustion d'énergie [BP, 2016].

Tableau 1.1 : Emissions de CO₂ dues à la combustion de l'énergie

Pays	Emissions de CO ₂	
	Mt	%
US	5445	16,35
Canada	532	1,60
France	310	0,93
Germany	751	2,26
Russian Federation	1522	4,57
United Kingdom	433	1,30
Iran	616	1,85
Qatar	108	0,33
Saudi Arabia	612	1,84
Algeria	136	0,41
Egypt	211	0,63
China	9164	27,52
India	2157	6,48
Japan	1207	3,62

La teneur de CO₂ dans le gaz naturel peut aller de 2 à plus de 50% molaire [Bellusi et al. 2011, Economides et al. 2012]. L'élimination de ce composant est une étape clé soit pour des raisons imposées par les étapes ultérieures de traitement ou le transport, ou bien pour se conformer à des spécifications commerciales ou réglementaires.

Plusieurs techniques de séparation de ce gaz acide sont utilisées dans l'industrie à savoir ; procédés par absorption, procédés par adsorption, procédés cryogéniques, procédés membranaires ainsi que des procédés alternatifs (procédés basses températures, utilisation de liquides ioniques, procédés utilisant des hydrates de gaz). Nous nous intéressons ici aux procédés de séparation de CO₂ du gaz naturel par formation des hydrates.

1.2 Procédés de séparation de CO₂ - gaz naturel

Dans cette partie, l'accent est mis sur les technologies de séparation de CO₂ du gaz naturel puisque le CO₂ est le plus important polluant dans le gaz naturel et le principal contributeur aux émissions mondiales de GES. Cette séparation peut s'effectuer par différents procédés :

1.2.1 Procédés par absorption :

Ce type de procédés consiste à absorber le CO₂ contenu dans un flux gazeux à l'aide d'un solvant liquide dans lequel celui-ci est soluble. Il existe plusieurs procédés envisageables pour l'absorption du CO₂, mais malgré leurs variantes ils se caractérisent tous par deux étapes essentielles : la phase d'absorption du CO₂ par le solvant, puis la phase de régénération permettant de récupérer le CO₂ d'une part et le solvant d'autre part.

Pour effectuer cette absorption, on distingue généralement quatre catégories de solvants : les solvants chimiques, les solvants physiques, les solvants mixtes et les liquides ioniques.

1.2.1.1 Absorption par solvants chimiques :

L'absorption par solvants chimiques nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importante surface de contact entre le liquide et le gaz.

Le gaz à purifier est introduit en pied de colonne d'absorption, tandis que le solvant est introduit en tête de colonne (**Figure 1.2**). Les composés acides du gaz réagissent chimiquement avec un composé actif présent dans le solvant chimique pour former des composés instables. La solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération pour récupérer le CO₂ d'une part et le solvant d'autre part. Le composant actif contenu dans la solution peut être une amine (alcanolamines : MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA, amine tertiaire..etc) [Salkuyeh 2012], une solution ammoniacale ou une solution basique (carbonate de potassium ou carbonate de sodium) [Gupta 2003].

Ce type de procédés est caractérisé par : une élimination quasi-complète de CO₂, capacité importante de traitement et une cinétique de réaction rapide. En revanche, une chaleur relativement élevée d'absorption et de régénération et un caractère corrosif et toxique des solvants utilisés [Chakravarti 2001].

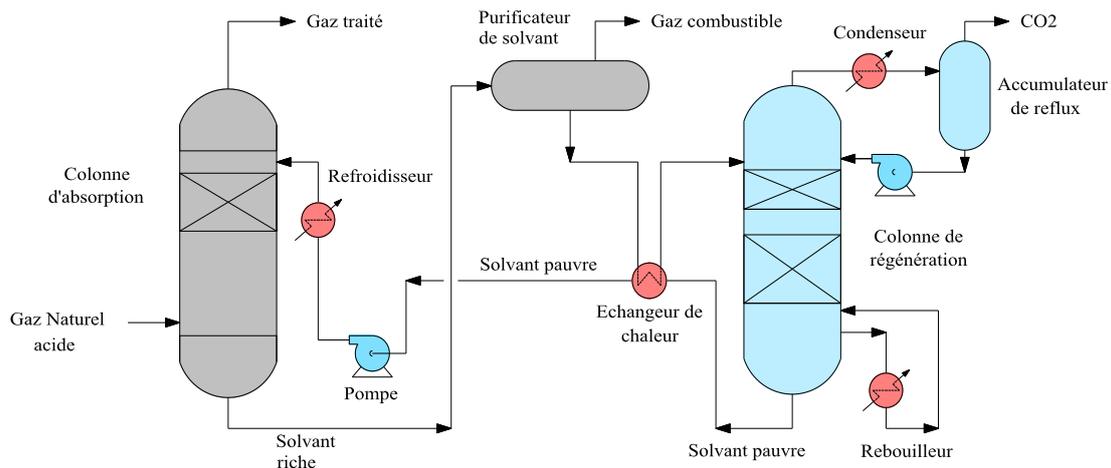


Figure 1.2 : Schéma simplifié d'un procédé de séparation de CO₂ du gaz naturel aux amines

1.2.1.2 Absorption par solvants physiques :

L'absorption du CO₂ par des solvants dits 'physiques' consiste à le séparer par dissolution sans réaction chimique. Les performances d'absorption dépendent majoritairement de la température de mise en contact et de la pression partielle en gaz acides (en CO₂ dans notre cas) dans le flux du gaz. Une température basse et une pression partielle élevée favorisent l'absorption dans la phase liquide. Ce type peut être considéré comme une alternative intéressante de procédés utilisant des amines.

Le schéma de principe est quasiment le même que pour les solvants chimiques. Il est utilisé lorsque la pression partielle des gaz acides dans le flux d'entrée est assez élevée (supérieure à 1 bar) [Nichols et al. 2009] et lorsque l'élimination d'une grande quantité du gaz acide est nécessaire. A titre d'exemple, on peut citer le procédé Fluor (carbonate de propylène), le procédé Selexol 'Figure 1.3' (solvant: diméthyléther de polyéthylène glycol), le procédé Rectisol (Méthanol), le procédé Purisol (N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)) [Burr et al. 2008].

L'avantage des procédés par solvants physiques est que la régénération du solvant peut se faire par un simple abaissement de pression, de façon très économique. En revanche, les solvants utilisés possèdent une faible capacité de solubilisation des gaz acides [Kohl et al. 1997, Campbell 2003].

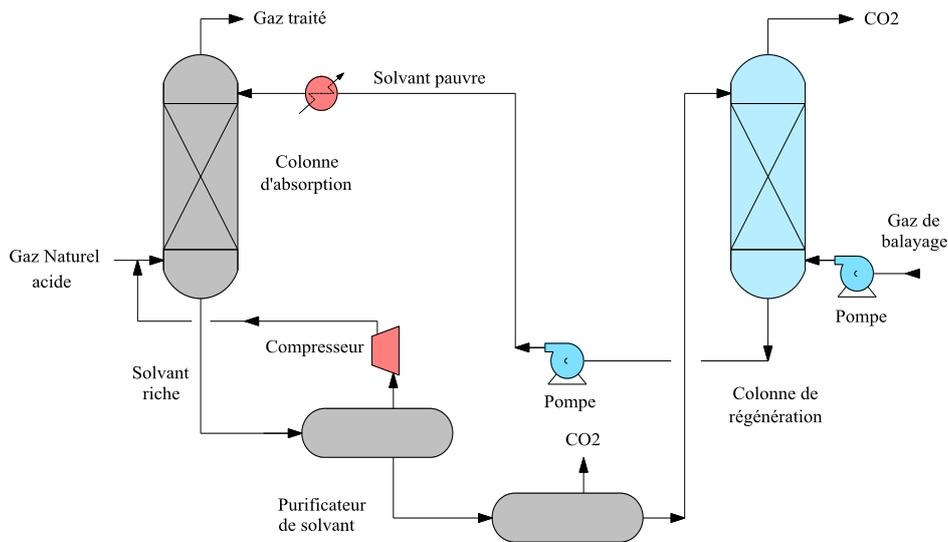


Figure 1.3 : Schéma simplifié du procédé de Selexol

1.2.1.3 Absorption par solvants mixtes (hybrides) :

Ce type de procédé a été développé dans le but d'améliorer le traitement des charges contenant des fractions de gaz acides importantes. Le principe est de combiner à la fois l'absorption chimique due à la réactivité de l'amine et l'absorption physique de solvants non réactifs. L'un des plus connus pour l'absorption du CO₂ le procédé Sulfinol-D breveté par Shell, qui utilise un mélange contenant un solvant physique (Sulfolane), de l'eau et un solvant chimique (alcanolamine). On peut citer également le procédé Hi-Pure, se basant sur le contact du gaz à traiter avec du carbonate de potassium dans une première étape, celle-ci étant suivie d'un contact avec une solution d'amine. Ce type de procédés est caractérisé par : une faible énergie de régénération du solvant et une grande capacité d'absorption. En revanche, une chaleur, une solubilisation importante des hydrocarbures dans les solvants.

1.2.1.4 Absorption par liquides ioniques :

Depuis quelques années, les recherches sont orientées vers d'autres types de solvants alternatifs, "chimiques" ou "physiques", avec de capacités de captage améliorées, moins volatiles, plus résistants à la dégradation thermique et nécessitant des énergies de régénération faibles. La recherche de solvants idéaux et spécifiques pour la séparation de gaz et l'absorption du dioxyde de carbone a mené les études vers les liquides ioniques. Ce sont des composés constitués uniquement d'ions, un cation organique et un anion organique ou inorganique, généralement volumineux [Shiflett et al. 2010]. Par exemple, le 1-n-butyl-3-n-propylamine imidazolium tétrafluoroborate peut être utilisé pour la capture du CO₂ [Feng and Reddy, 2012]. Ils peuvent être considérés comme des solvants alternatifs aux solvants précédemment indiqués.

Les liquides ioniques possèdent des propriétés intéressantes pour le captage de CO₂ : sélectivité élevée, stabilité chimique et thermique. En revanche, la solubilité du CO₂ dans ces solvants est faible [Rufford et al 2012].

1.2.2 Procédés par adsorption :

Ce type de procédés met en œuvre des adsorbants régénérables présentant une forte affinité pour le CO₂, tels les zéolites ou les charbons actifs, à la surface desquels le CO₂ est retenu de façon réversible. Cette technique comprend une première phase au cours de laquelle le CO₂ s'adsorbe sur l'adsorbant, et une deuxième servant à régénérer l'adsorbant. Les techniques utilisées appelées PSA (Pressure Swing Adsorption) ou TSA (Thermal Swing Adsorption) 'Figure 1.4' sont robustes et éprouvées et sont opérées en lits fixes, fluidisés ou circulants. Parmi les avantages de ce type des procédés on peut citer : une bonne sélectivité et une capacité élevée d'adsorption de CO₂, une cinétique rapide. En revanche, ce procédé n'est pas rentable à des concentrations de CO₂ supérieures à 2% molaire, en raison de la grande quantité d'adsorbant à utiliser dans ce cas.

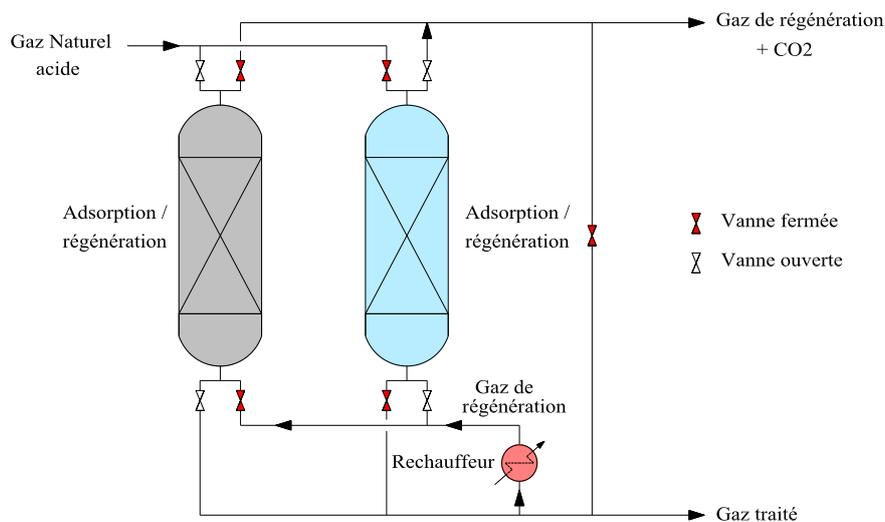


Figure 1.4 : Schéma de principe d'une unité d'adsorption de type TSA.

1.2.3 Procédés membranaires :

Le principe des procédés de séparation de CO₂ par membranes repose sur les différences d'affinité, de taille ou de diffusivité des constituants de gaz au travers de la membrane (Figure 1.5). Le CO₂ est considéré comme bon diffuseur car il peut traverser la membrane plus facilement que les autres constituants. Les membranes qui sont largement utilisées dans l'industrie du gaz sont des membranes polymères non poreuses.

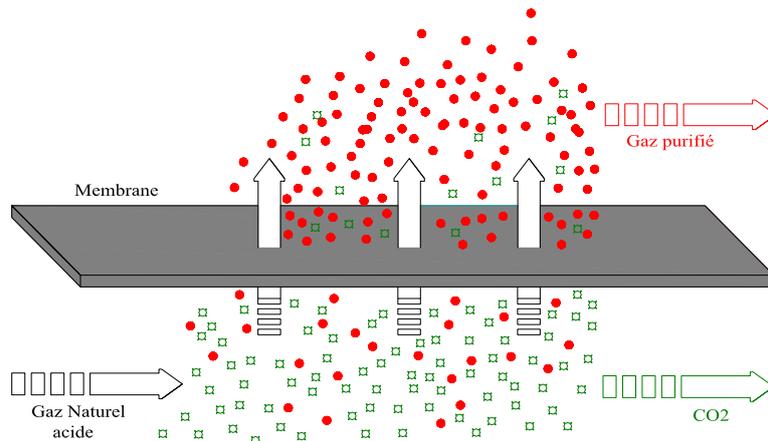


Figure 1.5 : Schéma de principe d'un procédé de séparation de CO₂ par membrane

Les principaux avantages de la séparation membranaire du CO₂ sont : un mode de fonctionnement en continu contrairement aux procédés d'absorption et d'adsorption où, une fois la capacité de stockage atteinte, il faut régénérer le solvant (ou le solide) pour le réutiliser, un surcoût jusqu'à deux fois inférieur à celui des procédés d'absorption et la taille des unités de séparation est réduite d'un facteur 2 à 6 pour des unités membranaires comparées à un procédé d'absorption [Favre, 2007]. Cette technique reste fonction du développement des membranes qui sont excessivement coûteuses.

1.2.4 Procédés cryogéniques :

Dans ce type de procédés, le CO₂ peut être séparé d'un gaz par l'abaissement de la température et changement d'état 'passage en phase liquide ou solide'. Les procédés de séparation de CO₂ par passage de la phase gaz à la phase liquide sont opérés au-dessus du point triple du CO₂ (216.5 K), un exemple de ces procédés, le procédé SPREX développé par Total.

Les procédés de séparation des gaz par passage direct de la phase gaz à la phase solide est une méthode rare mais qui s'applique bien au CO₂ du fait des propriétés de son point triple dont la pression est très supérieure à la pression atmosphérique (520 kPa), un exemple de ces procédés, le procédé nommé 'anti-sublimation' de l'Ecole des Mines de Paris [Clodic et al. 2004].

1.2.5 Procédés utilisant des hydrates de gaz :

Le concept de séparation des gaz par formation d'hydrates avait déjà été exploré dès les années 1930 par Nikitin, qui avait utilisé des hydrates de SO₂ afin de séparer des gaz rares.

Le principe de procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates repose sur la sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO₂, c'est-à-dire le piégeage préférentiel des molécules de CO₂ par rapport aux autres molécules présentes dans la charge à traiter. Par analogie avec la distillation,

où la séparation se fait par une succession d'équilibres liquide-vapeur au niveau d'un certain nombre de plateaux, le procédé de séparation par formation d'hydrates peut faire appel à plus d'une étape de formation/dissociation, améliorant ainsi d'étage en étage, le niveau de purification de la charge à traiter. A chaque étage, un équilibre 'Hydrate-Liquide-Vapeur' s'établit et la phase hydrate s'enrichit en CO₂. Le procédé de captage par formation d'hydrates se déroule en deux grandes étapes essentielles (**Figure 1.6**) :

- Une étape de formation, conduite à basse température et haute pression où le gaz naturel est mis en contact avec de l'eau dans un "réacteur de formation". L'eau cristallise en piégeant les molécules de CO₂, pour donner naissance à des hydrates de gaz.
- Une étape de dissociation analogue à l'étape de régénération du procédé amine, où le gaz piégé sera libéré par diminution de la pression et/ou élévation de la température.

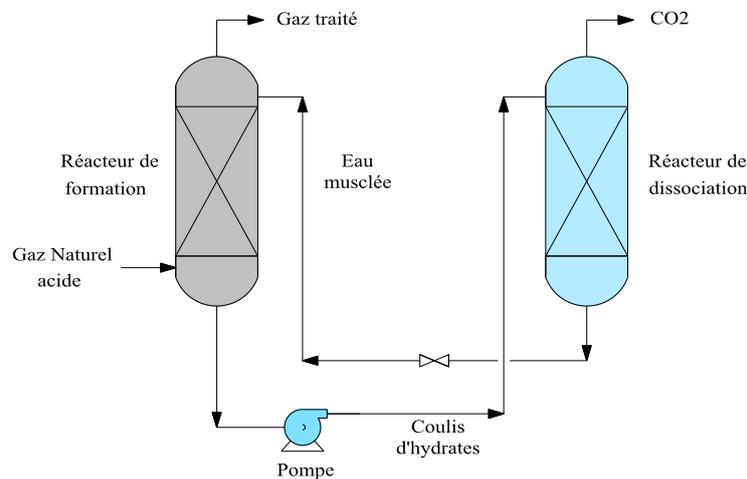


Figure 1.6 : Schéma simplifié d'un procédé de séparation de CO₂ du gaz naturel par hydrates

Ce procédé est économiquement plus attractif que les procédés conventionnels de séparation de CO₂. Par ce procédé, le coût de la capture est environ 8 \$/tonne de CO₂, en revanche ce coût est d'environ 21 \$/tonne de CO₂ pour le procédé aux amines et de 14 \$/tonne de CO₂ pour le procédé "Selexol™" [Deppe et al., 2006 ; Sabil et al., 2011].

A ce jour, peu d'études expérimentales ont été consacrées à la séparation du CO₂ de mélanges CO₂-CH₄ par ce type de procédé [Van Denderen et al., 2009 ; Dabrowski et al., 2009 ; Marvin, 2012]. En revanche, ce procédé a été principalement étudiée pour la séparation du CO₂ dans les gaz de combustion [Kang and Lee, 2000 ; Duc et al., 2007 ; Linga et al., 2010 ; Giavarini et al., 2010], dans le cadre de la réduction des gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

Chapitre-2 :

Hydrates de gaz, nanofluides et procédé envisagé

2.1 Les hydrates de gaz

Les hydrates de gaz commencent à être étudiés après la découverte de l'hydrate de chlore par Humphrey Davy en 1810, il observa qu'un composé solide se formait lorsqu'il refroidit une solution de chlore à 9°C. Cette observation a été confirmée ultérieurement par Faraday, qui a conclu que le ratio entre les molécules d'eau et les molécules de chlore est d'environ 10/1 dans ce composé solide.

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 provoquent le bouchage des conduites de transport.

Aujourd'hui, les études menées sur les hydrates de gaz concernent de nombreux domaines d'intérêt industriels [Sum et al. 2009], comme le stockage et le transport de gaz naturel [Uchida et al. 2005], les opérations de séparation, le captage du CO₂ [Kang and Lee 2000, Duc et al. 2007, Giavarini et al 2010], le transport ou le stockage de froid, climatisation, etc [Fournaison et al., 2004], la maîtrise des écoulements dans les conduites de transport des produits pétroliers et gaziers [Zerpa et al. 2011] et l'exploitation des réserves naturelles d'hydrates de gaz (méthane) comme sources potentielles de gaz naturel [Lee et al. 2003, Goel. 2006, Voronov et al 2010].

2.1.1 Définition des hydrates

Les hydrates sont des structures cristallines non stœchiométriques de la famille des clathrates, formés à partir de molécules d'eau disposées en cavités ou en réseau cristallin constitué de cavités, pouvant contenir des molécules de gaz (exemple : méthane, éthane, propane, CO₂, H₂S...etc).

Ils se forment dans des conditions de hautes pressions et à basses températures [Sloan, 1998]. Les molécules de gaz sont généralement qualifiées de "molécules invitées" et les molécules d'eau constituant les cages de "molécules hôtes". Les formateurs d'hydrates

"molécules invitées" sont généralement à l'état gazeux, mais ils peuvent être également à l'état liquide. Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes et sont reliées aux formateurs d'hydrates par des liaisons de type van der Waals [Carroll, 2009 ; Sloan 2008].

2.1.2 Analogie avec la glace

La structure et le remplissage des hydrates sont constitués de 85% d'eau, ce qui laisse à penser que beaucoup de leurs propriétés mécaniques ressemblent à celle de glace. Il y a cependant un certain nombre de différences entre la glace et les hydrates. Contrairement aux hydrates qui ne peuvent se former sans 'molécules hôtes', l'eau peut cristalliser de façon pure pour former de la glace.

La configuration spatiale des molécules d'eau dans un réseau cristallin d'hydrates est différente de celle de la glace, sachant que, dans les deux réseaux, chaque molécule d'eau est reliée à quatre autres molécules d'eau. La glace, sous les conditions normales de température et de pression, a une structure hexagonale. Les molécules d'eau, dans la glace, forment des canaux ininterrompus tandis que ces molécules, dans le cas d'hydrate ; forment des cavités ayant une taille relativement grande. Les cavités formées sont stabilisées par les molécules de gaz encagées. La **Figure 2.1** représente la structure de la glace (a) et le motif de base de la structure des hydrates (b).

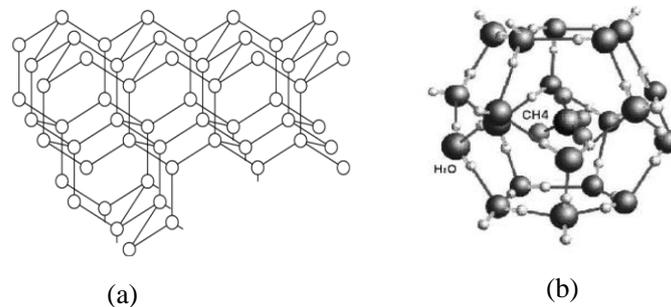


Figure 2.1 : Structure cristalline de la glace (a) et de la cavité unitaire d'hydrate (b). [Sloan, 2008, Editorial, 2007]

2.1.3 Cavités des hydrates

Une cavité étant délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de cotés n affecté de l'exposant m , m représente le nombre de fois où la face intervient dans la construction de la cavité (nomenclature de Jeffrey, 1984). Par exemple la cavité $4^35^66^3$ est limitée par trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales [Sloan, 2008].

Il existe plusieurs types de cavités dont 5 types sont plus courants et mieux connus. Ce sont 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ et $5^{12}6^8$ respectivement notés C1, C2, C3, C4 et C5. Les atomes d'oxygène sont localisés aux points d'intersections des lignes. Chaque ligne représente une

liaison moléculaire oxygène – hydrogène en interaction avec l'atome d'oxygène voisin. Nous ne représentons que les 5 premiers types de cavités (**Figure 2.2**).

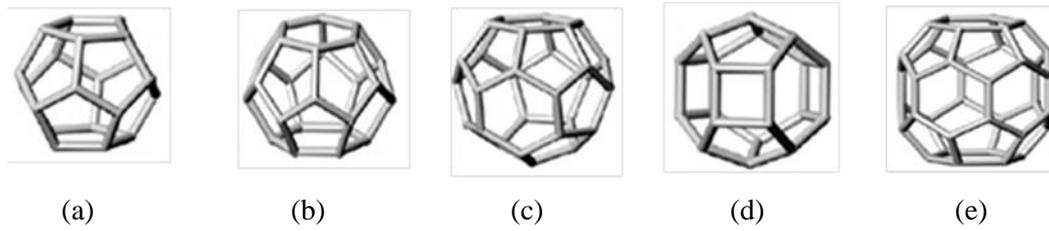


Figure 2.2 : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e). [Sloan, 2008]

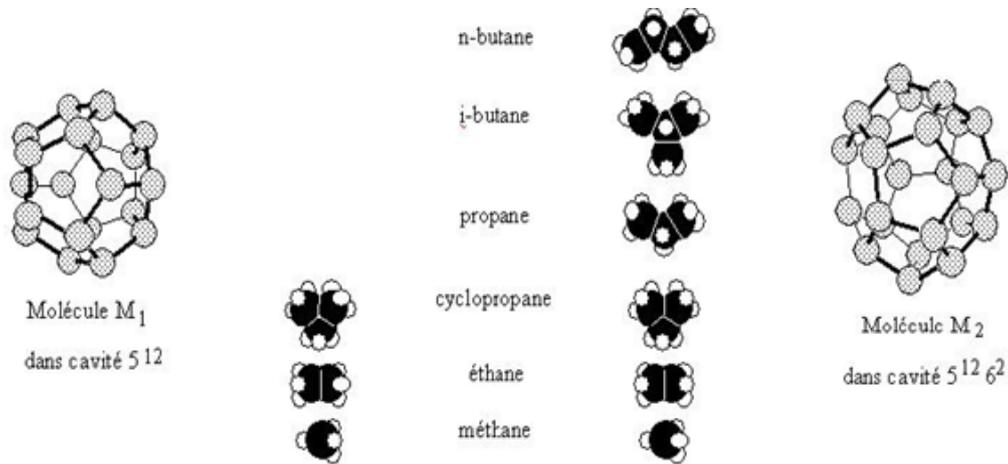


Figure 2.3 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer. [Hong Duc, 2005]

M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_2 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$.

2.1.4 Structures des hydrates

L'analyse par rayons X (Von Stakelberg 1954) des cristaux de différents hydrates a permis d'identifier les trois structures suivantes : la structure I (notée sI), la structure II (notée sII) et la structure H (notée sH) représentées sur le **Figure 2.4** [Sloan, 2008]. Leur stabilité dépend de la pression, de la température et de la composition des gaz.

- Structure sI : elle est constituée de deux types de cavités, 2 cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}) et 6 cavités constituées de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales ($5^{12}6^2$). Cette structure est composée de 46 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante $2M_1 6M_2 46H_2O$ (M_1 désigne une molécule occupant les cavités

5^{12} , M_2 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$) [Sloan 2008]. Exemple de gaz : Méthane, Ethane, Ethylène, Acétylène, H_2S , CO_2 , SO_2 , Cl_2 ...

- Structure sII : elle est constituée de deux types de cavités, 16 cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}) et 8 cavités constituées de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales ($5^{12}6^4$). Cette structure est composée de 136 molécules d'eau d'où la nomenclature $16M_1 5M_3 136H_2O$ (M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_3 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^4$) [Sloan 2008]. Exemple de gaz : Propane, Butane, i-Butane, Propylène, i- Butylène, O_2 , N_2

- Structure H : elle est composée de trois types de cavités, 3 petites cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}), 1 grande cavité constituée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales ($5^{12}6^8$) et 2 cavités intermédiaires entourées de trois faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales ($4^35^66^3$). Cette structure est composée de 34 molécules d'eau d'où la nomenclature $3M_1 2M_4 M_5 34H_2O$ (M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_4 désigne une molécule occupant les cavités $4^35^66^3$, M_5 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^8$) [Sloan 2008]. Exemple de gaz : Méthylbutane, 2,3, 3.3 diméthyle 1-2butène.

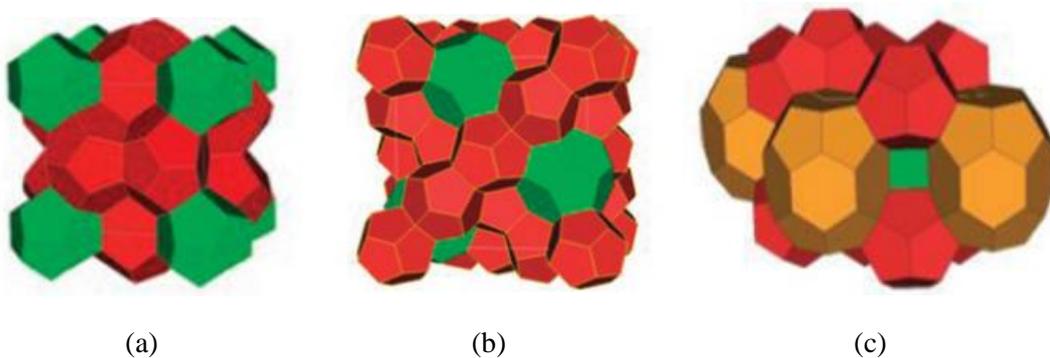


Figure 2.4 : Disposition des cavités dans un hydrate de structure cristalline: (a) sI, (b) sII, et (c) sH (les polyèdres en vert correspond aux grandes cavités, en rouge correspond aux petites cavités et en marron correspond aux cavités moyennes). [Strobel et al., 2009]

Le **Tableau 2.1** regroupe les principales caractéristiques des structures détaillées dans les paragraphes ci-dessus [Sloan 2008].

Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates. [Sloan, 2008]

Structure d'hydrate	sI		sII		sH		
	Petite	Grande	Petite	Grande	Petite	Moyenne	Grande
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de cavités	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen de cavité (Å°)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Nombre de coordinations	20	24	20	28	20	20	36
Molécules d'eau / unité	46		136		34		

2.1.5 Caractéristiques des molécules emprisonnées

Pour former des hydrates, Jeffrey (1984) suggéra que la molécule emprisonnée ne doit pas être composée par des groupes présentant de forte liaison hydrogène, ce qui déstabiliserait les liaisons hydrogène du réseau cristallin et empêcherait sa formation. Les molécules de gaz naturel qui n'ont pas de liaison de type "hydrogène" peuvent stabiliser des cristaux d'hydrates [Sloan, 2008].

Selon le type des molécules emprisonnées, on peut distinguer trois types d'hydrates, hydrates simples, hydrates doubles et hydrates mixtes [Sloan, 2003].

Un hydrate est dit simple lorsque chaque type de cavités contient la même molécule. Les hydrates sI et sII sont des hydrates simples parce qu'ils peuvent être stabilisés par la présence d'un seul composé, exemple : l'hydrate de méthane (sI) et l'hydrate de propane (sII).

Un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavités contient une molécule différente par exemple les hydrates sH sont des hydrates doubles parce qu'ils nécessitent deux espèces différentes pour se former, exemple : la molécule de méthyl cyclohexane stabilise la plus grande cavité et la molécule de H_2S stabilise les deux autres cavités.

Un hydrate est dit mixte lorsque des cavités de même nature sont occupées par des molécules différentes.

La **Figure 2.5** présente les structures stables en fonction de la dimension de la molécule insérée.

Les molécules dont le diamètre inférieur à 3.5Å° ne peuvent pas stabiliser aucune des cavités et ne forment pas d'hydrate.

Les molécules de diamètre supérieur à 7.5Å° sont trop grandes pour entrer dans les cavités de type 5^{12} , $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$, elles ne peuvent pas stabiliser les structures sI ou sII. Par contre peuvent stabiliser la structure H.

Certaines molécules intermédiaires ne peuvent stabiliser que les cavités $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$, par exemple : l'éthane stabilise les cavités $5^{12}6^2$ de structure sI et l'isobutane ne stabilise que la cavité

$5^{12}6^4$ de la structure sII. Lorsqu'une molécule stabilise des petites cavités d'une structure, elle entre aussi dans les grandes cavités de cette structure.

Les petites molécules ne peuvent stabiliser que la structure II.

Dans le cas d'hydrates de CO_2 et CH_4 dans des conditions de pression et de température conventionnelles, le CO_2 forme des hydrates de gaz de structure sI, tandis que le CH_4 adopte la configuration sII. Le CO_2 occupe principalement les grandes cavités ($5^{12}6^2$) puis les plus petites (5^{12}) [Ripmeester, 1998 ; Udachin, 2001].

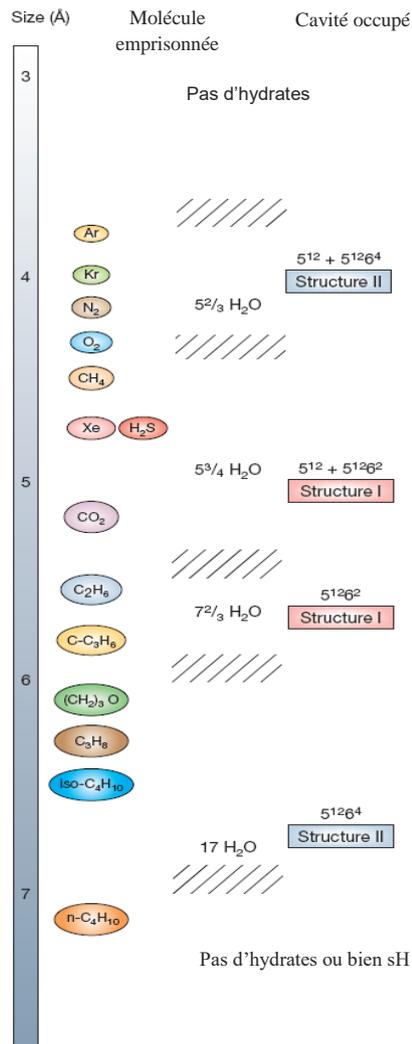


Figure 2.5 : Taille de molécules et structures des hydrates . [Sloan, 2003]

Le Tableau 2.2 représente la possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.

Tableau 2.2 : Possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.

Molécule gazeuse engagée	Type de cavité occupée			
	Structure I		Structure II	
	Petite cavité	Grande cavité	Petite cavité	Grande cavité
Méthane	+	+	+	+
Ethane	-	+	-	+
Propane	-	-	-	+
i-butane	-	-	-	+
n-butane	-	-	-	+
Dioxyde de carbone	+	+	+	+
Azote	+	+	+	+
Hydrogène sulfuré	+	+	+	+

2.1.6 Thermodynamique de formation des hydrates

En 1959, Van der Waals, J.H. et al. ont été les premiers à poser les bases de la thermodynamique des hydrates de gaz et à proposer une équation d'état: celle-ci se base sur les premiers principes de la thermodynamique statistique et sur les propriétés microscopiques des hydrates de gaz.

A partir du modèle qu'ils ont développé, le diagramme de phase P-T, la densité, l'énergie interne et l'enthalpie des hydrates peuvent être théoriquement calculés; de même, les compositions des phases gazeuse et liquide en équilibre avec les hydrates de gaz peuvent être connues, à condition de connaître les équations d'état de ces phases.

Une étude expérimentale approfondie sur le diagramme de phase P-T a été menée par Sloan en 1998 [Sloan, 1998]. Ce type de diagramme indique les différentes phases à l'équilibre par rapport aux conditions de pression et de températures, et il montre les frontières de ces phases à l'équilibre comme il est possible de voir à la **Figure 2.6**.

Dans l'intervalle de température située entre les deux points quadruples, et lorsque le mélange de gaz et d'eau est comprimé, la pression du système augmente et atteint finalement une valeur où des particules d'hydrates se forment.

Sur la courbe d'équilibre, il existe trois phases : gaz (V), eau liquide (L_1) et hydrates (H). Lorsqu'on augmente la pression, seules les phases V-H sont stables. Si on augmente encore la pression, on finit par atteindre l'équilibre liquide-vapeur. A ce moment, les trois phases présentes seront L_2 (gaz liquéfié), V (gaz) et H (hydrate). La condition où le gaz liquéfié et l'hydrate se forment s'appelle le point quadruple supérieur L_1 - L_2 -V-H. Si la pression continue à augmenter, la phase V disparaîtra.

De la même façon pour la partie basse de cette figure, nous avons la définition du point quadruple inférieur I- L_1 -V-H. Les différences principales sont que le gaz n'est pas soluble dans la glace et que le point quadruple I- L_2 -V-H n'est pas expérimentalement identifié.

La **Figure 2.7** représente la courbe d'équilibre de quelques hydrates de gaz. Dans le cas où le gaz est liquéfiable (exemple : CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 et H_2S), il existe un point quadruple supérieur correspond à la coexistence de quatre phases (liquide, gaz, hydrate, gaz liquéfié). Les hydrates de CH_4 n'ont pas de point quadruple supérieur parce que ce gaz est à l'état supercritique. Il ne peut donc pas liquéfier. A partir de 30°C , la pression d'équilibre de l'hydrate de méthane devient énorme (P supérieure à 200 MPa).

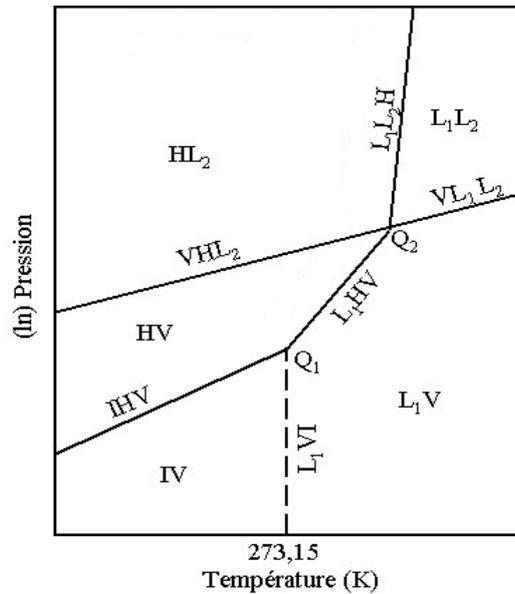


Figure 2.6 : Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz.

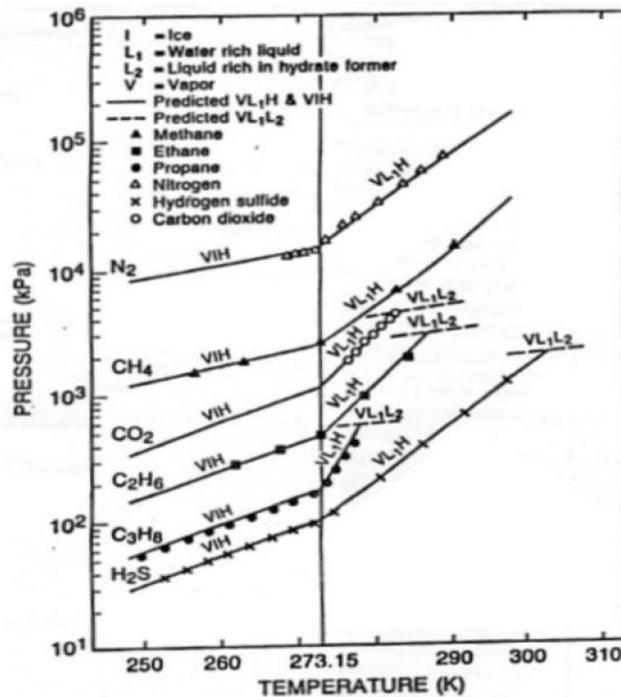


Figure 2.7 : Equilibre de phases de quelques hydrates.

2.1.7 Aspect cinétique de formation des hydrates

2.1.7.1 Notions fondamentaux solubilité, saturation et sursaturation

La solubilité d'un soluté est la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans un volume fixé de solvant à une température et une pression données. Quand ce maximum est atteint, la solution est dite 'saturée' [Baillon et al., 2011].

Pour comprendre ce qui provoque la cristallisation d'un soluté, c'est-à-dire le passage d'un état solubilisé dans un liquide (L) à un état solide (S), il faut tout d'abord introduire quelques notions de thermodynamique.

Par définition, un système est à l'équilibre thermodynamique [Jaubert, 2008] si :

- Il n'y a pas de transfert de chaleur entre les phases. La température T doit être uniforme dans tout le système.
- Il n'y a pas de travail volumique entre les différentes phases. La pression P doit être de la même façon uniforme.
- Il n'y a pas de transfert de matière entre les phases. Le potentiel chimique de chaque constituant est uniforme entre les phases du système.

Autrement dit, l'enthalpie libre G doit être minimale, c'est-à-dire :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i^m \mu_i dn_i = 0 \quad (2.1)$$

Avec :

V : le volume molaire

S : l'entropie molaire

m : le nombre d'espèces solutés

n : le nombre de moles du soluté i .

On a ainsi pour un système à T et P constantes

$$dG_{T,P} = \sum_i^m \mu_i^L dn_i^L + \sum_i^m \mu_i^S dn_i^S = 0 \quad (2.2)$$

Si on considère la transformation d'un soluté d'un état solubilisé (L) à un état solide (S), à pression et température constantes, il vient :

$$n_{T,i} = n_i^L + n_i^S = \text{constante} \xrightarrow{\text{d'où}} dn_i^L = -dn_i^S \quad (2.3)$$

La condition d'équilibre suivante est alors obtenue:

$$dG_{T,P} = \sum_i^m (\mu_i^L - \mu_i^S) dn_i^L = 0 \quad (2.4)$$

Le potentiel chimique μ régit donc les échanges entre phases ainsi que les transformations chimiques. Hors équilibre, pour un soluté donné, si $(\mu^L - \mu^S) < 0$, le système est alors à l'état sous-saturé et le soluté est solubilisé.

Le soluté préfère aller là où son potentiel chimique est le plus bas, c'est-à-dire dans le liquide. Si $(\mu^L - \mu^S) > 0$, le système est à l'état de 'sursaturation' et cherche à revenir à la condition d'équilibre en cristallisant le soluté.

Physiquement, le soluté cristallise car son potentiel chimique est plus bas dans le solide que dans le liquide. Le cristal s'enrichit aux dépens du liquide. La différence de potentiel chimique $\Delta\mu_i$ est ainsi la force motrice de la cristallisation.

$$\mu_i^L - \mu_{eq,i}^L = RT \ln \left(\frac{a_i^L}{a_{eq,i}^L} \right) = RT \ln(S) \quad (2.5)$$

Avec :

T : Température du système

R : Constante des gaz parfaits,

a_i^L : Activité du soluté i dans la phase liquide

$a_{eq,i}^L$: Activité du soluté i dans la phase liquide à l'équilibre thermodynamique

Dans ce cas, la concentration du soluté, appelée C , est alors nécessairement supérieure à la solubilité C_{eq} aux mêmes conditions de température et de pression. La sursaturation gouverne les différents processus de germination et de croissance et conditionne la pureté, la morphologie et la taille des cristaux. La matière passe 'spontanément' de la phase où son potentiel chimique est le plus haut à celle où il est le plus bas.

A faible concentration de soluté, en supposant que le rapport des coefficients d'activité tend vers 1, l'état de sursaturation est exprimé de différentes manières :

- $\Delta C = C - C_{eq}$: la sursaturation absolue (utilisée fréquemment en industrie),
- $R_s = C/C_{eq}$: le rapport de sursaturation,
- $\sigma = (C - C_{eq})/C_{eq}$: la sursaturation relative ou degré de sursaturation.

R_s et σ permettent des comparaisons plus simples entre systèmes. Elles ne sont cependant pas indépendantes des expressions et des unités choisies pour C et C_{eq} .

2.1.7.2 La sursaturation : cas des hydrates de gaz

La différence de potentiel chimique $\Delta\mu_i$ reste la force motrice de la cristallisation des hydrates, de nombreuses autres expressions dérivées ont été proposées :

- Bishnoi et Vysniauskas (1983) ont adopté le sous-refroidissement comme étant la force motrice pour la germination et la croissance. Le sous-refroidissement est la différence entre la température d'équilibre et la température expérimentale à l'état sursaturé.

$$\Delta T = T_{eq} - T \quad (2.6)$$

- Skovborg et al.(1993) ont défini la force motrice comme étant la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et celui de l'eau dans la phase liquide.

$$\mu_w^H - \mu_w^L \quad (2.7)$$

- Natarajan et al., (1994) ont quant à eux quantifié la force motrice comme étant la différence entre la fugacité f et la fugacité à l'équilibre f_{eq} de la molécule hôte.

$$\frac{f}{f_{eq}} - 1 \quad (2.8)$$

- Christiansen et Sloan (1994) ont alors proposé une autre expression de la force motrice comme étant la variation de l'enthalpie libre lors de la formation de l'hydrate.

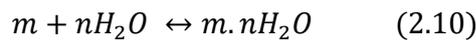
$$\Delta G = (V_m^H - V_m^{LW})(P - P_{eq}) + RT \ln \left(\frac{f_{eq}}{f} \right) \quad (2.9)$$

Avec :

V_m^H : Volume molaire de la phase liquide

V_m^{LW} : Volume molaire de la phase hydrate.

- L'expression Christiansen et Sloan (1994) a été corrigée par Kashcheiv and Firoozabadi (2002a). La formation d'un hydrate de gaz obéit à l'équation suivante :



En termes de potentiel chimique, on obtient alors la relation

$$\mu^H = \mu_m^{LW} + n\mu_{H_2O}^{LW} \quad (2.11)$$

Avec :

μ_m^{LW} : le potentiel chimique de la molécule gazeuse invitée m solubilisée

$n\mu_{H_2O}^{LW}$: le potentiel chimique des molécules d'eau dans la phase liquide

μ^H : Le potentiel chimique d'une maille élémentaire d'hydrate.

En considérant que le nombre de molécules d'eau contenu dans la phase liquide était nettement supérieure au nombre de molécules de gaz, les auteurs obtinrent l'expression :

$$\Delta\mu = \mu_m^{ref,LW}(P,T) + k_B T \ln(\gamma(P,T,x_m)x_m) + n(P,T)\mu_{H_2O}^{LW} - \mu^H(P,T) \quad (2.12)$$

Avec $\mu_m^{ref,LW}(P,T)$, k_B , T , $\gamma(P,T,x_m)$, x_m , $n(P,T)$ désignent respectivement le potentiel chimique du gaz solubilisé dans la phase eau liquide à l'état de référence, la constante de Boltzmann, la température, coefficient d'activité chimique du gaz solubilisé dans la phase liquide, la fraction molaire en soluté dans la phase liquide et le nombre d'hydratation réel. Cette dernière équation est l'expression générale de la force motrice de Kashcheiv and Firoozabadi [Kashcheiv and Firoozabadi, 2002(a)].

En considérant que les phases liquide et hydrate sont incompressibles dans l'intervalle de pression testé, que $n(P)$ ne dépend pas de la pression et que le système est à l'équilibre thermodynamique, l'équation peut être simplifiée sous la forme :

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{f(P)}{f_{eq}(P_{eq})}\right) + (P - P_{eq})\left(n(P_{eq})V_{H_2O}^{LW} - V_m^H(P)\right) \quad (2.13)$$

On retrouve alors l'expression corrigée de Christiansen et Sloan.

2.1.7.3 Mécanisme de formation

La formation d'hydrates correspond à une cristallisation en solution qui est la transformation d'un composé depuis sa forme dissoute vers une forme de solide cristallisée (sous l'effet d'une concentration de soluté dépassant la limite de solubilité). Le processus de formation des hydrates peut se décomposer en plusieurs étapes élémentaires simultanées [Herri, 1996] :

- Dissolution du gaz dans le liquide
- Nucléation primaire des cristaux
- Nucléation secondaire
- Croissance cristalline
- Agglomération

Ces étapes sont gouvernées par des phénomènes physiques plus ou moins rapides. Le **Figure 2.8** donne une vision globale simplifiée du processus de formation d'une particule d'hydrate en phase bulk après l'apparition des premiers cristaux. Ainsi, des phénomènes de

transfert gaz/liquide dans la zone interfaciale, de diffusion/convection du soluté dans la zone de diffusion, d'adsorption et de réaction à la surface du cristal conduisent la formation des particules d'hydrate. La phase bulk est donc composée d'une phase liquide (eau + gaz dissous principalement) et de particules d'hydrate.

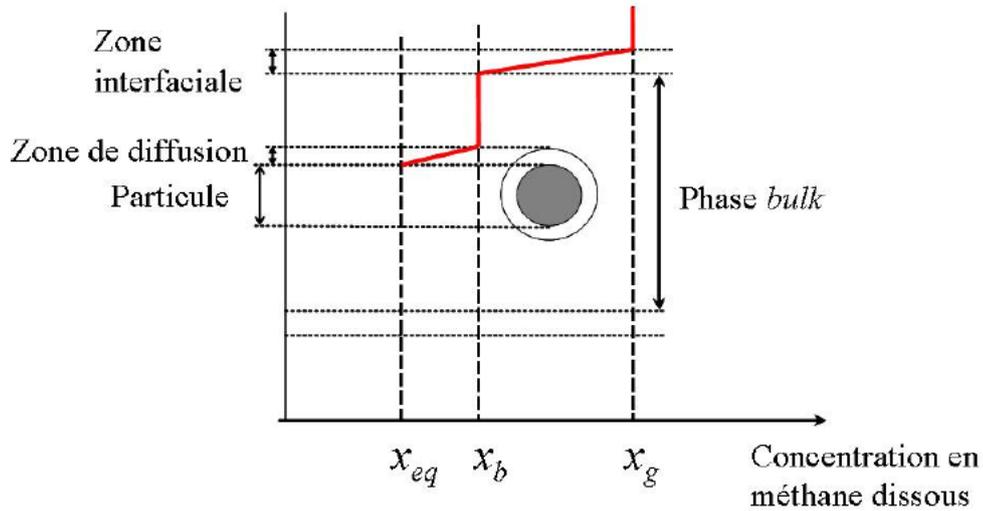


Figure 2.8 : Schéma simplifié du processus de formation d'une particule d'hydrate en phase bulk

a. Dissolution du gaz dans le liquide :

Lorsqu'un liquide est mis en contact avec un gaz, ce dernier se dissout jusqu'à ce que sa fraction molaire atteigne une valeur limite, appelée solubilité du gaz. Cette solubilité dépend de la nature des corps en présence ainsi que de la température et de la pression. Généralement, cette grandeur ne peut être prévue et doit donc être mesurée expérimentalement.

b. Nucléation primaire:

La nucléation primaire conduit à l'apparition des premiers cristaux. Lorsque la solution se trouve à l'état sursaturée en gaz, le potentiel chimique (ou l'enthalpie libre molaire) du gaz dissous dans le liquide est supérieur à celui de l'hydrate. Cette différence de potentiels chimiques (ou force motrice) favorise l'agrégation de molécules d'eau et de gaz pour former un embryon. Ces embryons sont instables : ils se forment et se dissolvent rapidement et ont une durée de vie très courte. En effet, la naissance de ces embryons implique à la fois la création d'un volume mais aussi d'une surface, ce qui met en jeu deux enthalpies libres antagonistes. Leur résultante ΔG atteint un maximum ΔG_S , qui correspond à la création d'un germe de taille critique r_{cr} (**Figure 2.9**). Si on suppose le germe sphérique de rayon r , l'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi \frac{r^3}{v_m} k_B \ln \beta \quad (2.14)$$

Avec v_m : volume moléculaire, γ : tension superficielle entre le cristal et la solution (J.m^{-2}), β : sursaturation, k_B : constante de Boltzmann.

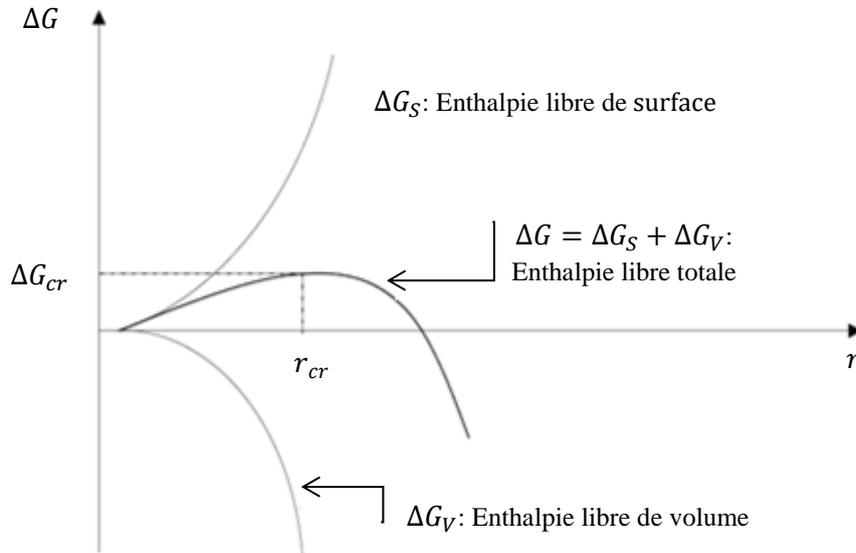


Figure 2.9 : Représentation de l'enthalpie libre homogène de germination en fonction de la taille du germe r .

Au début du processus, lorsque $r < r_{cr}$, le terme ΔG_S , proportionnel au carré du rayon de l'embryon, domine, de sorte que l'embryon instable se dissout. Puis, l'agrégation des embryons croissant avec l'augmentation de la sursaturation (ou de la force motrice), le terme ΔG_V , proportionnel au cube du rayon de l'embryon, contrebalance l'effet de ΔG_S jusqu'à atteindre la valeur de ΔG_{cr} et de $\frac{dG}{dr} = 0$. A ce stade, le germe est en équilibre métastable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r_{cr}$) ou qu'on lui retire ($r < r_{cr}$) une molécule car dans les deux cas, il y a diminution de l'enthalpie libre du système.

L'enthalpie libre du système est alors égale à :

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi v_m^2 \gamma^3}{3(k_B T \ln \beta)^2} \quad (2.15)$$

Et le rayon du germe vaut :

$$r_{cr} = \frac{2v_m^2 \gamma}{k_B T \ln \beta} \quad (2.16)$$

Il existe ainsi une zone métastable dans laquelle la nucléation n'est pas spontanée. Dans cette zone, la sursaturation n'est pas suffisante pour arriver à la formation d'un germe stable (les

embryons vont se dissoudre). L'état de sursaturation, où les germes apparaissent, se trouve au-delà de cette zone de métastabilité. La **Figure 2.10** donne une représentation de ces domaines.

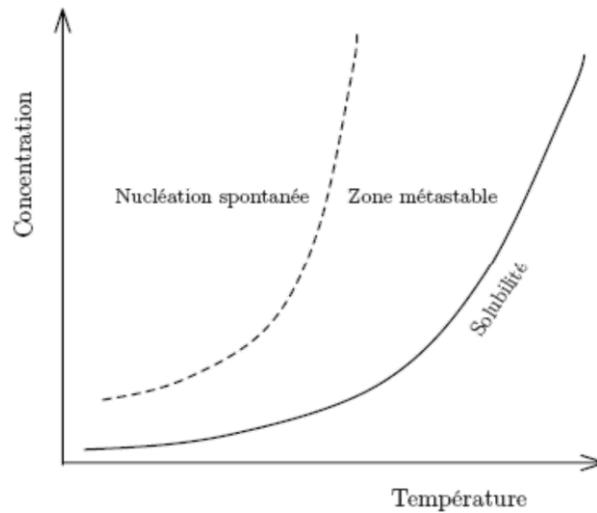


Figure 2.10 : Représentation des domaines de la cristallisation en fonction du temps

La nucléation primaire peut être homogène si les germes se créent librement dans la solution. Elle est hétérogène si les germes apparaissent sur la surface d'une phase solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal. Dans ce dernier cas, les germes se forment sur les parois ou sur des impuretés qui se trouvent dans la solution. La présence de ces corps étrangers réduit la barrière énergétique (soit la valeur de ΔG_{cr}) nécessaire à la germination. La germination hétérogène a lieu ainsi à un degré de sursaturation plus faible que celle homogène. Autrement dit, la zone métastable est plus étroite.

L'interface gaz-liquide est le lieu le plus vraisemblable où peut avoir lieu la nucléation primaire initiale. En effet, à cet endroit, la sursaturation est maximale et la tension interfaciale est plus faible, ce qui favorise la formation des cristaux.

L'intervalle de temps, séparant le moment où la solution est à l'état sursaturé de celui où les premiers germes de taille $r = r_{cr}$ apparaissent, est appelé le temps d'induction ou de latence [Kashchiev et Firoozabadi, 2003]. Le temps d'induction dépend de nombreux paramètres et il n'est pas possible de prédire avec exactitude sa valeur. Au-delà des paramètres évoqués précédemment, d'autres éléments influent aussi sur sa caractérisation. Sa détermination expérimentale est fonction du dispositif expérimental de détection des premiers germes et de l'expérimentateur. Herri (1994) a montré qu'une vitesse d'agitation plus importante diminue le temps d'induction en réduisant la largeur de la zone métastable. Skovborg et al. (1994) ont confirmé ce résultat. Ils l'attribuent au fait qu'à vitesse d'agitation plus importante, la cinétique de solubilisation (et par conséquent, la sursaturation) est plus rapide. Plusieurs auteurs, dont Vysniauskas et Bishnoi (1994), ont montré que la nature de l'eau utilisée avait une influence sur

la formation des hydrates. Le temps d'induction est plus court si l'eau provient de la dissociation des hydrates. Ce phénomène est appelé 'mémoire thermique' de l'eau. Plus l'occupation dans l'espace des molécules d'eau se rapproche de la structure moléculaire des hydrates, plus le temps d'induction sera réduit. Par ordre croissant de temps d'induction, on a la glace, l'eau de dissociation des hydrates, l'eau provenant de la fusion de la glace, l'eau liquide propre.

c. La nucléation secondaire

La nucléation secondaire a lieu lorsque la solution comporte déjà des cristaux. Elle peut se produire dans une solution de très faible sursaturation et ce sont les cristauxensemencés ou déjà formés qui génèrent de nouveaux cristaux.

La nucléation secondaire est un phénomène complexe et peu connu. Une théorie générale prédisant la vitesse de nucléation n'existe pas encore.

En pratique, une loi semi-empirique a été établie pour décrire la cinétique de nucléation secondaire :

$$J = k\sigma^b M_j^p N^h \quad (2.17)$$

Où :

J : La vitesse de nucléation

k : La constante cinétique de germination secondaire dépendant de la forme du réacteur et de l'agitateur.

M_j : La concentration des cristaux en kg.m^{-3} (moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules)

σ : La sursaturation relative.

N : La puissance spécifique consommée par l'agitation en W.kg^{-1}

Les valeurs des exposants couramment rencontrés sont :

$$0.5 < b < 2.5 ; 2 < j < 4 ; 1 < p < 2 ; 0 < h < 8$$

d. La croissance cristalline

Après leur apparition, les cristaux d'hydrates continuent à croître par incorporation de matière à leur surface et cela tant que la sursaturation est suffisante. Leur croissance cristalline est alors commandée par la combinaison de deux processus de transfert [Baillon et al., 2011 ; Hamed, 2006 ; Pic, 2000]:

- Le transfert de matière de la solution à la surface du cristal
- L'intégration de l'unité de matière à la surface du cristal

La croissance des hydrates est exothermique et cette chaleur doit être dissipée loin de la surface réactionnelle, faute de quoi la température augmente jusqu'à atteindre une valeur telle que le solide en formation n'est plus stable. Si le transfert thermique n'est pas assez rapide, il peut alors limiter la vitesse de croissance globale. En cristallisation, on considère généralement que le transfert thermique est très rapide : seuls les transferts de matière peuvent alors être limitant.

Chaque processus est caractérisé par une cinétique propre.

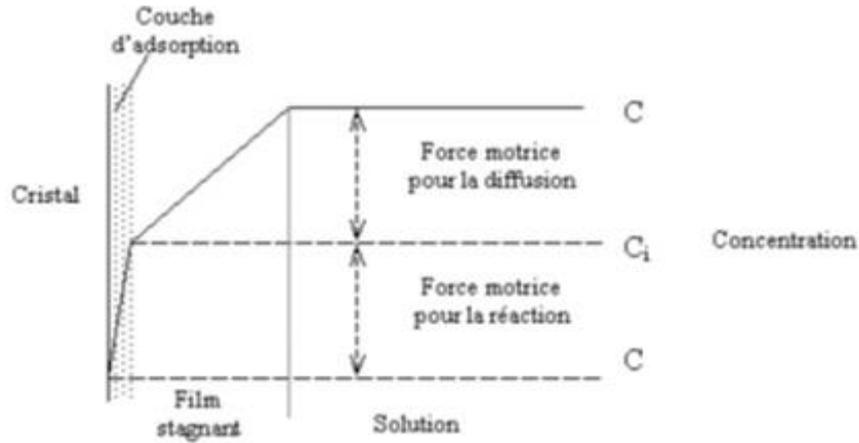


Figure 2.11 : Profil de concentration du système durant la cristallisation

La diffusion du soluté du bulk (du sein de la solution) vers l'interface du film stagnant liquide peut être représentée par l'équation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = k_d s (C - C_i) \quad (2.18)$$

Où :

s : La surface du cristal (m^2).

k_d : La constante de transfert égale au rapport du coefficient de diffusion du soluté dans le liquide D ($m^2.s^{-1}$) et de l'épaisseur du film stagnant δ (m).

C : La concentration du soluté dans le bulk ($mol.m^{-3}$).

C_i : La concentration du soluté à l'interface cristal-solution ($mol.m^{-3}$).

Tandis que la réaction d'incorporation du soluté à la surface du cristal est donnée par l'équation :

$$\frac{dm}{dt} = k_r s (C_i - C^*) \quad (2.19)$$

Où :

k_r : La constante de transfert réactionnelle ($m.s^{-1}$)

C_{eq} : La concentration du soluté à l'équilibre (mol.m^{-3}).

En pratique, ces équations ne sont pas simples à utiliser car la concentration C_i n'est pas mesurable expérimentalement. Ces équations sont alors combinées pour donner une expression générale de la vitesse globale de croissance par :

$$\frac{dm}{dt} = k^*s(C - C_{eq})^m \quad (2.20)$$

Où :

m : Un 'pseudo ordre' réactionnel, qui dépend du mécanisme limitant la croissance de l'hydrate.

k^* : La constante de transfert globale, donnée, lorsque $m = 1$, par la relation :

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (2.21)$$

La vitesse globale de croissance cristalline est limitée par la plus faible des vitesses des processus. Quand le transfert de matière est le processus limitant, on dit que la croissance cristalline se déroule en régime 'diffusionnel'. On a alors : $k^* = k_d$. Par contre, si le processus d'intégration dans le réseau cristallin est le processus limitant, alors la croissance cristalline se déroule en régime d'intégration ou en régime 'chimique'. On a alors : $k^* = k_r$.

e. Agglomération

Les mécanismes d'agglomération de particules d'hydrate ne sont pas encore définitivement établis. Il est généralement rapporté que l'agglomération est principalement arrivée pendant la phase de formation d'hydrate et qu'une fois la conversion des hydrates terminée, la formation de ces agglomérats est rarement observée. La surface des particules d'hydrates possédant un fort caractère hydrophile, des forces capillaires, faisant intervenir l'eau liquide, peuvent être responsable du processus d'agglomération entre les particules d'hydrates [Austvik, 2000, Camargo, 2002].

2.1.8 Additifs promoteurs des hydrates

Les additifs promoteurs des hydrates peuvent être classés en deux catégories : les promoteurs cinétiques et les promoteurs thermodynamiques [Sloan, 2003].

Les promoteurs cinétiques ont pour effet d'accélérer la vitesse de formation des hydrates sans modifier les conditions d'équilibre [Torré et al., 2012], tandis que les promoteurs thermodynamiques changent les conditions d'équilibre, ils permettent la formation des hydrates à des températures plus élevées et/ou des pressions plus faibles.

La majeure partie des additifs cinétiques sont des agents tensioactifs. Par exemple le SDS ‘le sodium dodécyl sulfate’ est un tensioactif anionique, l’ajout d’une faible quantité de cet additif permet d’augmenter de façon considérable la cinétique de formation de hydrates de méthane et la quantité d’eau convertie en hydrate par rapport au même système sans additifs [Gayet et al., 2005]. En revanche, les additifs thermodynamiques sont soit des molécules formatrices d’hydrates (éthers cycliques, sels organiques, etc), soit des molécules hydrosolubles (alcools, sels inorganiques, etc.). Par exemple le THF ‘le tétrahydrofurane’ est un éther aliphatique cyclique. L’ajout de 3,8 % massique de cet additif permet la formation d’un hydrate mixte CO₂-THF à environ un cinquième de la pression nécessaire pour former l’hydrate de CO₂ pur à 280 K [Delahaye et al., 2006].

Pour plus d’information sur les additifs cinétiques et thermodynamiques les plus fréquemment étudiés et cités dans la littérature, le lecteur peut se référer aux travaux indiqués dans le tableau suivant :

Tableau 2.3 : Additifs cinétiques et thermodynamiques les plus étudiés sur le processus de formation des hydrates.

Additif(s) étudié(s)	Auteur
SDS, THF	Torré et al. [Torré et al. 2012]
SDS + THF	Torré et al. [Torré et al. 2011]
Polymère superabsorbant	Long et al. [Long et al. 2010]
Ether cyclique, Ester cyclique et cétone cyclique	Lee et al. [Lee et al. 2010 (a)]
Cyclopentane (CP)	Zhang et Lee [Zhang et Lee, 2009 (a)]
SDS, CTAB et Alcool gras (LS54)	Zhang et Lee [Zhang et Lee, 2009 (b)]
1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate	Chen et al. [Chen et al. 2008]
SDS, STS et SHS	Okutani et al. [Okutani et al. 2008]
SDS, THF	Liu et al. [Liu et al. 2008]
SDS	Ganji et al. [Ganji et al. 2007 (a)]
SDS, LABS, CTAB et ENP	Ganji et al. [Ganji et al. 2007 (b)]
THF	Wilson et al. [Wilson et al. 2005]
SDS	Gayet et al. [Gayet et al. 2005]
p-TSA (hydrotrope)	Gnanendram et al. [Gnanendram et al. 2003]
Anionic, Non-ionic surfactant, leur mélange et CP	Sun et al. [Sun et al. 2003]
Hypochlorite de calcium Ca(ClO) ₂	Fan et al. [Fan et al. 2002]
THF	Kang et al. [Kang et al. 2001]
SDS	Zhong and Rogers [Zhong and Rogers, 2000]
THF	Kang et al. [Kang et al. 2000]

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont signalé l'effet de la promotion d'un autre type d'additifs cinétiques qui est les nanoparticules [Li et al 2006, Ganji et al., 2007a,b; Zhang et al., 2007, Park et al 2010 et 2012, Ganji et al. 2013, Kim et al 2011, Karimi et al., 2013, Mohammadi et al. 2014 et 2016, Zhou et al., 2014, Najibi et al. 2015].

2.1.9 Cas d'hydrates binaires de CO₂-CH₄ :

Des travaux importants sur les hydrates de CO₂-CH₄ ont été publiés, incluent les différentes structures formées [Sum et al., 1997], les morphologies observées [Uchida et al.2005], les conditions d'équilibre thermodynamiques [Adisasmito et al., 1991 ; Seo and Lee, 2001 ; Seo et al., 2001(a) ; Belandria et al., 2011 ; Herri et al., 2011], la cinétique de formation et de dissociation des hydrates de CO₂, de CH₄ et des mélanges CO₂-CH₄ [Uchida et al., 2005 ; Golombok et al., 2009 ; He et al., 2011, Bao et al., 2011].

2.1.9.1 Structure et taux d'occupation

Le CO₂ et le CH₄ forment chacun des hydrates simples de structure sI [Sloan, 1998]. Tandis que le mélange CO₂-CH₄ conduit à la formation d'hydrates binaires de structures sI [Sum et al., 1997 ; Uchida et al., 2005].

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

Les résultats trouvés par ces chercheurs sont conformes aux précédentes obtenus par Uchida et al. (2005), qui avaient également déterminé différentes propriétés de la structure de l'hydrate binaire CO₂-CH₄ par diffraction des rayons X : ce mélange de gaz forme une unique structure type sI où le CH₄ occupe de façon préférentielle les petites cages tandis que le CO₂ occupe les grandes cages.

2.1.9.2 Thermodynamique des hydrates binaires CO₂-CH₄

Les courbes d'équilibre H-L-V de des hydrates simples de CO₂ et de CH₄ sont montrées sur la **Figure 2.12** [Goel, 2006].

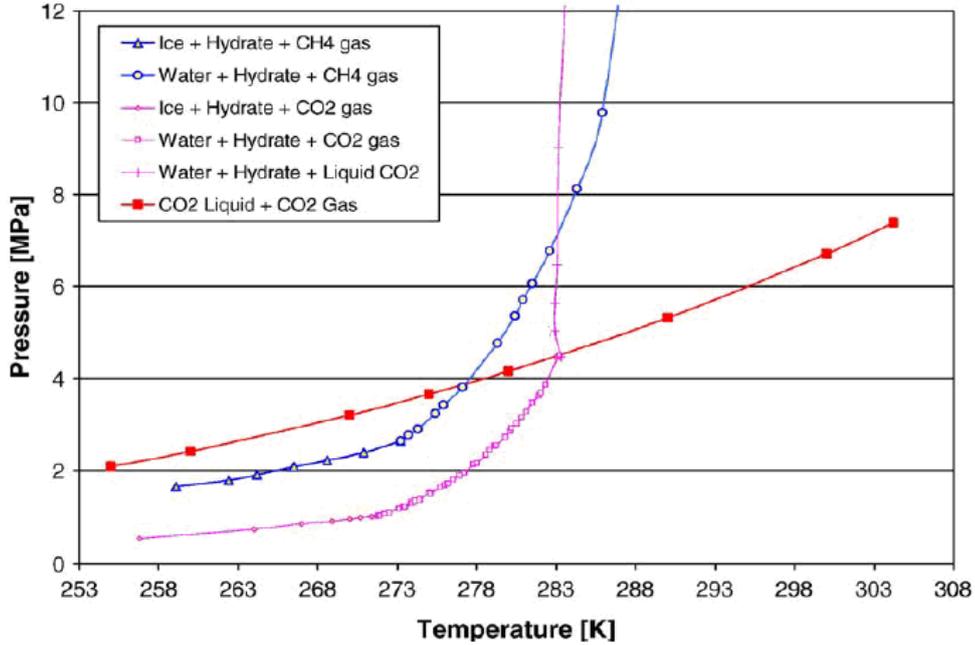


Figure 2.12 : Courbes d'équilibre des hydrates simples de CO₂ et de CH₄ [Goel, 2006]

Pour les hydrates binaires CO₂-CH₄, les courbes d'équilibre dépendent de la pression, la température ainsi que la composition du ciel gazeux.

La **Figure 2.13** montre les différentes courbes d'équilibre obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito et al. [Adisasmito et al. 1991] pour différentes concentrations en CO₂.

En 2001, Seo et al. [Seo et al. 2001] ont établi expérimentalement des diagrammes de phases H-V des hydrates binaires CO₂-CH₄ à différentes pressions. Les phases gazeuse et hydrate ont été analysées par chromatographie pour déterminer leur composition. La **Figure 2.14** montre les enveloppes de phases obtenues. Les fuseaux larges formés par les courbes de composition des phases hydrate et vapeur suggèrent une sélectivité intéressante pour la séparation CO₂-CH₄.

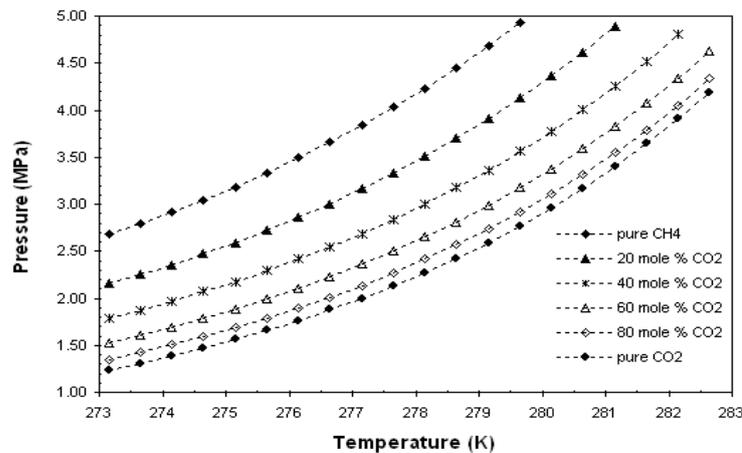


Figure 2.13 Courbes d'équilibre H-L-V des hydrates binaires CO₂-CH₄ obtenues en utilisant la corrélation d'Adisasmito et al.

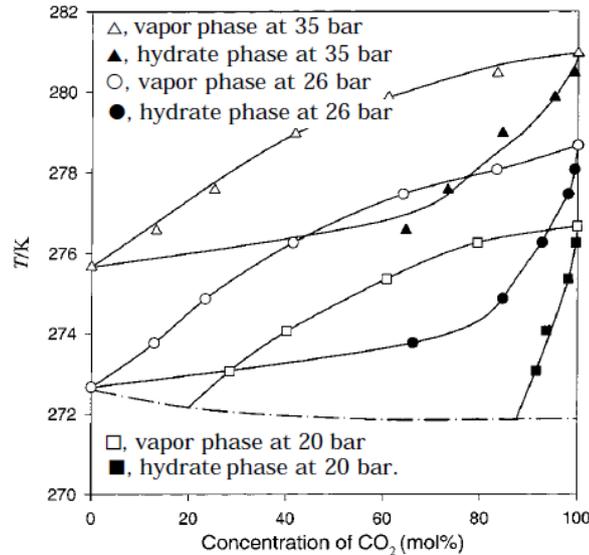


Figure 2.14 : Diagramme de phases H-V des mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ [Seo et al., 2001(a)]

On peut remarquer sur la **Figure 2.14** que, pour une concentration de 60 % molaire de CO_2 dans la phase gazeuse, la composition en CO_2 de la phase hydrate obtenue correspondante est comprise entre 95 et 98 % molaire suivant les conditions de pression et température considérées, ce qui en terme de sélectivité conduit à des valeurs comprises entre 20 et 50 moles de CO_2 par mole de CH_4 présentes dans l'hydrate.

Les résultats obtenus par Seo et al. [Seo et al. 2001(a)] sont contradictoires avec d'autres obtenues plus récemment par Belandria et al. [Belandria et al. 2011], Herri et al. [Herri et al. 2011], Yingxia et al. [Yingxia et al. 2011], et Kwon et al. [Kwon et al. 2011].

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

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

2.1.9.3 Cinétiques des hydrates binaires CO₂-CH₄

Très peu d'études portant sur la cinétique de formation des hydrates binaires CO₂-CH₄ ont été réalisées. Par exemple, en 2005, Uchida et al. [Uchida et al. 2005] ont étudié la cinétique de formation et la stabilité de tels hydrates à basse température (190 K). Pendant la phase de formation de ces hydrates, ils ont observé une consommation préférentielle du CO₂ en accord avec les analyses spectroscopiques et ont montré qu'il existe une "compétition cinétique" entre ces deux molécules pour s'insérer à l'intérieur de la structure de l'hydrate formé. De la même manière, He et al. [He et al. 2011] ont montré que la vitesse de formation de l'hydrate de CO₂ est environ trois fois plus rapide que celle de l'hydrate de CH₄ à 276 K.

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

Il existe un nombre limité d'études expérimentales couplant les aspects thermodynamiques et cinétiques, pour soutenir le fait que la séparation du CO₂ d'un mélange CO₂-CH₄ par voie hydrates serait difficile à réaliser.

Il n'existe que les résultats obtenus par van Denderen et al. [Denderen et al. 2009] qui montrent que la sélectivité du procédé vis-à-vis du CO₂ varie entre 1,5 et 2,8 selon la pression utilisée, que cette sélectivité est favorisée en diminuant la pression du système, et enfin que la vitesse de formation des hydrates peut être accélérée grâce à l'utilisation d'additifs cinétiques tels que des tensioactifs cationiques et non ioniques.

2.2 Hydrates de gaz dans les nanofluides

2.2.1 Nanoparticules et nanofluides

Les nanofluides sont des dispersions de particules de taille nanométrique (dont le diamètre est typiquement inférieur à 100 nm), appelées nanoparticules, dans un fluide de base afin d'améliorer certaines propriétés [Emami et al., 2010]. Ce terme a été introduit par Choi en 1995 [Choi et al. 1995] au niveau du laboratoire d'Argonne en U.S.A et reste couramment utilisé pour caractériser ce type de colloïdale.

2.2.2 Production des nanoparticules et nanofluides

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique (1-100 nm),

les nanoparticules se situent à la frontière entre l'échelle microscopique et l'échelle atomique ou moléculaire.

Les procédés de production des nanoparticules sont nombreux. Ils peuvent être classés en deux catégories : les procédés physiques, comme le broyage mécanique et les procédés chimiques, comme la pyrolyse laser ou la précipitation chimique [Sobhani and Salavati-Niasarib, 2014; Ansari et al., 2014; Sobhani and Salavati-Niasarib, 2015a,b].

Les nanoparticules les plus utilisées pour obtenir des nanofluides sont :

- les nanoparticules des oxydes métalliques: Al_2O_3 , CuO , SiO_2 et TiO_2
- les nanoparticules métalliques: Al , Cu , Au et Ag
- les nanoparticules non métalliques : nanotubes de Carbone (CNT) et Diamant (C).

Les liquides de base les plus utilisés sont : l'eau, l'éthylène glycol et les huiles.

Il existe deux méthodes principales pour produire des nanofluides :

La méthode en deux étapes consiste à produire dans un premier temps les nanoparticules, puis à les disperser dans le fluide de base. Pour permettre une bonne dispersion, une forte action mécanique à l'aide d'un agitateur rotatif ou d'ultrasons est souvent nécessaire afin de briser les agglomérats. En outre, pour éviter l'agglomération due aux forces d'attraction entre les particules, on utilise des forces de répulsion électrostatique en chargeant la surface des particules en adaptant le pH. On peut également utiliser les forces de répulsion stériques à l'aide de molécules adsorbées ou greffées sur la surface.

La méthode en une seule étape consiste à produire les nanoparticules dans le fluide de base. Moins industrielle, elle n'est utilisable que pour certains nanofluides mais elle permet d'éviter l'agglomération et l'oxydation des nanoparticules. Un exemple de procédé consiste à condenser sous forme de nanoparticules une vapeur métallique dans un réacteur sur un film de liquide à basse tension de vapeur (**Figure 2.15**).

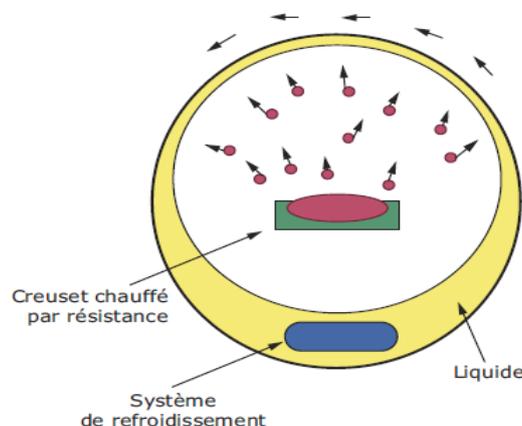


Figure 2.15 : Procédé de synthèse de nanofluide en une seule étape [Ribeiro et Gruss 2009].

Le **Tableau 2.4** regroupe une liste de combinaisons de nanoparticules et de liquides de base préparés par différents groupes de recherche.

La préparation des nanofluides doit tenir compte surtout d'une suspension stable et durable et une agglomération minimale des nanoparticules, et doit assurer qu'elles n'entrent pas en échange chimique avec le fluide de base.

En général, il y a trois méthodes efficaces permettant d'atteindre la stabilité de suspension contre l'agglomération et la sédimentation des nanoparticules et ces méthodes sont résumées comme suit :

- Contrôle de la valeur du pH de la suspension,
- Ajout des agents tensio-actifs,
- Utilisation de vibrations ultrasoniques.

Toutes ces techniques visent à modifier les propriétés de surface des nanoparticules en suspension afin d'obtenir des suspensions stables.

Tableau 2.4 : Combinaisons de nanoparticules / liquides de base [Ribeiro et Gruss 2009]

	Acétone	Eau	Ethylène Glycol	Huile	Toluène
Ag		x		x	
Au		x			x
Al ₂ O ₃		x	x	x	
C (Diamant)		x			
C (Graphite)		x		x	
C (CNT)		x		x	
Cu	x	x	x	x	
CuO		x	x		
Fe			x		
SiC		x			
SiO ₂		x	x		
TiO ₂		x	x		
ZrO ₂		x			

2.2.3 Applications des nanofluides

Les applications potentielles des nanofluides sont multiples et très importantes dans tous les domaines : refroidissement thermique, refroidissement électronique, climatisation et froid [Zhang et al. 1997, Tsai et al. 2004, Tzeng et al 2005, Ma et al. 2006, Ehsan et al 2016], aéronautique et spatial [You et al. 2003, Vassallo et al. 2004], transports, nucléaire, biomédecine [Jordan et al. 1999]... et pourraient donc constituer un débouché prometteur des nanosciences dans le domaine de l'énergie. Actuellement une nouvelle application encore à d'étude, consiste à l'utilisation des nanofluides comme promoteurs cinétiques.

2.2.4 Transfert de matière et de chaleur dans les nanofluides

Plusieurs études ont montrés que l'adjonction des nanoparticules dans un fluide de base a mis en évidence une amélioration de transfert de matière et/ou chaleur de celui-ci. La concentration volumique des nanoparticules, le type de la nanoparticule et la température sont les paramètres principaux influant le transfert thermique et massique du nanofluide.

Krishnamurthy et al [Krishnamurthy et al. 2006] ont été les premiers à observer que les colorants diffusent plus rapidement dans les nanofluides que dans l'eau.

De leur côté, Kim et al. (2006) [Kim et al. 2006] ont mesuré la vitesse d'absorption de NH_3 dans les nanofluides de Cu et CuO pour plusieurs concentrations. Les résultats montrent que la vitesse d'absorption augmente avec l'augmentation de dosage en nanoparticules.

En 2010, Komati et al. [Komati et al. 2010] ont étudié l'effet de l'addition des nanoparticules de Fe_3O_4 sur le coefficient de transfert gaz-liquide. Les gaz étudiés sont le CO_2 et l'oxygène. Ils ont trouvés que le coefficient de transfert a été significativement amélioré.

Une autre étude menée par Jung et al. (2012) [Jung et al. 2012], où ils ont étudié les caractéristiques de l'absorption de CO_2 par le méthanol en présence des nanoparticules d' Al_2O_3 à 0.01%mass. Ils ont constaté que l'absorption de CO_2 dans ce nanofluide a été améliorée par 8.3% par rapport au méthanol pur.

Ratnesh et al. [Ratnesh et al. 2015] ont étudié l'effet de l'ajout des nanoparticules de SiO_2 et TiO_2 sur l'absorption de CO_2 par l'eau utilisant un tube capillaire. Les résultats obtenus ont montré que la présence de ces deux types de nanoparticules augmente le coefficient de transfert de masse par 165%.

De leur côté Taheri et al. (2016) [Taheri et al. 2016] ont étudié la séparation de CO_2 et H_2S du gaz naturel par procédé d'absorption par DEA 'Diéthanolamine' en présence des nanoparticules de SiO_2 et Al_2O_3 . Les concentrations en nanoparticules varient de 0.005 à 0.5 %mass. Les résultats obtenus montrent que l'absorption de CO_2 pour le nanofluide d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DEA}$ à 0.05%mass a été améliorée par 33% et par 40% pour SiO_2/DEA à 0.05%mass.

D'autres recherches expérimentales ont montré que le transfert de chaleur dans les nanofluides est plus élevé que celui dans les fluides de base.

En 1999, Lee et al. [Lee et al. 1999] ont effectué une étude sur les nanoparticules de CuO et d' Al_2O_3 . Ils ont introduit ces nanoparticules dans deux fluides de base : l'eau et éthylène glycol. Ils ont constaté que les nanofluides ont des conductivités thermiques sensiblement plus élevées que le fluide de base. Le nanofluide (CuO/EG) a montré qu'il y avait une augmentation de la conductivité thermique de 20% pour une fraction volumique de 4%.

De leur côté, Xie et al. [Xie et al. 2003] ont mesuré les conductivités thermiques de CNT suspendu dans l'eau déminéralisée et dans EG (Ethylène Glycol). Ils ont remarqué que les nanofluides de CNT ont un effet positif sur l'amélioration de la conductivité thermique.

Une autre étude menée par Das et al. [Das et al. 2003], ou ils ont étudié l'effet de la température sur l'amélioration de la conductivité thermique pour des nanofluides contenant des particules d' Al_2O_3 et de CuO. Ils ont trouvé qu'à la température de 52°C , l'augmentation de la conductivité thermique est 2 à 4 fois plus grande que celle obtenue à la température 21°C .

En 2007, He et al. [He et al. 2007] ont remarqué que le coefficient de transfert de chaleur par convection augmente avec l'addition des nanoparticules et avec l'augmentation de la concentration de ces nanoparticules.

D'autre part, Vajjha et al. [Vajjha et al. 2009] ont déterminé expérimentalement la conductivité thermique de trois nanofluides contenant différents nanoparticules (Al_2O_3 , CuO et ZnO) dispersées dans un mélange de deux fluides de base, 60% d'éthylène glycol et 40% d'eau. Ils ont montré que la conductivité thermique du nanofluide augmente en fonction de la concentration volumique en nanoparticules et de la température.

Prajapati et al. [Prajapati et al 2012] ont mesuré l'effet du nanofluide Al_2O_3 /eau sur les caractéristiques de transfert de chaleur par convection. Ils ont trouvé que le transfert de chaleur augmente avec l'addition des nanoparticules d' Al_2O_3 dans le fluide de base.

2.2.5 Effet des nano-additifs sur la cinétique de formation des hydrates

Il n'existe que très peu d'études portant sur la formation des hydrates en présence des nanoparticules.

En 2006, Li et al [Li et al 2006] ont étudié la formation et la dissociation des hydrates de gaz de HFC134a (CH_2FCF_3) en présence des nanoparticules de cuivre. L'idée est inspirée de l'effet positif des nanoparticules sur l'amélioration des phénomènes de transferts (masse et chaleur) dans les fluides caloporteurs. Cette formation et dissociation des hydrates de gaz a été étudiée dans un nanofluide de cuivre pour différentes fractions massiques en nanoparticules. Les résultats obtenus ont indiqué que l'addition des nanoparticules de cuivre augmente le transfert de masse et de chaleur durant le processus de formation et dissociation des hydrates de HFC134a (CH_2FCF_3).

De leur côté, Park et al (2010) [Park et al, 2010] ont étudié l'effet de l'addition de nanotubes de carbone multi paroi MWCNT (Multi-wall Carbon Nanotubes) à l'eau sur la vitesse de formation des hydrates de méthane et sur la teneur de gaz consommé durant la formation. Ils ont utilisé une eau pure comme fluide de base, ajouté d'une dispersion de nanoparticules de MWCNT (de 10 à 15nm de diamètre et 10 à 20 μm de longueur) pour différentes fractions massiques (0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005 et 0.006%massique).

Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la consommation de gaz et la vitesse de formation d'hydrates de méthane (eg. une dispersion à 0.004% massique provoque une augmentation de 300% de la quantité de gaz consommée durant la formation d'hydrates de méthane par rapport à celle dans l'eau pure).

Une autre étude menée par Kim et al. (2011) [Kim et al. 2011], où ils ont comparé l'effet d'addition de deux sortes de MWCNT (CM-95 et CM-100) à l'eau pure sur l'amélioration de la vitesse formation d'hydrates de méthane (la longueur de CM-95 est beaucoup plus petite par rapport au CM-100). Ils ont utilisé l'eau pure comme fluide de base avec une dispersion de nanoparticules de CM-95 pour différentes fractions massiques (0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005 et 0.006% massique) et de même pour CM-100. Ils ont trouvé que la consommation maximale de gaz a été observée pour une concentration de 0.004% massique de nanoparticules de CM-95 et CM-100 dans l'eau pure. Pour le CM-95, les expériences ont montré que la consommation de gaz pour une fraction de 0.004% massique de nanoparticules de CM-95 dans l'eau pure était dépassée de 300% par rapport à celle dans l'eau pure. Aussi, à la même température, la pression de formation d'hydrates de méthane était plus faible pour le nanofluide CM-95/eau de 0.004% massique par rapport à celle du nanofluide CM-100/eau avec la même fraction massique. Cela indiquerait un effet thermodynamique inattendu.

Les résultats obtenus ont également montré que le temps de formation d'hydrates de méthane a été significativement réduit lors de l'utilisation de CM-95 et de CM-100 nanofluide de 0.004% massique, plus fortement pour CM-95. Ils concluent que le MWCNT de petite longueur serait plus efficace pour la réduction du temps de formation d'hydrates de méthane.

Une deuxième étude menée par Park et al. (2012) [Park et al. 2012], étudié les caractéristiques d'hydrates de méthane dans deux types de nanofluides de carbone, MWCNT/eau nanofluide et OMWCNT/eau nanofluide (MWCNT oxydé). Ils ont oxydé chimiquement la surface de MWCNT puis dispersé dans l'eau distillée. Ils ont constaté que la quantité de gaz consommée durant la formation d'hydrates de méthane dans le nanofluide OMWCNT/eau est 4.5 fois plus supérieure à celle dans le nanofluide MWCNT/eau.

En 2013, Ganji et al. (2013) [Ganji et al. 2013] ont étudié l'effet des polymères et des suspensions de nanoparticules de polymère sur la stabilité et la capacité de stockage de méthane par les hydrates de gaz. Ils ont trouvé que quelques additifs testés peuvent augmenter la stabilité des hydrates formés. Les hydrates formés en présence de ces additifs possèdent une quantité de gaz plus élevée que ceux formés dans l'eau pure.

Une autre étude réalisée par Mohammadi et al. (2014) [Mohammadi et al. 2014], porte sur la cinétique de formation des hydrates de CO₂ en présence de nanoparticules d'Argent et d'une tension actif (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS). Ils ont testé dans un réacteur agité une solution aqueuse de SDS avec des concentrations de 300 et 500 ppm, un nanofluide d'Ag avec des

concentrations de $4,5 \cdot 10^{-5}$ et de $9 \cdot 10^{-5}$ M en nanoparticule ainsi que un mélange de SDS (500 ppm) et des nanoparticules d'Ag ($4,5 \cdot 10^{-5}$ M).

Les résultats obtenus ont montré que le SDS et les nanoparticules d'Ag n'ont pas un effet significatif sur la réduction du temps d'induction et sur l'augmentation de la capacité de stockage des hydrates de CO_2 . Alors que le mélange de SDS et nanoparticules d'Ag augmente la capacité de stockage de CO_2 .

L'effet de l'addition des nanoparticules de graphite sur le processus de formation des hydrates de CO_2 a été étudié par Zhou et al (2014) [Zhou et al., 2014]. Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules de graphite ont un effet positif sur la formation des hydrates de CO_2 .

Comparant à l'eau pure, le temps d'induction des hydrates formés en présence des nanoparticules de graphite est diminué de 80%. En outre, la réaction de formation des hydrates était terminée de 98.8% dans 400 minutes en présence de ces nanoparticules.

En 2016, Mohammadi et al. [Mohammadi et al. 2016] a étudié l'effet des nanoparticules synthétisés d'oxyde de Zinc (ZnO) sur la cinétique et sur les conditions d'équilibre thermodynamiques de formation des hydrates de CO_2 .

La quantité de gaz consommée a été mesurée et comparée pour quatre types de fluides : eau pure, une solution aqueuse de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), nanofluide ZnO/eau et ZnO/eau en présence de SDS (0.001 %massique). Les résultats trouvés ont montré que le temps de croissance des hydrates a diminué et la quantité de gaz stockée (captage de CO_2) a été améliorée.

2.2.6 Procédé envisagé

La cinétique lente de formation des hydrates de CO_2 a été considérée comme l'un des problèmes critiques qui entravent l'application industrielle de ce procédé ainsi que la sélectivité de la séparation en faveur du CO_2 .

De l'autre côté, la synthèse de la littérature indique que les nanofluides peuvent être efficacement utilisés pour améliorer la cinétique de formation de plusieurs types d'hydrates.

En se basant sur ces deux raisons, le procédé suivant peut être envisagé à l'échelle industrielle (**Figure 2.16**).

Le principe de procédé est le même que le procédé de captage de CO_2 par formation d'hydrates, qui repose sur la sélectivité des hydrates vis-à-vis du CO_2 c'est-à-dire le piégeage préférentiel des molécules de CO_2 par rapport aux autres molécules présentes dans la charge à traiter.

L'amélioration dans ce procédé est que la formation des hydrates de gaz sera en nanofluides au lieu de l'eau pure. Ces nanofluides sont considérés comme des promoteurs cinétiques spécifiques de ce procédé.

Parmi les avantages de procédé envisagé, la conservation de masse des nanoparticules utilisées. Les nanofluides utilisés sont recyclés après la dissociation des hydrates et les utilisés à nouveau.

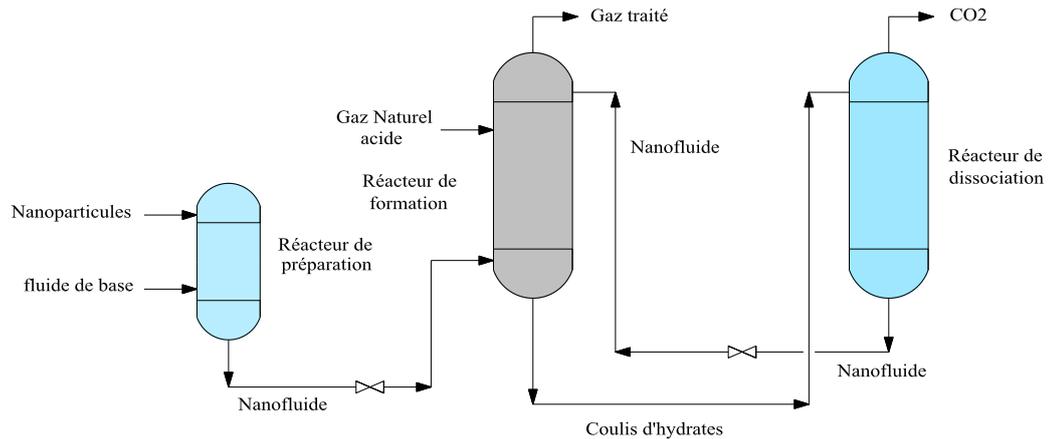


Figure 2.16 : Schéma simplifié d'un procédé envisagé pour la séparation sélective de CO_2 du gaz naturel par hydrates en présence des nanoparticules

Chapitre-3 :

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents éléments physico-chimiques et décrirons les matériels et dispositifs utilisés dans les différentes expériences ainsi que les méthodes et les protocoles expérimentaux mis en place.

3.1 Présentation des éléments physico-chimiques

Les principaux éléments physico-chimiques nécessaires pour notre travail sont comme suit :

3.1.1 Nanoparticules

Les nanoparticules de : SiO₂, Al₂O₃, CuO, Cu, Al et d'Ag sont fournis par la société Sigma-Aldrich. Les propriétés des nanoparticules de chaque élément sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des nanoparticules (Sigma-Aldrich)

Nanoparticules / Prospérités	Diamètre (nm)	Pureté (%)	Densité relative (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
SiO ₂	10-20	99.5	2.20 - 2.60	170-200
Al ₂ O ₃	<50	99.9	4.00	>40
CuO	<50	99.0	6.32	29
Cu	40-60	99.9	8.94	~12
Al	40-60	99.9	2.70	~20
Ag	<150	99.0	10.49	~5

3.1.2 L'eau

L'eau utilisée dans les expériences est de l'eau distillée obtenue grâce à un purificateur d'eau Milli-Q plus 185. Le taux de carbone organique total est estimé à moins de 5%.

3.1.3 Le dioxyde de carbone

Le CO₂ est fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 20 m³. La pression de la bouteille est de 49,5 bars à la température de 15°C. Le CO₂ est pratiquement pur.

3.1.4 Le méthane

Le CH₄ est également fourni par la société Air Liquide sous forme de bouteille B50 de 11 m³. La pression est alors de 175 bars à la température de 15°C. Nous notons la présence de quelques traces d'hydrocarbures et d'autres composés tels que l'azote, l'hydrogène et l'oxygène.

3.1.5 Le mélange CO₂-CH₄

Le mélange de gaz a été choisi pour représenter un flux de gaz naturel riche en CO₂ (75% molaire CH₄ et 25% molaire CO₂).

3.2 Matériels et dispositifs

La **Figure 3.1** montre un schéma simplifié du pilote expérimental utilisé au laboratoire pendant la thèse, pour l'étude de la formation et de la dissociation des hydrates de mélange gazeux CO₂ et CH₄.

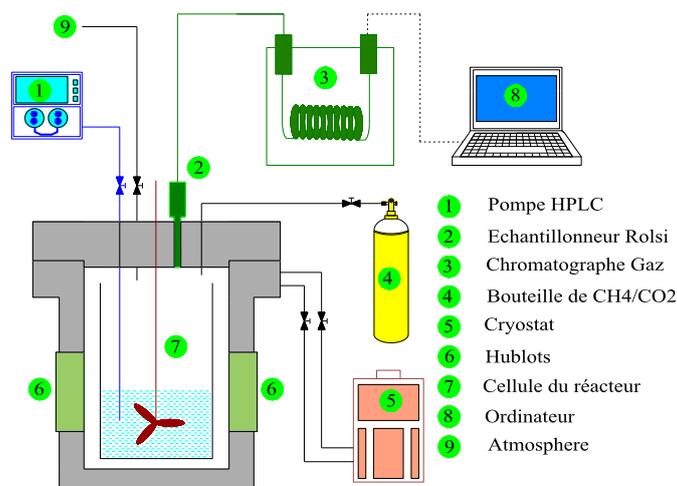


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental

Le principal élément du pilote est le réacteur dans lequel les formations et dissociations d'hydrates de gaz ont été réalisées. La cuve est enfermée dans un autoclave muni de hublots de visibilité. Les hublots nous permettent l'observation visuelle de l'intérieur du réacteur. L'autoclave est refroidi ou réchauffé grâce à un cryostat (LAUDA RLM 6 S). Le mélange réfrigérant (Eau + Ethanol) circule sur une double paroi pour assurer les échanges thermiques avec l'autoclave. Le liquide introduit dans le réacteur peut être agité au moyen d'un agitateur. La vitesse de rotation pouvant aller jusqu'à 800 tr/min.



Figure 3.2 : Dispositif expérimental de l'ENSM Saint-Etienne

Une pompe haute pression (PU-1587 de la société JASCO) permet d'injecter le liquide dans le réacteur sous pression (**Figure 3.3**).



Figure 3.3 : la pompe haute pression (PU-1587 de la société JASCO)

Une pompe à vide de marque Alcatel de type Elnor permet de réaliser une purge du réacteur.

Les températures des phases aqueuse et gazeuse à l'intérieur du réacteur sont mesurées à l'aide d'une sonde Pt100 plongeant dans le milieu réactionnel. Elle est reliée à un boîtier WEST (8010) qui converti le signal de tension en donnée de température exprimée en °C.

La pression à l'intérieur du réacteur est mesurée à l'aide d'un capteur de pression dans la gamme 0-10 MPa. Le capteur de pression est également relié à un boîtier WEST (8010).

L'acquisition des données expérimentales (pressions, températures) et leurs tracés en temps réel sont réalisées sur un ordinateur (**Figure 3.4**).

Une bouteille cylindrique est connectée au réacteur principal par un système de tubing et de vannes et est utilisée comme unité d'approvisionnement du mélange gazeux sous pression ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$).

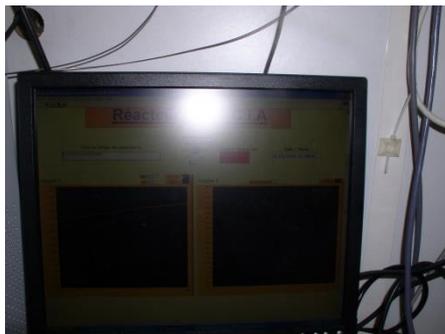


Figure 3.4 : Acquisition des données expérimentales (pressions, températures) et leurs tracés en temps réel

Un système d'échantillonnage de la phase gaz appelé ROLSI (Rapid On-Line Sampler Injector) fabriqué par l'École des Mines de Paris est fixé sur le dessus de l'autoclave (**Figure 3.5**).

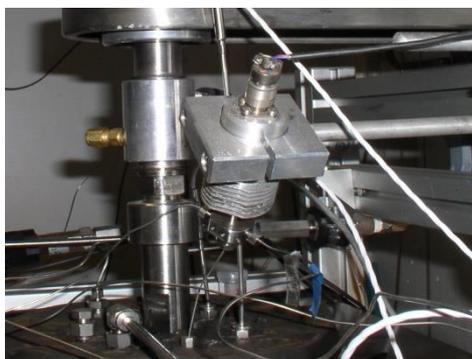


Figure 3.5 : Le système d'échantillonnage de la phase gaz (ROLSI)

La phase gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse, modèle Varian 450 GC (**Figure 3.6**), équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector).

Les différents constituants de l'échantillon sont entraînés dans deux colonnes en parallèle à l'aide d'un gaz vecteur (Hélium). Ce système à deux colonnes permet la détection et la séparation d'une large gamme de gaz.

La première colonne est à garnissage de type PoraBOND Q avec un diamètre interne de 0,53 mm et une longueur de 50 m. Elle est capable d'éluer les composés tels que les alcools, les hydrocarbures (C1-C9), le H₂S, le CO₂ et d'autres solvants.

La seconde est, quant à elle, une colonne capillaire CP-Molsieve 5A avec un diamètre interne de 0,32 mm et une longueur de 10 m. Elle est capable de retenir les gaz permanents tels que H₂, N₂, Néon, Ar, Krypton, O₂, CH₄, CO. Selon leur affinité avec la phase stationnaire, les gaz vont être plus ou moins retenus lors de la traversée de la colonne et vont alors se séparer.

En sortie de colonne, le détecteur TCD, qui mesure la conductivité thermique du gaz, enregistre en continu le passage de chaque gaz et sa quantité. Un système d'acquisition et de

traitement des données (Galaxy) est relié au système chromatographique. Il permet d'intégrer l'aire des pics obtenus et de déduire la composition du mélange.

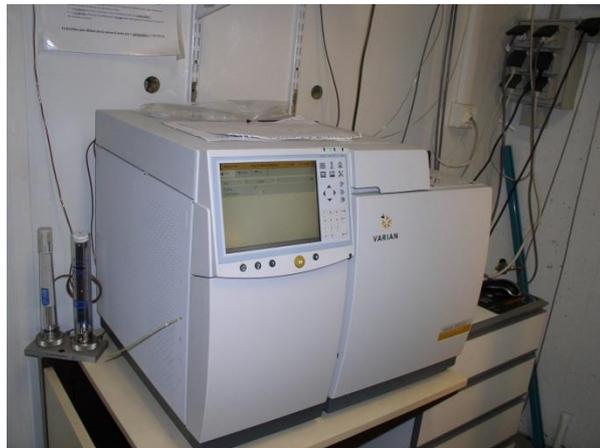


Figure 3.6 : Chromatographie en phase gazeuse (modèle Varian 450 GC)

La réalisation d'analyses chromatographiques nécessite une calibration préalable du CPG. Cette calibration va être réalisée avec des gaz purs (CO_2 et CH_4) et des mélanges CO_2 - CH_4 (75-25, 50-50, 25-75 % molaire).

3.3 Protocoles opératoires

3.3.1 Calibrage du chromatographe gaz

Les conditions opératoires du chromatographe ont été optimisées pour avoir des temps d'analyse courts et de bonnes résolutions des pics. Pour cela nous avons principalement ajusté la température du four et le débit de gaz vecteur.

Il faut rappeler que ces deux grandeurs jouent un grand rôle sur le temps de rétention des composés dans la colonne. Une température du four et un débit de gaz vecteur plus importants tendent à réduire le temps de rétention mais en contrepartie une séparation moins nette de certains composés.

Un compromis est alors à trouver les conditions initiales de l'appareil correspondant à une température de four de 40°C et un débit de gaz vecteur de 2.7 ml/min permettaient d'éluer le CO_2 au bout de 22 min.

Ce temps de rétention étant très important pour prétendre suivre la cinétique de cristallisation, nous avons augmenté la température du four à 50°C et le débit de gaz vecteur à 15 ml/min . avec ces nouvelles conditions consignées dans le **Tableau 3.2**, il nous est possible d'analyser un mélange CO_2 - CH_4 en moins de 5 minutes avec des pics bien distincts. La qualité de séparation n'étant pas affectée.

Tableau 3.2 : Conditions opératoires du chromatographe gaz

Température Injecteur, °C	200
Température Détecteur, °C	220
Température Filament, °C	270
Température four, °C	50
Gaz Vecteur	Hélium
Pression gaz vecteur, psi	14
Débit gaz vecteur, ml/min	15

Nous avons choisi dans tous nos analyses de vérifier la reproductibilité des résultats en injectant le même échantillon deux fois avec un intervalle de 2 minutes séparant la première et la seconde injection.

3.3.2 Etalonnage du chromatographe gaz

Le réacteur initialement vide est refroidi à une température de 275 K. Après cela, nous introduisons environ 10 bars de CO₂. Quand la pression et la température se sont stabilisées, on procède à un échantillonnage de la phase gazeuse en commandant l'ouverture du Rolsi pour vérifier la seule présence du CO₂ dans le réacteur.

L'étape suivante consiste à rajouter progressivement du CH₄ dans le réacteur par palier de 5 ou 10 bars. A chaque rajout de CH₄, on effectue une purge du capillaire du Rolsi pour éliminer le gaz restant dans le capillaire. La purge est effectuée en ouvrant le Rolsi pendant un certain temps. Le temps de purge adéquat correspond à une ouverture de 2x0.1s, soit le double du temps d'ouverture lors de l'analyse d'un échantillon qui est de 0.1s. Une fois le capillaire purgé, on passe à l'analyse de la phase gazeuse, toujours avec le soin de passer le même échantillon deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Cette procédure permet de balayer une large gamme de composition de CO₂ mais pas tout le domaine 0-100%. Pour couvrir le domaine restant c'est-à-dire à des fortes concentrations en CO₂, la même procédure est reproduite mais cette fois-ci en introduisant en premier 5 bars de CH₄ et en rajoutant progressivement le CO₂ par palier de 5 ou 10 bars.

Cette méthode d'étalonnage consiste à comparer les surfaces des pics du CH₄ et du CO₂ pour une composition donnée. Pour tracer la courbe d'étalonnage, il nous faut déterminer les fractions molaires du CO₂ et du CH₄ à partir des pressions partielles de ces composés.

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{P_i Z_m}{Z_i P_t} \quad (3.1)$$

Avec :

x_i : La fraction du composé

i : $i = \text{CH}_4$ ou CO_2

n_i : Le nombre de moles du composé i ,

n_t : Le nombre de moles total du mélange

Z_i : Le facteur de compressibilité du composé i

Z_m : Le facteur de compressibilité du mélange.

Le rapport des fractions molaires se calcule alors par :

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}} = \frac{P_{\text{CO}_2} Z_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CH}_4} Z_{\text{CO}_2}} \quad (3.2)$$

Les facteurs de compressibilité des composés sont calculés par l'équation d'état de Peng Robinson couplée aux règles des mélanges quadratiques ou de Van der Waals.

Le tableau suivant donne les résultats du protocole d'étalonnage.

Tableau 3.3 : résultats du protocole d'étalonnage du chromatographe du gaz

P_{CO_2}	Z_{CO_2}	P_{CH_4}	Z_{CH_4}	$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}}$	$\frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}}$
21.6	0.84	4.3	0.99	5.90	4.62
25.7	0.80	7.1	0.98	4.42	3.47
27.1	0.79	4.3	0.99	7.88	5.76
31.1	0.75	4.3	0.99	9.50	6.98
37.9	0.67	4.3	0.99	12.9	9.74
38.6	0.66	7.0	0.98	8.17	6.10
38.6	0.66	12.5	0.97	4.52	3.71
38.6	0.66	18.6	0.95	2.99	2.87
38.6	0.66	25.8	0.93	2.11	1.94
12.6	0.91	11.7	0.97	1.15	1.17
11.7	0.92	7.3	0.98	1.72	1.70
11.7	0.92	10.0	0.97	1.25	1.14
11.7	0.92	14.1	0.96	0.87	0.78
11.7	0.92	18.9	0.95	0.64	0.55
11.7	0.92	29.4	0.92	0.40	0.32

La **Figure 3.7** donne l'évolution du rapport des surfaces de pics en fonction du rapport de composition.

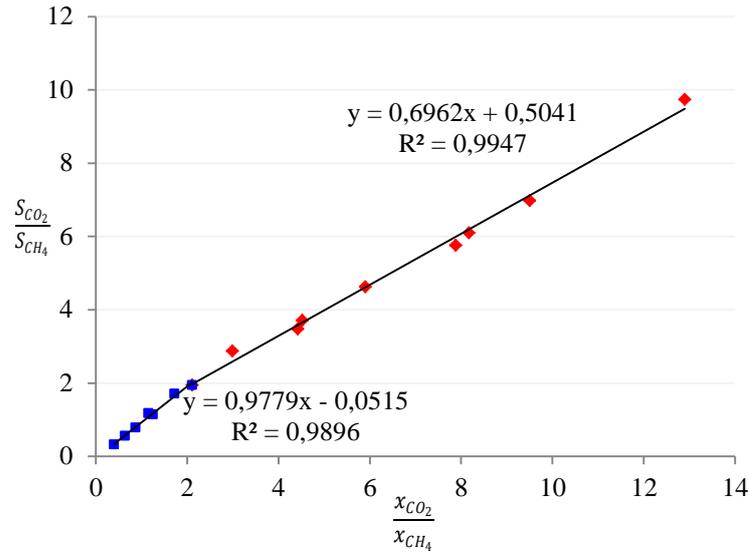


Figure 3.7 : Courbe d'étalonnage du chromatographe gaz pour le mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$

La courbe d'étalonnage est découpée en deux en deux droites :

Si $\frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}} \leq 2$, l'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante :

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}} = 0,9779 \frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}} \quad (3.3)$$

Si $\frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}} \geq 2$, l'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante :

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}} = 0,6962 \frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}} + 0,5041 \quad (3.4)$$

Pour un nouvel échantillon, l'analyse chromatographique permet d'obtenir les aires des pics relatifs à chaque composé. Pour connaître la composition de l'échantillon, le système d'équations suivant est utilisé :

$$\begin{cases} \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}} = a \frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}} + b \\ x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4} = 1 \end{cases} \quad (3.5)$$

3.3.3 Préparation des nanofluides

Une balance d'une résolution de 0.1 mg été utilisée pour peser la masse de nanoparticules. La masse de nanoparticules requise pour la préparation de 400 ml de nanofluide d'une

concentration massique x , utilisant l'eau déminéralisée comme fluide de base est calculée en utilisant la relation suivante :

$$m_{nanop} = \frac{x_{nanop} \cdot m_{fb}}{100\%} \quad (3.6)$$

Où :

m_{nanop} : Masse de nanoparticules requise (g)

x_{nanop} : Concentration massique de nanoparticules (%)

m_{fb} : Masse de fluide de basse (g)

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 3.4

Tableau 3.4 : La masse de nanoparticules requise pour la préparation de 400 ml de nanofluide d'une concentration massique x .

Nanoparticules	Fluide de base	x_{nanop} (% mass)	m_{fb} (g)	m_{nanop} (g)
Al ₂ O ₃	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2
Cu	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2
Ag	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2
Al	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2
SiO ₂	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2
CuO	Eau	0.1	400	0.4
	Eau	0.2	400	0.8
	Eau	0.3	400	1.2

Les nanofluides de différentes concentrations en nanoparticules (0.1, 0.2 et 0.3% mass) ont été préparés en dispersant d'abord les quantités requises de nanoparticules dans 5 ml d'eau déminéralisée.

L'ensemble a été maintenu sous une agitation mécanique d'environ 2 heures (cela a pour but d'assurer qu'il n'y a plus ou presque plus d'agglomérant) ensuite la dilution par l'eau distillée jusqu'à un volume de 400 ml.

3.3.4 Formation - dissociation des hydrates de CO₂-CH₄

3.3.4.1 Dans l'eau pure

Au début, le réacteur est fermé et puis vidé grâce à une pompe à vide pendant 10 minutes environ pour éviter toute trace de gaz utilisés dans les expériences précédentes.

A ($t = 0$), le réacteur est pressurisé avec le mélange gazeux à une pression de 40 bars (P_{exp}) (le mélange gazeux est 75% mol de CH₄ et 25% mol de CO₂). La phase gazeuse est agitée et refroidie à la température souhaitée 1°C (T_{exp}). Une fois le refroidissement de la phase gazeuse est effectué, l'agitation est arrêtée.

A ($t = t_a$), un volume de 400 ml d'eau pure est injecté dans le réacteur par la pompe HPLC (le volume choisi peut être changé selon la possibilité de visualiser l'interface gaz-liquide à travers les hublots de visualisation). L'agitateur est démarré une autre fois. La vitesse d'agitation est réglée au tour de 350 tr/min. Cette vitesse d'agitation est la vitesse limite de 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. A partir de cet instant, la composition de la phase gazeuse sera analysée chaque 2 heures par CPG.

Juste après l'injection de l'eau, la température et la pression sont augmentées simultanément. Le réacteur est refroidi à nouveau à la température expérimentale de 1°C ensuite cette température est maintenue constante jusqu'à l'équilibre.

La **Figure 3.8** montre l'évolution des paramètres (P, T) durant la formation d'hydrates dans le l'eau pure.

Lorsque la pression et la température sont stables (conditions d'équilibre), la dissociation des hydrates est effectuée à un volume constant à l'aide d'une rampe de température de 0.5 °C/h programmée sur le bain thermo-staté.

La rampe de température est considérée comme suffisamment lente pour supposer que le système est à l'équilibre à tout instant et obtenir des points d'équilibre avec une bonne précision [Zhang et Lee, 2009a]. Au cours de cette étape, la composition de la phase gazeuse est analysée par CPG.

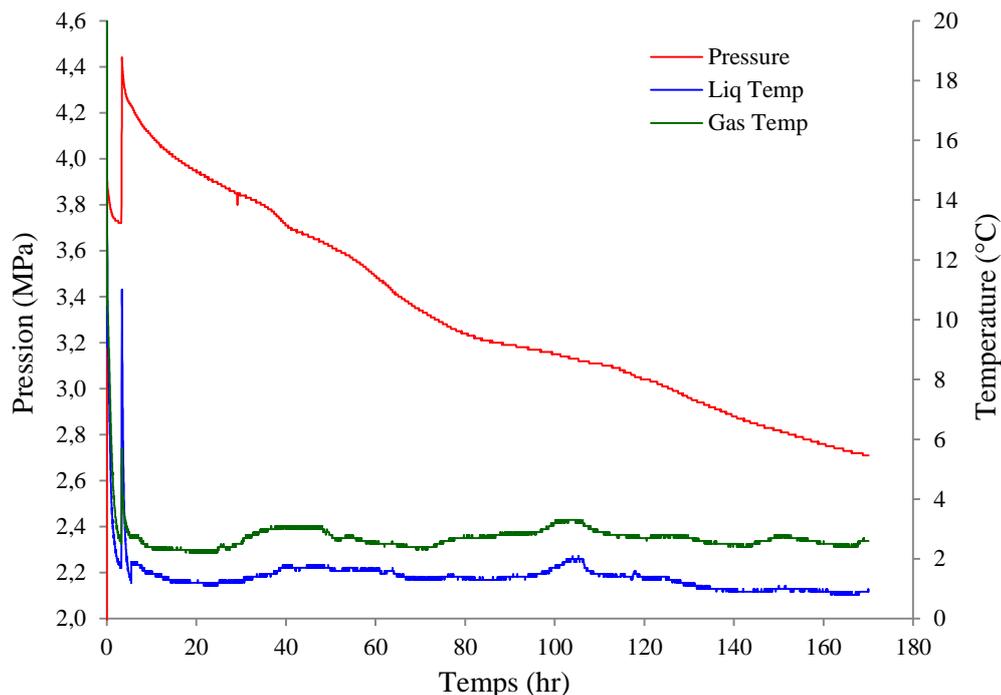


Figure 3.8 : Evolution des paramètres (P, T) durant la phase de formation d'hydrates dans l'eau pure

3.3.4.2 Dans les nanofluides

Comme a été expliqué au-dessus, les nanofluides de différentes concentrations en nanoparticules (0.1, 0.2 et 0.3% mass) ont été préparés en dispersant d'abord les quantités requises de nanoparticules dans 5 ml d'eau déminéralisée (0.4g, 0.8g et 1.2g) ensuite la dilution dans le réacteur par l'eau distillée à un volume de 400 ml.

A ($t = 0$), un volume de 5 ml de 1^{er} échantillon de nanofluide (0.4g nanoparticules de SiO₂ / 5ml d'eau pure) est introduit dans le réacteur puis le réacteur est pressurisé avec le mélange gazeux à une pression de 40 bars (P_{exp}) (le mélange gazeux est 75% mol de CH₄ et 25% mol de CO₂). La phase gazeuse est agitée et refroidie à la température souhaitée 1°C (T_{exp}). Une fois le refroidissement de la phase gazeuse est effectué, l'agitation est arrêtée.

A ($t = t_a$), un volume de 395 ml d'eau pure est injecté dans le réacteur par la pompe HPLC. L'agitateur est démarré une autre fois. La vitesse d'agitation est réglée au tour de 350 tr/min.

L'injection de 5 ml de nanofluide de SiO₂ de concentration de 0.4g/ 5ml puis sa dilution par 395 ml d'eau pure a pour but d'éviter le passage des nanoparticules à travers la pompe HPLC (difficulté liée au nettoyage de la pompe).

Durant toute la phase de test, la composition de la phase gazeuse sera analysée toutes les 2 heures par chromatographie CPG.

L'injection d'eau s'ensuit directement par une augmentation simultanément de température et pression. Le réacteur est ramené de nouveau à la température du test (1°C) maintenue constante jusqu'à l'équilibre.

La **Figure 3.9** montre l'évolution des paramètres (P, T) durant le test hydrates dans le nanofluide 0.3% mass SiO₂/Eau.

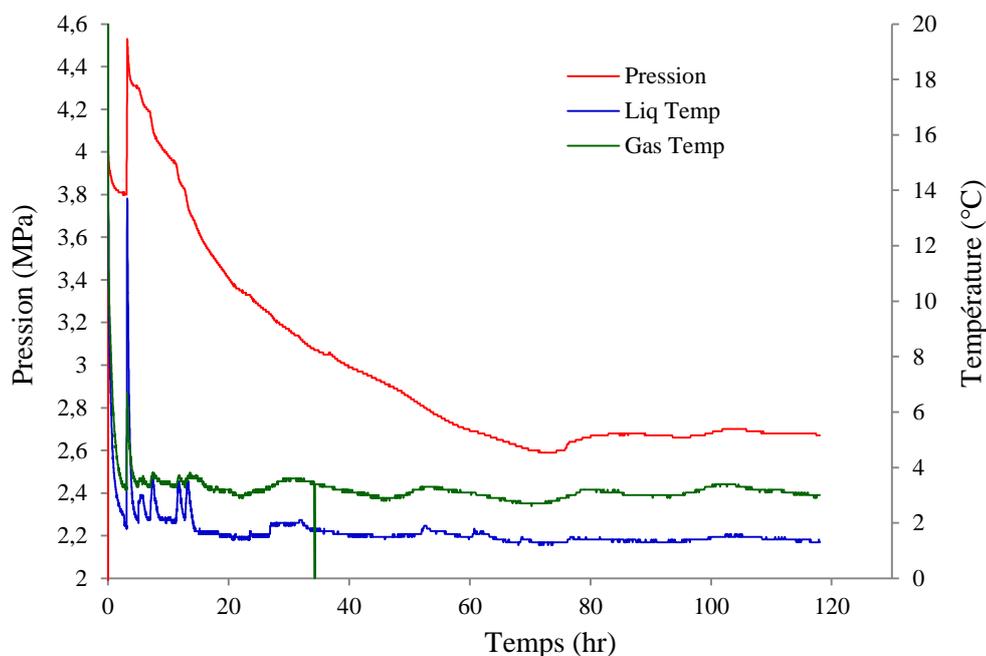


Figure 3.9 : Evolution de la pression et de la température pendant la formation des hydrates de CO₂-CH₄ dans le nanofluide SiO₂/ Eau (0.3% mass)

Lorsque la pression et la température sont stabilisées (conditions d'équilibre), la dissociation des hydrates est provoquée à volume constant au moyen d'une rampe de température de 0.5°C/h programmée sur bain thermostat. La composition de la phase gazeuse est analysée par CPG durant cette étape.

Ce protocole a été respecté pour tester tous les échantillons de nanofluides suivants.

L'augmentation simultanée de la pression et de la température dans la 1^{ère} étape est due à l'injection de l'eau dans le réacteur. La réduction de pression dans la 2^{ème} étape est due d'un côté à la solubilisation du mélange gazeux dans le liquide et de l'autre côté de la cristallisation des hydrates.

Chapitre-4 :

Résultats & Discussion

Ce chapitre est dédié à l'évaluation des effets des différentes nanoparticules (nanofluides) testés sur la cinétique de formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄.

Plusieurs paramètres sont utilisés pour comparer les cinétiques de formation obtenus dans les différents cas, qui sont :

- Paramètres de solubilisation : rapport de pressions P/P_s , consommation de gaz par solubilisation, vitesse de solubilisation, coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$), $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$.
- Temps d'induction (t_{ind})
- Paramètres de cristallisation : rapport de pressions P/P_c , consommation de gaz par cristallisation, vitesses de cristallisation, $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$.
- Sélectivité de captage
- Taux de conversion de gaz en hydrates

4.1 Détermination des paramètres de solubilisation :

4.1.1 Rapport de pressions P/P_s

Le paramètre P/P_s est le rapport entre la pression mesurée à l'instant t $P(t)$ durant la solubilisation et la pression de début de solubilisation P_s (pression juste après l'injection d'eau).

4.1.2 Consommation de gaz par solubilisation

La quantité totale de gaz consommée par solubilisation à un instant t (A_t) est expérimentalement mesurée à partir de la pression $P(t)$ et la température du réacteur $T(t)$ obtenues grâce au dispositif d'acquisition des données. Cette quantité de gaz consommée s'exprime selon Smith [Smith et al., 2001] par:

$$A_t = \frac{V_G}{R} \left(\frac{P_0}{Z_0 T_0} - \frac{P_t}{Z_t T_0} \right) \quad (4.1)$$

Où :

V_G : Volume de gaz

R : Constante de gaz formeur de l'hydrate (substance invitée)

P_0, T_0, Z_0 : Sont respectivement la pression, la température et le facteur de compressibilité de ce gaz à l'instant initial.

P_t, T_t, Z_t : Sont respectivement la pression, la température et le facteur de compressibilité de ce gaz à l'instant t .

A l'instant initial nous supposons que la quantité de gaz consommée est nulle ($A_0 = 0$).

Les facteurs de compressibilité Z_i et Z_t sont déterminés à partir de l'équation de Peng-Robinson.

On peut écrire à tout instant t :

$$A_f - A_t = (C_f - C_t)V_G \quad (4.2)$$

Où :

A_f : La quantité de gaz consommée par solubilisation à la saturation (fin de solubilisation)

A_t : La quantité de gaz consommée par solubilisation à l'instant t

C_f : La concentration en gaz à la saturation

C_t : La concentration en gaz à l'instant t

4.1.3 Coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$)

Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$) est le produit de coefficient de transfert massique côté liquide (K_l) et la surface spécifique d'échange 'étendue de l'interface gaz-liquide' (a). Il est utilisé pour analyser le transfert de masse [Manikandan et al. 2012].

Pour déterminer ce coefficient, nous avons l'équation de vitesse de consommation suivante:

$$\frac{dA_t}{dt} = K_l a (C_f - C_t) V_G \quad (4.3)$$

En remplaçant l'équation (4.2) dans l'équation (4.3) on trouve :

$$\frac{dA_t}{dt} = K_l a (A_f - A_t) \quad (4.4)$$

En intégrant cette équation entre l'instant t_0 de démarrage de l'agitation et l'instant t , on obtient la relation suivante :

$$\ln \frac{A_f}{A_f - A_t} = K_t a (t - t_0) \quad (4.5)$$

4.1.4 Les temps $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$

Les paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ représentent les temps nécessaires pour que respectivement 50% puis 90% de la quantité totale du gaz soit consommée par solubilisation.

Ces deux paramètres sont calculés à partir du tracé de la fonction de distribution cumulée de la quantité de gaz consommée en utilisant la formule suivante :

$$A (\%) = \frac{A_t}{A_f} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Où :

A : La quantité de gaz consommée par solubilisation

A_t : La quantité de gaz consommée par solubilisation à l'instant t

A_f : La quantité de gaz consommée par solubilisation à la saturation (fin de solubilisation)

La **Figure 4.1** repère graphiquement les deux paramètres pour une expérience type d'étude de la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates.

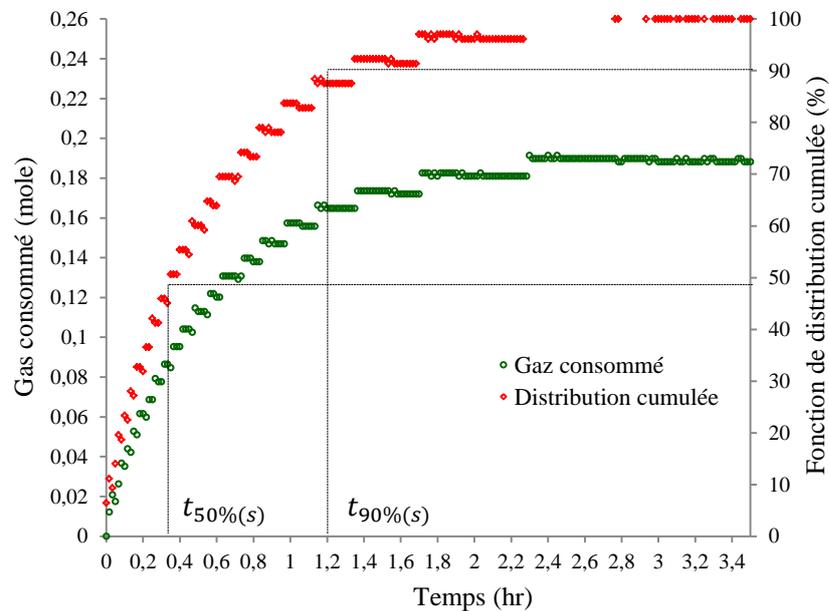


Figure 4.1 : Détermination graphique des paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour une expérience type d'étude de la cinétique de solubilisation.

4.2 Temps d'induction :

Expérimentalement on peut déterminer le temps d'induction pour la formation des hydrates par la mesure de l'intervalle de temps entre le moment correspond à la fin de solubilisation (saturation) (t_{sat}) et le moment correspond à l'apparition du pic exothermique ou bien à la détection visuelle du début de formation des cristaux d'hydrates (t_{exo}).

$$t_{ind} = t_{exo} - t_{sat} \quad (4.7)$$

4.3 Détermination des paramètres de cristallisation :

4.3.1 Le rapport de pression P/P_c

Le paramètre P/P_c est le rapport entre la pression mesurée à l'instant t $P(t)$ durant la cristallisation et la pression de début de cristallisation P_c (pression correspond au pic exothermique).

Le suivi de ce rapport est important, il permet de prévoir l'évolution de la quantité de gaz consommée.

4.3.2 Consommation de gaz par cristallisation

La quantité totale de gaz consommée par cristallisation à un instant t (N_t) est expérimentalement mesurée à partir de la pression $P(t)$ et la température du réacteur $T(t)$ obtenues grâce au dispositif d'acquisition des données. Cette quantité de gaz consommée s'exprime par :

$$N_t = \frac{V_G}{R} \left(\frac{P_0}{Z_0 T_0} - \frac{P_t}{Z_t T_t} \right) \quad (4.8)$$

Où :

V_G : Volume de gaz au début de la cristallisation

R : Constante de gaz formeur de l'hydrate (substance invitée)

P_0, T_0, Z_0 : Sont respectivement la pression, la température et le facteur de compressibilité de ce gaz à l'instant initial.

P_t, T_t, Z_t : Sont respectivement la pression, la température et le facteur de compressibilité de ce gaz à l'instant t .

4.3.3 Vitesse de cristallisation

Les vitesses de cristallisation sont déterminées en évaluant la quantité de gaz consommée en fonction du temps pendant l'étape de cristallisation des hydrates.

L'instant initial correspond à l'apparition du pic exothermique à défaut à la détection visuelle du début de formation des cristaux d'hydrates.

Le suivi de l'évolution de la pression du réacteur combiné à celui de la composition des gaz par chromatographie nous permet de déterminer les vitesses de cristallisation de chaque gaz.

4.3.4 Les temps $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$

Les paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ représentent les temps nécessaires pour que respectivement 50% puis 90% de la quantité totale du gaz soit consommée par cristallisation.

Ces deux paramètres sont calculés à partir du tracé de la fonction de distribution cumulée de la quantité de gaz consommée par cristallisation en utilisant la formule suivante :

$$N(\%) = \frac{N_t}{N_f} \cdot 100 \quad (4.9)$$

Où :

N : La quantité de gaz consommée par cristallisation

N_t : La quantité de gaz consommée par cristallisation à l'instant t

N_f : La quantité de gaz consommée à la fin de cristallisation

La **Figure 4.2** repère graphiquement les deux paramètres pour une expérience type d'étude de la cinétique de cristallisation durant la formation des hydrates.

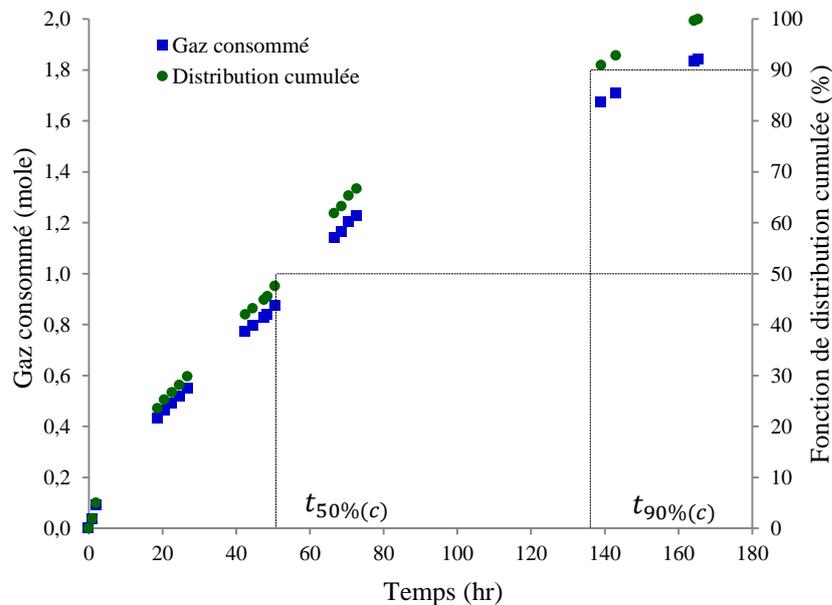


Figure 4.2 : Détermination graphique des paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour une expérience type d'étude de la cinétique de cristallisation.

4.4 Sélectivité de captage

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

$$Sl = \frac{N^{CO_2}}{N^{CH_4}} \quad (4.10)$$

Où :

N^{CO_2} : La quantité de CO_2 consommée (retirée) de la phase gazeuse

N^{CH_4} : La quantité de CH_4 consommée (retirée) de la phase gazeuse

4.5 Taux de conversion

Le taux de conversion de gaz en hydrates a été défini comme le rapport entre la quantité de gaz convertie en hydrates et la quantité totale de gaz dans le système [Bergeron and Servio, 2009].

$$\tau(\%) = \frac{n_{conv}}{n_{tot}} \cdot 100 \quad (4.11)$$

Où :

τ : Le taux de conversion de gaz en hydrates (%)

n_{conv} : La quantité de gaz convertie en hydrates (mole)

n_{tot} : La quantité totale de gaz dans le système (mole)

4.6 Evaluation des effets des nanofluides utilisés

4.6.1 Effet de nanofluides de SiO_2 (nano- SiO_2)

Comme il a été expliqué dans le Chapitre précédent, trois concentrations en SiO_2 nanoparticules ont été utilisées (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été fixée à 40 bars (P_{exp}) et cette pression a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à $1^\circ C$ (T_{exp}).

4.6.1.1 Effet de nano- SiO_2 sur la solubilisation :

La **Figure 4.3** montre la variation des paramètres de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO_2-CH_4 (25-75) dans l'eau pure et dans les différents nanofluides

de SiO₂ : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation et (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$).

D'après la **Figure 4.3** on peut remarquer que :

- (i) Le rapport P/P_s est rapidement diminué en présence des nanoparticules de SiO₂
- (ii) La consommation de gaz par solubilisation est accélérée en présence de ces nanoparticules.
- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$) est amélioré en présence de ces nanoparticules (c.-à-d. une amélioration de transfert de gaz vers le liquide)

Les effets les plus importants sont observés pour la concentration de 0.3 %, ensuite la concentration de 0.2 % et enfin la concentration de 0.1% massique.

La variation des deux paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂ est montrée dans le **Tableau 4.1**

Tableau 4.1 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de SiO₂

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	SiO ₂ /H ₂ O	0.1	42.9	2.1	23	72
		0.2	43.3	3.1	20	56
		0.3	43.0	3.4	10	35

Comme le montre le **Tableau 4.1**, le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ sont diminués en présence des nanoparticules de SiO₂ par rapport à l'eau pure.

A titre d'exemple, pour la concentration de 0.3% massique en SiO₂, le $t_{50\%(s)}$ est diminué de 58% par rapport à l'eau pure et de 55% pour le $t_{90\%(s)}$.

D'après ces résultats on peut conclure que la présence des nanoparticules de SiO₂ durant la formation des hydrates de ce mélange gazeux peut significativement améliorer la cinétique de solubilisation de ce processus par rapport à l'eau pure.

Cette amélioration est différente d'une concentration en nanoparticules à une autre. Elle est très importante à la concentration de 0.3% massique.

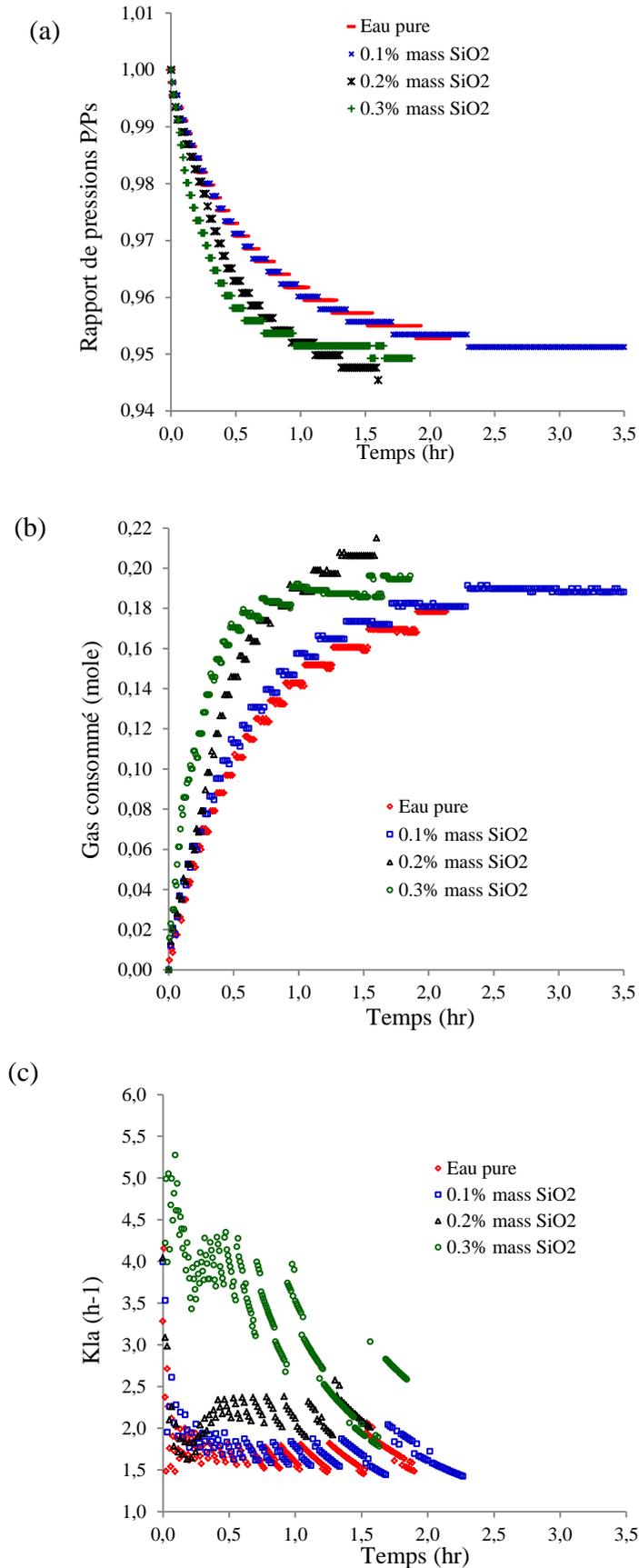


Figure 4.3 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$). [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO₂]

4.6.1.2 Effet de nano-SiO₂ sur le temps d'induction :

Le tableau suivant montre le temps d'induction pour la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les nanofluides de SiO₂ de 0.1, 0.2 et 0.3% massique.

Tableau 4.2 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	40
Nanofluide	SiO ₂ /H ₂ O	0.1	42.9	2.1	38
		0.2	43.3	3.1	40
		0.3	43.0	3.4	42

La présence des nanoparticules de SiO₂ durant la formation des hydrates de ce mélange gazeux ne semble pas avoir d'influence remarquable sur le temps d'induction.

4.6.1.3 Effet de nano-SiO₂ sur la cristallisation :

La variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂ est montrée sur la **Figure 4.4** comme suit: **(a)** la variation du rapport de pressions P/P_c, **(b)** la variation de consommation de gaz par cristallisation et **(c)** la variation de la vitesse de cristallisation.

On peut remarquer que le rapport P/P_c est rapidement diminué pour la concentration de 0.3% massique et aucun effet remarquable pour les deux autres concentrations.

De même pour la consommation de gaz par cristallisation, elle est accélérée seulement pour la concentration de 0.3% massique.

La vitesse de cristallisation est améliorée pour la concentration de 0.3% au début de la cristallisation, ensuite diminue et devient proche de celle dans l'eau pure à la fin du processus.

La variation des paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂ est montrée sur **Tableau 4.3**

Tableau 4.3 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de SiO₂

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		27.1	2.6	53	137
Nanofluide	SiO ₂ /H ₂ O	0.1	27.2	2.5	82	136
		0.2	26.5	2.9	60	135
		0.3	26.8	3.1	14	45

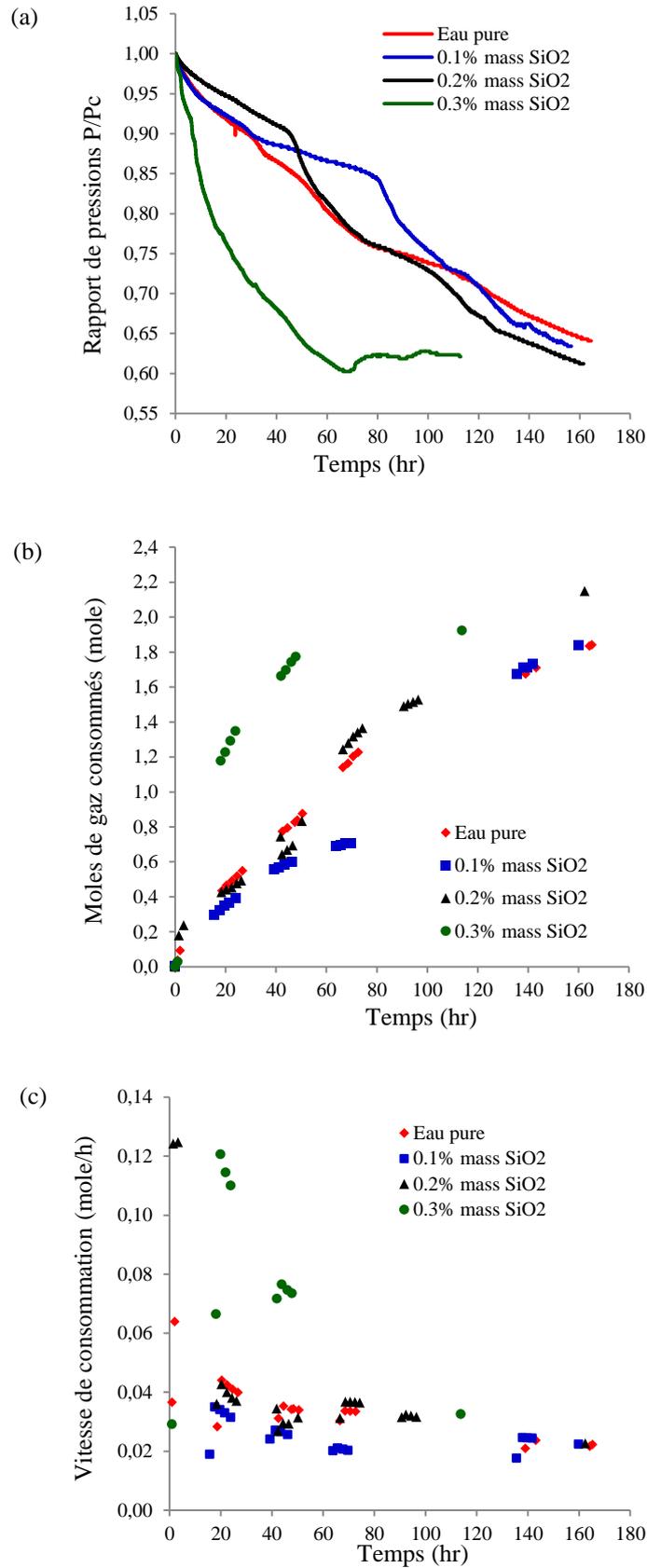


Figure 4.4 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.
[Expériences : eau pure et nanofluides de SiO₂]

On peut remarquer sur ce tableau (**Tableau 4.3**) que la présence des nanoparticules de SiO_2 à une concentration de 0.3% massique diminue le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ par rapport à l'eau pure ($t_{50\%(c)}$ est diminué de 73% et $t_{90\%(c)}$ de 67%), tandis qu'aucun effet remarquable n'a été observé pour les deux autres concentrations.

Es se basant sur ces résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides de SiO_2 sur la cristallisation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (**Figure 4.4 et Tableau 4.3**), on peut conclure que l'addition ces nanoparticules à certaines concentrations durant la formation des hydrates peut significativement améliorer la cinétique de cristallisation par rapport à l'eau pure. Alors que, certaines d'autres concentrations ne semble pas avoir d'effet positif et parfois un effet négatif sur cette cristallisation.

4.6.1.4 Effet de nano- SiO_2 sur la sélectivité de captage :

La figure suivante (**Figure 4.5**) montre la variation de la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO_2 .

On peut observer sur cette figure que la sélectivité de captage de CO_2 par rapport au CH_4 a été améliorée en présence des nanoparticules de SiO_2 et spécifiquement pour la concentration de 0.2% massique. Cette amélioration, très importante au début de la cristallisation va ensuite diminuer devenir proche de celle dans l'eau pure à la fin du processus.

Pour la concentration de 0.1% massique, une faible amélioration a été remarqué, tandis qu'une diminution de la sélectivité a été observé pour la concentration de 0.3% massique. Cette diminution avec l'augmentation de la consommation du gaz veut dire qu'il y a une amélioration de captage inverse, captage préférentiel de CH_4 par rapport à CO_2 .

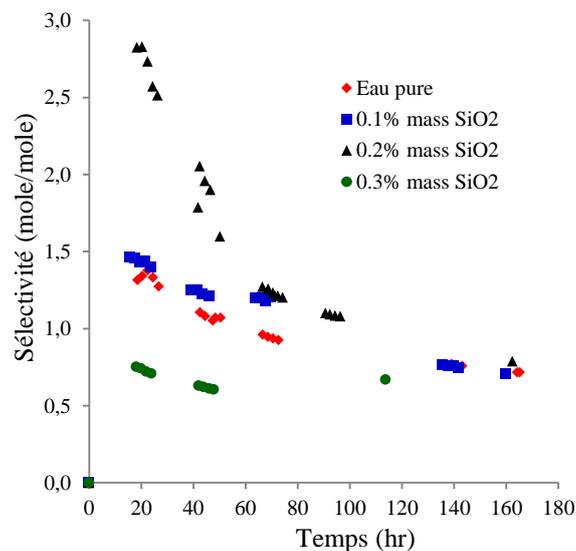


Figure 4.5 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO_2]

Ces résultats veulent dire que ce type de nanoparticules semble avoir un impact positif ; mais cet effet est limité par la concentration en nanoparticules. L'effet est très prononcé au début du processus ensuite il est réduit avec le temps.

4.6.1.5 Effet de nano-SiO₂ sur le taux de conversion

La **Figure 4.6** montre l'évolution des taux de conversion des gaz (CO₂-CH₄) en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de SiO₂ : (a) la variation de taux de conversion de CO₂ et (b) la variation de taux de conversion de CH₄.

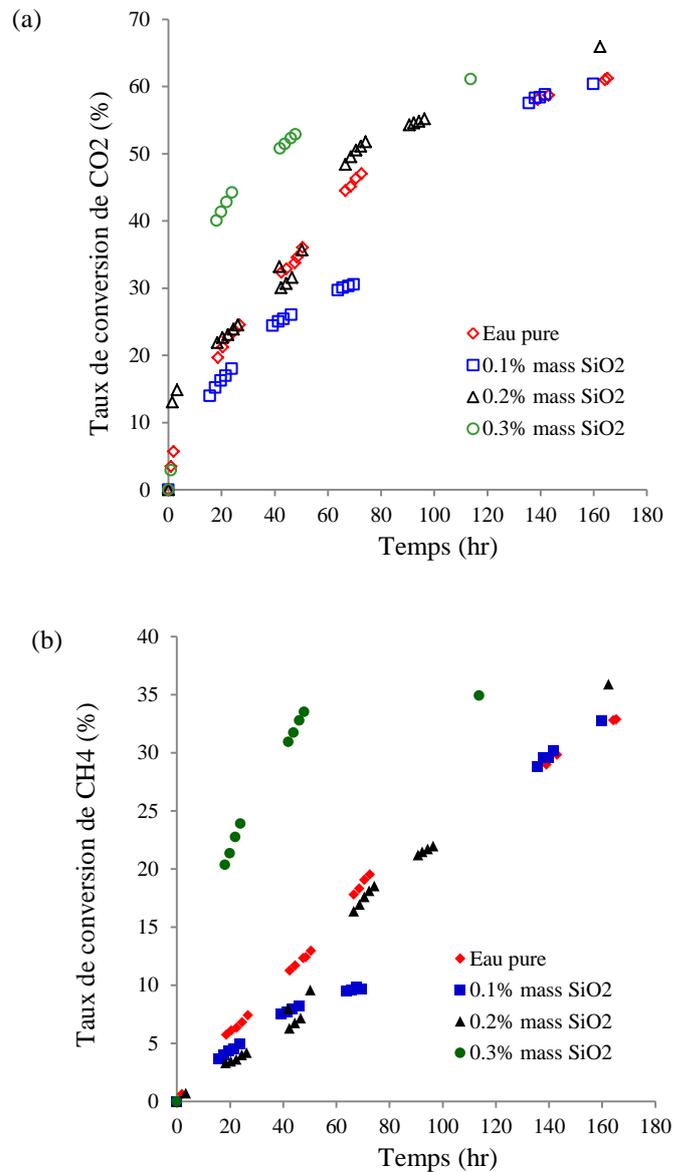


Figure 4.6 : (a) la variation de taux de conversion de CO₂ et (b) la variation de taux de conversion de CH₄. [Expériences : eau pure et nanofluides de SiO₂]

On peut observer sur la figure ci-dessus que :

- (i) Les taux de conversion de CO_2 et de CH_4 en hydrates ont été augmentés en présence de nanoparticules de SiO_2 à une concentration de 0.3% massique, tandis qu'aucun effet n'a été remarqué pour la concentration de 0.2% massique. La concentration de 0.1% joue un rôle négatif sur le taux de conversion
- (ii) Le taux de conversion de CO_2 atteint environ 60% à un temps de 100 heures, alors que celui de CH_4 atteint environ 35% durant cette période.

4.6.1.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides de SiO_2 :

En se basant sur les différents résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides de SiO_2 sur les paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules à partir d'une concentration minimale a un effet positif et joue un rôle promoteur de la cinétique de formation de ces hydrates. L'effet devient plus en plus important avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. A une concentration au-dessous de la concentration minimale, l'effet est inversé. Pour la sélectivité, le seul effet positif sur ce paramètre a été observé pour la concentration de 0.2% massique, alors que le taux de conversion a été amélioré à partir de la concentration minimale.

4.6.2 Effet de nanofluides d' Al_2O_3 (nano- Al_2O_3)

Cette section présente les différents effets remarquables par l'utilisation des nanoparticules d' Al_2O_3 . Trois concentrations en nanoparticules d' Al_2O_3 ont été utilisées (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été fixée à 40 bars (P_{exp}) et cette pression a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à 1°C (T_{exp}).

4.6.2.1 Effet de nano- Al_2O_3 sur la solubilisation :

La **Figure 4.7** montre la variation des paramètres de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 : **(a)** la variation du rapport de pressions P/P_s , **(b)** la variation de consommation de gaz par solubilisation et **(c)** la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_1 a$).

Les résultats obtenus montrent que :

- (i) La diminution du rapport P/P_s en présence des nanofluides d' Al_2O_3 est très proche de celle de l'eau pure
- (ii) La variation de la consommation de gaz par solubilisation en présence des nanofluides d' Al_2O_3 est différente de celle de l'eau pure.

- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) est amélioré en présence de ces nanoparticules à une concentration de 0.2% massique, tandis qu'aucun effet positif pour les deux autres concentrations n'a été observé.

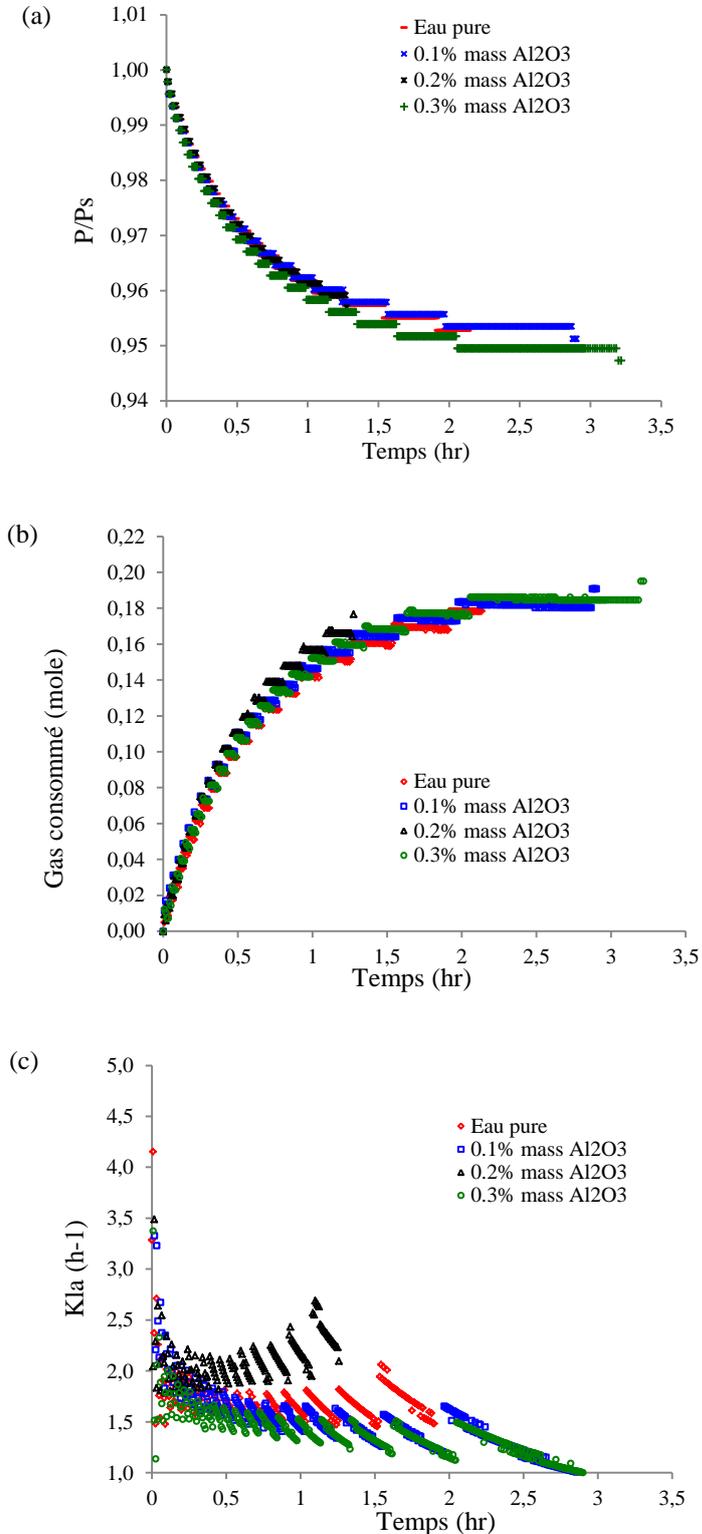


Figure 4.7 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$). [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

Pour des paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 , les résultats obtenus sont montrés dans le **Tableau 4.4**

Tableau 4.4 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d' Al_2O_3

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H_2O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	0.1	42.9	2.3	24	96
		0.2	43.4	2.8	21	60
		0.3	43.1	2.5	26	99

Les résultats présentés dans le **Tableau 4.4** montrent que le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ mesurés semblent être diminués en présence des nanoparticules d' Al_2O_3 à une concentration de 0.2% massique par rapport à l'eau pure. Le $t_{50\%(s)}$ est diminué de 10%, tandis que le $t_{90\%(s)}$ est diminué de 30%. A l'inverse, on observe une augmentation de ces paramètres pour les deux autres concentrations.

Ces résultats (**Figure 4.7** et **Tableau 4.4**) montrent que la présence des nanoparticules d' Al_2O_3 durant la formation des hydrates de mélange gazeux de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ne semble pas avoir un grand effet sur la cinétique de solubilisation par rapport à l'eau pure.

4.6.2.2 Effet de nano- Al_2O_3 sur le temps d'induction :

Le **Tableau 4.5** regroupe les résultats de mesure de temps d'induction pour la formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 (0.1, 0.2 et 0.3% massique).

Tableau 4.5 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H_2O		42.3	2.7	40
Nanofluide	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	0.1	42.9	2.3	>60
		0.2	43.4	2.8	>60
		0.3	43.1	2.5	>60

Ce qui concerne les nanoparticules Al_2O_3 , il apparait que le temps d'induction est particulièrement allongé (>60 minutes) dans les trois cas. Cette particularité exprime une certaine inertie inexplicquée du processus en présence de ces nanoparticules.

4.6.2.3 Effet de nano- Al_2O_3 sur la cristallisation :

La **Figure 4.8** montre la variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.

On observe clairement sur la **Figure 4.8** que le rapport P/P_c est diminué plus rapidement pour les concentrations de 0.1% et 0.2% massique, alors que le 0.3% ne semble pas avoir d'effet remarquable.

De même pour la consommation de gaz par cristallisation, qui est accélérée en présence de ces nanoparticules à 0.1% et 0.2% massique, alors qu'elle diminue pour la concentration de 0.3%.

La vitesse de cristallisation est significativement améliorée pour la concentration de 0.1% et 0.2% au début de cristallisation, pour diminuer ensuite et devenir proche de celle de l'eau pure à la fin de cette phase.

La variation des deux paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 est montrée dans le **Tableau 4.6**.

Tableau 4.6 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d' Al_2O_3

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H_2O		27.1	2.6	53	137
Nanofluide	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	0.1	24.2	1.9	45	80
		0.2	25.1	2.4	37	75
		0.3	24.6	2.4	70	118

On remarque sur le **Tableau 4.6** que le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ ont été diminués en présence des nanoparticules d' Al_2O_3 pour les concentrations de 0.1% et 0.2% massique, légèrement augmentés pour la concentration de 0.3% massique.

Le $t_{50\%(c)}$ a été diminué de 15% pour la concentration de 0.1% et de 30% pour la concentration de 0.2% massique en Al_2O_3 , alors que le $t_{90\%(c)}$ a été diminué de 40% pour la concentration de 0.1% et de 45% pour la concentration de 0.2% massique par rapport à l'eau pure.

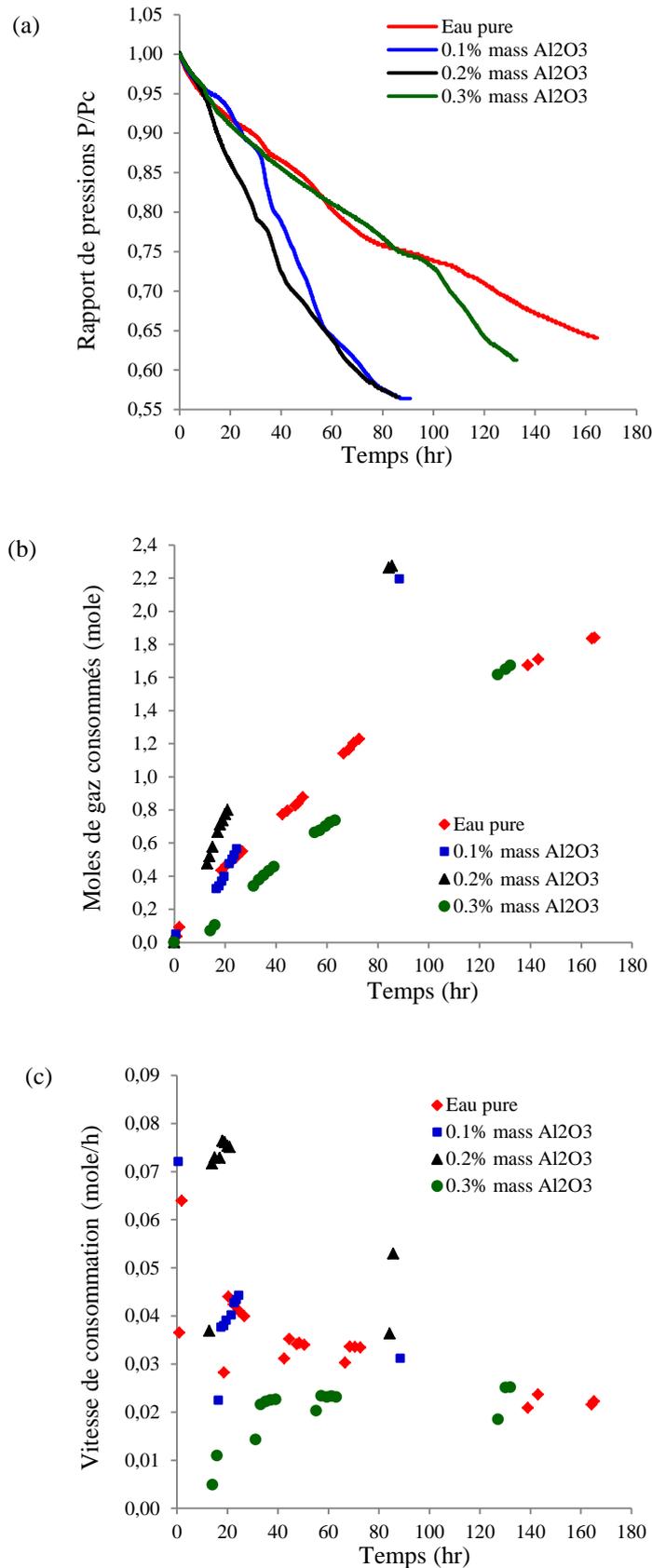


Figure 4.8 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

En se basant sur ces résultats obtenus (**Figure 4.8 et Tableau 4.6**), on peut conclure que l'addition des nanoparticules d' Al_2O_3 à certaines concentrations ($< 0.2\%$) semble exercer une amélioration des paramètres de la cinétique de cristallisation des hydrates par rapport à l'eau pure. Ce qui ne semble pas être le cas des concentrations plus élevées ($>0.2\%$).

4.6.2.4 Effet de nano- Al_2O_3 sur la sélectivité de captage :

La variation de la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d' Al_2O_3 est montrée sur la **Figure 4.9**.

Les résultats des expériences montrent que la sélectivité de captage de CO_2 par rapport au CH_4 n'a pas été améliorée en présence des nanoparticules d' Al_2O_3 , au contraire elle est un peu diminuée.

La faible sélectivité enregistrée ne veut pas dire que la consommation (du mélange gazeux) n'a pas été améliorée.

La diminution de la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 avec l'augmentation de la consommation du gaz veut dire qu'il y a une amélioration de captage inverse, captage préférentiel de CH_4 par rapport à CO_2 .

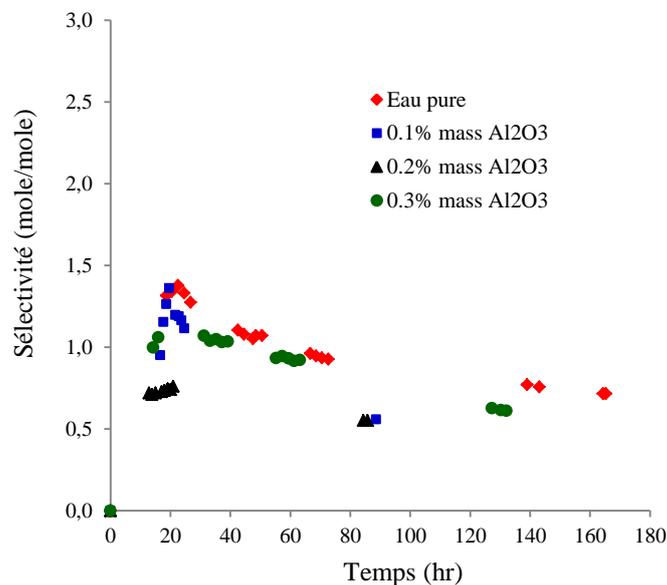


Figure 4.9 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

4.6.2.5 Effet de nano- Al_2O_3 sur le taux de conversion

La **Figure 4.10** montre l'évolution des taux de conversion des gaz en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents

nanofluides d' Al_2O_3 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 .

Les taux de conversion de CO_2 et de CH_4 en hydrates (**Figure 4.10**) ont été augmentés en présence de nanoparticules d' Al_2O_3 aux concentrations de 0.1% et 0.2% massique, tandis qu'aucun effet positif n'a été remarqué pour la concentration de 0.3% massique.

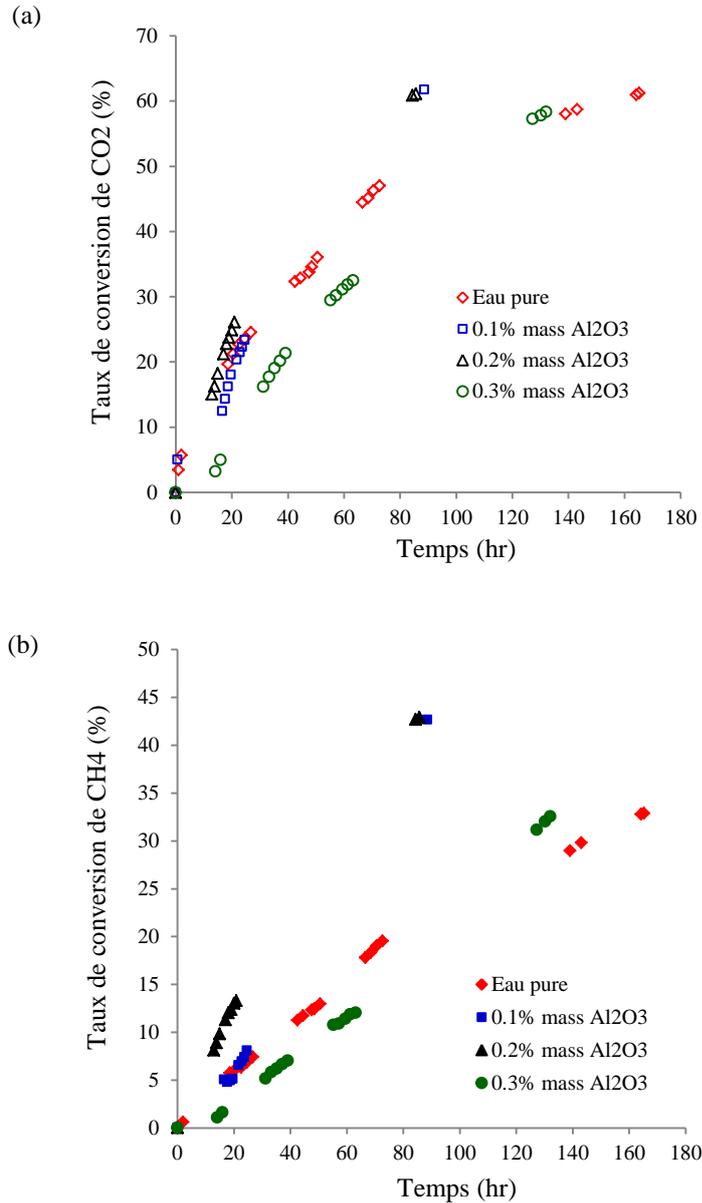


Figure 4.10 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides d' Al_2O_3]

4.6.2.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides d' Al_2O_3 :

En se référant aux différents résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides d' Al_2O_3 sur les différents paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules avec une limite de concentration maximale peut jouer un rôle positif et promoteur.

A une concentration au-dessus de la concentration maximale (0.3%), l'effet est inversé.

4.6.3 Effet de nanofluides de CuO (nano-CuO)

Dans cette section, nous étudions l'influence des nanoparticules de CuO. Même protocole opératoire employé pour SiO_2 et Al_2O_3 a été appliqué pour CuO, trois concentrations en nanoparticules de CuO ont été testés (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été fixée à 40 bars (P_{exp}) et cette pression a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à 1°C (T_{exp}).

4.6.3.1 Effet de nano-CuO sur la solubilisation :

La variation des différents paramètres de solubilisation pendant la formation des hydrates de mélange gazeux sélectionné dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO est montrée sur la **Figure 4.11** comme suit: (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation et (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$).

Nous pouvons ici (**Figure 4.11**) faire les remarques suivantes:

- (i) Une diminution rapide de rapport P/P_s pour la concentration de 0.3% massique en nanoparticules de CuO, tandis qu'aucun changement significatif n'a été observé pour les deux autres concentrations.
- (ii) La consommation de gaz par solubilisation en présence des nanofluides de CuO à une concentration de 0.3% massique est accélérée, tandis que les deux autres concentrations n'ont pas améliorés cette consommation ;
- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) est amélioré en présence de ces nanoparticules à une concentration de 0.3% massique, tandis qu'aucun effet positif pour les deux autres concentrations.

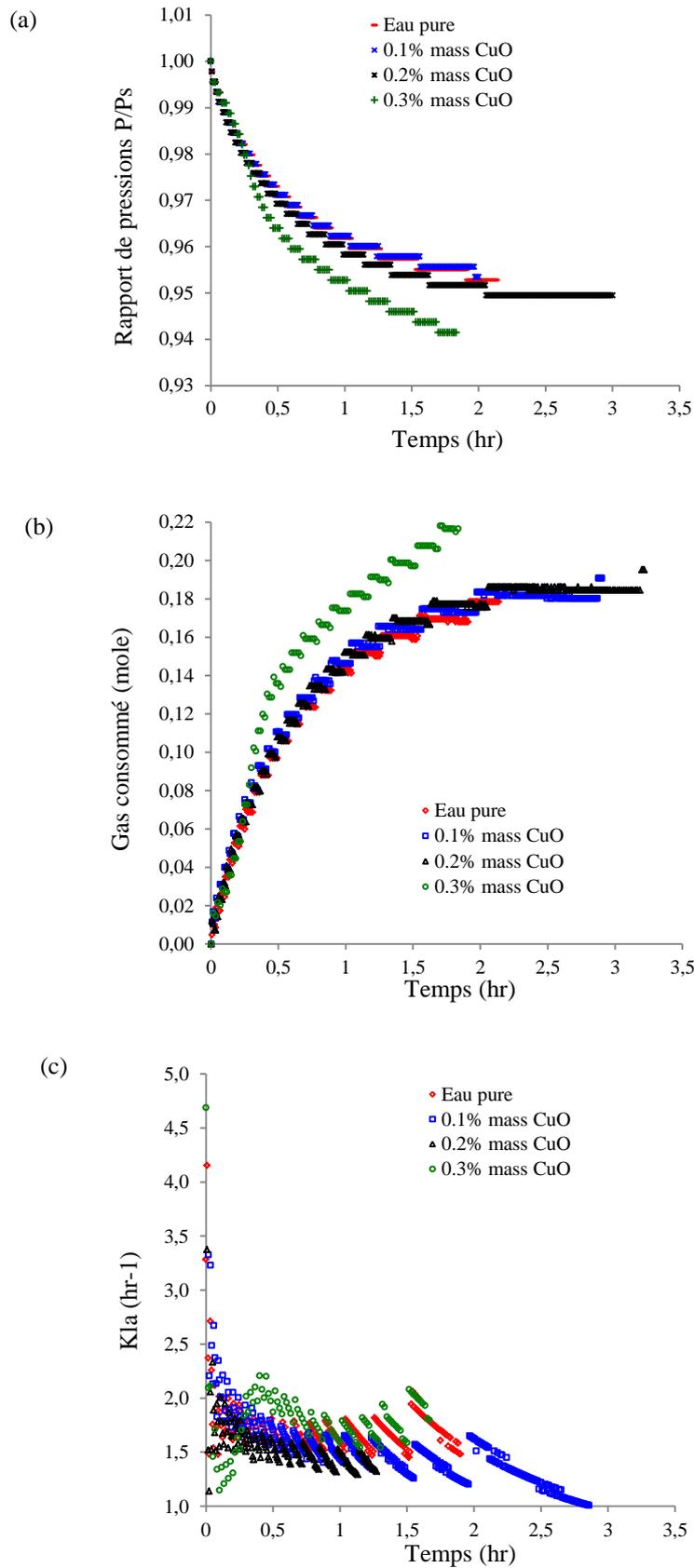


Figure 4.11 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a). [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

Le tableau suivant regroupe les valeurs calculées des paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de mélange gazeux choisi dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO.

Tableau 4.7 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de CuO

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	CuO/H ₂ O	0.1	43.1	2.5	24	97
		0.2	43.4	2.8	26	99
		0.3	42.8	2.8	20	76

Les valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ ont été légèrement diminués pour la concentration de 0.3% massique par rapport à l'eau pure, tandis que ces valeurs ont été augmentés pour les deux autres concentrations.

D'après ces résultats on peut dire que la présence des nanoparticules de CuO à partir d'une concentration minimale peut avoir un effet positif sur la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de gaz.

4.6.3.2 Effet de nano-CuO sur le temps d'induction :

Les valeurs de temps d'induction pour la formation des hydrates de mélange CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO (0.1, 0.2 et 0.3% massique) sont montrées dans le **Tableau 4.8**

Tableau 4.8 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	40
Nanofluide	CuO/H ₂ O	0.1	43.1	2.5	45
		0.2	43.4	2.8	50
		0.3	42.8	2.8	40

La présence des nanoparticules de CuO durant la formation des hydrates ne semble pas avoir d'influence remarquable sur le temps d'induction.

4.6.3.3 Effet de nano-CuO sur la cristallisation :

La **Figure 4.12** montre la variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO:

(a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.

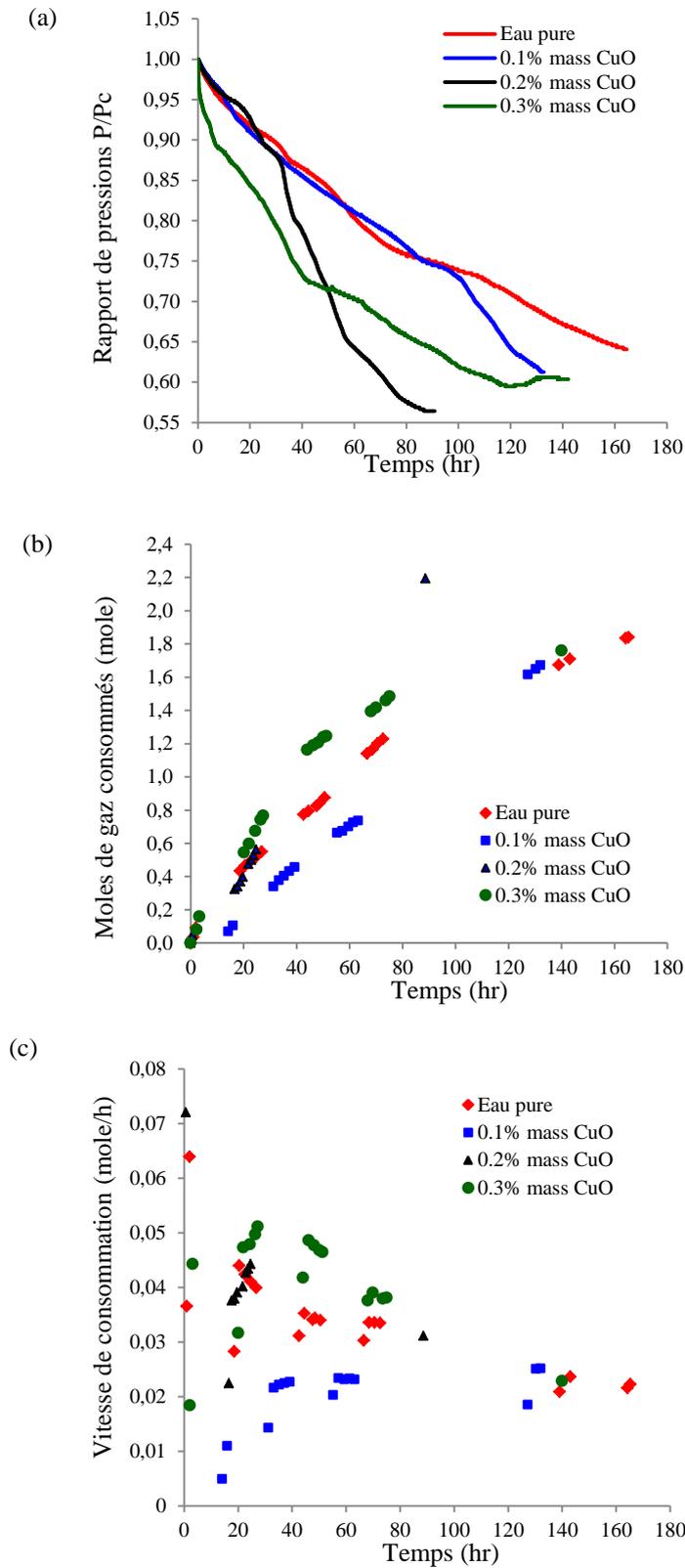


Figure 4.12 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

On observe clairement sur la **Figure 4.12** que le rapport P/P_c est diminué plus rapidement pour les concentrations de 0.3% massique depuis le début de la cristallisation. Pour la concentration de 0.2%, la diminution de ce rapport est faible au début du processus, ensuite s'accéléérée, tandis qu'aucun changement significatif n'a été observé pour la concentration de 0.1% durant cette phase sauf à la fin, il diminue d'une manière remarquable.

La consommation de gaz par cristallisation, est également accélérée en présence de ces nanoparticules à 0.3% massique et 0.2% ; mais pour ce dernier, elle est faible ensuite s'accéléérée, Alors qu'aucun changement significatif n'est observé pour la concentration de 0.1%.

La vitesse de cristallisation est significativement améliorée pour la concentration de 0.3%. Une faible amélioration est enregistrée pour la concentration de 0.2%, tandis que la concentration de 0.3% semble n'a pas d'effet significatif sur cette vitesse.

La variation des valeurs des paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO est montrée dans le **Tableau 4.9**.

Tableau 4.9 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de CuO

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		27.1	2.6	53	137
Nanofluide	CuO/H ₂ O	0.1	24.6	2.4	70	118
		0.2	24.2	1.9	45	80
		0.3	26.8	3.1	32	97

Les valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ ont été diminués en présence des nanoparticules d'Al₂O₃ pour les concentrations de 0.2% et 0.3% massique, significativement augmentés pour la concentration de 0.1% massique.

Le $t_{50\%(c)}$ a été diminué de 40% pour la concentration de 0.3% et de 15% pour la concentration de 0.2% massique en CuO, alors que le $t_{90\%(c)}$ a été diminué de 30% pour la concentration de 0.3% et de 40% pour la concentration de 0.2% massique par rapport à l'eau pure.

D'après ces résultats (**Figure 4.12** et **Tableau 4.9**), on peut conclure que l'addition de ces nanoparticules à certaines concentrations (>0.2%) semble exercer une amélioration des paramètres de la cinétique de cristallisation des hydrates par rapport à l'eau pure. Ce qui ne semble pas être le cas des concentrations faibles (<0.2%).

4.6.3.4 Effet de nano-CuO sur la sélectivité de captage :

La variation de la sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO est représentée sur la **Figure 4.13**.

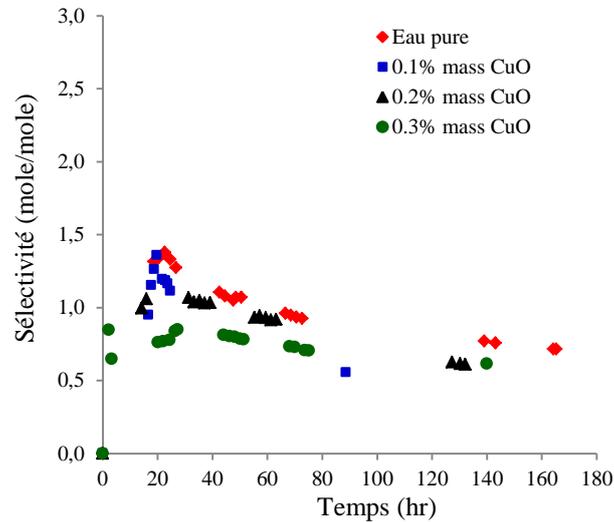


Figure 4.13 : Sélectivité de captage de CO_2 par rapport à CH_4 durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

La sélectivité de captage de CO_2 par rapport au CH_4 n'a pas été améliorée en présence des nanoparticules d' Al_2O_3 . Par contre, elle est diminuée pour les concentrations de 0.2% et 0.3%. Cette diminution avec l'augmentation de la consommation du gaz veut dire qu'il y a une amélioration de captage inverse, captage préférentiel de CH_4 par rapport à CO_2 .

4.6.3.5 Effet de nano-CuO sur le taux de conversion

La **Figure 4.14** montre l'évolution des taux de conversion des gaz étudiés en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de CuO : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 .

On peut observer (**Figure 4.14**) que les taux de conversion de CO_2 et de CH_4 en hydrates ont été augmentés en présence de nanoparticules de CuO aux concentrations de 0.2% et 0.3% massique, tandis qu'aucun effet positif n'a été remarqué pour la concentration de 0.3% massique.

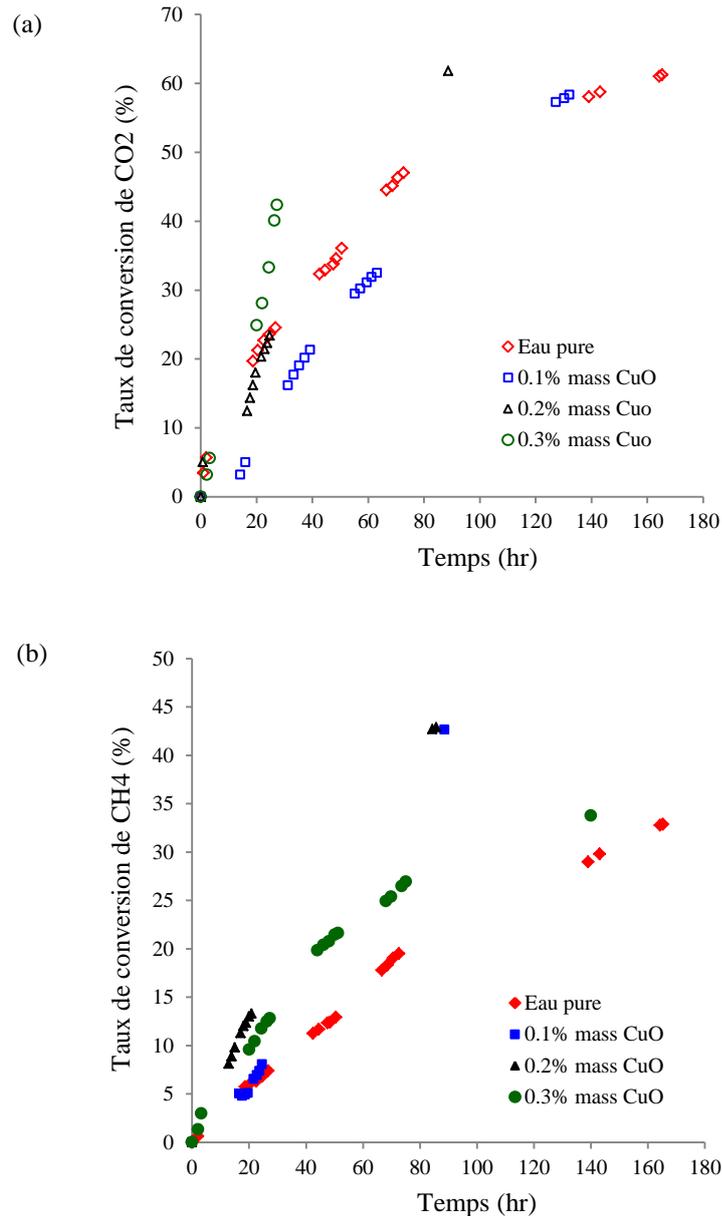


Figure 4.14 : (a) la variation de taux de conversion de CO₂ et (b) la variation de taux de conversion de CH₄. [Expériences : eau pure et nanofluides de CuO]

4.6.3.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides de CuO :

D'après les résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides de CuO sur les différents paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules à partir d'une concentration minimale a un effet positif et joue un rôle promoteur de la cinétique de formation de ces hydrates. L'effet devient plus en plus important avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. A une concentration au-dessous de la concentration minimale, l'effet est inversé.

4.6.4 Effet de nanofluides de Cu (nano-Cu)

Dans cette partie, nous étudions l'effet des nanoparticules de Cu. Un protocole opératoire identique employé pour les trois nanoparticules étudiées a été appliqué pour le Cu, pour cela, trois concentrations en nanoparticules de Cu ont été utilisées (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été toujours fixée à 40 bars (P_{exp}) et elle a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à 1°C (T_{exp}).

4.6.4.1 Effet de nano-Cu sur la solubilisation :

La **Figure 4.15** présente la variation des paramètres de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation et (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$).

Les résultats obtenus indiquent que :

- (i) Le rapport P/P_s est rapidement diminué pour la concentration de 0.1% massique en nanoparticules de Cu, aucun changement significatif n'a été observé pour la concentration de 0.2%, tandis que un effet négatif pour la concentration de 0.3%.
- (ii) La consommation de gaz par solubilisation en présence des nanofluides de Cu à une concentration de 0.1% massique est accélérée, elle est proche de celle de l'eau pour la concentration de 0.2%, tandis qu'elle est diminuée pour la concentration de 0.3%.
- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) est amélioré en présence de ces nanoparticules à une concentration de 0.1% massique, aucun effet positif pour la concentration de 0.2%, alors qu'il est diminué pour la concentration de 0.3%.

La variation des deux paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu est montrée dans le **Tableau 4.10**.

Tableau 4.10 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de Cu

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	Cu/H ₂ O	0.1	42.9	2.1	23	72
		0.2	43.4	2.8	25	96
		0.3	43.1	2.5	26	99

On peut remarquer sur le **Tableau 4.10** que $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ ont été légèrement diminués pour la concentration de 0.1% massique par rapport à l'eau pure, tandis que ces deux paramètres ont été augmentés pour les deux autres concentrations.

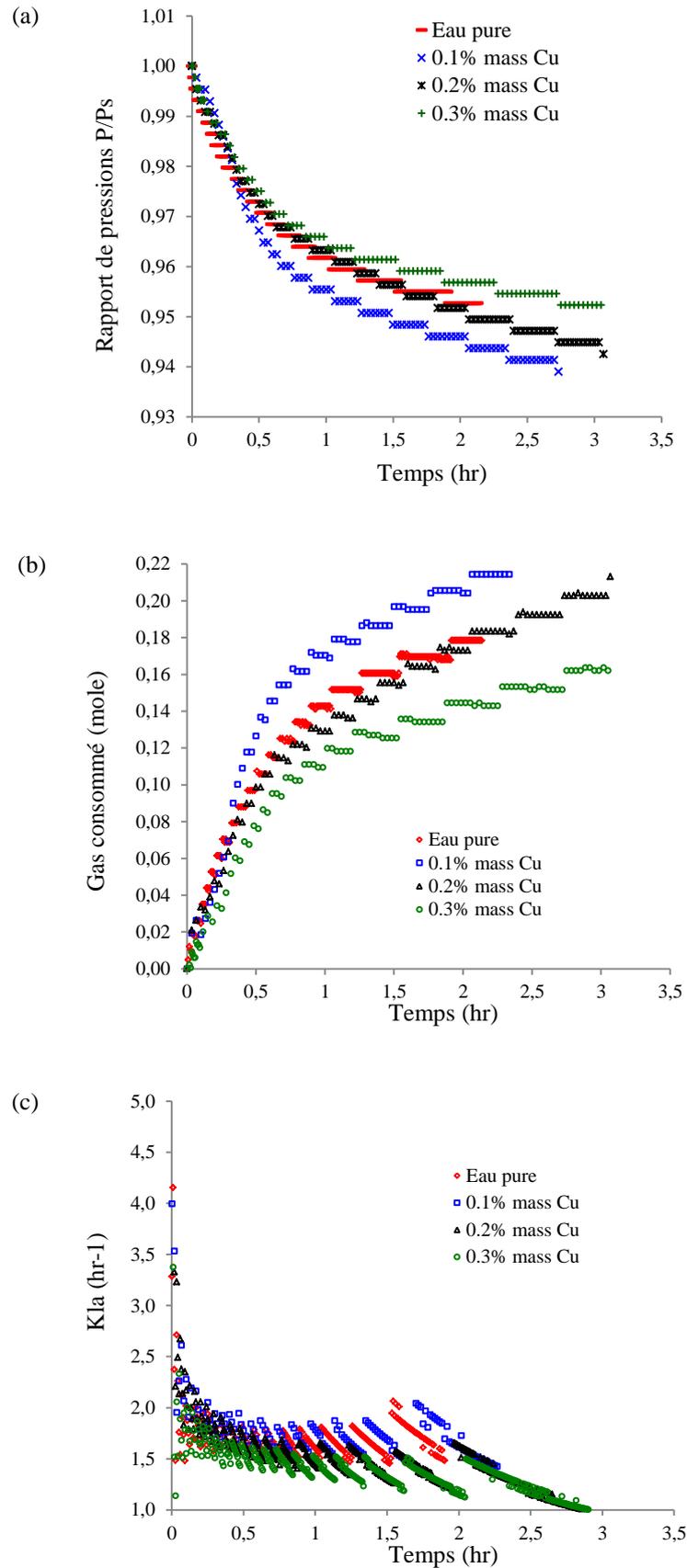


Figure 4.15 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

D'après ces résultats on peut conclure que la présence des nanoparticules de Cu jusqu'à une concentration maximale (<0.2%) peut avoir un effet positif sur la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de gaz.

4.6.4.2 Effet de nano-Cu sur le temps d'induction :

Les valeurs mesurées de temps d'induction pour la formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu (0.1, 0.2 et 0.3% massique) sont regroupées dans le **Tableau 4.11**

Tableau 4.11 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	40
Nanofluide	Cu/H ₂ O	0.1	42.9	2.1	50
		0.2	43.4	2.8	60
		0.3	43.1	2.5	60

La présence des nanoparticules de Cu durant la formation des hydrates semble augmenter légèrement le temps d'induction.

4.6.4.3 Effet de nano-Cu sur la cristallisation :

La **Figure 4.16** montre la variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu: (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.

On observe clairement sur la **Figure 4.16** que le rapport P/P_c est diminué rapidement pour les trois concentrations au début de la cristallisation ensuite s'approché au celui de l'eau pure à la fin du processus. Cette diminution est accélérée avec la diminution de la concentration.

La consommation de gaz par cristallisation est également accélérée en présence de ces nanoparticules pour les trois concentrations. Elle est augmentée avec la diminution de concentration.

La vitesse de cristallisation est significativement améliorée pour la concentration de 0.1%, ensuite la concentration de 0.2% et enfin la troisième concentration.

La variation des valeurs des paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux choisi dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu est montrée dans le **Tableau 4.12**.

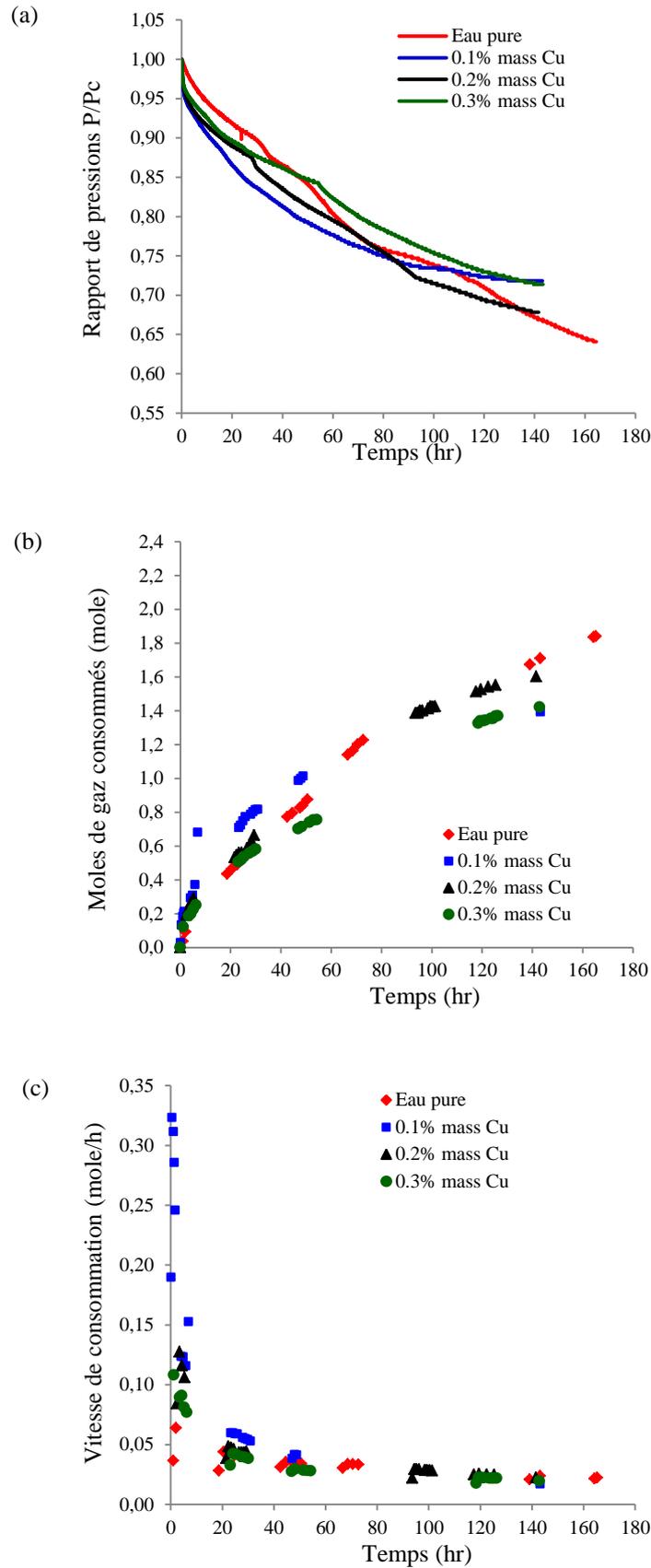


Figure 4.16 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

Tableau 4.12 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides de Cu

Fluide	Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O	27.1	2.6	53	137
Nanofluide	Cu/H ₂ O	0.1	30.6	23	115
		0.2	29.5	40	102
		0.3	31.4	48	113

En se référant au **Tableau 4.12**, on peut voir que le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ ont été diminués en présence des nanoparticules de Cu pour les trois concentrations. La diminution de $t_{50\%(c)}$ est inversement proportionnelle avec la concentration.

Le $t_{50\%(c)}$ a été diminué de 56% pour la concentration de 0.1%, de 24% pour la concentration de 0.2% et de 9% pour la troisième concentration, alors que le $t_{90\%(c)}$ a été diminué de 16% pour la concentration de 0.1%, de 24% pour la concentration de 0.2% et de 17% pour la dernière concentration.

Selon les résultats obtenus (**Figure 4.16** et **Tableau 4.12**), on peut conclure que l'addition des nanoparticules de Cu à des certaines concentrations (<0.3%) semble exercer une amélioration des paramètres de la cinétique de cristallisation des hydrates par rapport à l'eau pure.

4.6.4.4 Effet de nano-Cu sur la sélectivité de captage :

La variation de la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu est montrée sur la **Figure 4.17**.

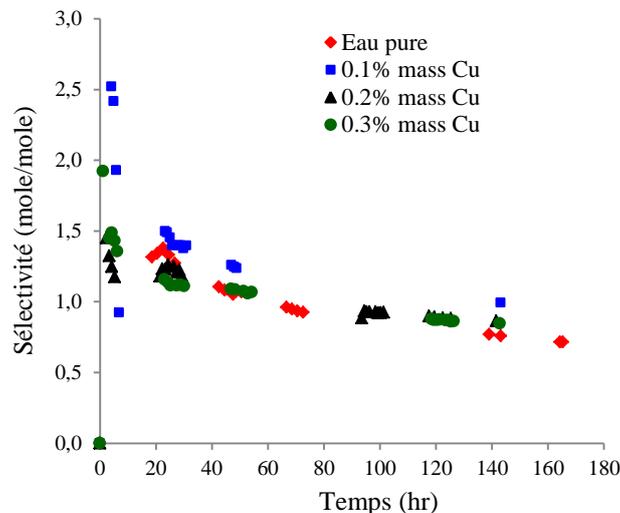


Figure 4.17 : Sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

On peut remarquer sur la **Figure 4.17** que la sélectivité de captage de CO_2 par rapport au CH_4 été améliorée en présence des nanoparticules de Cu à la concentration de 0.1% massique, tandis qu'elle semble diminuer pour les deux autres concentrations.

4.6.4.5 Effet de nano-Cu sur le taux de conversion

L'évolution des taux de conversion des gaz en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides de Cu est présentée sur la **Figure 4.18** comme suit: (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 .

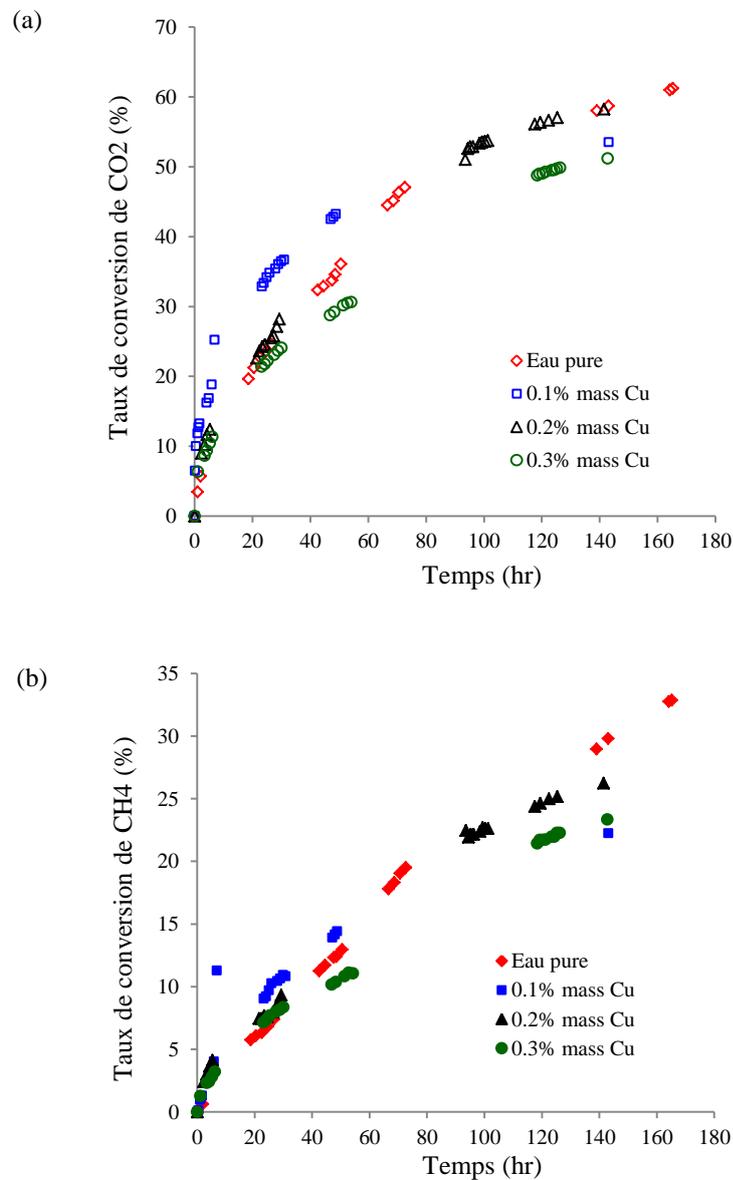


Figure 4.18 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides de Cu]

On peut observer sur la **Figure 4.18** que les taux de conversion de CO₂ et de CH₄ en hydrates ont été augmentés en présence de nanoparticules de Cu aux concentrations de 0.1%, tandis qu'aucun effet positif n'a été remarqué pour la concentration de 0.2% massique. Pour la dernière concentration, il semble qu'il a fait diminuer ce paramètre.

4.6.4.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides de Cu :

En se référant aux différents résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides de Cu sur les paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules jusqu'à une concentration maximale (0.3%) a un effet positif et joue un rôle promoteur de la cinétique de formation de ces hydrates. L'effet est plus en plus important au avec la diminution de la concentration en nanoparticules.

4.6.5 Effet de nanofluides d'Al (nano-Al)

Cette section présente les différents effets remarquables par l'utilisation des nanoparticules d'Al. Un similaire protocole opératoire employé pour SiO₂, Al₂O₃, CuO et Cu a été appliqué pour l'Al, trois concentrations en nanoparticules d'Al ont été utilisées (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été fixée à 40 bars (P_{exp}) et elle a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à 1°C (T_{exp}).

4.6.5.1 Effet de nano-Al sur la solubilisation :

La figure suivante (**Figure 4.19**) montre la variation des paramètres de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation et (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$).

Les résultats présentés sur la **Figure 4.19** montrent que :

- (i) Le rapport P/P_s est légèrement diminué pour la concentration de 0.1% massique en nanoparticules d'Al, aucun changement significatif n'a été observé pour la concentration de 0.2%, tandis que un effet négatif pour la concentration de 0.3%.
- (ii) La consommation de gaz par solubilisation en présence des nanofluides d'Al à une concentration de 0.1% massique est accélérée, elle est proche de celle de l'eau pour la concentration de 0.2%, tandis qu'elle est diminuée pour la concentration de 0.3%.
- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) est légèrement amélioré en présence de ces nanoparticules à une concentration de 0.1% massique, aucun effet positif pour la concentration de 0.2%, alors qu'il est diminué pour la concentration de 0.3%.

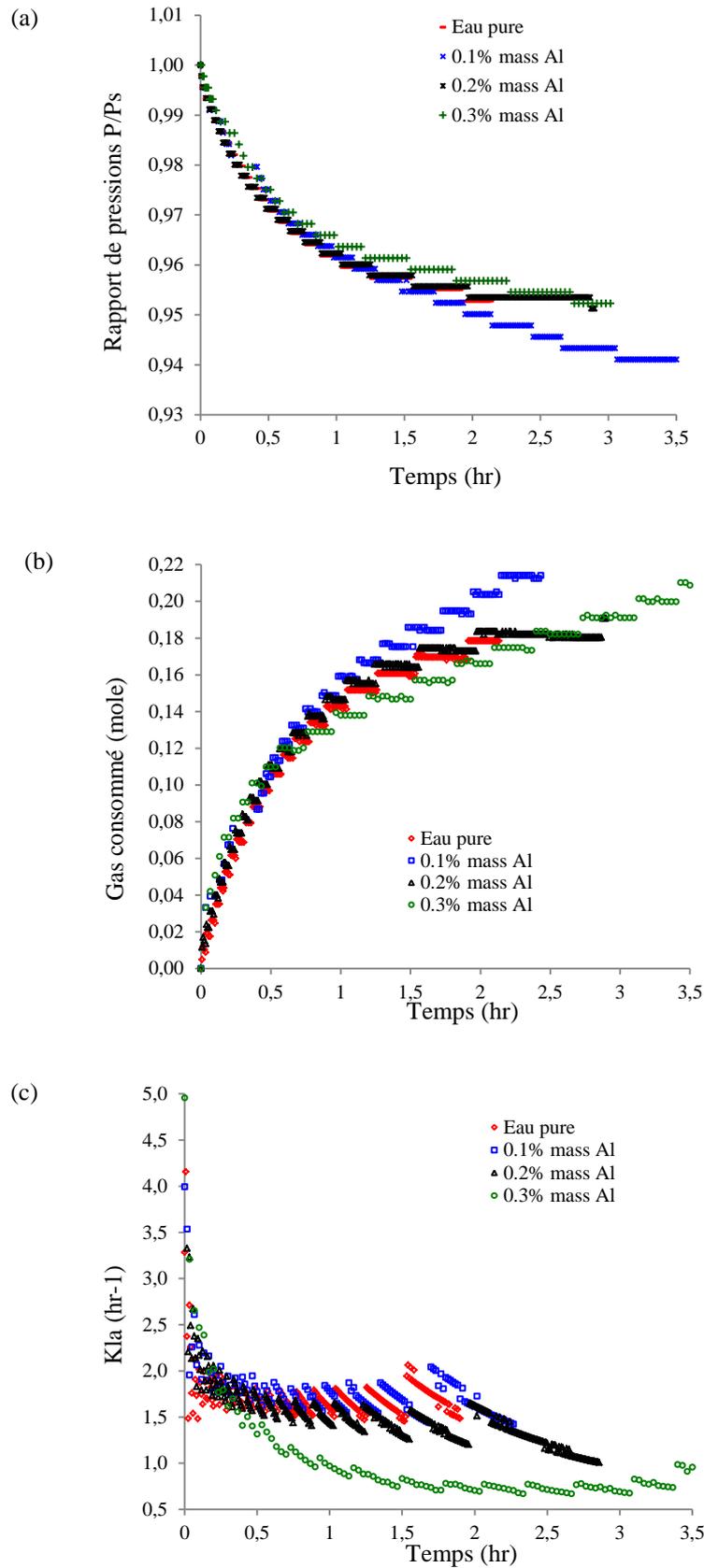


Figure 4.19 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$). [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

Les valeurs des paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al sont regroupés dans le **Tableau 4.13**.

Tableau 4.13 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	Al/H ₂ O	0.1	42.9	2.1	23	72
		0.2	42.4	2.9	24	96
		0.3	42.1	3.0	24	120

On peut remarquer sur le **Tableau 4.13** que $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ ont été légèrement diminués pour la concentration de 0.1% massique par rapport à l'eau pure, tandis que $t_{50\%(s)}$ a été inchangé et $t_{90\%(s)}$ a été augmenté pour les deux autres concentrations.

D'après ces résultats on peut conclure que la présence des nanoparticules d'Al jusqu'à une concentration maximale (<0.2%) peut avoir un effet positif sur la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de gaz.

4.6.5.2 Effet de nano-Al sur le temps d'induction :

Les valeurs mesurées de temps d'induction pour la formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al (0.1, 0.2 et 0.3% massique) sont regroupées dans le **Tableau 4.14**

La présence des nanoparticules d'Al durant la formation des hydrates ne semble pas avoir d'influence remarquable sur le temps d'induction.

Tableau 4.14 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	40
Nanofluide	Al/H ₂ O	0.1	42.9	2.1	45
		0.2	42.4	2.9	43
		0.3	42.1	3.0	45

4.6.5.3 Effet de nano-Al sur la cristallisation :

La **Figure 4.20** montre la variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al: (a)

la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.

On observe clairement sur la **Figure 4.20** que le rapport P/P_c est diminué rapidement pour les trois concentrations au début de la cristallisation ensuite il est inversé à la fin du processus.

La consommation de gaz par cristallisation est également accélérée en présence de ces nanoparticules pour les trois concentrations juste au début de processus ensuite elle est inversée jusqu'à la fin de cette phase.

La vitesse de cristallisation est légèrement améliorée au début du processus pour les trois concentrations en nanoparticules d'Al, ensuite elle est diminuée par rapport à celle de l'eau.

La variation des deux paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al est montrée dans le **Tableau 4.14**.

Tableau 4.14 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Al

Fluide	Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O	27.1	2.6	53	137
Nanofluide	Al/H ₂ O	0.1	31.6	48	147
		0.2	30.5	50	142

On remarque sur le **Tableau 4.14** que le $t_{50\%(c)}$ a été légèrement diminué en présence des nanoparticules d'Al pour les trois concentrations, tandis que le $t_{90\%(c)}$ a été augmenté.

Le $t_{50\%(c)}$ a été diminué de 9% pour la concentration de 0.1%, de 5% pour la concentration de 0.2% et de 3% pour la troisième concentration, alors que le $t_{90\%(c)}$ a été augmenté de 7% pour la concentration de 0.1%, de 4% pour la concentration de 0.2% et de 2% pour la dernière concentration.

En se basant sur ces résultats obtenus (**Figure 4.20 et Tableau 4.14**), on peut conclure que l'addition des nanoparticules d'Al à des concentrations de 0.1% à 0.3% massique semble avoir un effet positif au début de la cristallisation, ensuite cet effet a été inversé.

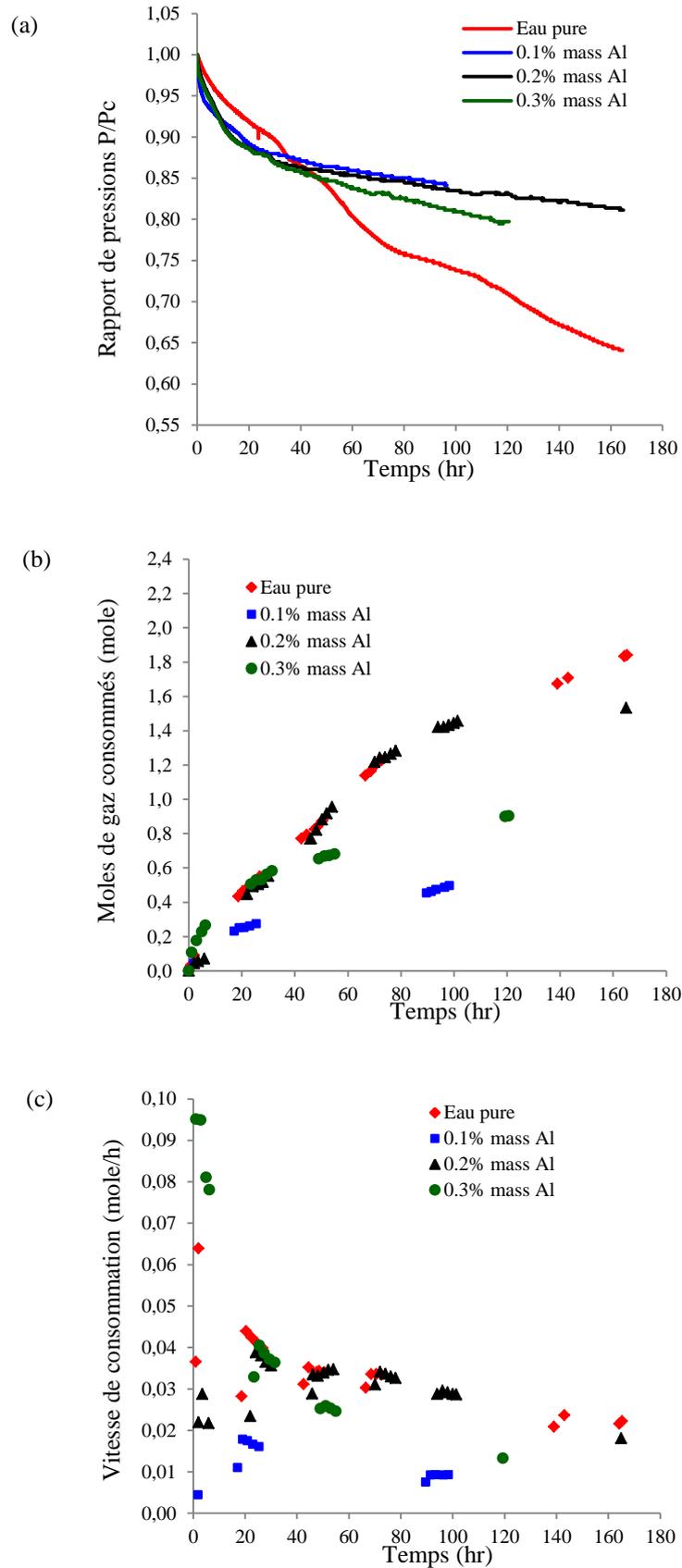


Figure 4.20 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

4.6.5.4 Effet de nano-Al sur la sélectivité de captage :

La variation de la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al est représentée sur la **Figure 4.21**.

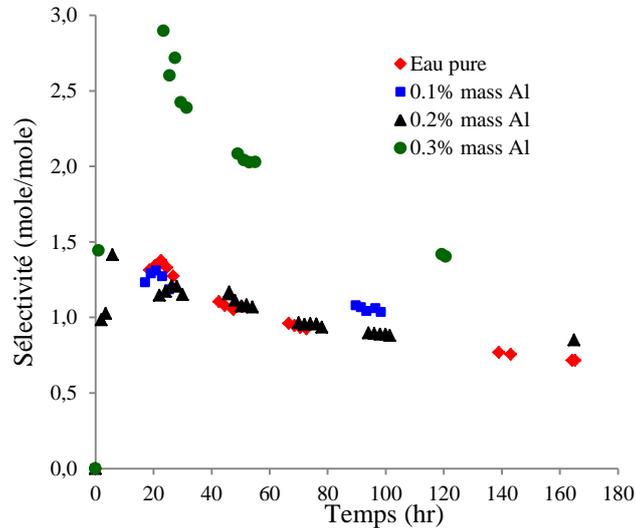


Figure 4.21 : Sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

D'après la **Figure 4.21**, la sélectivité de captage de CO₂ par rapport au CH₄ a été améliorée en présence des nanoparticules d'Al à la concentration de 0.3% massique, tandis qu'aucun effet n'a été remarqué pour les deux autres concentrations.

4.6.5.5 Effet de nano-Al sur le taux de conversion

La figure suivante (**Figure 4.22**) montre l'évolution des taux de conversion des gaz en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Al : (a) la variation de taux de conversion de CO₂ et (b) la variation de taux de conversion de CH₄.

Les taux de conversion de CO₂ en hydrates a été augmenté en présence de nanoparticules d'Al aux concentrations de 0.2% et 0.3%, tandis que ce paramètre a été diminué pour la troisième concentration.

La présence de ces nanoparticules semble n'a pas avoir un effet significatif sur le taux de conversion de CH₄.

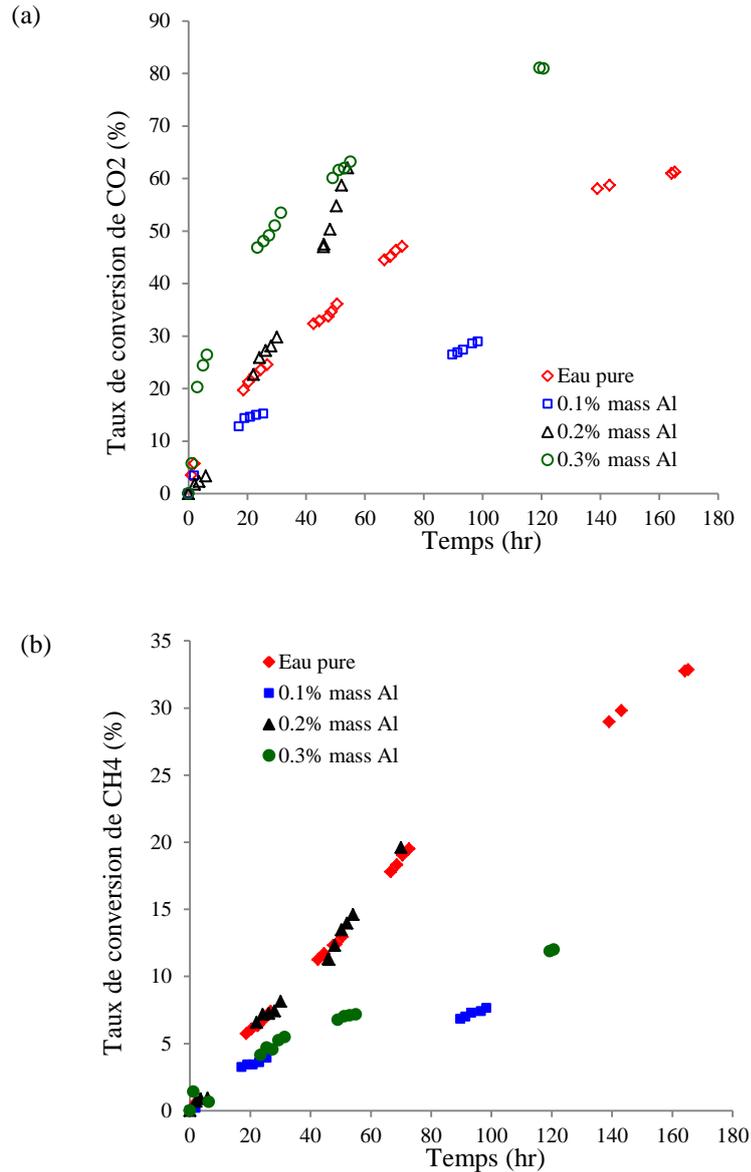


Figure 4.22 : (a) la variation de taux de conversion de CO₂ et (b) la variation de taux de conversion de CH₄. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Al]

4.6.5.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides d'Al :

En se basant sur les différents résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides d'Al sur les paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules à une concentration <0.2% massique semble avoir un effet positif de la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux.

Pour la cristallisation, ces nanoparticules semblent avoir un effet positif au début de ce processus, tandis que cet effet a été inversé à la fin de cristallisation.

4.6.6 Effet de nanofluides d'Ag (nano-Ag)

Dans cette dernière section, nous étudions l'effet des nanoparticules d'Ag. Même protocole opératoire employé pour les nanoparticules étudiées précédemment a été appliqué pour l'Ag, trois concentrations en nanoparticules d'Ag ont été utilisées (0.1, 0.2 et 0.3% massique). La pression de chargement de gaz a été fixée à 40 bars (P_{exp}) et cette pression a été augmentée après l'injection d'eau à environ 45 bars. La température a été fixée à 1°C (T_{exp}).

4.6.6.1 Effet de nano-Ag sur la solubilisation :

La **Figure 4.23** montre la variation des paramètres de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation et (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$).

D'après la **Figure 4.23** on peut remarquer que :

- (i) Le rapport P/P_s est légèrement diminué pour la concentration de 0.1% massique en nanoparticules d'Ag, aucun changement significatif n'a été observé pour la concentration de 0.2%, tandis que un effet négatif pour la concentration de 0.3%.
- (ii) La consommation de gaz par solubilisation en présence des nanofluides d'Ag à une concentration de 0.1% massique est accélérée, elle est proche de celle de l'eau pour la concentration de 0.2%, tandis qu'elle est diminuée pour la concentration de 0.3%.
- (iii) Le coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$) est légèrement amélioré en présence de ces nanoparticules à une concentration de 0.1% massique, aucun effet positif pour la concentration de 0.2%, alors qu'il est diminué pour la concentration de 0.3%.

La variation des deux paramètres $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag est montrée dans le **Tableau 4.15**.

Tableau 4.15 : Valeurs de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Ag

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(s)}$ (min)	$t_{90\%(s)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	24	78
Nanofluide	Ag/H ₂ O	0.1	42.1	2.9	23	72
		0.2	41.8	3.4	26	99
		0.3	41.3	3.0	27	126

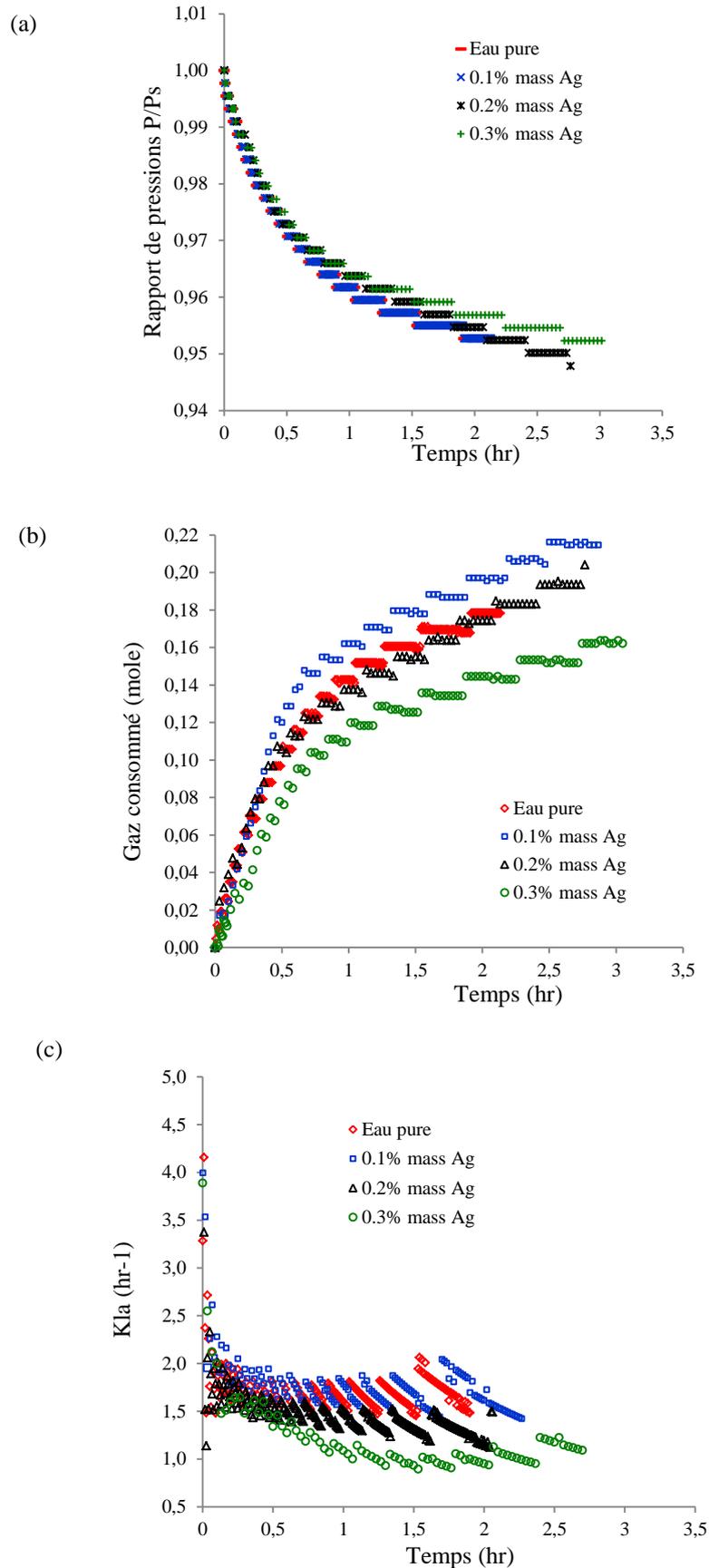


Figure 4.23 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_s , (b) la variation de consommation de gaz par solubilisation, (c) la variation de coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_l a$). [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

On peut remarquer sur le **Tableau 4.15** que $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ ont été légèrement diminués pour la concentration de 0.1% massique par rapport à l'eau pure, tandis que ils ont été augmentés pour les deux autre concentrations.

D'après ces résultats on peut conclure que la présence des nanoparticules d'Ag jusqu'à une concentration maximale (<0.2%) peut avoir un effet positif sur la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de gaz.

4.6.6.2 Effet de nano-Ag sur le temps d'induction :

Les valeurs de temps d'induction pour la formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag (0.1, 0.2 et 0.3% massique) sont regroupées dans **Tableau 4.16**.

Tableau 4.16 : Temps d'induction de formation des hydrates dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	t_{ind} (min)
Eau pure	H ₂ O		42.3	2.7	40
Nanofluide	Ag/H ₂ O	0.1	42.1	2.9	43
		0.2	41.8	3.4	40
		0.3	41.3	3.0	38

La présence des nanoparticules d'Ag durant la formation des hydrates ne semble pas avoir d'influence remarquable sur le temps d'induction.

4.6.6.3 Effet de nano-Ag sur la cristallisation :

La variation des paramètres de cristallisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag est montrée sur la **Figure 4.24** comme suit: (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation.

On observe clairement sur la **Figure 4.24** que le rapport P/P_c est diminué rapidement pour les trois concentrations au début de la cristallisation ensuite il est inversé à la fin du processus.

La consommation de gaz par cristallisation est également accélérée en présence de ces nanoparticules pour les trois concentrations juste au début de processus ensuite elle est inversée jusqu'à la fin de cette phase.

La vitesse de cristallisation est légèrement améliorée au début du processus pour les trois concentrations en nanoparticules d'Ag, ensuite elle est diminuée par rapport à celle de l'eau.

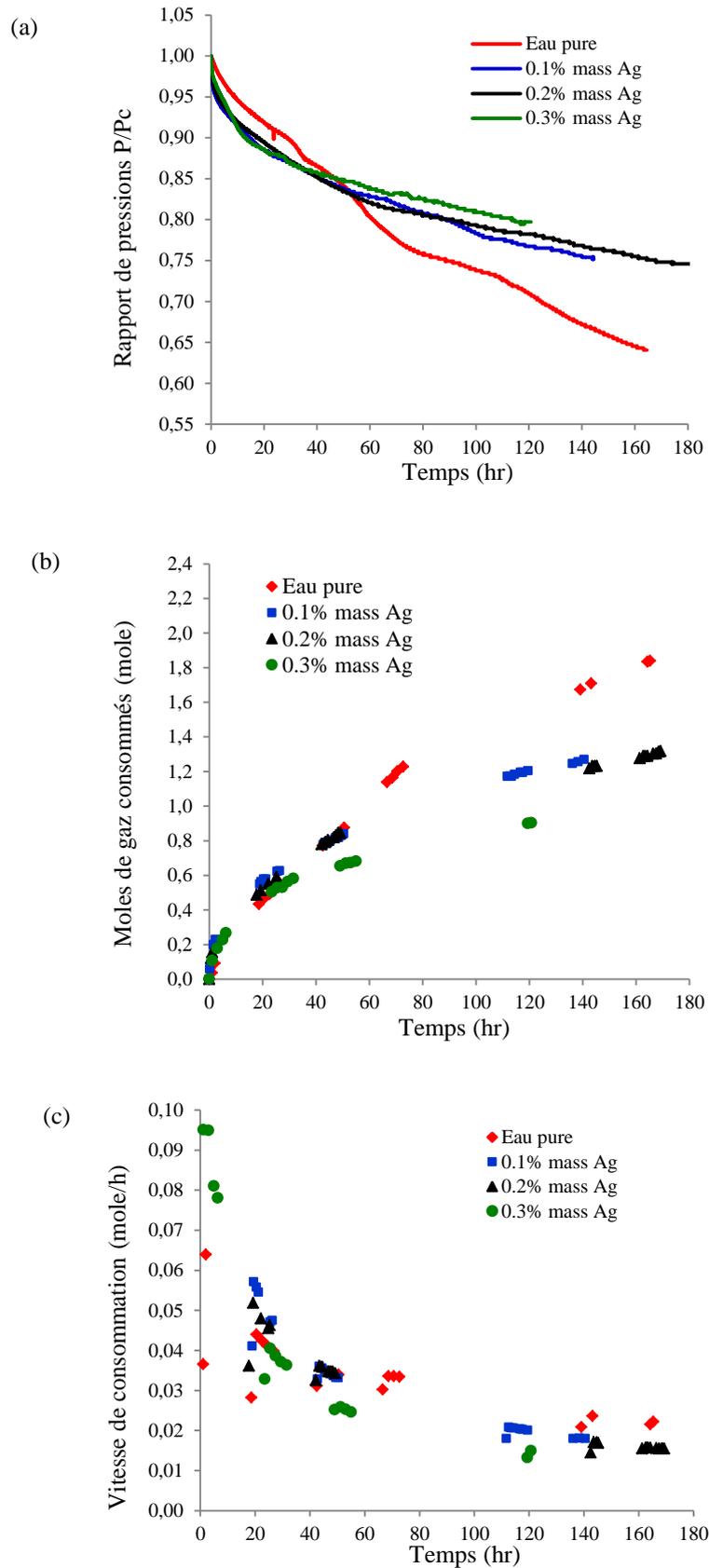


Figure 4.24 : (a) la variation du rapport de pressions P/P_c , (b) la variation de consommation de gaz par cristallisation et (c) la variation de la vitesse de cristallisation. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

La variation des deux paramètres $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation des hydrates de ce mélange gazeux dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag est montrée dans le **Tableau 4.17**.

Tableau 4.17 : Valeurs de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ pour l'eau pure et les nanofluides d'Ag

Fluide		Concentration (% mass)	Pression (bar)	Température (°C)	$t_{50\%(c)}$ (min)	$t_{90\%(c)}$ (min)
Eau pure	H ₂ O		27.1	2.6	53	137
Nanofluide	Ag/H ₂ O	0.1	33.7	3.2	36	138
		0.2	32.8	2.9	32	140
		0.3	33.9	3.1	35	145

Le $t_{50\%(c)}$ a été diminué en présence des nanoparticules d'Ag pour les trois concentrations, tandis que le $t_{90\%(c)}$ a été légèrement augmenté.

Par exemple le $t_{50\%(c)}$ a été diminué de 32% pour la concentration de 0.1% et de 40% pour la concentration de 0.2%, alors que le $t_{90\%(c)}$ a été augmenté de 1% pour la concentration de 0.1% et de 2% pour la concentration de 0.2%.

D'après les résultats obtenus (**Figure 4.24** et **Tableau 4.17**), on peut conclure que l'addition des nanoparticules d'Ag à des concentrations de 0.1% à 0.3% massique semble avoir un effet remarquable au début de la cristallisation puis cet effet a été inversé.

4.6.6.4 Effet de nano-Ag sur la sélectivité de captage :

La variation de la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag est montrée sur la **Figure 4.25**.

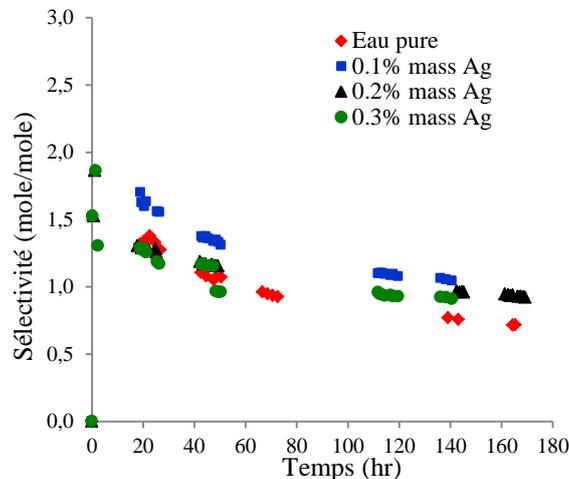


Figure 4.25 : Sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates. [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

La sélectivité de captage de CO_2 par rapport au CH_4 été améliorée en présence des nanoparticules d'Ag à la concentration de 0.1% massique, tandis qu'aucun effet n'a été remarqué pour les deux autres concentrations au début du processus, ensuite un effet positif a été enregistré.

4.6.6.5 Effet de nano-Ag sur le taux de conversion

La **Figure 4.26** montre l'évolution des taux de conversion des gaz en hydrates durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans l'eau pure et dans les différents nanofluides d'Ag : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 .

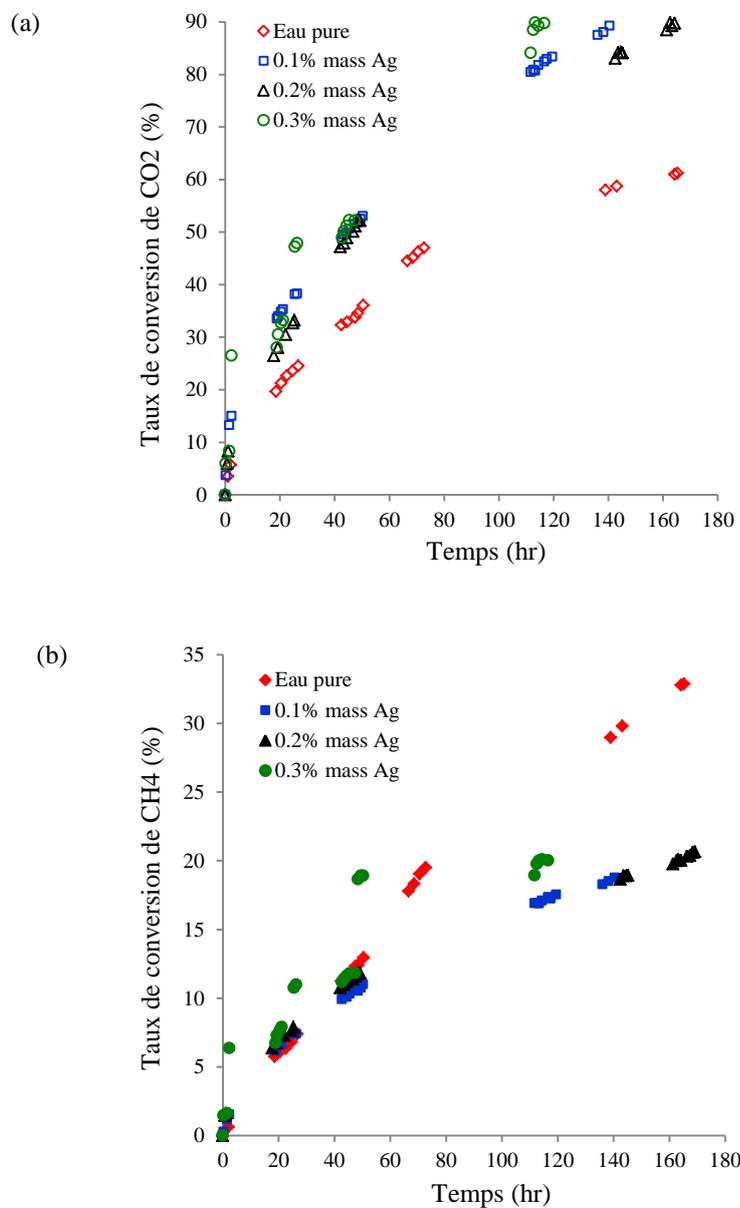


Figure 4.26 : (a) la variation de taux de conversion de CO_2 et (b) la variation de taux de conversion de CH_4 . [Expériences : eau pure et nanofluides d'Ag]

On peut observer sur la **Figure 4.26** que le taux de conversion de CO₂ en hydrates a été augmenté en présence de nanoparticules d'Ag pour les trois concentrations, tandis que le taux de conversion de CH₄ a été augmenté au début de la cristallisation ensuite été diminué à la fin de cette phase.

4.6.6.6 Conclusion sur l'effet de nanofluides d'Ag :

En se basant sur les différents résultats obtenus par l'étude de l'influence des nanofluides d'Ag sur les paramètres de la cinétique de formation des hydrates, on peut conclure que la présence de ces nanoparticules à une concentration <0.2% massique semble avoir un effet positif de la cinétique de solubilisation durant la formation des hydrates de mélange gazeux. Au-delà de cette concentration l'effet est non significatif.

Pour la cristallisation, ces nanoparticules semblent avoir un effet positif au début de ce processus, tandis que cet effet a été inversé à la fin de cristallisation.

4.7 Interprétation des résultats

D'après les différents résultats obtenus, on peut remarquer que les nanoparticules les plus efficaces sont celles de grande surface spécifique: SiO₂ (170-200 m²/g), d'Al₂O₃ (>40 m²/g) et de CuO (29 m²/g), tandis que les nanoparticules moins efficaces sont celles de surface spécifique relativement faible: Al (20 m²/g), de Cu (12 m²/g) et d'Ag (5 m²/g).

Pour interpréter ces résultats, il est nécessaire de comprendre le mécanisme d'action de ces nanoparticules ; mais pour le moment, ce mécanisme n'est pas bien compris.

Un des mécanismes possibles serait que les nanoparticules de grandes surfaces spécifiques :

- (i) Accélèrent le transfert massique du gaz vers le liquide pendant la solubilisation par la formation d'une large surface d'échange gaz-liquide 'amélioration de la solubilisation du gaz dans le liquide' [Rajan et al. 2006, Rajan et al. 2007, Rajan et al. 2008].
- (ii) Accélèrent le transfert de masse et de chaleur pendant le processus de cristallisation des hydrates de gaz : Après la formation de noyaux stables pendant l'étape de nucléation, une quantité significative de gaz commence à être incorporée dans la phase d'hydrate (transfert de masse liquide-solide). Pour les gaz formeurs d'hydrates ayant une faible solubilité dans l'eau, tels que le CO₂ et CH₄, le transfert de masse de ces gaz à la surface de l'hydrate peut dominer le processus de croissance. C'est la raison pour laquelle la présence de nanoparticules augmente la quantité de gaz consommée dans le processus de formation d'hydrates. En d'autres termes, en présence des nanoparticules, le taux de transfert de masse peut être augmenté, ce qui

contrôle le taux de croissance des hydrates. De plus, la formation d'hydrates de gaz est de nature exothermique et cette chaleur exothermique de formation d'hydrates peut également contrôler le taux de croissance des hydrates. La présence de nanoparticules de cuivre améliore le transfert de chaleur dans le système [Li et al., 2006], donc la chaleur de la formation des hydrates est extraite du système plus efficacement en présence de ces nanoparticules, ce qui favorise la progression de la formation exothermique d'hydrate de ce mélange gazeux.

Ces effets positifs sont limités par la quantité en nanoparticules présents dans l'eau (concentration de nanofluides). D'une part, ces effets sont considérables seulement à partir d'une concentration minimale (différente selon le type de nanoparticule utilisée) et de l'autre part, ils sont limités par des concentrations maximales (différente selon le type de nanoparticule utilisée), au-delà de cette concentration, cet effet est réduit ou parfois inversé ou les nanoparticules forment un film limitant par agglomération à l'interface gaz-liquide et par conséquent réduit le transfert de masse et de chaleur.

Chapitre-5 :

Comparaison des différents systèmes

Dans ce chapitre, les effets obtenus en présence de différentes nanoparticules testés (nanoparticules de SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , Cu , Al et Ag) à trois concentrations pour chacune (0.1%, 0.2% et 0.3% massique) sont comparés. L'utilisation d'un seul appareil, avec exactement les mêmes conditions expérimentales, nous ont permis de comparer l'efficacité de ces différentes nanoparticules.

5.1 Comparaison des effets obtenus sur la solubilisation :

5.1.1 Effets obtenus sur la consommation du gaz par solubilisation :

Le tableau suivant montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la solubilisation du mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

La **Figure 5.1** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur la consommation de gaz par solubilisation par rapport à l'eau pure et (b) l'amélioration moyenne par ces nanoparticules.

D'après le **Tableau 5.1** et la **Figure 5.1** on peut remarquer que :

- (i) La plus grande amélioration de la consommation de gaz par solubilisation a été remarquée pour les nanoparticules de SiO_2 aux concentrations de 0.2% et 0.3% massiques. Elle peut aller jusqu'à 36% d'augmentation par rapport à l'eau pure pour la concentration de 0.2% et à 103% pour la concentration de 0.3%. L'amélioration moyenne durant la phase de solubilisation a été 29% pour la concentration de 0.2% et 47% pour la concentration de 0.3%.
- (ii) Une deuxième amélioration importante de ce paramètre a été remarquée pour les nanoparticules de CuO à une concentration de 0.3% massique. Elle peut aller jusqu'à 41% d'amélioration. L'amélioration moyenne durant cette phase a été 22%.
- (iii) Une troisième amélioration a été observée en présence des nanoparticules de Cu à une concentration de 0.1% massique. Elle peut aller à 24% d'amélioration par rapport à l'eau et une amélioration moyenne de 15%.

- (iv) D'autres améliorations moins importantes (peut aller jusqu'à 10%) ont été remarquées pour les nanoparticules de SiO₂ à 0.2%, d'Al₂O₃ de 0.1% à 0.3%, d'Al à 0.1% et de CuO à 0.1% et 0.2%, avec une amélioration moyenne de 2% à 9%.
- (v) D'autres concentrations n'ont pas améliorés la consommation de gaz durant la solubilisation.

Tableau 5.1 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la solubilisation.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de la consommation du gaz durant la solubilisation par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)												Amélioration moyenne (%)
		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	
Nano-SiO ₂	0.1	11	9	-1	1	5	8	5	3	4	6	7		5
	0.2	20	34	36	32	28	28	24						29
	0.3	103	75	54	41	30	24	18	15	11	10			47
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	15	8	1	3	2	3	1	3	-1	2	3		4
	0.2	12	7	5	11	11	10	10						9
	0.3	9	2	10	8	6	4	3	-1	1	5	5		5
Nano-CuO	0.1	8	10	1	-1	3	2		3	2	3			4
	0.2	6	-1	-1	3	1	2	2	1					2
	0.3	-2	41	27	23	21	23	22						22
Nano-Cu	0.1	-16	13	24	24	21	19	18		16				15
	0.2	-11	0	-6	-8	-8	-8	-7	-5	-3	0	4	8	-4
	0.3	-33	-22	-26	-20	-21	-18	-20	-20	-19	-19	-16	-13	-21
Nano-Al	0.1		8	7	7	7	8	8	10					8
	0.2		-16	-8	3	3	5	2	3	1				-1
	0.3		16	2		-5	-6	-8	-9	-9	-5			-3
Nano-Ag	0.1	-3	7	0	0	-3	-3	-4	-3	-2	1	5		0
	0.2	-3	7	0	0	-2	-4	-4	-4	-3	-1	3		-1
	0.3	-33	-22	-26	-20	-21	-18	-20	-20	-19	-19	-16		-21

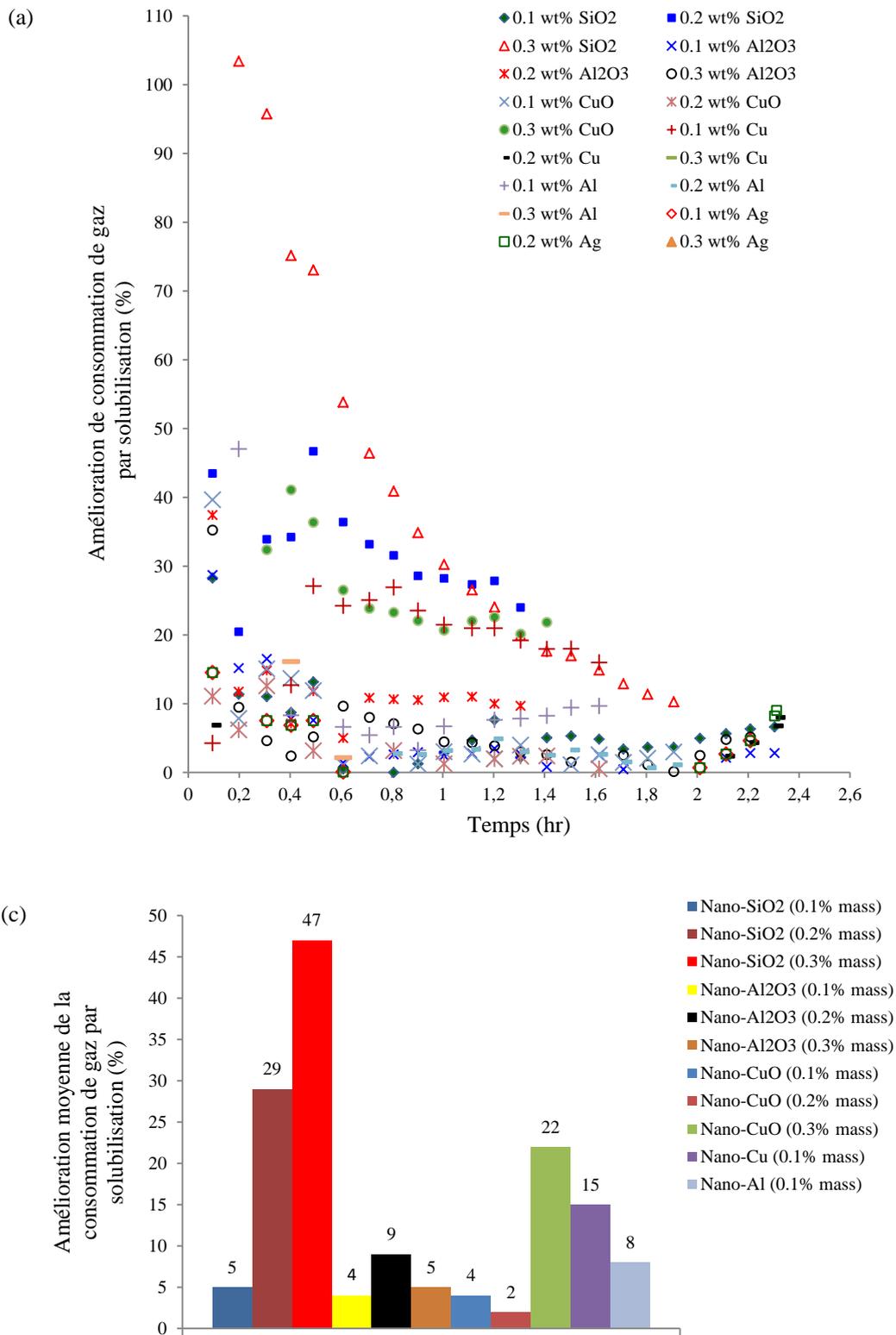


Figure 5.1 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la consommation du gaz par solubilisation dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure.

5.1.2 Effets obtenus sur le coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) :

Les résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) durant la solubilisation du mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules sont montrés dans le **Tableau 5.2** montre une.

Tableau 5.2 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) durant la solubilisation.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration du coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) durant la solubilisation par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)									Amélioration moyenne (%)
		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	
Nano-SiO ₂	0.1	6	11	8	6	4	4	4	6	6	6
	0.2	-4	28	34	32	24	21	27	27		24
	0.3	114	129	129	121	86	70	52	37	25	85
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	0	0	-3	-2	-4	-7	-9	-7	-6	-4
	0.2	6	17	20	24	34	46	47			28
	0.3	-11	-10	-12	-16	-18	-17	-17	-17	-19	-15
Nano-CuO	0.1	3	4	-1	-4	-8	-11	-11	-12		-5
	0.2	-7	-6	-7	-7	-8	-9	-11			-8
	0.3	3	21	16	8	4	6	10	14		10
Nano-Cu	0.1	8	9	9	8	7	9	10	11	10	9
	0.2	-2	3	-2	-2	-4	-5	-7	-7	-9	-4
	0.3	-15	-9	-12	-15	-15	-16	-18	-19	-20	-15
Nano-Al	0.1	7	13	7	7	4	5	5	8	10	7
	0.2	-2	2	-3	-5	-9	-9	-15	-15	-17	-8
	0.3	5	-15	-31	-36	-43	-45	-51	-55	-57	-36
Nano-Ag	0.1	-85	-81	-80	-80	-79	-79	-79	-79	-79	-80
	0.2	-84	-80	-79	-78	-78	-77	-77	-77	-77	-79
	0.3	-83	-79	-78	-76	-76	-75	-75	-75	-75	-77

La **Figure 5.1** représente : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur le coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) durant solubilisation par rapport à l'eau pure et (b) l'amélioration moyenne par ces nanoparticules.

En se référant au **Tableau 5.2** et au **Figure 5.2** on peut observer :

- (i) Une augmentation importante du coefficient volumétrique de transfert de masse (K_1a) a été dans le cas de nanofluides de SiO₂ à une concentration de 0.3% ensuite le 0.2% massique. L'augmentation de (K_1a) peut atteindre 129% pour la concentration de 0.3% et 34% pour la concentration de 0.2%. L'amélioration moyenne est d'environ 85% pour la concentration de 0.2% et 24% pour le 0.3%.

- (ii) Une deuxième augmentation importante de ce coefficient a été remarquée pour Al_2O_3 à 0.2% massique, elle peut atteindre 47%. L'amélioration moyenne est d'environ 28%.
- (iii) D'autres améliorations moins importantes ont été remarquées pour le CuO à 0.3%, le Cu à 0.1%, d' Al à 0.1% et de SiO_2 à 0.1%, avec une amélioration moyenne de 6% à 10%.

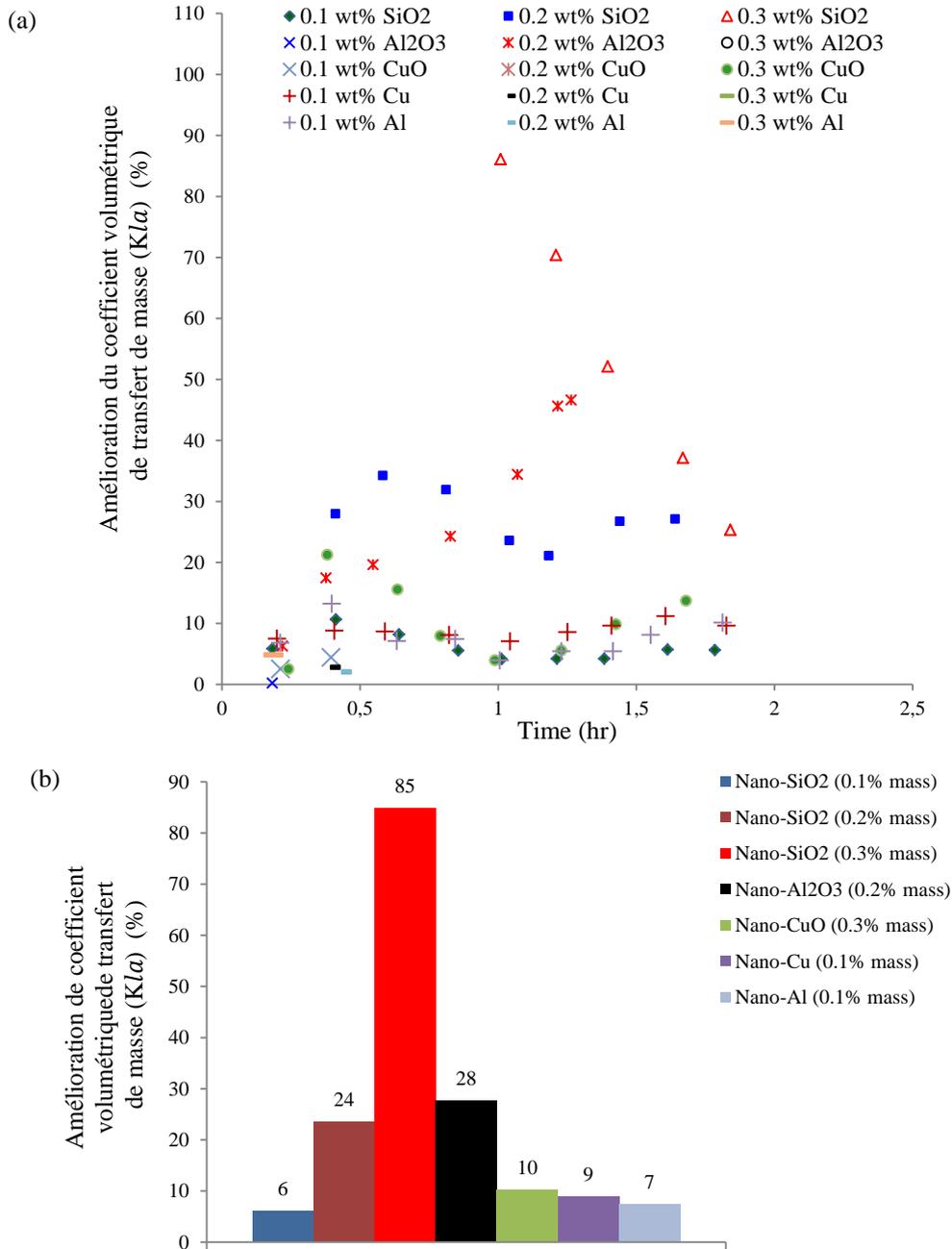


Figure 5.2 : (a) Amélioration et (b) Amélioration moyenne, coefficient volumétrique de transfert de masse ($K_L a$) durant la solubilisation par rapport à l'eau pure.

5.1.3 Effets obtenus sur le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$:

Le tableau ci-dessous montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$

Tableau 5.3 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$

Nanofluide	[] (%)	Amélioration du $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ (%)	
		$t_{50\%(s)}$	$t_{90\%(s)}$
Nano-SiO ₂	0.1	4	8
	0.2	17	28
	0.3	58	55
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	0	-23
	0.2	13	23
	0.3	-8	-27
Nano-CuO	0.1	0	-24
	0.2	-8	-27
	0.3	17	3
Nano-Cu	0.1	4	8
	0.2	-4	-23
	0.3	-8	-27
Nano-Al	0.1	4	8
	0.2	0	-23
	0.3	0	-54
Nano-Ag	0.1	4	8
	0.2	-8	-27
	0.3	-13	-62

La **Figure 5.3** montre les résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur l'amélioration de : (a) $t_{50\%(s)}$ et (b) $t_{90\%(s)}$.

Le **Tableau 5.3** et la **Figure 5.3** montrent :

- (i) Une très grande augmentation de $t_{50\%(s)}$ et $t_{90\%(s)}$ a été remarquée dans le cas de nanofluides de SiO₂ à une concentration de 0.3% ensuite le 0.2% massique. L'augmentation de $t_{50\%(s)}$ peut atteindre 58% pour la concentration de 0.3% et 17% pour la concentration de 0.2%, tandis que l'amélioration de $t_{90\%(s)}$ peut aller jusqu'à 55% pour la concentration de 0.3% et 28% pour la concentration de 0.2%.
- (ii) Une deuxième augmentation importante de ces paramètres a été remarquée pour l'Al₂O₃ à 0.2% massique, le $t_{50\%(s)}$ peut atteindre 13% et le $t_{90\%(s)}$ peut aller jusqu'à 23%.

- (iii) Une troisième amélioration a été enregistrée pour le CuO à 0.3%, le $t_{50\%(s)}$ peut atteindre 17%.
- (iv) D'autres améliorations moins importantes ont été remarquées pour le Cu à 0.1%, d'Al à 0.1%, Ag à 0.1% et de SiO₂ à 0.1%, avec une amélioration de 4% $t_{50\%(s)}$ et de 8% pour le $t_{90\%(s)}$.

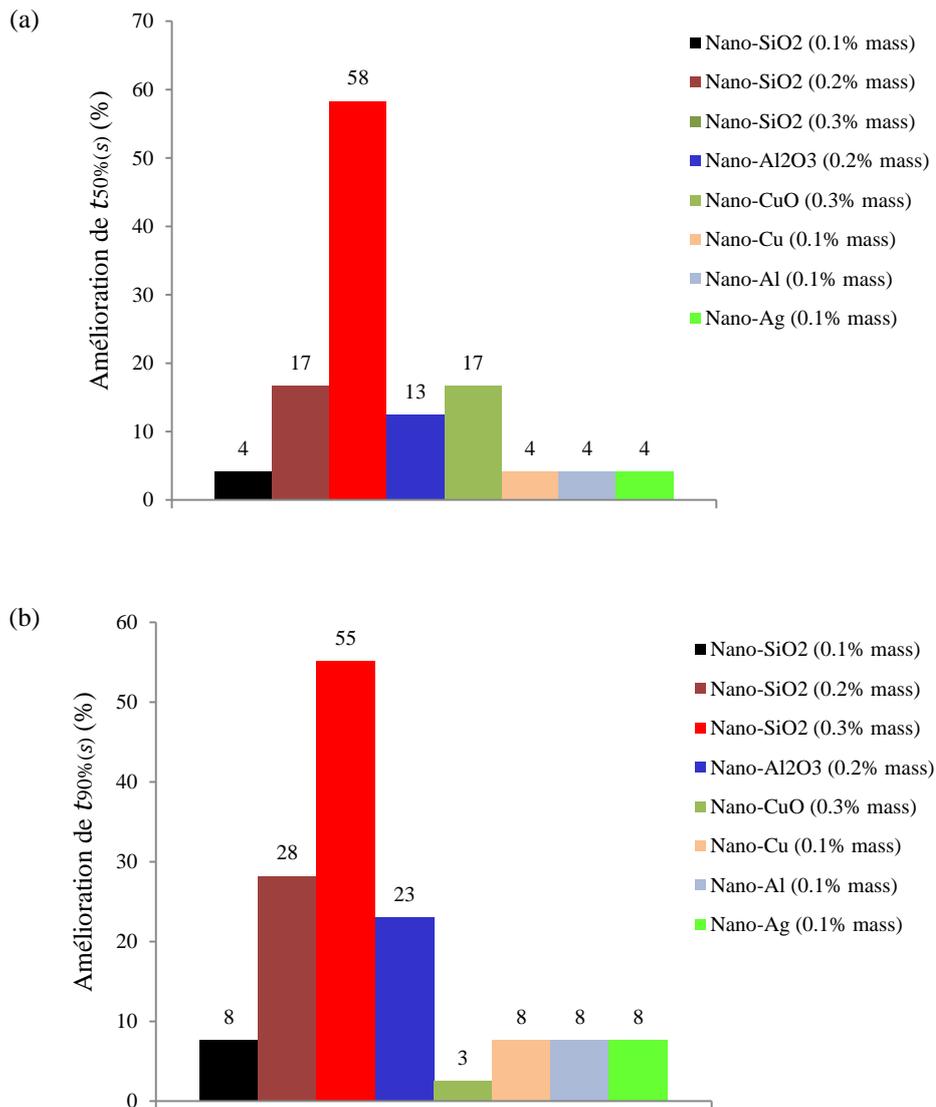


Figure 5.3 : Amélioration de : (a) $t_{50\%(s)}$ et (b) $t_{90\%(s)}$ durant la solubilisation par rapport à l'eau pure.

5.2 Comparaison des effets obtenus sur le temps d'induction :

Les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le temps d'induction durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules par rapport à l'eau sont montrés dans le tableau suivant.

Tableau 5.4 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le temps d'induction de formation des hydrates.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de temps d'induction
Nano-SiO ₂	0.1	5
	0.2	0
	0.3	-5
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	Plus de -50
	0.2	Plus de -50
	0.3	Plus de -50
Nano-CuO	0.1	-13
	0.2	-25
	0.3	0
Nano-Cu	0.1	-25
	0.2	-50
	0.3	-50
Nano-Al	0.1	-13
	0.2	-8
	0.3	-13
Nano-Ag	0.1	-8
	0.2	0
	0.3	5

A partir de ces résultats, on peut remarquer que le temps d'induction a été augmenté en présence des différentes nanoparticules, cette augmentation peut aller jusqu'à plus 50%.

5.3 Comparaison des effets obtenus sur la cristallisation :

5.3.1 Effets obtenus sur la consommation du gaz par cristallisation :

Le **Tableau 5.5** montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la cristallisation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

La **Figure 5.4** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur la consommation de gaz par cristallisation par rapport à l'eau pure et (b) l'amélioration moyenne par ces nanoparticules.

D'après les résultats du **Tableau 5.5** et de la **Figure 5.4** on peut remarquer que :

- (i) La plus grande amélioration de la consommation de gaz par cristallisation a été remarquée pour les nanoparticules de SiO₂ aux concentrations de 0.2% et 0.3% massiques. Elle peut aller jusqu'à 17% d'augmentation par rapport à l'eau pure pour la concentration de 0.2% et à 178% pour la concentration de 0.3%. L'amélioration

moyenne durant la phase de cristallisation a été 8% pour la concentration de 0.2% et 77% pour la concentration de 0.3%.

- (ii) Une deuxième amélioration importante de ce paramètre a été remarquée pour les nanoparticules d' Al_2O_3 aux concentrations de 0.1% et 0.2% massique. Elle peut aller jusqu'à 55% d'augmentation par rapport à l'eau pure pour la concentration de 0.1% et à 75% pour la concentration de 0.3%. L'amélioration moyenne durant la phase de cristallisation a été 34% pour la concentration de 0.1% et 68% pour la concentration de 0.2%.
- (iii) Une autre amélioration a été observée en présence des nanoparticules de CuO à une concentration de 0.1% à 0.3% massique. Elle peut aller jusqu'à 47% d'augmentation par rapport à l'eau pure pour la concentration de 0.2% et à 45% pour les deux autres concentrations. L'amélioration moyenne durant la phase de cristallisation a été 26% pour la concentration de 0.1%, 27% pour le 0.2% et 18% pour la concentration de 0.3%.
- (iv) D'autres nanoparticules n'ont pas améliorés la consommation de gaz durant la cristallisation.

Tableau 5.5 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la consommation du gaz durant la solubilisation.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration / réduction de la consommation du gaz par cristallisation par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)								Amélioration moyenne (%)
		20	40	60	80	100	120	140	160	
Nano-SiO ₂	0.1	-16	-22	-36	-28	-17	-7	0	0	-16
	0.2	-2	-3	3	7	9	13	16	17	8
	0.3	178	122	71	42	29	21			77
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	-8	34	35	53	55				34
	0.2	74	75	63	65	63				68
	0.3	-54	-37	-31	-21	-12	-4	2		-22
Nano-CuO	0.1	-7	23	22	44	47				26
	0.2	-9	25	35	40	45				27
	0.3	29	47	27	13	7	2	3		18
Nano-Cu	0.1	54	23	1	-12	-16	-18	-19	-22	-1
	0.2	20	12	0	-5	-4	-5	-7	-9	0
	0.3	11	-11	-23	-25	-22	-17	-17	-19	-15
Nano-Al	0.1	-39	-53	-66	-70	-64				-58
	0.2	-11	-9	1	-3	-2	-7	-11		-6
	0.3	10	-16	-31	-39	-41	-44	-45		-29
Nano-Ag	0.1	26	5	-12	-20	-23	-25	-26		-11
	0.2	19	2	-4	-19	-23	-26	-26		-11
	0.3	5	-17	-35	-41	-44	-44			-29

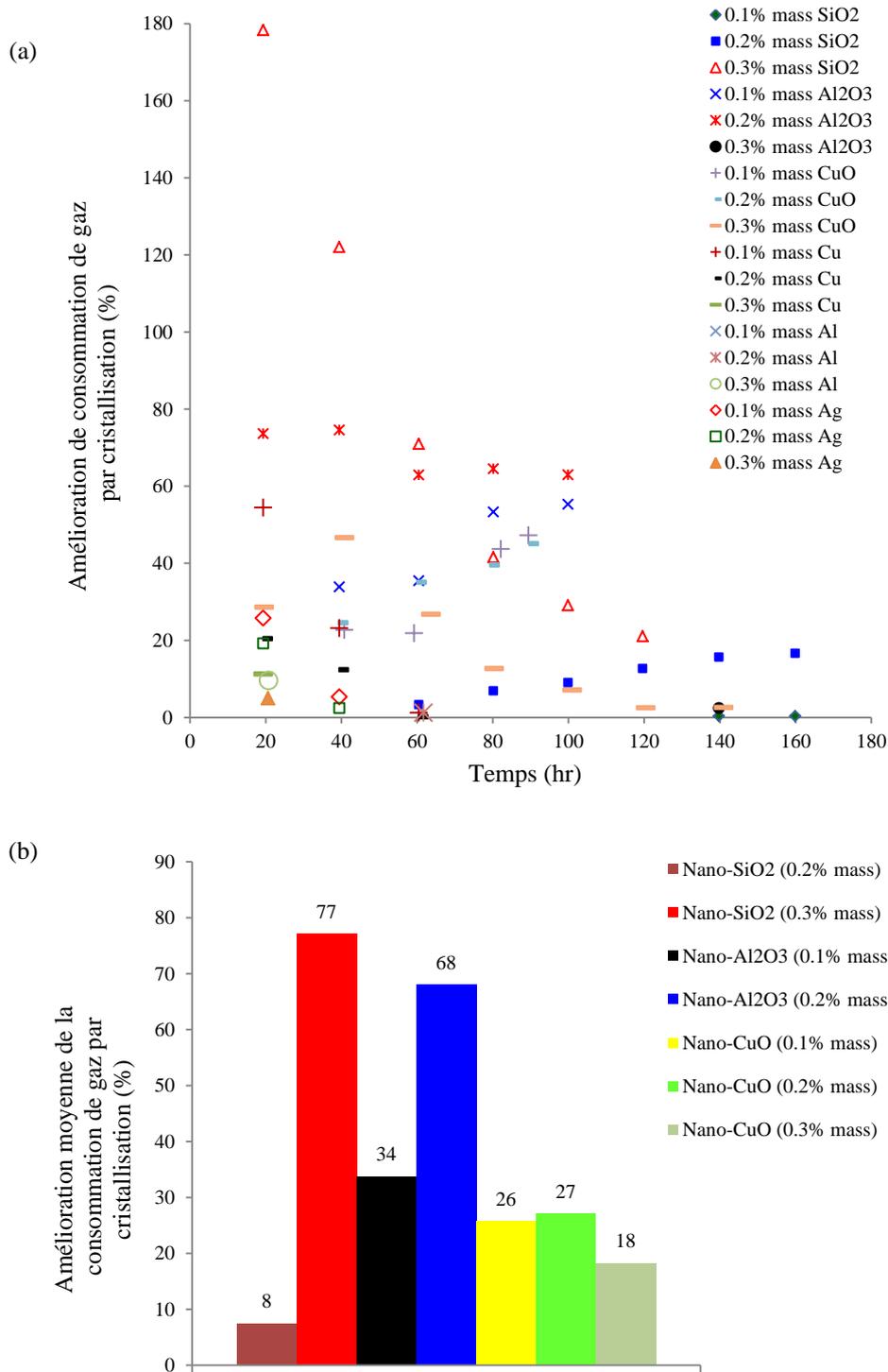


Figure 5.4 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la consommation du gaz par cristallisation par rapport à l'eau pure.

5.3.2 Effets obtenus sur la vitesse de cristallisation :

Le **Tableau 5.6** montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la vitesse de cristallisation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

Tableau 5.6 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la vitesse de cristallisation des hydrates.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de vitesse de cristallisation des hydrates dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)										Amélioration moyenne (%)
		10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	
Nano-SiO ₂	0.1	-26	-21	-22	-26	-18	-15	-5	2	7	15	-11
	0.2	-9	-8	-6	-3	3	8	10	13	15	15	4
	0.3	153	159	155	119	86	50	24	15	12		86
Nano-Al ₂ O ₃	0.1		-11	14	7	3	-4	-1				1
	0.2	56	65	82	75	55	34	22				56
	0.3	-85	-71	-52	-40	-31	-27	-20	-11	6		-37
Nano-CuO	0.1	-85	-69	-46	-37	-31	-29	-22	-15	-3		-37
	0.2		-12	6	5	2	-2	-4				-1
	0.3	-11	8	38	36	25	7	6	-3	-4		11
Nano-Cu	0.1	98	49	39	26	-19	-24	-26	-36	-32		8
	0.2	51	5	-8	-8	-5	-20	-21	-20	-13		-4
	0.3	13	-5	-8	-12	-32	-38	-42	-36	-26		-21
Nano-Al	0.1		-60	-59	-64	-68	-70	-70				-65
	0.2		-17	5	-7	-4	-7	-9	-9	-17	-16	-9
	0.3	49	15	0	-23	-33	-44	-49	-55			-18
Nano-Ag	0.1		32		-4	-19	-28	-32	-35	-36		-17
	0.2		13		-5	-20	-28	-33	-35	-37	-38	-23
	0.3		11		-22	-37	-45	-53	-57			-34

La **Figure 5.5** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur la vitesse de cristallisation par rapport à l'eau pure et (b) l'amélioration moyenne de ce paramètre par ces nanoparticules.

D'après le **Tableau 5.6** et la **Figure 5.5** on peut remarquer clairement que :

- (i) La plus grande amélioration de la vitesse de cristallisation a été remarquée pour les nanoparticules de SiO₂ à une concentration de 0.3% massique. Elle peut aller jusqu'à 160% d'augmentation par rapport à l'eau pure. L'amélioration moyenne de la vitesse de cristallisation a été 86%.
- (ii) Une deuxième amélioration importante de cette vitesse a été remarquée pour les nanoparticules d'Al₂O₃ à une concentration de 0.2% massique. Elle peut aller jusqu'à 82% d'augmentation par rapport à l'eau pure. L'amélioration moyenne de cette vitesse a été 56%.
- (iii) D'autres améliorations ont été observées en présence des nanoparticules de CuO à une concentration de 0.3% massique et de Cu à 0.1% massique. Elle peut aller jusqu'à 38% d'augmentation par rapport à l'eau pure pour la concentration de 0.3% en CuO et à 49% pour 0.1% en Cu. L'amélioration moyenne de la vitesse de cristallisation a été 11% pour la concentration de 0.2% en CuO et de 8% pour le Cu à 0.1%.

(iv) D'autres nanoparticules n'ont pas améliorés la vitesse de cristallisation.

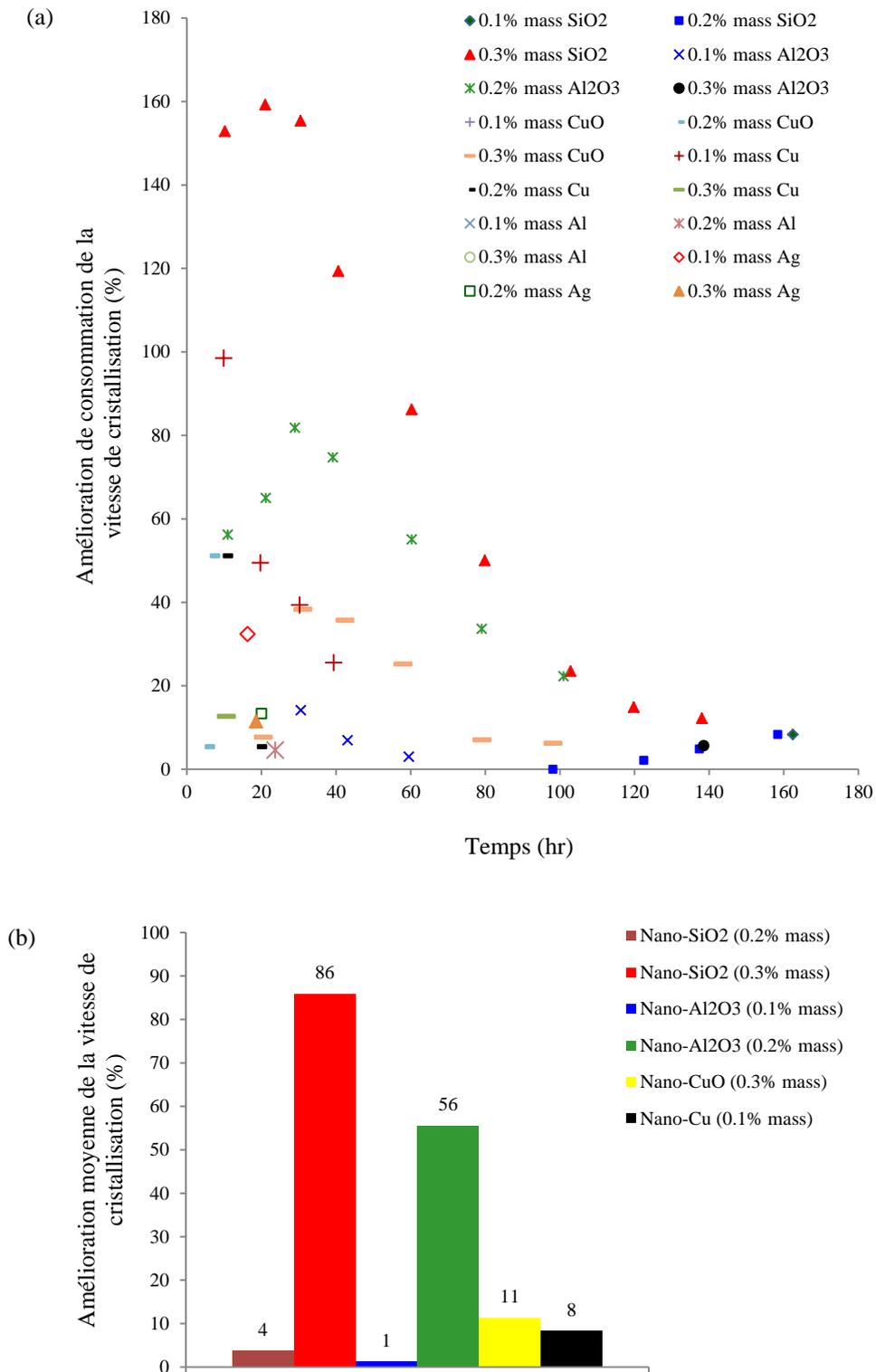


Figure 5.5 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la vitesse de cristallisation dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure.

5.3.3 Effets obtenus sur le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$:

Le tableau suivant montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$

Tableau 5.7 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$

Nanofluide	[] (%)	Amélioration du $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ (%)	
		$t_{50\%(c)}$	$t_{90\%(c)}$
Nano-SiO ₂	0.1	-55	1
	0.2	-13	1
	0.3	74	67
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	15	42
	0.2	30	45
	0.3	-32	14
Nano-CuO	0.1	-32	14
	0.2	15	42
	0.3	40	29
Nano-Cu	0.1	57	16
	0.2	25	26
	0.3	9	18
Nano-Al	0.1	9	-7
	0.2	6	-4
	0.3	4	-2
Nano-Ag	0.1	32	-1
	0.2	40	-2
	0.3	34	-6

La **Figure 5.6** montre les résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur l'amélioration de : (a) $t_{50\%(c)}$ et (b) $t_{90\%(c)}$.

D'après le **Tableau 5.7** et la **Figure 5.6** on peut remarquer que :

- (i) Une très grande réduction de $t_{50\%(c)}$ et $t_{90\%(c)}$ a été remarquée dans le cas de nanofluides de SiO₂ à une concentration de 0.3% massique. La diminution de $t_{50\%(s)}$ peut atteindre 74%, tandis que l'amélioration de $t_{90\%(s)}$ peut aller jusqu'à 67%.
- (ii) Une deuxième réduction importante de $t_{50\%(c)}$ a été remarquée pour le Cu à 0.1% massique, il peut atteindre 57%, tandis que le $t_{90\%(c)}$ dans ce cas peut atteindre 16% d'amélioration.

(iii) D'autres diminution moins importantes de ces paramètres ont été remarquées pour le CuO à 0.2% et à 0.3%, de Cu à 0.1% et 0.2%, d'Ag à 0.1% à 0.3% et Al₂O₃ à 0.1% et 0.2%.

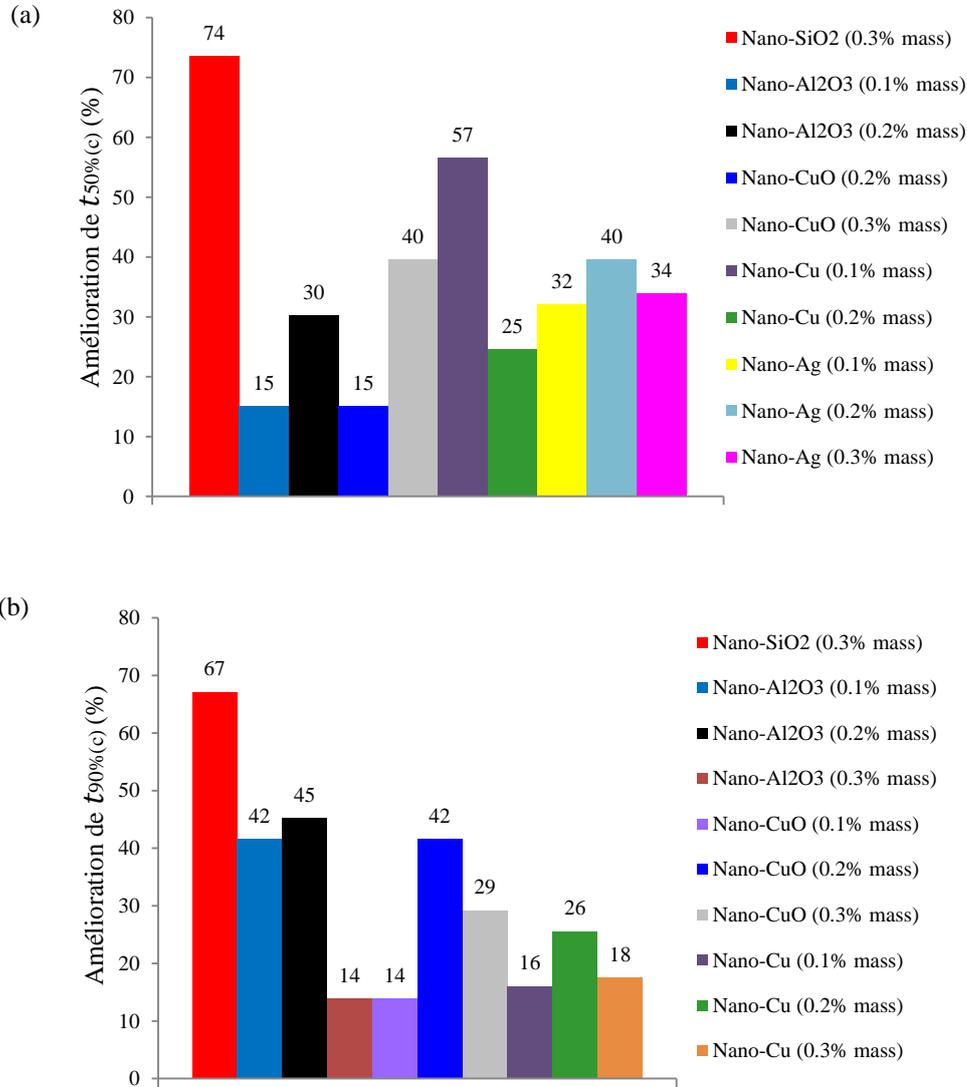


Figure 5.6 : Amélioration de : (a) $t_{50\%(c)}$ et (b) $t_{90\%(c)}$ durant la cristallisation dans les nanofluides par rapport à l'eau pure.

5.4 Comparaison des effets obtenus sur la sélectivité :

Le **Tableau 5.8** montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

La **Figure 5.7** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ (b) l'amélioration moyenne de la sélectivité par ces nanoparticules.

Tableau 5.8 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de la sélectivité de captage de CO ₂ par rapport à CH ₄ dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)								Amélioration moyenne (%)
		20	40	60	80	100	120	140	160	
Nano-SiO ₂	0.1	8	14	20	19	17	7	2	0	11
	0.2	45	35	30	28	28	18	11	12	26
	0.3	-45	-41	-40	-34	-28	-13			-34
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	-7	-11	-30	-33	-38				-24
	0.2	-43	-36	-36	-37	-36				-38
	0.3	-22	-4	-4	-7	-10	-15	-23		-12
Nano-CuO	0.1	-9	-14	-20	-34	-41				-24
	0.2	-23	-7	-7	-11	-18	-24	-30		-17
	0.3	-41	-24	-23	-28	-28	-26	-19		-27
Nano-Cu	0.1	17	16	18	20	25	26	29		22
	0.2	-9	6	10	12	12	10	11		7
	0.3	-4	2	8	11	12	12	12		8
Nano-Al	0.1	-5	8	10	19	26				12
	0.2	-12	4	3	8	11	10			4
	0.3	-12	4	3	8	11	10			4
Nano-Ag	0.1	15	20	23	25	30	30	28		24
	0.2	-4	7	11	18	23	24	25	23	16
	0.3	-6	6	10	18	22	19	22		13

D'après le **Tableau 5.8** et la **Figure 5.7** on peut remarquer clairement que :

- (i) La plus grande amélioration de la sélectivité de captage en faveur de CO₂ a été remarquée pour les nanoparticules de SiO₂ à une concentration de 0.2% massique. L'amélioration moyenne a été 26%.
- (ii) Une deuxième amélioration importante de sélectivité a été remarquée pour les nanoparticules d'Ag à une concentration de 0.1% massique. L'amélioration moyenne de paramètre a été 24%.
- (iii) D'autres améliorations ont été observées en présence des nanoparticules de Cu à une concentration de 0.1% et à 0.1% massique. L'amélioration moyenne de la sélectivité a été 22% pour la concentration de 0.1% et de 16% pour la concentration de 0.2%.
- (iv) D'autres nanoparticules n'ont pas améliorés significativement la sélectivité.

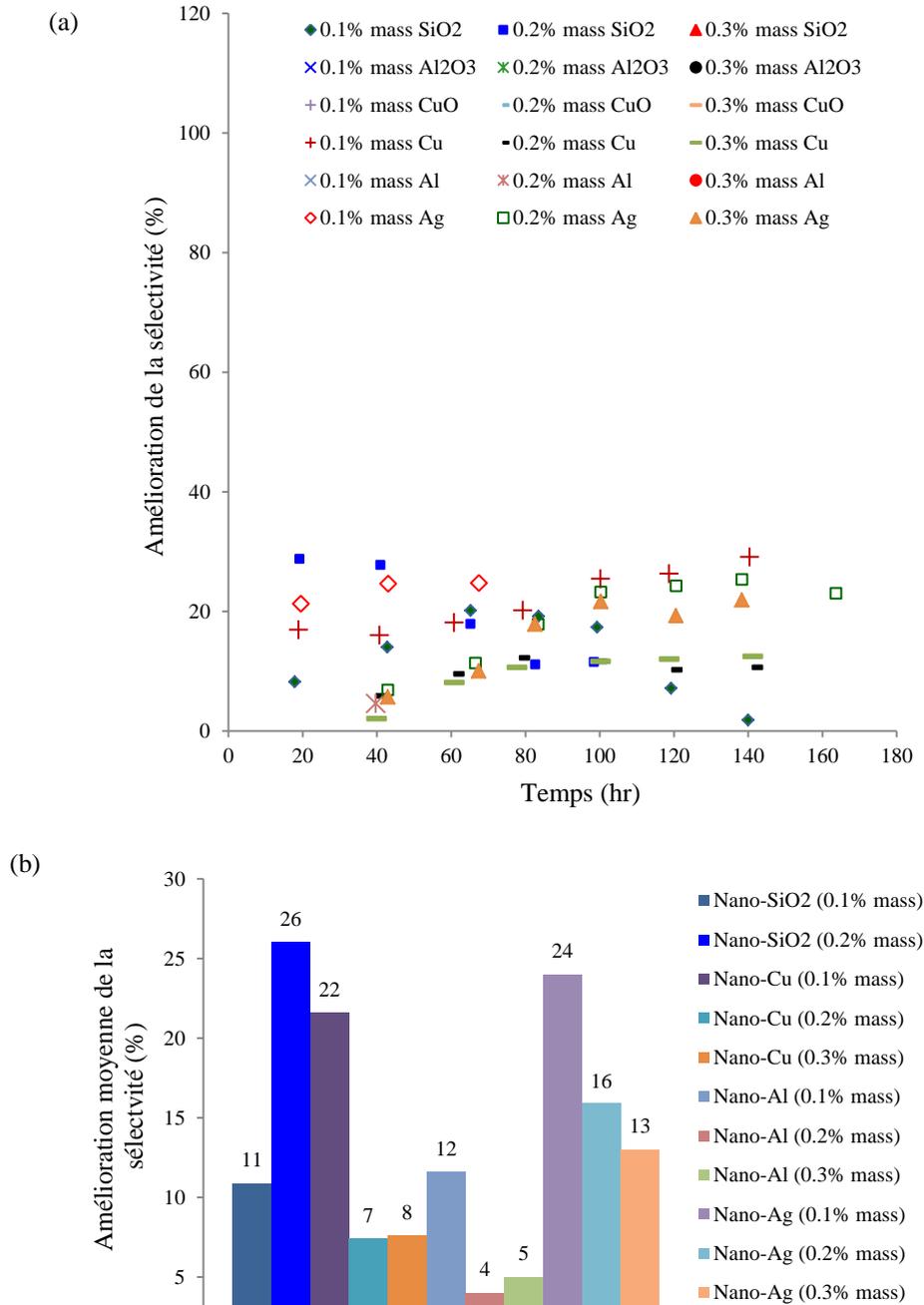


Figure 5.7 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de la sélectivité de captage de CO₂ par rapport à CH₄ par rapport à l'eau pure.

5.5 Comparaison des effets obtenus sur taux de conversion :

5.5.1 Taux de conversion de CO₂ :

Le **Tableau 5.9** montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CO₂ en hydrates durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

La **Figure 5.8** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur le taux de conversion de CO₂ en hydrates (b) l'amélioration moyenne de ce taux par ces nanoparticules.

Tableau 5.9 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CO₂.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de taux de conversion de CO ₂ en hydrates dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)								Amélioration moyenne (%)
		20	40	60	80	100	120	140	160	
Nano-SiO ₂	0.1	-24	-20	-25	-26	-16	-6	0	0	-15
	0.2	1	4	5	7	7	6	6	7	5
	0.3	87	57	34	16	13	11			36
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	-104	-56	-25	-13	1	13			-31
	0.2	-13	1	12	12	22				7
	0.3	-60	-33	-23	-22	-8	-2	3		-21
Nano-CuO	0.1	-68	-31	-20	-22	-12	-2	3		-22
	0.2	-41	4	14	10					-3
	0.3	6	39							23
Nano-Cu	0.1	32	21	11	-4	-6	-8	-8		5
	0.2	-9	-2	2	-2	2	2	-1		-1
	0.3	-13	-17	-19	-19	-13	-11	-12		-15
Nano-Al	0.1	-34	-44	-47	-48	-42				-43
	0.2	-5	2	58						18
	0.3	58	60	59	43	42	40			50
Nano-Ag	0.1	60	55	50	48	46	42			50
	0.2	31	24	35	24	31	37	39	43	33
	0.3	44	46	47	33	44	54			45

D'après le **Tableau 5.9** et la **Figure 5.8** on peut remarquer clairement que :

- (i) La plus grande amélioration de taux de captage de CO₂ a été remarquée pour les nanoparticules d'Al à une concentration de 0.3% massique et d'Ag à une concentration de 0.1% à 0.3% massique. L'amélioration moyenne a été 50% pour l'Al et 33% à 50% pour l'Ag.
- (ii) Une deuxième amélioration importante de taux de conversion a été remarquée pour les nanoparticules de SiO₂ à une concentration de 0.3% massique. L'amélioration moyenne de paramètre a été 36%.
- (iii) D'autres améliorations ont été observées en présence des nanoparticules de CuO à une concentration de 0.3% et d'Al à 0.2% massique. L'amélioration moyenne de taux de conversion a été 23% pour la concentration de 0.3% en nanoparticules de CuO et de 18% pour la concentration de 0.2% en nanoparticules d'Al.
- (iv) D'autres nanoparticules n'ont pas améliorés le taux de conversion de CO₂ en hydrates

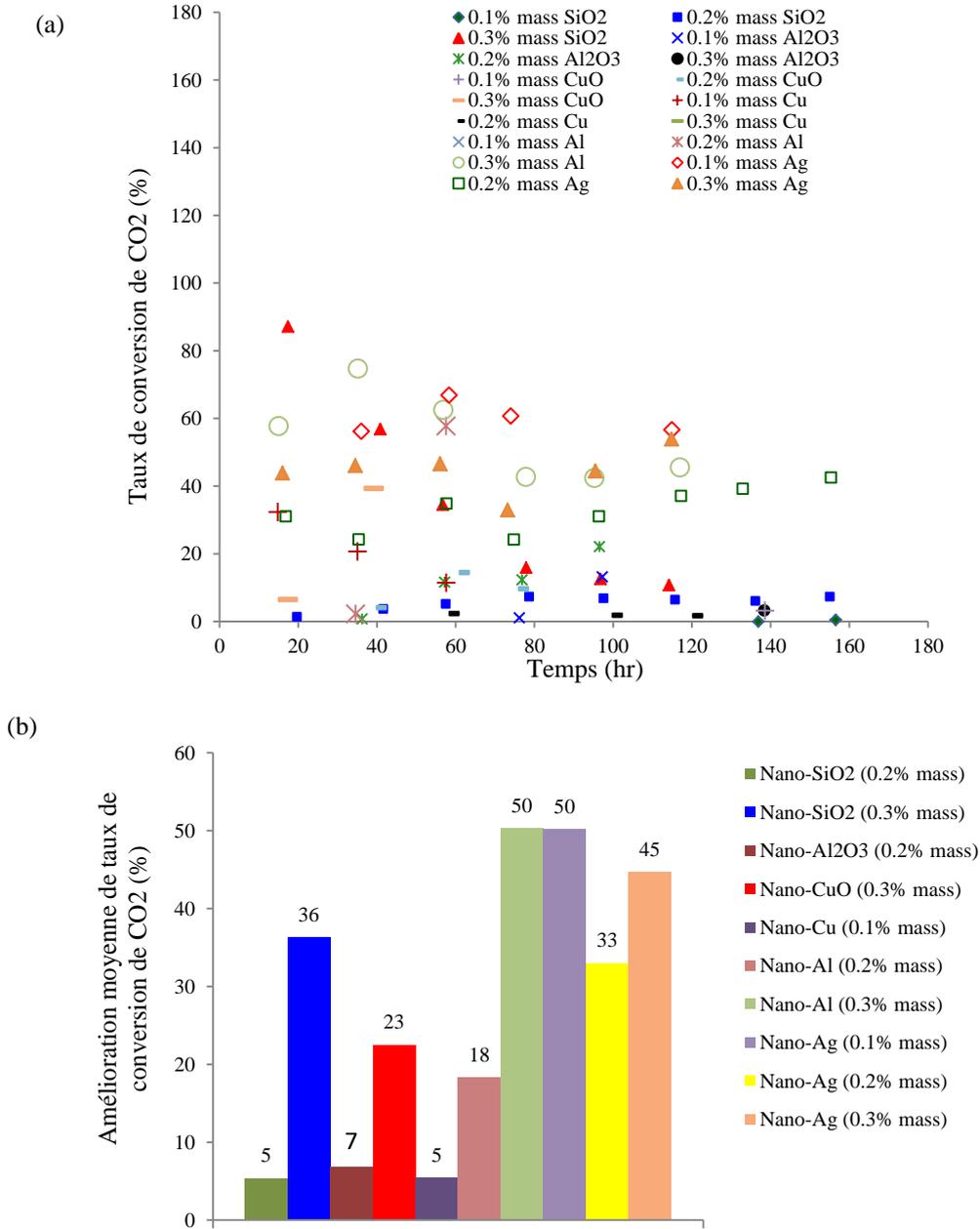


Figure 5.8 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de taux de conversion de CO₂ en hydrates

5.5.2 Taux de conversion de CH₄ :

Le **Tableau 5.10** montre une comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CH₄ en hydrates durant la formation des hydrates de mélange gazeux CO₂-CH₄ dans les différents nanofluides de ces nanoparticules.

La **Figure 5.9** montre : (a) les résultats d'une comparaison entre les effets des nanoparticules utilisées sur le taux de conversion de CH₄ en hydrates (b) l'amélioration moyenne de ce taux par ces nanoparticules.

Tableau 5.10 : Résultats de comparaison entre les différents effets obtenus par l'addition des différentes nanoparticules sur le taux de conversion de CH₄.

Nanofluide	[] (%)	Amélioration de taux de conversion de CH ₄ en hydrates dans les différents nanofluides par rapport à l'eau pure (%) à temps t (hr)								Amélioration moyenne (%)
		20	40	60	80	100	120	140	160	
Nano-SiO ₂	0.1	-21	-28	-40	-32	-19	-6	2	3	-18
	0.2	-49	-41	-15	-7	-5				-23
	0.3	208	160	99	67	49	36			103
Nano-Al ₂ O ₃	0.1	-18	0	9	38					7
	0.2	57	52	38	56	91				59
	0.3	-50	-36	-36	-25	-14	3	16		-20
Nano-CuO	0.1	-25	-1	17	39	82				22
	0.2	89	62	55	60	87				71
	0.3	43	42	33	26	22	18	15		28
Nano-Cu	0.1	31	4	-12	-17	-18	-20	-24		-8
	0.2	10	-5	-16	-8	-5	-7	-10		-6
	0.3	-1	-20	-32	-23	-18	-16	-20		-19
Nano-Al	0.1	-50	-59	-68	-70	-66				-63
	0.2	-10	-11	-9	1					-7
	0.3	-39	-46	-56	-59	-58	-55			-52
Nano-Ag	0.1	-13	-19	-30	-34	-34	-34	-36		-29
	0.2	-6	-13	-27	-32	-33	-32	-36	-39	-27
	0.3	13	23	18						18

D'après le **Tableau 5.10** et la **Figure 5.9** on peut remarquer clairement que :

- (i) La plus grande amélioration de taux de captage de CH₄ a été remarquée pour les nanoparticules de SiO₂ à une concentration de 0.3% massique. L'amélioration moyenne a été 93%.
- (ii) Une deuxième amélioration importante de taux de conversion a été remarquée pour les nanoparticules de CuO à une concentration de 0.2% massique. L'amélioration moyenne de ce paramètre a été 71%.
- (iii) Une troisième amélioration importante de taux de conversion a été remarquée pour les nanoparticules d'Al₂O₃ à une concentration de 0.2% massique. L'amélioration moyenne de ce paramètre a été 59%.
- (iv) D'autres améliorations ont été observées en présence des nanoparticules de CuO à une concentration de 0.1% et 0.3%, d'Ag à 0.3% massique et d'Al₂O₃ à 0.1%. L'amélioration moyenne de taux de conversion a été 22% pour la concentration de 0.1% en nanoparticules de CuO et de 28% pour la concentration de 0.2%, 18% pour la concentration de 0.3% en nanoparticules d'Ag et 7% pour la concentration de 0.1% en nanoparticules d'Al₂O₃.
- (v) D'autres nanoparticules n'ont pas améliorés le taux de conversion de CO₂ en hydrates

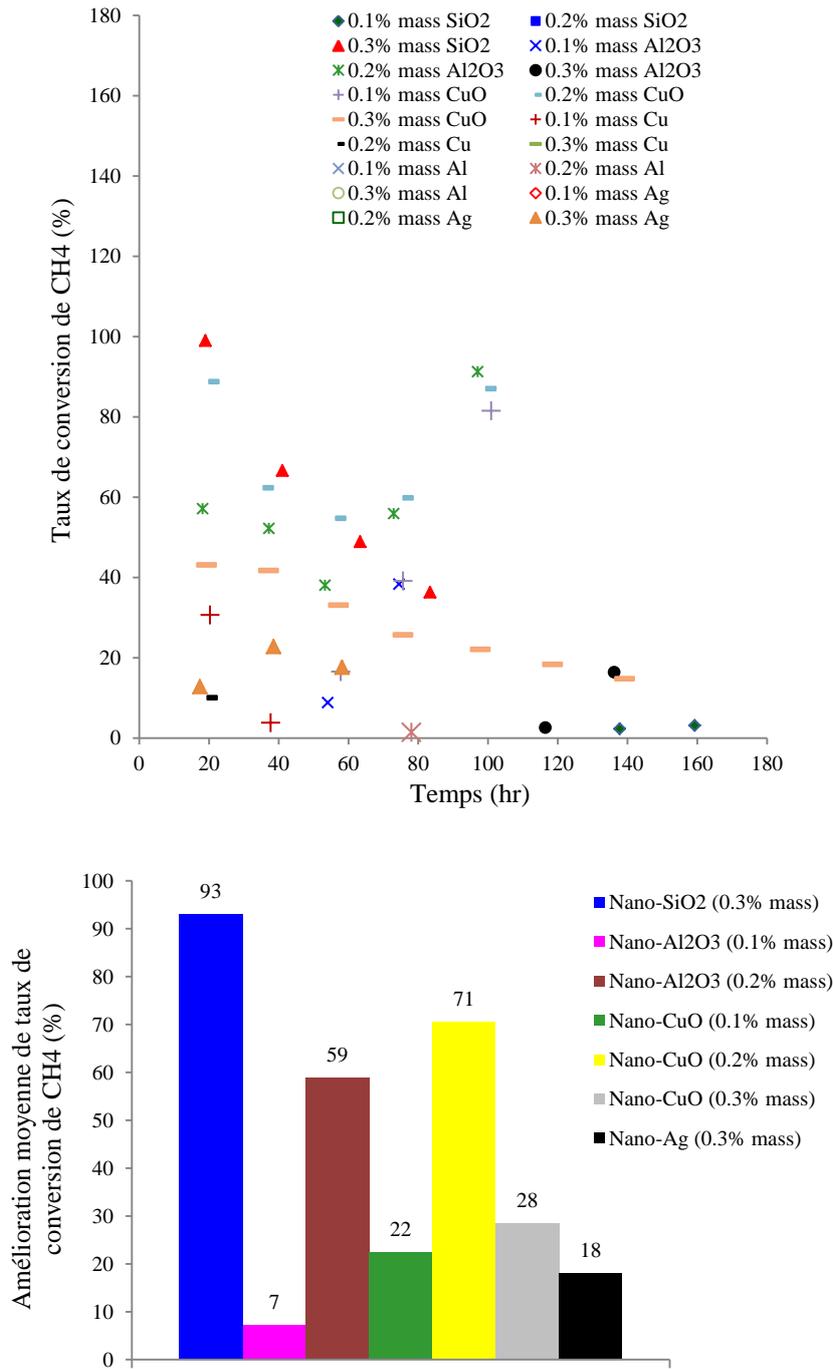


Figure 5.9 : (a) Amélioration et (b) l'amélioration moyenne, de taux de conversion de CH₄ en hydrates

5.6 Conclusion sur les résultats de comparaison des différents effets :

La comparaison des différents effets obtenus par l'utilisation des différents nanofluides a montré que :

Pour l'amélioration des paramètres de la cinétique de formation des hydrates de ce mélange gazeux, les nanofluides de SiO₂ à une certaine limite de concentration sont les plus efficaces,

ensuite les nanofluides d' Al_2O_3 et en fin les nanofluides de CuO. Tandis que les nanofluides de Cu, d'Al et d'Ag sont moins efficaces et parfois jouent un rôle négatif sur (le rôle est diffère selon le type de et la concentration de nanoparticule utilisée).

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet de l'addition des quelques types de nanoparticules sur l'amélioration du procédé de captage de CO_2 par voie de formation d'hydrates, en particulier l'étude de leur influence sur la cinétique, la sélectivité de capture et taux de conversion.

A l'issue de l'étude bibliographique six additifs cinétiques (nanoparticules) susceptibles d'avoir des propriétés intéressantes ont été sélectionnés pour entreprendre cette étude. Il s'agit des nanoparticules d'oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CuO et de métaux Cu , Al et Ag .

L'installation expérimentale employée durant ce travail de thèse dispose d'un réacteur fermé (autoclave), équipé de moyens d'acquisition en temps réel des paramètres température et pression, ainsi que d'un chromatographe pour analyse de composition de la phase gazeuse. Cette installation nous a permis de recueillir un grand nombre de données expérimentales, en particulier la quantité de gaz consommée par la solubilisation, temps d'induction, la quantité de gaz consommée par cristallisation, la sélectivité de capture de CO_2 vis-à-vis CH_4 et le taux de conversion.

L'étude a principalement porté sur un mélange gazeux CO_2 - CH_4 simulant un gaz brut de gisement en vue d'examiner la sélectivité de séparation. L'examen détaillé de différents systèmes de formation des hydrates en présence des nanofluides, a montré que les effets engendrés sont assez différents, d'un type de nanoparticules testés à l'autre et d'une concentration en nanoparticules à une autre.

Concernant la formation des hydrates de gaz en présence des nanofluides de SiO_2 et de CuO pour différentes concentrations en nanoparticules, l'étude a montré que la présence de ces nanoparticules ; à partir d'une concentration minimale (différente selon le type de nanoparticule utilisée) peut avoir un effet positif et jouer un rôle promoteur de la cinétique de formation de ces hydrates. L'effet devient plus en plus important avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. A une concentration inférieure à la concentration minimale, l'effet est inversé.

Pour les systèmes de formation des hydrates dans le nanofluides d' Al_2O_3 et de Cu , l'étude de ces systèmes a révélé que la présence de ces nanoparticules, avec une limite de concentration maximale (différente selon le type de nanoparticule utilisée) peut jouer un rôle positif et promoteur. Alors que pour une concentration supérieure à sa valeur maximale, l'effet devient inverse.

L'ensemble des résultats obtenus par l'étude des systèmes de formation des hydrates dans les nanofluides d' Al et d' Ag ont montré que la présence de ces nanoparticules pour une concentration maximale montre un effet positif au début, qui s'inverse en fin de processus.

La comparaison des effets obtenus par l'utilisation des différents nanofluides a montré que ce sont les nanofluides de SiO₂ (sous une certaine limite de concentration) qui montrent la plus grande efficacité, suivis par les nanofluides d'Al₂O₃ et en fin les nanofluides de CuO. Tandis que les nanofluides de métaux Cu, Al et Ag montrent une moindre efficacité. Parfois même ils montrent un effet négatif sur la promotion de la cinétique de formation des hydrates du mélange gazeux CO₂-CH₄. Le rôle négatif diffère selon la nature et la concentration en nanoparticule métallique.

L'étude montre que la sélectivité de capture en faveur du CO₂ en présence de ces nanoparticules reste relativement faible. Il faut néanmoins prendre en considération le fait que des quantités de CH₄ injecté sont entraînées dans la phase gazeuse, et ne contribuent pas à la formation des hydrates.

Par conséquent, les résultats obtenus font apparaître que le développement à l'échelle industrielle d'un procédé de séparation sélective de CO₂ présent dans le gaz naturel, par voie hydrate serait difficilement envisageable, malgré les effets positifs des nanoparticules sur l'amélioration des paramètres de la cinétique du processus.

Perspectives :

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

Il serait notamment intéressant de pouvoir refaire étudier les nanoparticules les plus efficaces pour des nouvelles concentrations, comprises entre celles déjà testées, dont l'objectif d'optimiser les limites minimales ou maximales de concentration pour ces nanoparticules.

Il serait également pertinent de refaire étudier ces effets pour un gaz pure, par exemple, CO₂ ou CH₄, ou lieu de mélange gazeux (CO₂-CH₄) pour pouvoir facilement suivre l'évolution des paramètres cinétiques durant le processus.

Il est aussi important de plus approfondir les mécanismes d'actions des nanoparticules, et notamment les plus efficaces. Pour cela, il serait nécessaire d'investiguer de façon plus approfondie un système modèle (système hydrate – nanoparticule), et cela à différents échelles spatiales (monocristal, goutte, réacteur).

Un autre point peut être intéressant, le couplage entre les nanoparticules les plus efficaces. A vu de nombreux couplages possibles, on peut raisonnablement penser que le système SiO₂-Al₂O₃ ou SiO₂-CuO (qui sont apparu les plus efficaces dans cette thèse) peuvent constituer un couple d'additif optimal.

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

Bibliographie

- A** Adisasmito. S, Frank, R. J., Sloan. E. D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *J. Chem. Eng.* **1991**, 36, 68-71.
- Ansari. F, Sobhani. A, Salavati-Niasari. M. Sol-gel auto-combustion synthesis of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ using maltose as a novel reductant. *RSC Adv.* **2014**, 4, 63946-63950
- Austvik. T, Xiaoyun. L, Gjertsen. L.H. Hydrate plug properties: Formation and removal of plugs. *Annals of the New York Academy of Sciences.* **2000**, 912, 294-303
- Aurélie. G. Captage du CO_2 par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane: étude thermodynamique et cinétique. Thèse doctorat, ENSM Saint-Etienne. **2014**.
- B** Baillon. F, Espitalier. F, Cournil. M, Gruy. F, Cameirao. A, Gaunand. A, Schwartzenruber. J, David. R. Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation - Bases physico-chimiques de la cristallisation. Cours ENSMSE. **2011**.
- Bao. Z, Alnemrat. S, Yu. L, Vasiliev. I, Ren. Q, Lu. X, Deng. S. Kinetic Separation of Carbon Dioxide and Methane on a Copper Metal-Organic Frame-Work. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 357, 504-509.
- Bellussi. G, Broccia. P, Carati. A, Millini. R, Pollesel. P, Rizzo. C, Tagliabue. M. Silica-Aluminas for Carbon Dioxide Bulk Removal from Sour Natural Gas. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2011**, 146 (1-3), 134-140.
- Belandria. V, Eslamimanesh. A, Mohammadi. A.H, Théveneau. P, Legendre. H, Richon. D. Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (9), 5783-5794.
- Bergeron. S, Servio. P. CO_2 and CH_4 Mole Fraction Measurements during Hydrate Growth in a Semi-Batch Stirred Tank Reactor and its Significance to Kinetic Modeling. *Fluid Phase Equilibria.* **2009**, 276, 150-155.
- BP Statistical Review of World Energy, June **2016**.
- Burr. B, Lyddon. L. A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal. 87th Annual GPA Convention, Grapevine, TX, USA, March 2-5, **2008**.
- C** Camargo. R, Palermo. T. Rheological Properties of Hydrate suspensions in an asphaltenic Crude Oil, 4th International Conference on Gas Hydrate, **2002**.
- Campbell. J. Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants. John Campbell Company: Columbia, **2003**.
- Carroll. J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers, **2009**.
- Chakravarti. S, Gupta. A, Hunek. B. Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide. USA, Praxair, Inc. **2001**.
- Chen. Q, Yu. Y, Zeng. P, Yang. W, Liang. Q, Peng. X, Liu. Y, Hu. Y. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate on the Formation Rate of CO_2 Hydrate. *Journal of*

- Natural Gas Chemistry. **2008**, 17(3), 264-267.
- Choi. S, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, ASME, New York. **1995**, 231, 99-105.
- Clodic. D, Youness. M. Method and System for Extracting Carbon Dioxide by Anti-sublimation for Storage Thereof. US Patent 2004/0148961 A1, **2004**.
- D** Dabrowski. N, Windmeier. C, Oellrich. L.R. Purification of Natural Gases with High CO₂ Content Using Gas Hydrates. Energy Fuels. **2009**, 23, 5603-5610.
- Das. S.K, Putta. N, Thiesen. P, Roetzel. W. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids, ASME Trans. J. Heat Transfer. **2003**, 125, 567-574.
- Delahaye. A, Fournaison. L, Marinhas. S, Chatti. I, Petitet. J.P, Dalmazzone. D, Fürst. W. Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration. Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, 45, 391-397.
- Deppe. G, Tam. S.S, Currier. R.P, Young. J.S, Anderson. G.K, Le. L, Spencer. D.F. Developments in the SIMTECHE Process-Separation of CO₂ From Coal Syngas by Formation of Hydrates. Nexant, INC. **2006**.
- Duc. N.H, Chauvy. F, Herri. J.M. CO₂ Capture by Hydrate Crystallization – A Potential Solution for Gas Emission of Steelmaking Industry. Energy Conversion and Management. **2007**, 48, 1313-1322.
- E** Ebrahimnia. B.E, Moghadam. M.C, Niazmand. H, Daungthongsuk. W, Wongwises. S. Experimental and numerical investigation of nanofluids heat transfer characteristics for application in solar heat exchangers, International Journal of Heat and Mass Transfer. **2016**, 92, 1041-1052.
- Economides. M.J, Oligney. R.E, Lewis. P.E. US Natural Gas in 2011 and Beyond. Journal of Natural Gas Science and Engineering. **2012**, 8, 2-8.
- EDGAR: Emissions Database for Global Atmospheric Research, **2015**.
- Editorial. An introduction to natural gas hydrate/ clathrate: the major organic carbon reserve on earth. Journal of Petroleum Science and Engineering. **2007**, 56, 1-8.
- EPA: Environmental Protection Agency, Draft Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2015, April **2017**.
- F** Fan. S.S, Guo. Y.K, Guo. K.H, Chen. Y. Methane Storage in Hydrate Form Using Calcium Hypochlorite as Additive. Fuel Chemistry Division Preprints. **2002**, 47 (1), 347-348.
- Favre. E. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?. Journal of Membrane Science, **2007**, 294, 50-59.
- Feng. M, Reddy. S. A Review of Recent Progress in Ion Liquids for CO₂ Capture from Flue Gas. Carbon Capture Journal. **2012**.
- Fournaison. L, Delahaye. A, Chatti. I, Petitet. JP. CO₂ hydrates in refrigeration processes. Industrial and Engineering Chemistry Research **2004**, 43(20), 6521-6526

- G** Ganji. H, Aalaie. J, Boroojerdi. S.H, Rezaei. Rod. A. Effect of polymer nanocomposites on methane hydrate stability and storage capacity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **2013**, 112, 32-35.
- Ganji. H, Manteghian. M, Rahimi. M.H. Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity. *Fuel Processing Technology*. **2007a**, 88, 891-895
- Ganji. H, Manteghian. M, Sadaghiani. z. K., Omidkhah. M.R., Rahimi. M.H. Effect of different surfactants on methane hydrates formation rate, stability and storage capacity. *Fuel*. **2007b**, 86, 434-441.
- Gayet. P, Dicharry. C, Marion. G, Graciaa. A, Lachaise. J, Nesterov. A. Experimental Determination of Methane Hydrate Dissociation Curve up to 55MPa by Using a Small Amount of Surfactant as Hydrate Promoter. *Chemical Engineering Science*. **2005**, 60, 5751-5758.
- GCP: Global Carbon Project, **2016**.
- Giavarini. C, Maccioni. F, Santarelli. M.L. CO₂ Sequestration from Coal Fired Power Plants. *Fuel*. **2010**, 89, 623-628.
- GIEC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Changements climatiques 2013 : les éléments scientifiques. Résumé à l'intention des décideurs, Genève, Suisse : GIEC, **2013**.
- Goel. N. In Situ Methane Hydrate Dissociation with Carbon Dioxide Sequestration: Current Knowledge and Issues. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **2006**, 51, 169-184.
- Golombok. M, Ineke. E, Rojas. J.C, He. Y.Y, Zitha. P. Resolving CO₂ and Methane hydrate formation kinetics. *Environ Chem Lett*. **2009**, 7, 325-330.
- Gnanendram. N, Amin. R. The Effect of Hydrotropes on Gas Hydrate Formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **2003**, 40, 37-46
- Gupta. M, Coyle. I, Thambimuthu. K. CO₂ capture technologies and opportunities in Canada. 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop. **2003**.
- H** Hamed. N. Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression. ENSM, **2006**.
- He. Y, Rudolph. E.S, Zitha. P, Golombok. M. Kinetics of CO₂ and Methane Hydrate Formation: An Experimental Analysis in the Bulk Phase. *Fuel*. **2011**, 90(1), 272-279.
- Herri. J.M. Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ. Thèse ENSM-SE, Saint Etienne, **1996**.
- Herri. J.M, Bouchemoua. A, Kwaterski. M, Fezoua. A, Ouabbas. Y, Cameirao. A. Gas Hydrate Equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ Gas Mixtures-Experimental Studies and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria*. **2011**, 301, 171-190.
- I** I4CE: Institute for Climate Economics. Chiffres clés du climat - France et Monde, **2017**.

- IEA: International Energy Agency, June **2015**.
- IEA: International Energy Agency, June **2011**.
- IEA Scoreboard: International Energy Agency Scoreboard, October **2009**.
- J** Jaubert. J.M. Cours de thermodynamique, ENSIC, **2008**.
- Jeon. Y. H, Kim. N. J, Chum. W. G, Lim. S.H, Kim. C.B, Hur. B.K. A Study of the Kinetic Characteristics of Natural Gas Hydrate, *Ind. Eng. Chem.* **2006**, 12(5), 733-738.
- Jordan. A, Scholz. R, Wust. P, FaMng. H, Felix. R. Magnetic Fluid Hypothermia (MFH): Cancer Treatment with AC Magnetic Field Induced Excitation of Biocompatible Superparamagnetic Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **1999**, 201, 413-419.
- Jung. Y.J, Lee. J.W, Kang. Y.T. CO₂ absorption characteristics of nanoparticle suspensions in methanol, *Journal of Mechanical Science and Technology.* **2012**, 26 (8), 2285-2290.
- K** Kang. S, Lee. H. Recovery the CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements. *Environ Sci. Technol.* **2000**, 34, 4397-4400.
- Kang. S, Lee. H, Lee. C.S, Sung. W.M. Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing CO₂, N₂ and Tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria.* **2001**, 185, 101-109.
- Kashchiev. D, Firoozabadi. A. Nucléation of gas hydrate. *Journal of crystal growth.* **2002**, 243, 476-489.
- Kashchiev. D, Firoozabadib. A. Induction time in cristallisation of gas hydrate. *Journal of Crystal Growth.* **2003**, 250, 499-515.
- Karimi. R, Varaminian. F, Izadpanah. A.A, Mohammadi. A.H. Effects of different surfactants on the kinetics of ethane-hydrate formation: experimental and modeling studies. *Energy Technology.* **2013**, 1, 530-536.
- Kohl. A, Nielsen. R. Gas Purification, Gulf Publishing Company: Houston. **1997**, 476-489.
- Komati. S, Suresh. A.K. Anomalous Enhancement of Interphase Transport Rates by Nanoparticles: Effect of Magnetic Iron Oxide on Gas-Liquid Mass Transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49(1), 390-405.
- Kim. N.J, Sung. S.P, Hyung. T.K, Wongee. C. A comparative study on the enhanced formation of methane hydrate using CM-95 and CM-100 MWCNTs. *International Communication in Heat and Mass Transfer.* **2011**, 38, 31-36.
- Krishnamurthy. S, Bhattacharya. P, Phelan. P.E. Enhanced Mass Transport in Nanofluids, *Nano Letters.* **2006**, 6(3), 419-423.
- L** Lee. H.J, Seo. Y, Seo. Y.T, Moudrakovski. I.L, Ripmeester. J.A. Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5202-5205.
- Lee. J.W, Lu. H, Moudrakovski. I. L, Ratcliffe. C. I, Ripmeester. J. A. Thermodynamic and Molecular-Scale Analysis of New Systems of Water-Soluble Hydrate Formers + CH₄. J.

- Phys. Chem. B. **2010**(b), 114, 13393-13398.
- Lee. S, Choi. S.U.S, Li. S, Eastman. J.A. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, Journal of Heat Transfer. **1999**, 121, 280–289.
- Li. J, Liang. D, Guo. K, Wang. R, Fan. S. Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension. Energy Convers. Manag. **2006**, 47, 201-210
- Linga. P, Kumar. R, Lee. J, Ripmeester. J, Englezos. P. A New Apparatus to Enhance the Rate of Hydrate Formation: Application to Capture of Carbon Dioxide. International Journal of Greenhouse Gas Control. **2010**, 4 (4), 630-637.
- Liu. N, Gong. G, Liu. D, Xie. Y. Effects of Additives on Carbon Dioxide Hydrate Formation. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, Canada, July 6-10, **2008**.
- Long. F, Fan. S, Wang. Y, Lang. X. Promoting Effect of Super Absorbent Polymer on Hydrate Formation. Journal of Natural Gas Chemistry. **2010**, 19, 251-254.
- M** Ma. H.B, Wilson. C, Borgmeyer. B, Park. K, Yu. Q, Choi. S.U.S, Tirumala, M. Effect of nanofluid on the heat transport capability in an oscillating heat pipe. Applied Physics Letters. **2006**, 88(14).
- Mohammadi. M, Haghtalab. A, Fakhroueian. Z. Experimental study and thermodynamic modeling of CO₂ gas hydrate formation in presence of zinc oxide nanoparticles. The Journal of Chemical Thermodynamics. **2016**, 96, 24-33.
- Mohammadi. A, Manteghian. M, Haghtalab. A, Mohammadi. A.H., Abkenar. M.R. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS. Chemical Engineering Journal. **2014**, 237, 387-395.
- Meibodi. E.M, Vafaie-Sefti. M, Rashidi. A.M, Amrollahi. A, Tabasi. M, Sid. K.H, Simple model for thermal conductivity of nanofluids using resistance model approach. International Communications in Heat and Mass Transfer. **2010**, 37(5), 555–559.
- Marvin. J.R.F. Séparation du CO₂ d'un mélange CO₂-CH₄ par cristallisation d'hydrates de gaz: influence d'additifs et effet des conditions opératoires, PhD Thesis, Académie de Bordeaux, **2012**.
- N** Najibi. H, Mirzaee. S.M, Heidary. H. Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS. Journal of Natural Gas Science and Engineering. **2015**, 23, 315-323.
- Nguyen. H.D. Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétroliers sous-marines, Thèse de doctorat : ENSM-SE, **2005**.
- Nichols. J.L.V, Friedman, B.M, Nold. A.L, McCutcheon. S, Goethe. A. Processing Technologies for CO₂ Rich Gas. 88th Annual Convention of the Gas Processors Association, San Antonio, Texas. **2009**.
- O** Okutani. K, Kuwabara. Y, Mori. Y.H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: an Experimental Study Using Methane and Sodium Alkyl Sulfates. Chemical Engineering Science. **2008**, 63, 183-194.

- P** Park. S.S, Sang. B.L, Nam. J.K. Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2010**, 16, 551-555.
- Park. S.S, An. E.J, Lee. S.B, Chun. W, Kim. N.J. Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2012**, 18, 443-448.
- Pic. J.S. Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane. PhD Thesis, ENSM-SE, **2000**.
- Prajapati. O.S, Rajvanshi. A. K. Al₂O₃-water nanofluids in convective heat transfer. *Applied Mechanics and Materials*. **2012**, 110-116, 3667-3672.
- R** Rajan. K.S., Pitchumani. B, Srivastava. S.N, Mohanty. B. Two-dimensional simulation of gas-solid heat transfer in pneumatic conveying. *Int. J. Heat Mass Trans.* **2007**, 50, 967-976.
- Rajan. K.S, Dhasandhan. K, Srivastava. S.N, Pitchumani. B. Studies on gas-solid heat transfer during pneumatic conveying. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **2008**, 51, 2801-2813.
- Rajan. K.S, Srivastava. S.N, Pitchumani. B, Mohanty. B. Simulation of gas-solid heat transfer during pneumatic conveying: Use of multiple gas inlets along the duct. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. **2006**, 33: 1234-1242.
- Ratnesh U.K, Suresh. A.K. Enhanced Mass Transfer Rates in Nanofluids: Experiments and Modeling. *J. Heat Transfer*. **2015**, 137(9), 091008.
- Ribeiro. J, P., Gruss. J.A. Nanofluides pour les applications thermiques, technique de l'ingénieur, 2^{ème} édition, **2009**.
- Ripmeester. J.A, Ratcliffe. C.I. The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates as Revealed by ¹²⁹Xe and ¹³C NMR Spectroscopy: CO₂ as a Small-Cage Guest. *Energy Fuels*. **1998**, 12(2), 197-200.
- Rufford. T.E, Smart. S, Watson. G.C.Y, Graham. B.F, Boxall. J, Diniz da Costa. J.C, May. E.F. The Removal of CO₂ and N₂ from Natural Gas: a Review of Conventional and Emerging Process Technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **2012**, 94-95, 123-154.
- S** Sabil. K.M, Azmi. N, Mukhtar. H. A Review on Carbon Dioxide Hydrate Potential in Technological Applications. *Journal of Applied Sciences*. **2011**, 11(21), 3534-3540.
- Salkuyeh. Y.K, Mofarahi. M. Comparison of MEA and DGA performance for CO₂ capture under different operational conditions. *International journal of energy research*. **2012**, 36, 259-268.
- Seo. Y, Lee. H, Yoon. H. Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane and Water System. *J. Chem. Eng. Data*. **2001**(a), 46, 381-384.
- Seo. Y, Lee. H. Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water Mixtures. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 10084-10090.
- Shiflett. M.B, Kasprzak. D.J, Junk. C.P, Yokozeki. A. Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, *Energy Fuels*. **2010**, 24 (10), 5781-5789.
- Skovborg. P.N, Rasmussen. P. A mass transport limited model for the growth of methane and

- ethane gas hydrate. *Chemical Engineering Science*, **1994**, 49(8), 1131-1143.
- Smith. J.M, Van-Ness. H, Abbott. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic*. McGraw-Hill, New York, **2001**.
- Sobhani. A, Salavati-Niasarib. M. A New Simple Route for the Preparation of Nanosized Copper Selenides under Different Conditions. *Ceramics International*. **2014**, 40, 8173-8182.
- Sobhani. A, Salavati-Niasarib. M. Synthesis and characterization of FeSe₂ nanoparticles and FeSe₂/FeO(OH) nanocomposites by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015a** 625, 26-33.
- Sobhani. A, Salavati-Niasarib. M. CdSe nanoparticles: facile hydrothermal synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015b, 26(9), 6831-6836.
- Sloan. E.D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd Edition, CRC Press, Taylor & Francis, New York, **2008**.
- Sloan. E.D. *Fundamental Principles and applications of natural gas hydrates*, Centre for Hydrate Research, Colorado School of Mines, Nature Publishing Group, Vol 426, **2003**.
- Sloan. E.D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd edition, Marcel Decker, New York. **1998**.
- Strobel. T.A, Hester. K.C, Koh. C.A., Sum. A.K, Sloan. Jr. E.D. Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage, *Chemical Physics Letters*, **2009**, 478(46), 97-109.
- Sum. A.K, Burruss. R.C, Sloan. E. D. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7371-7377.
- Sum. A.K, Koh. C.A, Sloan. E.D. *Clathrate Hydrates: from Laboratory Science to Engineering Practice*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 7457-7465.
- Sun. Z.g, Wang. R, Ma. R, Guo. K, Fan. S. Natural Gas Storage in Hydrates with the Presence of Promoters. *Energy Conversion and Management*. **2003**, 44, 2733-2742.
- T** Taheri. M, Mohebbi. A, Hashemipour. H, Rashidi. A. M. Simultaneous absorption of carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) from CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using amine-based nanofluids in a wetted wall column. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. **2016**, 28, 410-417.
- Torré. J.P, Dicharry. C, Ricaurte. M, Daniel-David. D, Broseta. D. CO₂ Capture by Hydrate Formation in Quiescent Conditions: in Search of Efficient Kinetic Additives. *Energy Procedia*. **2011**, 4, 621-628.
- Torré. J.P, Ricaurte. M, Dicharry. C, Broseta. D. CO₂ Enclathration in the Presence of Water-soluble Hydrate Promoters: Hydrate Phase Equilibria and Kinetic Studies in Quiescent Conditions. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 82, 1-13.
- Tsai. C.Y, Chien. H.T, Ding. P.P, Chan. B, Luh. T.Y, Chen. P.H. Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance. *Material Letters*. **2004**, 58, 1461-1465.

- Tzeng. S.C, Lin. C.W, Huang. K.D. Heat Transfer Enhancement of Nanofluids in Rotary Blade Coupling of Four-Wheel-Drive Vehicles. *Acta Mechanica*. **2005**, 179, 11-23
- U** Uchida. T, Ikeda. K. Y, Takeya. S, Kamata. Y, Ohmura. R, Nagao. J, Zatsepina. O. Y, Buffett. B. A. Kinetics and Stability CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage. *ChemPhysChem*. **2005**, 6, 646-654.
- Udachin. K.A, Ratcliffe. C.I. Structure, composition and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105(19), 4200-4204.
- V** Vajjha. R.S, Das. D.K. Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **2009**, 52(21-22), 4675-4682.
- Van Denderen. M, Ineke. E, Golombok. M. CO₂ Removal from Contaminated Natural Gas Mixtures by Hydrate Formation. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2009**, 48, 5802-5807.
- Vassallo. P, Kumar. R, D'Amico. S. Pool Boiling Heat Transfer Experiments in Silica-Water Nano-Fluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **2004**, 47(2), 407-411
- Voronov. V. P, Gorodetskii. E. E, Muratov. A. R. Experimental Study of Methane Replacement in Gas Hydrate by Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B*. **2010**, 114, 12314-12318.
- W** Wilson. P. W, Lester. D, Haymet. A. D. J. Heterogeneous Nucleation of Clathrates from Supercooled Tetrahydrofuran (THF)/Water Mixtures, and the Effect of an Added Catalyst. *Chem. Eng. Sci*. **2005**, 60, 2937-2941.
- World Energy Statistics, October **2016**, 6.
- X** Xie. H, Lee. H, Youn. W, Choi. M. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities, *Journal of Applied Physics*. **2003**, 94(8), 4967-4971
- Y** You. S.M, Kim. J.H, Kim. K.H. Effect of Nanoparticles on Critical Heat Flux of Water in Pool Boiling Heat Transfer. *Applied Physics Letters*. **2003**, 83, 3374-3376.
- Z** Zhang. J, Lee. J.W. Enhanced Kinetics of CO₂ Hydrate Formation under Static Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2009**(a), 48, 5934-5942.
- Zhang. J, Lee. J.W. Inhibition Effect of Surfactants on CO₂ Enclathration with Cyclopentane in an Unstirred Batch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2009**(b), 48, 4703-4709.
- Zhang. J, Lee. S, Lee. J.W. Kinetics of methane hydrate formation from SDS solution. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2007**, 46, 6353-6359.
- Zhang. Z, Que. Q. Synthesis, Structure and Lubricating Properties of Dialkydithiophosphate-Modified Mo-S Compound Nanoclusters. *Wear*. **1997**, 209, 8-12.
- Zerpa. L. E, Salager. J.L, Koh. C. A, Sloan. E. D, Sum. A.K. Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2011**, 50, 188-197.
- Zhong. Y, Rogers. R.E. Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation. *Chemical Engineering*

Science. **2000**, 55, 4175-4187

Zhou. S.D, Yu. Y.S, Zhao. M.M, Wang. S.L, Zhang. G.Z. Effect of graphite nanoparticles on promoting CO₂ hydrate formation. Energy Fuels. **2014**, 28, 4694-4698.

Annexe-1 : Détails des nanoparticules et nanofluides utilisés

1. Détails des nanoparticules testées

- SiO_2



- Al_2O_3



- CuO



- Cu

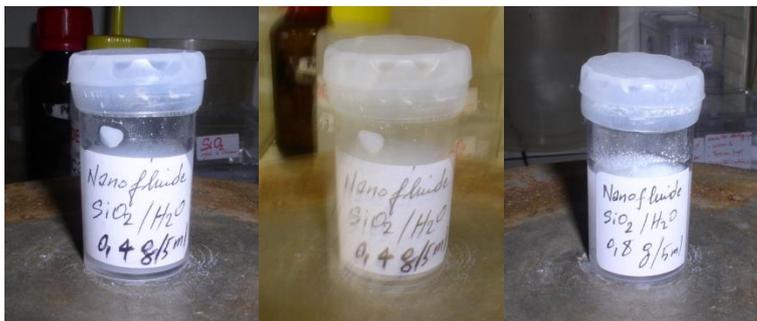


- Ag



2. Echantillons de nanofluides préparés

▪ Nanofluides de SiO_2

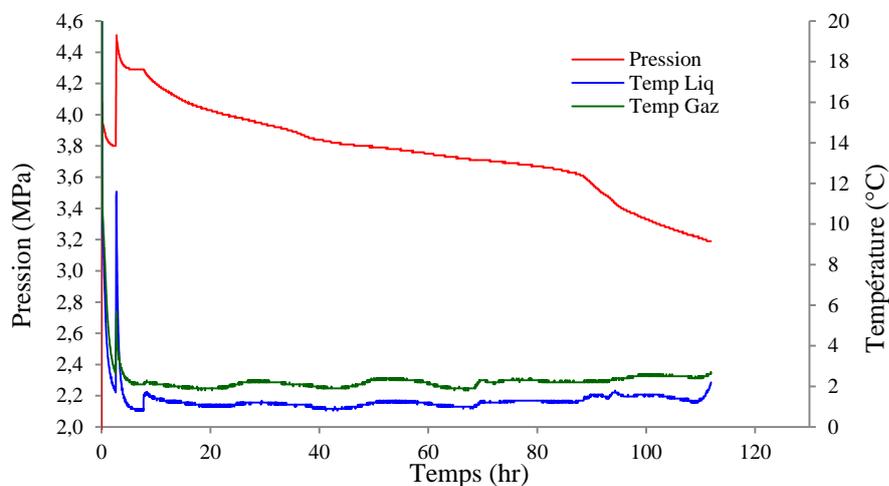
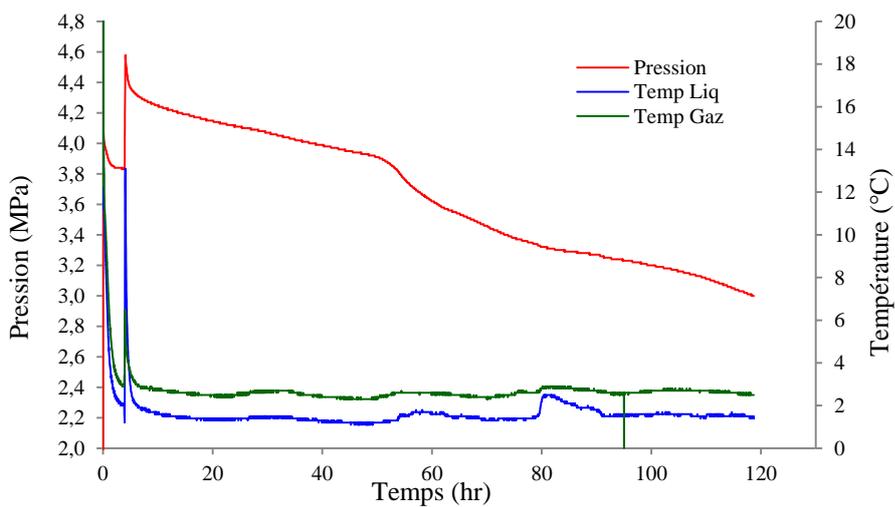
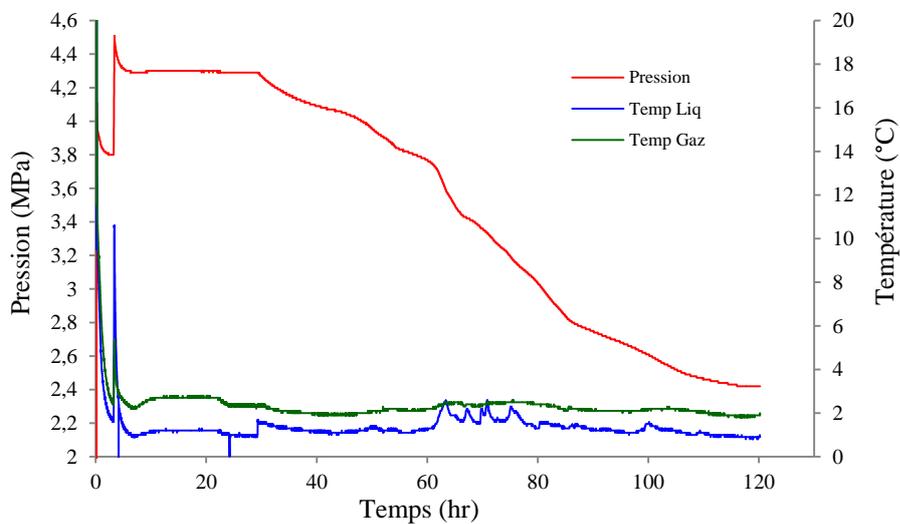


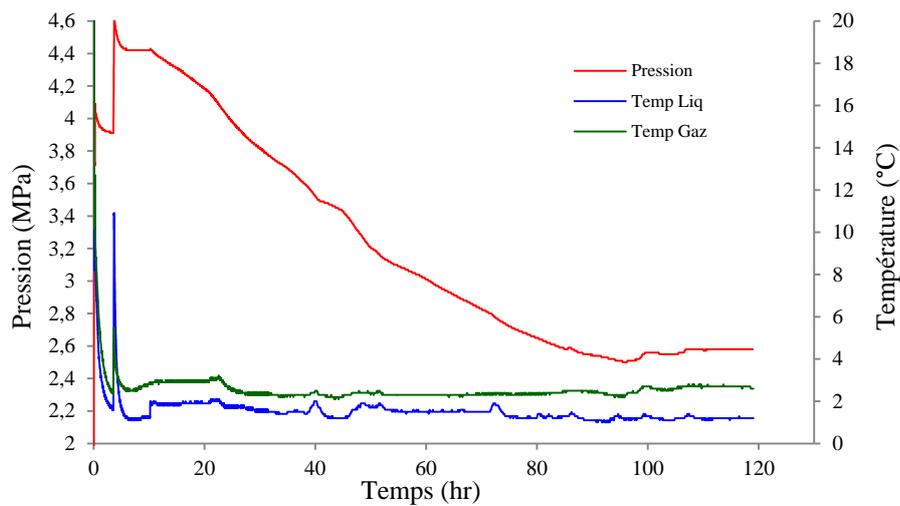
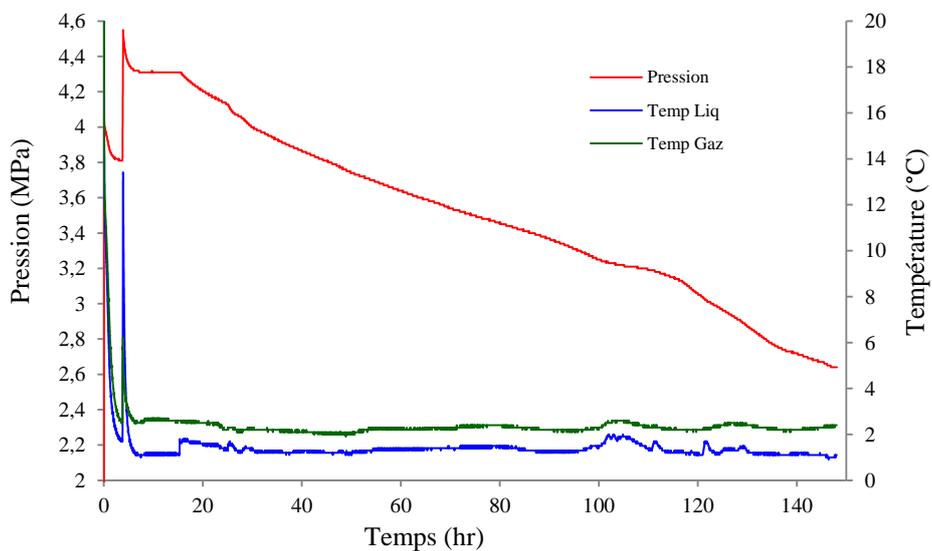
▪ Nanofluides d' Al_2O_3



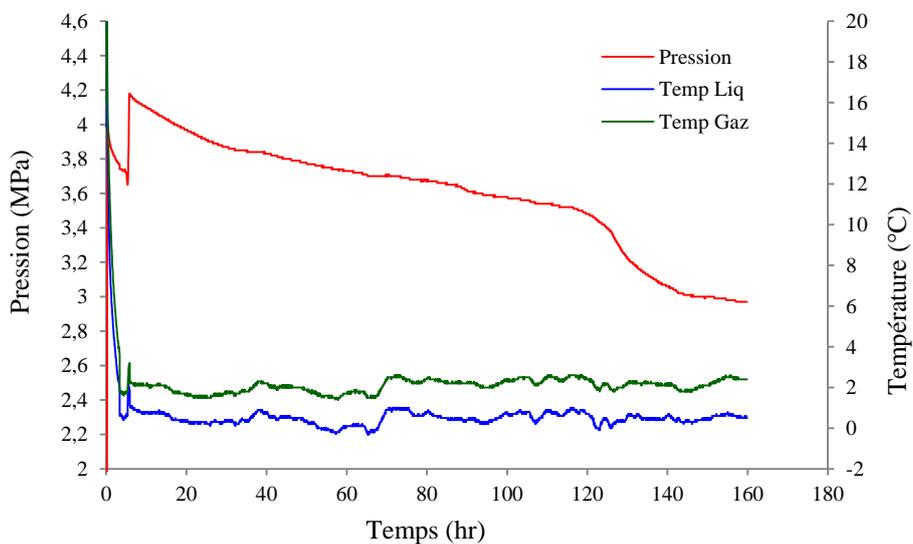
3. Equipements pour la préparation des nanofluides



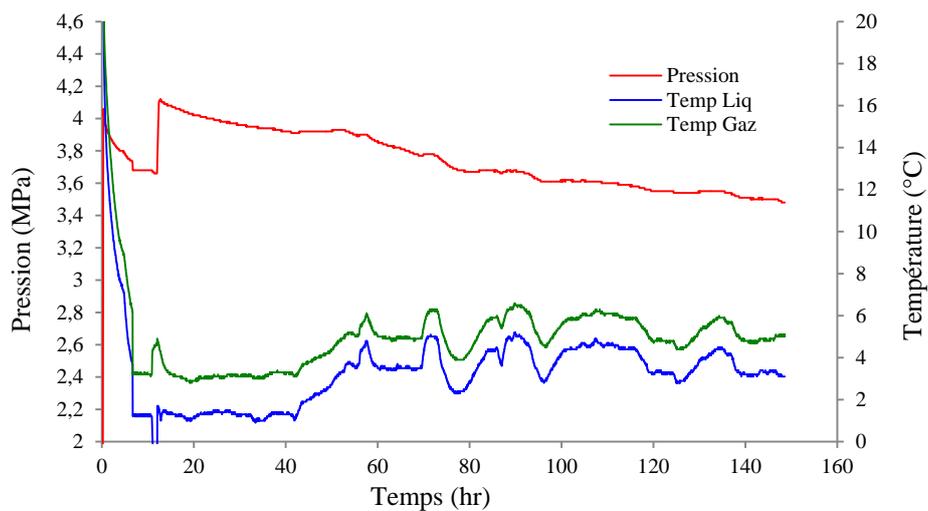
Annexe-2 : Evolution de la pression et de la température pendant la formation des hydrates de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ dans le nanofluide de :1. SiO_2 [0.1% mass]2. SiO_2 [0.2% mass]3. Al_2O_3 [0.1% mass]

4. Al₂O₃ [0.2% mass]5. Al₂O₃ [0.3% mass]

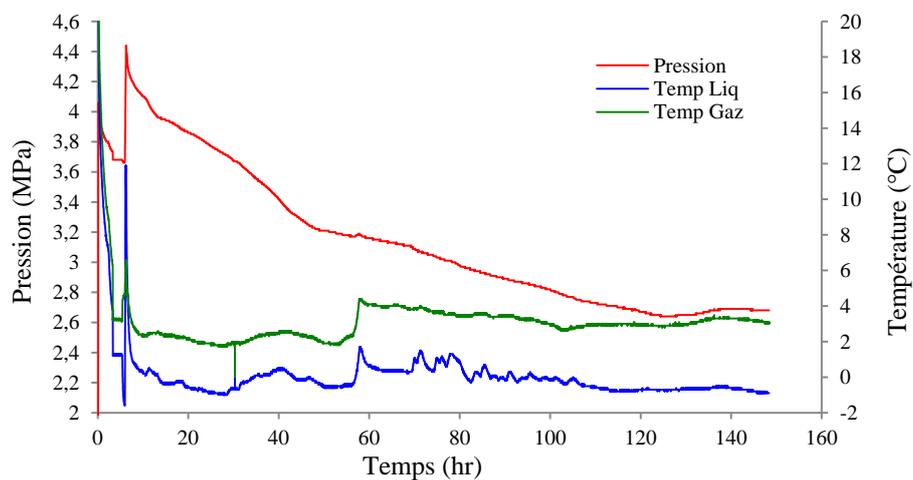
6. CuO [0.1% mass]



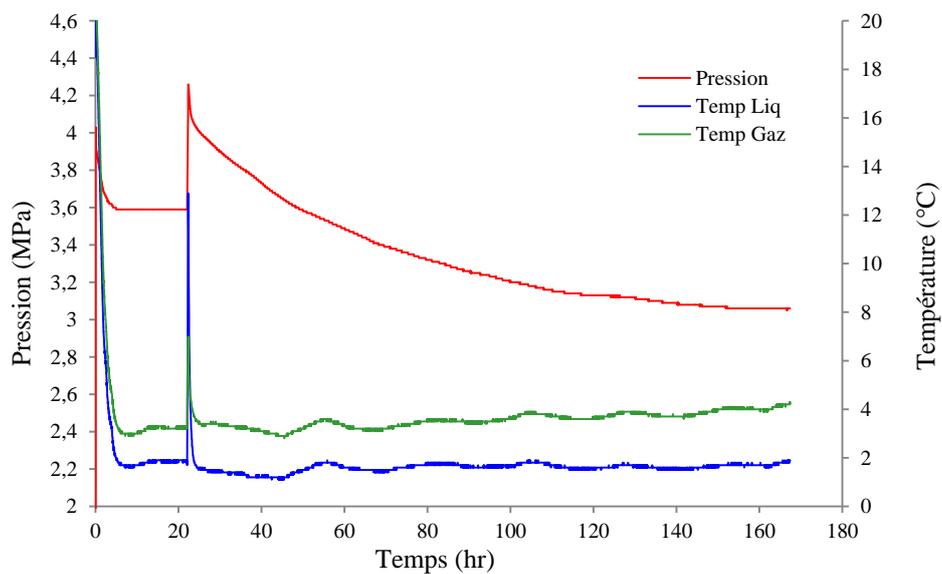
7. CuO [0.2% mass]



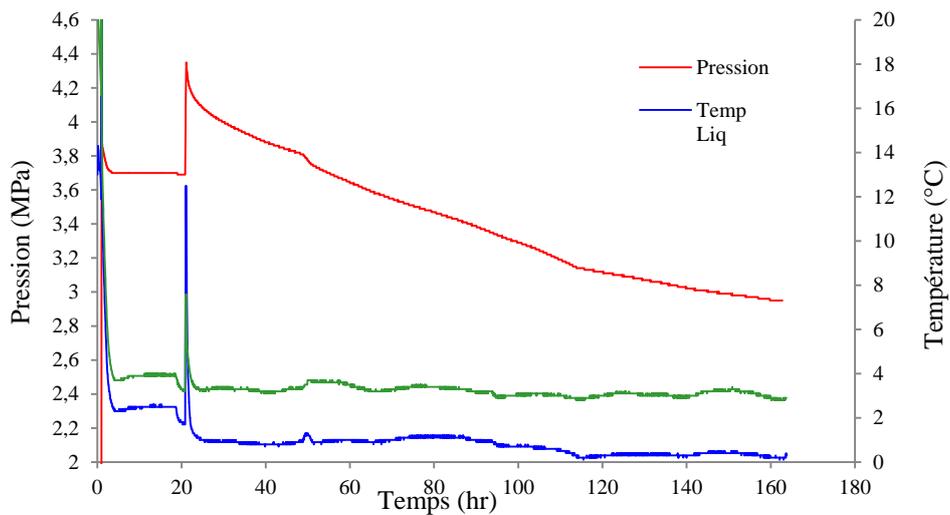
8. CuO [0.3% mass]



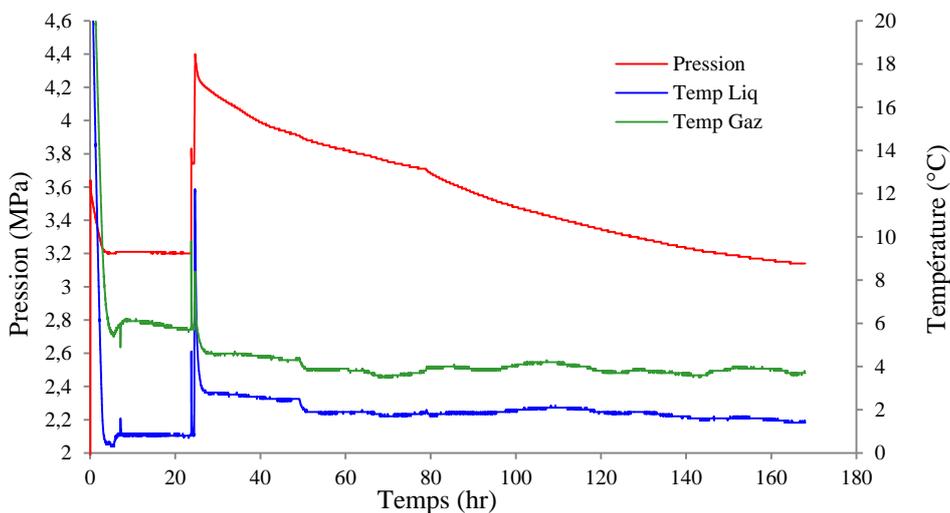
9. Cu [0.1% mass]



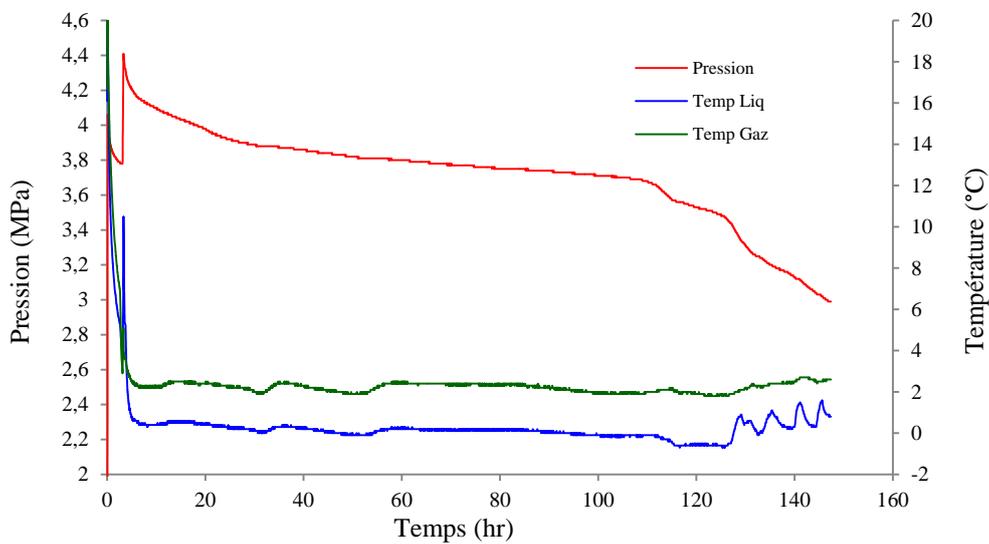
10. Cu [0.2% mass]



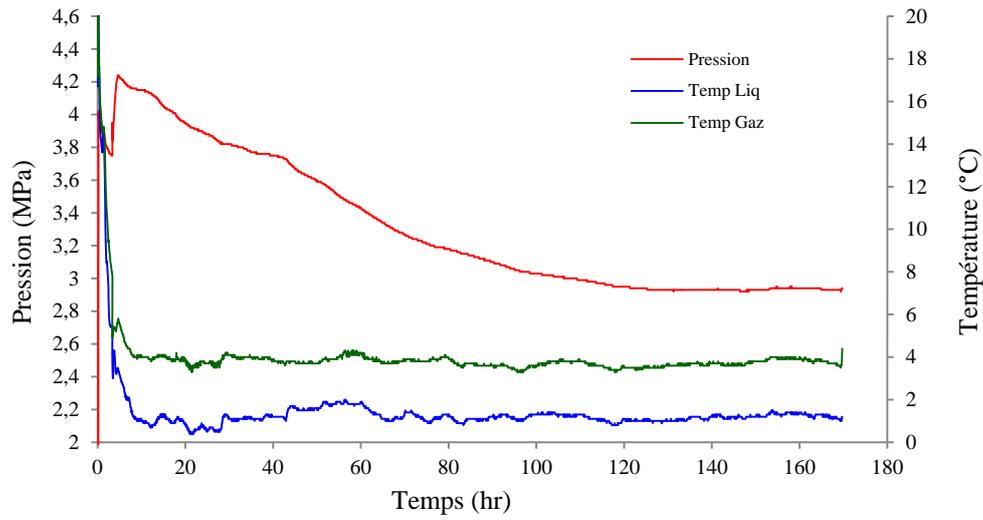
11. Cu [0.3% mass]



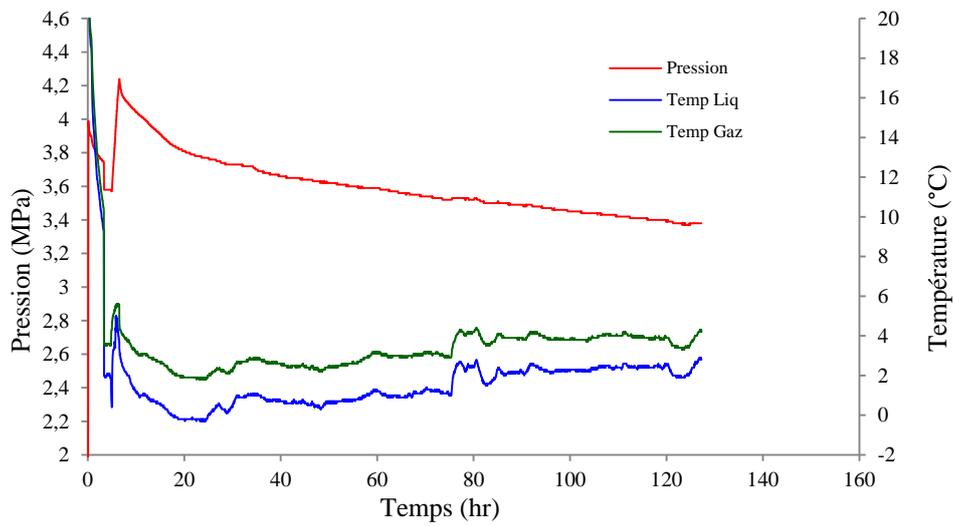
12. Al [0.1% mass]



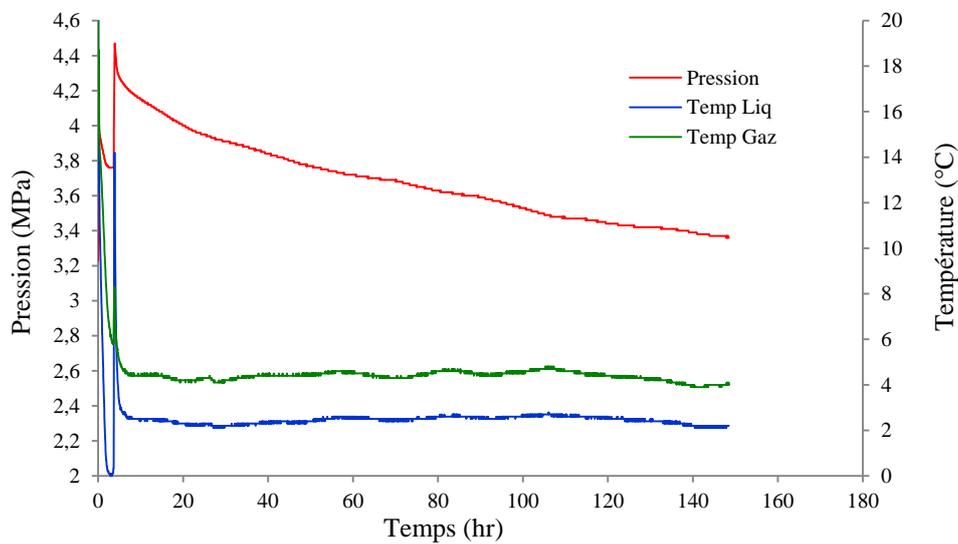
13. Al [0.2% mass]



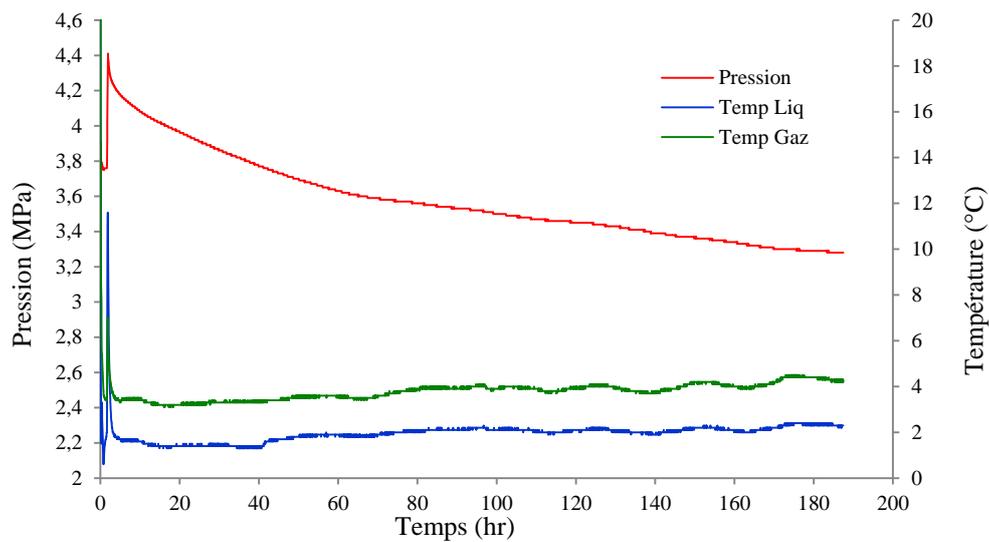
14. Al [0.3% mass]



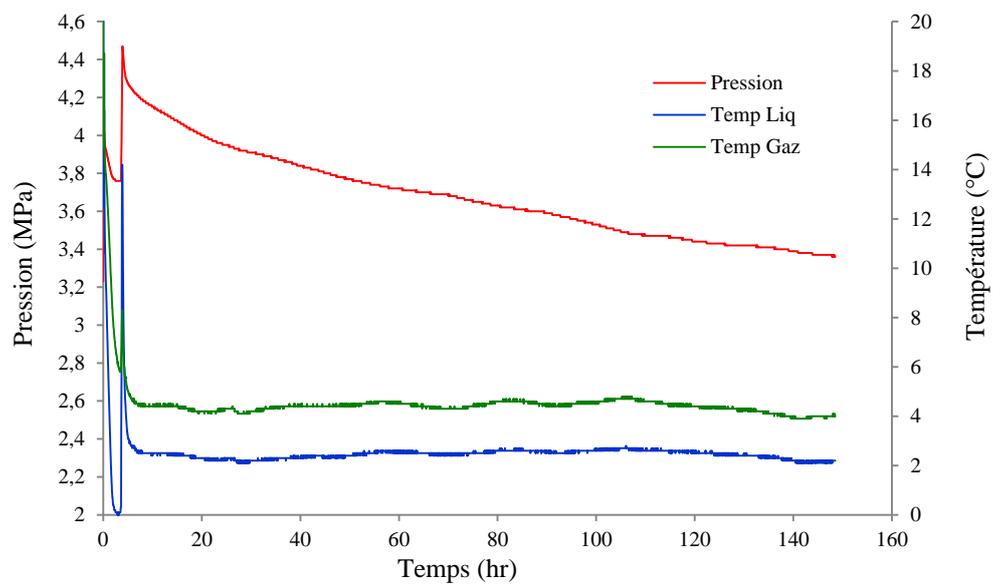
15. Ag [0.1% mass]



16. Ag [0.2% mass]

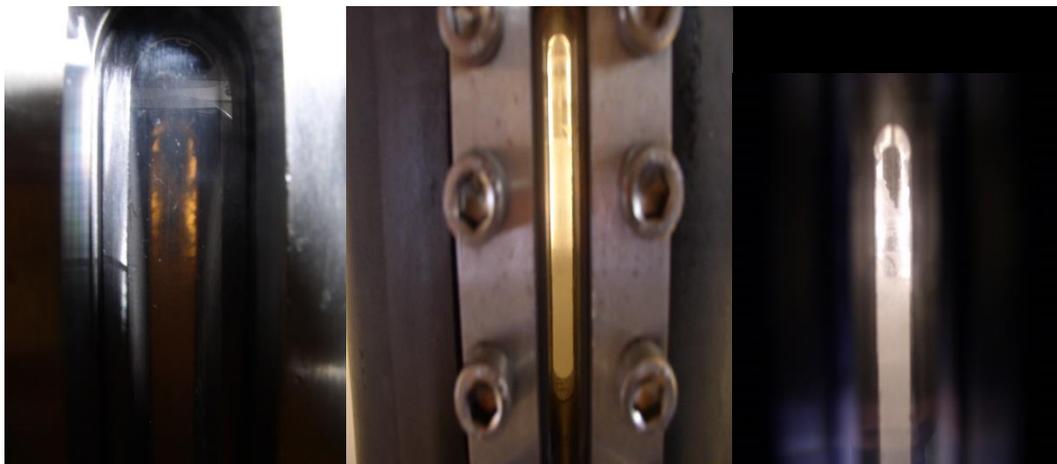


17. Ag [0.3% mass]



Annexe-3 : Formation / dissociation des hydrates de mélange gazeux

- Formation des hydrates



- Dissociation des hydrates



- Dépressurisation du réacteur

