

FLASH THERMODYNAMIQUE HORS EQUILIBRE DES HYDRATES DE GAZ

Baptiste BOUILLLOT¹, Jean-Michel HERRI¹

1- Ecole des Mines de Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307, LGF, F-42023 Saint-Etienne

* bouillot@emse.fr

Mots clés (maximum 5) / Keywords (5 maximum): Cristallisation, Hydrates, Thermodynamique hors équilibre, stockage gaz

Introduction

Les hydrates de gaz sont des solides cristallins, composés de molécules d'eau et de molécules hôtes, piégées dans des cavités. Ces dernières sont généralement à l'état gazeux dans les conditions standards de température et de pression, comme le dioxyde de carbone, le méthane, etc... Formés habituellement à haute pression et basse température, les hydrates de gaz interviennent dans des problématiques pétrolières (« flow-assurance ») [1], de capture et stockage de gaz du CO₂ [2], de production de méthane [3], ou encore de stockage de froid [4]. Afin de modéliser la formation des hydrates de gaz dans un logiciel de simulation de procédé, il est important d'utiliser une approche adaptée, qui répond aux problématiques inhérente de ces composés complexes.

Modélisation

Le problème des hydrates de gaz se concentre dans l'occupation des cavités par les molécules hôtes. Cette occupation n'est pas stœchiométrique. De nombreuses études observent maintenant que les cristaux d'hydrates ne se forment pas à l'équilibre thermodynamique [5-8], et que l'occupation des cavités résulte de phénomènes cinétiques.

En l'absence d'un modèle cinétique facile d'utilisation, un modèle de "flash" thermodynamique hors équilibre thermodynamique, à température et volume fixé, a été proposé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne [9]. Ce modèle repose sur une succession d'équilibres thermodynamiques, lors de la croissance cristalline, sans remise en cause de l'occupation des cavités déjà formées, à l'opposé des modèles usuels existants (voir figure 1).

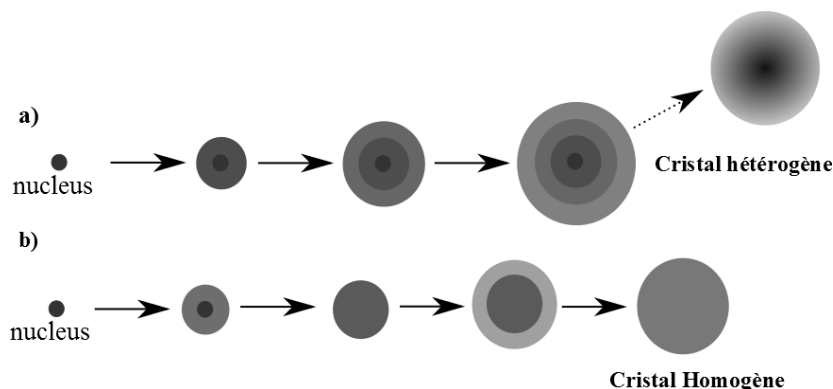


Figure 1: Hypothèse de cristallisation dans le cas de cristaux non stœchiométriques : a) cristal hétérogène ou b) cristal homogène (réorganisation de la phase solide)

Résultats et conclusion

Les résultats obtenus par le flash successif hors équilibre prédisent avec une bonne précision (erreur < 7%) la pression d'équilibre d'un système tri-phasique liquide/hydrate/gaz lorsqu'on le compare avec des données expérimentales obtenues avec une cristallisation rapide [5]. Le volume d'hydrate formé

est également bien modélisé. Toutefois, lorsque les données expérimentales sont obtenues par une cristallisation lente, un modèle "flash" thermodynamique à l'équilibre est préférable.

A partir de cette validation du modèle, il est possible de s'intéresser à l'état final du système en faisant varier les paramètres initiaux (évaluation paramétrique). De la sorte, on observe (voir figure 2), que la composition initiale du gaz (notamment l'espèce majoritaire) est potentiellement suffisante pour déterminer la quantité d'hydrate à former, et la pression finale. De la sorte, une corrélation serait envisageable pour limiter le temps de calcul ainsi que le nombre de paramètres opératoires

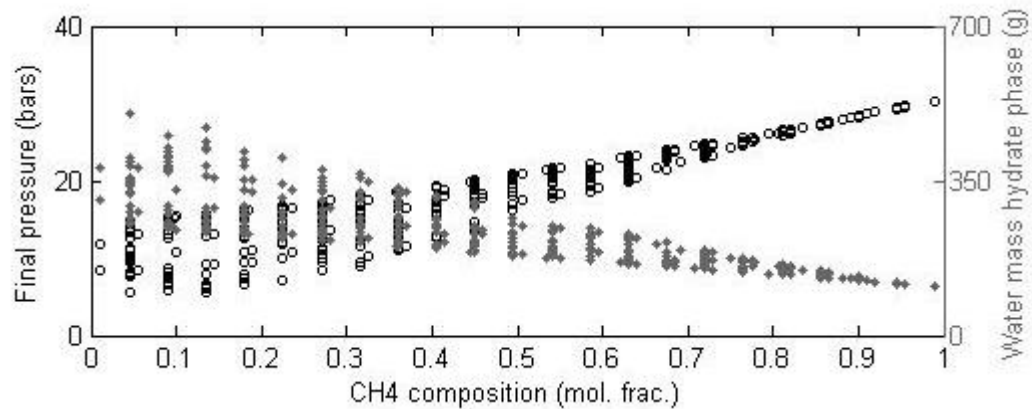


Figure 2. Pression et masse d'hydrate finale en fonction de la composition initiale en méthane d'un mélange CO₂/CH₄/C₂H₆.

Références :

- [1]. Sloan ED, A changing hydrate paradigm - from apprehension to avoidance to risk management. *Fluid Phase Equilibria* 2004, 228: 67-74.
- [2]. Duc NH, Chauvy F, Herri JM. CO₂ capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry. *Energy Conversion Management* 2007, 48:1313-1322.
- [3]. Collett T, Bahk JJ, Baker R, Boswell R, Divins D, Frye M, Goldberg D, Husebo J, Koh CA, Malone M, Morell M, Myers G, Shipp C, Torres M. Methane Hydrates in Nature—Current Knowledge and Challenges. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 60(2):319-329.
- [4]. Douzet J, Brantuas P, Herri JM. Cristallisation and flowing of high concentrated slurries of quaternary ammonium semi-clathrates. Application to air conditioning and CO₂ capture. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates* 2011.
- [5]. Le Quang D, Le Quang D, Bouillot B, Herri JM, Glenat P, Duchet-Suchaux P. Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate during crystallization and at equilibrium from N₂-CO₂- CH₄-C₂H₆-C₃H₈-C₄H₁₀ gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2016, 413:10-21.
- [6]. Murphy PJ, Roberts S. Melting and nucleation behavior of Clathrate in multivolatile fluid inclusions: evidence of thermodynamic disequilibrium. *Chemical Geology* 1997, 135:1-20.
- [7]. Shin W, Park S, Ro H, Koh DY, Seol J, Lee H. Spectroscopic Confirmation of Metastable Structure Formation Occurring in Natural Gas Hydrates. *Chemistry Asian Journal* 2012, 7:2235-2238.
- [8]. Walsh MR, Koh CA, Sloan ED, Sum AK, Wu DT. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. *Science* 2009, 326:1095-1098.
- [9]. Bouillot B, Herri JM. Framework for Clathrate Hydrate Flash Calculations and Implications on the Crystal Structure and Final Equilibrium of Mixed Hydrates. *Fluid Phase Equilibria* 2016, 413:184-195.