

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

MAGHSOODLOO Saheb.* , BOUILLOT Baptiste, DOUZET Jérôme, HO-VAN Son, HERRI Jean-Michel
Ecole des Mines de Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307, LGF, F-42023 Saint-Etienne, France

Résumé

Dans ce travail, afin d'étudier la formation à l'équilibre et hors équilibre des hydrates mixtes de gaz, deux procédures de formation, rapide et lente, ont été appliquées à des mélanges de $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8\text{-nC}_4\text{H}_{10}\text{-CO}_2\text{-N}_2$. L'objectif de ces deux procédures est d'examiner les effets cinétiques de la vitesse de cristallisation sur l'état final, soit dans des conditions dynamiques habituelles (formation rapide) soit en régime permanent (formation lente). Contrairement à la plupart des données de la littérature, 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. Les résultats montrent que, lors d'une cristallisation rapide, le volume d'hydrate augmente de 2% à 69% selon le mélange gazeux. De plus, la capacité de stockage diminue avec l'augmentation de la vitesse de cristallisation (Figure 1). En outre, un modèle thermodynamique, basé sur la méthode classique de van der Waals et Platteuw avec le potentiel de Kihara, a été utilisé. Un nouvel ensemble de paramètres Kihara pour le propane, basé sur une cristallisation lente, a été obtenu avec succès et comparé à la littérature. Les données sur la phase hydrates étant rares dans la littérature, ces dernières ont été collectées, et comparées au modèle thermodynamique précédent. Cela permet de mettre en évidence la capacité de la simulation à prédire la composition de la phase hydrate. Bien que ces outils soient intéressants pour prédire les équilibres de phase des molécules légères, ils deviennent moins fiables lorsque des transitions de phase se produisent (coexistence de structures) ou lorsque des molécules plus lourdes sont impliquées. Une analyse par spectroscopie RAMAN a d'ailleurs mis en évidence la coexistence de structures I et II pour un gaz riche en CO_2 à partir d'un mélange $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$. Pour conclure, 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 masse, 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.

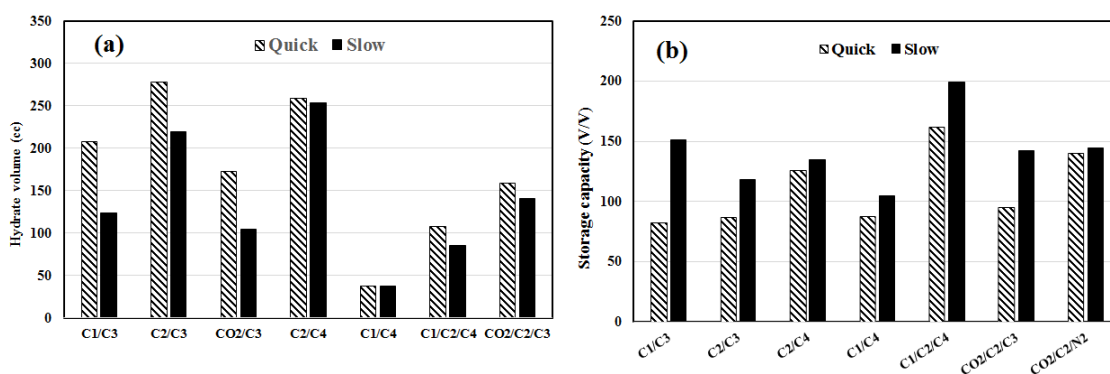


Figure 1. Hydrate phase properties at final state according to the different rates of crystallization: a) hydrate volume, b) storage capacity

* Auteur correspondant : saheb.m@emse.fr