

PRIX DE THESE CODEGEPRA 2019
(thèses soutenues en 2018)

**Cristallisation à l'équilibre et hors équilibre d'hydrates mixtes de gaz
: Mesures PVTx et modélisation thermodynamique**

Saheb MAGHSOODLOO BABAKHANI

Centre SPIN - MINES Saint-Etienne

Directeurs de thèse : Dr. Jean-Michel Herri (jean-michel.herri@mines-stetienne.fr)

Dr. Baptiste Bouillot (baptiste.bouillot@mines-stetienne.fr)

Résumé / présentation du travail

Les hydrates de gaz sont des composés solides non stœchiométriques de molécules de gaz et d'eau. Ils jouent un rôle important en "flow-assurance", dans des pipelines pétroliers, mais aussi dans d'autres domaines d'application. En effet, ils peuvent fournir des solutions techniques innovantes dans différents domaines comme le traitement de l'eau, le stockage et le transport de l'énergie, ou la séquestration du dioxyde de carbone.

Contrairement à la plupart des données de la littérature sur les hydrates mixtes de gaz, qui fournissent uniquement des données de température-pression-composition gaz (PTy), cette étude fournit également la composition, le volume, la capacité de stockage, la densité de la phase hydrate, ou encore le nombre d'hydratation et la conversion d'eau. En effet, les hydrates de gaz mixtes ont été étudiés expérimentalement non seulement à l'équilibre, mais aussi pendant la cristallisation dans des conditions non équilibrées. Les expériences ont été réalisées dans trois réacteurs à haute pression (volume de 1 à 2400 cm³). Les données expérimentales ont été obtenues par différentes techniques analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie ionique (IC) et la spectroscopie Raman. En outre, un modèle thermodynamique, basé sur la méthode de van der Waals et Platteeuw avec le potentiel de Kihara, a été utilisé.

Les résultats montrent que, lors d'une cristallisation rapide, le volume d'hydrate augmente de jusqu'à 69% selon le mélange gazeux. De plus, la capacité de stockage diminue avec l'augmentation de la vitesse de cristallisation. Une analyse par spectroscopie RAMAN a mis en évidence la coexistence de structures I et II pour un mélange CO₂/C₃H₈. De plus, un nouvel ensemble de paramètres Kihara pour le propane, basé sur une cristallisation lente, a été obtenu avec succès et comparé à la littérature. En conclusion, la vitesse de cristallisation influence significativement le procédé de formation d'un hydrate mixte. L'utilisation d'un flash thermodynamique, combinant thermodynamique et bilan de matière, montre bien qu'une cristallisation lente est nécessaire pour satisfaire l'équilibre thermodynamique, et donc augmenter la capacité de stockage, et optimiser les procédés hydrate. Enfin, les concepts présentés dans cette étude pourraient avoir un impact significatif sur les applications des hydrates dont l'équilibre thermodynamique est essentiellement pris en compte.

Mots clés

Clathrate hydrates, cristallisation, équilibre de phases, thermodynamique hors équilibre, spectroscopie Raman, calculs flash