

**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 cm<sup>3</sup>). 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 CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. 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

## **Publications in peer-reviewed journals**

- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot, B., Douzet, J., Ho-Van, S., Herri, J.M., 2018. PVTx measurements of mixed clathrate hydrates in batch conditions under different crystallization rates: influence on equilibrium. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 122, 73–84.
- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot, B., Douzet, J., Ho-Van, S., Herri, J.M., 2018. A new approach of studying mixed gas hydrates involving propane at non-equilibrium conditions and final state: An experimental study and modeling. *Journal of Chemical Engineering Science*. 179, 150–160.
- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot, B., Ho-Van, S., Douzet, J., Herri, J.-M., 2018. A review on hydrate composition and capability of thermodynamic modeling to predict hydrate pressure and composition. *Fluid Phase Equilibria*. 472, 22–38.
- Ho-Van, S., Bouillot, B., Douzet, J., Maghsoodloo Babakhani, S., Herri, J.M., 2018. Experimental measurement and thermodynamic modeling of cyclopentane hydrates with NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, or NaCl-KCl present. *AIChE Journal*. 64, 2207-2218.
- Ho-Van, S., Bouillot, B., Douzet, J., Maghsoodloo Babakhani, S., Herri, J.M., 2018. Implementing Cyclopentane Hydrates Phase Equilibrium Data and Simulations in Brine Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(43), 14774-14783.
- Ho-Van, S., Bouillot, B., Douzet, J., Garcia, D., Cameiro, A., Maghsoodloo Babakhani, S., Herri, J.M., 2019. Crystallization Mechanisms and Rates of Cyclopentane Hydrates Formation in Brine. *Chemical Engineering & Technology*, *in press* (DOI: 10.1002/ceat.201800746).
- Maghsoodloo Babakhani, S., Ho-Van, S., Bouillot, B., Douzet, J., Herri, J.M., 2019. Phase equilibrium measurements and modelling of mixed cyclopentane and carbon dioxide hydrates in presence of salts. Submitted to *Chemical Engineering Science*. Manuscript Number: CES-D-19-01320.

## **International Conferences**

- Maghsoodloo Babakhani, S., Ho-Van, S., Bouillot B., Douzet, J., Herri, J.M. Four phase equilibrium conditions of cyclopentane/carbon dioxide binary hydrate in brine solutions: A potential application in water desalination. The 25th international conference on industrial crystallization, Rouen, France. September 2018.
- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot B., Herri, J.M. A new experimental and modelling study on non-equilibrium crystallization of mixed gas hydrates involving hydrate volume and composition. The 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain. October 2017.
- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot B., Herri, J.M. A new approach of experimental and modelling study of mixed gas hydrates under non-equilibrium conditions. 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nancy, France. July 2017.
- Maghsoodloo Babakhani, S., Bouillot B., Herri, J.M. Influence of the crystallization rate on the mixed hydrates: experimental and modelling work. The 9th International Conference on Gas Hydrates, Denver, Colorado USA. June 2017.
- Ho-Van, S., Bouillot B., Douzet, J., Maghsoodloo Babakhani, S., Herri, J.M. Phase Equilibrium Data of Cyclopentane Hydrates in Saline Systems of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O, and MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: Experimental and Modelling. The 25th international conference on industrial crystallization, Rouen, France. September 2018.

- Ho-Van, S., Bouillot B., Douzet, J., Maghsoodloo Babakhani, S., Herri, J.M. Morphological Study of Cyclopentane Hydrates in Saline Water for Desalination Application. The 25th international conference on industrial crystallization, Rouen, France. September 2018.