

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB-BLIDA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thème

**Prédiction des conditions de formation d'hydrates
de gaz en absence et en présence des
inhibiteurs thermodynamiques**

Proposé et dirigé par :

Dr. Kamal CHANANE

Dr .Nourreddine MOULOUDJ

Etudié par :

Mr Abbas GOURI

Promotion 2015

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein de la structure DTD (Division Technologies et Développement SONATRACH), sous la direction des Docteurs. K.CHANANE et N.MOULOUDJ (Chef Département Recherche (IAP)).

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance aux Docteurs K.CHANANE et N.MOULOUDJ, pour m'avoir confiés ce sujet ; mais aussi pour les encouragements, conseils précieux, et les orientations qu'ils m'ont prodigués sans lesquels ce travail n'aurait pas pu aboutir. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer aussi ma profonde gratitude aux membres du jury, de nous avoir honoré de leur présence aujourd'hui.

Nos remerciements au personnel du groupement TFT et de la Division Technologies et Développement pour leur aide et leur compréhension.

ملخص

استغلال الغاز الطبيعي واجه صعوبات بسبب انسداد الأنابيب نتيجة تكون هيدرات الغاز (تشكل الانسدادات). لتجنب هذا الإشكال ، المستغلون يبحثون عن تحديد الظروف التي تتشكل فيها هذه الانسدادات.

هذا العمل أنجز على حقل جديد للغاز المتكاثف (المرك) بمنطقة بركين، وهو الحقل الذي يعاني من مشاكل كثيرة بسبب تشكل هيدرات الغاز التي تسببت في الكثير من الحوادث.

الهدف من هذا العمل هو دراسة شروط تشكل واستقرار هيدرات الغاز وإنشاء منحنيات تشكلها واستقرارها لتحديد مناطق آمنة من اجل السماح للمستغلين بالعمل خارج هذه الشروط.

كما تم كذلك دراسة تأثير الموانع على درجة حرارة تشكل واستقرار الهيدرات

تم الحصول على هذه المنحنيات تجريبيا عن طريق قياس درجة حرارة تشكل الهيدرات لكل مستوى من مستويات الضغط ورقميا باستخدام البرمجيات التجارية (PVTsim).

كلمات البحث : الهيدرات ، الغاز المتكاثف ، دراسة PVT ، المانع ، المحاكاة

RESUME

Ce travail a été réalisé sur le nouveau champ de gaz à condensat (GTFT), Un champ qui a connu beaucoup de problèmes de formation d'hydrates lesquels ont causés beaucoup d'accidents.

L'objectif de ce travail est d'étudier les conditions de formation et stabilité d'hydrates de gaz et d'établir les courbes de formation d'hydrates déterminant les zones de sécurité permettant aux exploitants de travailler en ces conditions.

Aussi il a été étudié l'influence des inhibiteurs sur la température de formation et stabilité d'hydrates. Ces courbes ont été obtenues expérimentalement en mesurant la température de formation d'hydrates pour chaque palier de pression à l'aide de la cellule visuelle PVT.

Mots clé: Hydrate, cellule visuelle PVT, Inhibiteur.

ABSTRACT

This work was carried out on the new gas condensate field (GTFT), a field that has seen much of hydrate formation problems which have caused many accidents.

The objective of this work is to study the conditions of formation and gas hydrate stability and to establish the hydrate formation curves determining safety zones allowing operators to work in these conditions.

Also it was studied the influence of inhibitors on the formation temperature and stability of hydrates. These curves were obtained experimentally by measuring the hydrate formation temperature for each pressure stage using visual PVT cell.

Keywords: Hydrates, visual PVT cell, inhibitor.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les hydrates des gaz	4
1. Les hydrates de gaz.....	5
1.1. Différentes structures des hydrates de gaz	6
1.1.2. Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz	8
1.2. Propriétés des hydrates de gaz	10
1.2.1. Le nombre d'hydratation	10
1.2.3. Masse volumique des hydrates de gaz	11
1.2.4. Diagrammes de phases	12
Chapitre II : Cinétique et conditions thermodynamiques de formation d'hydrates	17
2.1. Cinétique de formation des hydrates	18
2.1.1. Introduction.....	18
2.1.2. Nucléation d'hydrates.....	20
2.1.3. Croissance d'hydrates.....	20
2.1.4. Modèles cinétiques.....	21
2.2. Conditions thermodynamiques de formation d'hydrates	21
2.2.2. Principe de calcul des conditions de formation d'hydrates.....	24
2.2.3. Caractérisation des phases à l'équilibre	26
2.2.3.1. Phase hydrate	26
2.2.3.2. Phase aqueuse	28
Chapitre III : Prévention des hydrates	29
1. Introduction.....	30
2. Prévention des hydrates	31
2.1. Utilisation d'inhibiteurs.....	32
2.1.1. Inhibiteurs thermodynamiques.....	33
2.1.2. Inhibiteurs d'hydrates à faible dose	35
2.2. Réduction de pression	37
2.3.1. Déshydratation par absorption	38
2.3.2. Déshydratation par adsorption	38
2.5.1. Circulation du fluide chaud dans un faisceau de pipe	40

2.5.2. Chauffage électrique.....	40
Chapitre IV : Matériels et méthodes	41
4.1. Description de l'installation utilisée au laboratoire	42
4.1.1. Appareil PVT	42
4.1.2. Analyses compositionnelles par chromatographie en phase gazeuse.....	43
4.1.3. Le coulomètre Karl Fischer	44
4.1.4. Echantillonnage des gaz.....	44
4.2.1. Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz.....	44
4.2.2. Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés	45
Chapitre V : Discussion des résultats	47
5.1. Le coulomètre Karl Fischer.....	48
5.2. Analyses compositionnelles par chromatographie en phase gazeuse.....	48
5.3. Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz.....	48
5.4. Comparaison des résultats obtenus avec un simulateur (PVTsim)	50
5.5. Etude de l'influence des inhibiteurs pour les deux essais	53
Conclusion Générale.....	58
Bibliographie	60
Annexes.....	61

Introduction générale

Introduction générale

Devant les enjeux économiques et la flambée des prix du pétrole et les nouvelles recommandations pour la réduction des rejets de gaz à l'atmosphère, cause principale du réchauffement de la terre, le gaz naturel se positionne comme étant une source d'énergie alternative et relativement propre.

Ces qualités le positionnent pour jouer un rôle énergétiquement croissant dans le développement économique. L'importance des réserves et les avantages qu'il présente sur le plan environnemental favorisent son utilisation, notamment dans des secteurs à forte valeur ajoutée comme les industries de précision, la production d'électricité et la pétrochimie.

Dans les gisements en cours de production ou dans les conduites, le gaz naturel est en contact avec une phase aqueuse. Sous certaines conditions de pression et de température, au dessus de la température de congélation de l'eau, des dépôts de cristaux ressemblant à la glace peuvent se former.

Ces composés, communément appelés hydrates, sont connus de longue date pour se former dans les colonnes de production et les conduites de transport d'hydrocarbures, provoquant ainsi leur obturation totale. Le bouchage des équipements pétroliers entraîne un surcoût considérable pour les exploitants lié à l'arrêt de la production, la réparation ou remplacement d'une pièce endommagée, ou la mise en place d'une procédure de dissociation des bouchons d'hydrates.

Les hydrates posent aussi des problèmes de sécurité liés à leur instabilité et à la quantité de gaz qu'ils renferment.

Des travaux ont été menés au sein de la DIVISION TECHNOLOGIES & DEVELOPPEMENT SONATRACH pour apporter des résultats qui permettent d'éviter la formation des hydrates dans les colonnes de traitement et les conduites de transport.

Dans cette optique, l'objectif du présent travail peut se résumer dans les deux points suivants :

Introduction générale

➤ La détermination expérimentale des conditions de formation des hydrates. Ces conditions qui sont la pression et la température seront comparées à ceux déterminés par deux modèles mathématiques différents par simulation sur le logiciel « PVTSIM ». Cette simulation fait intervenir la composition des gaz préalablement déterminée par la technique de la chromatographie en phase gazeuse.

➤ L'étude de l'influence de quelques inhibiteurs sur la température de formation des hydrates. Ces inhibiteurs sont Méthanol et TEG (Tri-Ethylène Glycol).

Dans les trois premiers chapitres nous avons abordé l'aspect théorique de la formation des hydrates et les méthodes pour les inhiber.

Le quatrième chapitre donne une description du matériel utilisé et les méthodes de détermination des températures de formation.

Le dernier chapitre rassemble les résultats obtenus les discussions sur la formation des hydrates sur deux échantillons d'un gaz issu d'une exploitation pétrolière.

Chapitre I: Généralités sur les hydrates des gaz

1. Les hydrates de gaz

1810 est généralement considérée comme l'année de la première découverte des hydrates de gaz, lorsque Sir Humphrey Davy décrit un composé solide stable au-dessus de 0°C à pression atmosphérique en mélangeant du chlore et de l'eau. De 1810 à 1934, l'intérêt de ces composés reste académique et les recherches portent essentiellement sur l'identification des composés formant des hydrates et leur composition. Les hydrates alors étudiés sont essentiellement des hydrates de composés inorganiques, tels que le chlore, le brome, le dioxyde de soufre ou encore le dioxyde de carbone. Villard (1888) est le premier à démontrer l'existence d'hydrates de méthane, d'éthane et de propane.

En 1934, alors que l'industrie gazière et pétrolière est en plein essor aux Etats-Unis, Hammerschmidt (1934) découvre que les pipelines peuvent être obstrués par des bouchons d'hydrates, et non de glace comme il était jusqu'alors admis. La détection d'hydrates dans les pipelines marque alors un tournant important dans la recherche sur les hydrates et représente le début d'une nouvelle ère pour la recherche académique et industrielle. Les nouvelles recherches qui suivent cette découverte portent essentiellement sur l'étude des conditions de cristallisation des hydrates et les moyens de prévenir leur formation dans les pipelines grâce à la découverte des effets inhibiteurs de certains sels tels le chlorure de calcium, de sodium ou de potassium, ou encore le méthanol et le glycol monoéthylène.

La période 1940-1950 est également marquée par l'étude de la structure moléculaire des hydrates par diffraction de rayons X. Les travaux menés par Von Stakelberg (1956), Von Stakelberg et Müller (1951), Clausen (1951) et Pauling et Marsh (1952) ont permis la détermination de deux structures d'hydrates possibles : la structure I (sI) et la structure II (sII). Il faudra attendre 1987 et les travaux de Ripmeester et al. (1987) pour découvrir l'existence d'une troisième structure d'hydrate : la structure H (sH) plus complexe. Le dernier grand tournant de la recherche sur les hydrates de gaz a eu lieu après 1965, date à laquelle Makogon (1965) décrit les premiers hydrates de gaz naturels découverts dans le permafrost. S'en suivent les premières observations d'hydrates en Alaska et au Canada en 1972.

La même année, les premiers hydrates de gaz océaniques sont observés par les géologues russes Yefremova et Zhizhchenko (1974). Les auteurs décrivent des «cristaux microscopiques» d'hydrates sous-marins présents dans une carotte sédimentaire prélevée

en Mer Noire à une profondeur d'eau de 1950 mètres durant la campagne de Moskovsky Universtet en 1972. Aujourd'hui la présence d'hydrates sous-marins ou terrestres est prouvée sur 23 sites par prélèvement dans les sédiments et suspectée sur 68 autres sites. [1]

1.1. Différentes structures des hydrates de gaz

L'analyse par rayons X des cristaux de différents hydrates a permis d'identifier les trois structures suivantes : la structure I (notée **sl**), la structure II (notée **sII**) et la structure H (notée **sH**). La figure I.1 représente la géométrie des différentes cavités rencontrées dans chacune des structures I, II et H, et leur arrangement pour former les mailles cristallines correspondantes. [2]

- **Structure sl** : Elle se compose de deux types de cavités : une maille cristalline comporte 2 petites cavités et 6 grandes cavités. Les petites cavités, notées 5, comportent 12 faces pentagonales, d'où leur nom dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont des tétradécaèdres. Il s'agit de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales. Les grandes cavités sont notées ($5^{12}6^2$). La maille de type **sl** est une structure cubique de 12,03 Å d'arête qui contient 46 molécules d'eau. [2]
- **Structure sII** : elle comporte 16 petites cavités et 8 grandes. Les petites cavités sont du type 5^{12} comme pour la structure sl. Les grandes cavités sont des hexadécaèdres notés $5^{12}6^4$. Ces cavités présentent 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales. La maille de type sII est une structure cubique de 17,3 Å d'arête qui contient 136 molécules d'eau. [2]
- **Structure sH** : c'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois cavités du type 5^{12} , deux cavités du type $4^35^66^3$ et une grande cavité du type $5^{12}6^8$. La maille de type **sH** est une structure hexagonale de paramètres de maille $a=12,26$ Å et $c=10,17$ Å, elle comporte 34 molécules d'eau. [2]

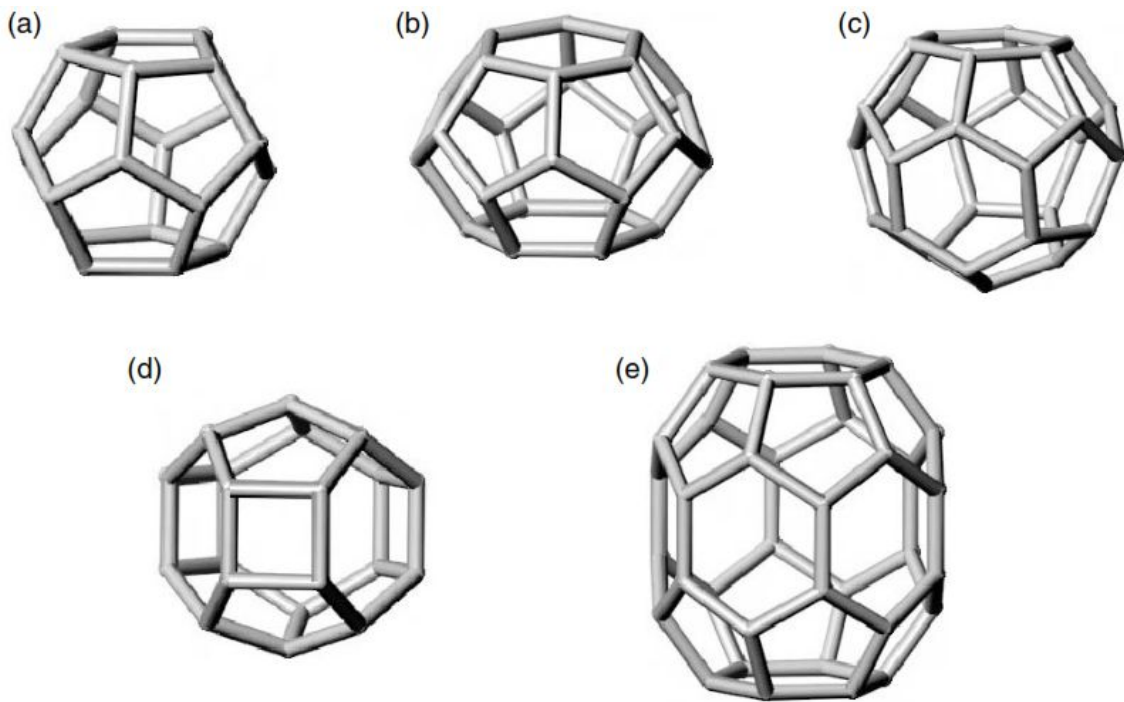


Figure I.1. Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^4$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^3 5^6 6^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e) [3]

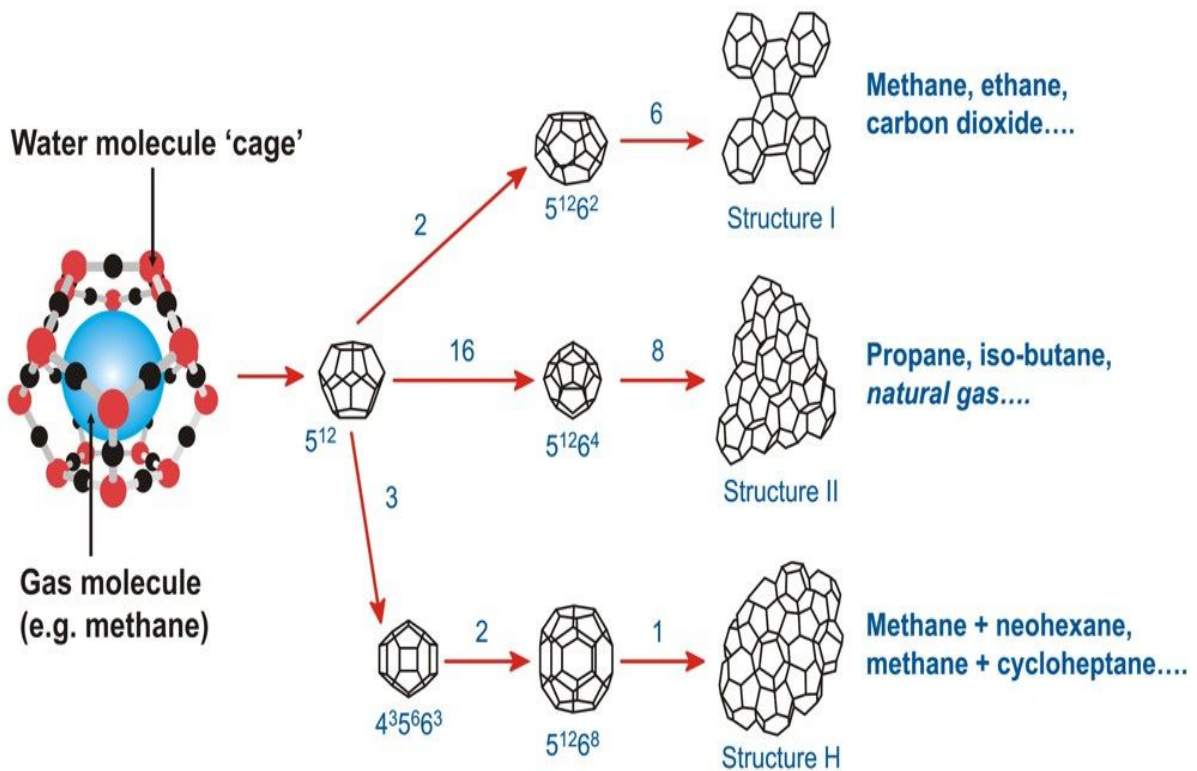


Figure I.2. Structures des hydrates [2]

Le tableau I.1 résume les données cristallographiques des trois structures.

Tableau I.1. Données cristallographiques sur les hydrates

Structure de l'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 /unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	1
Le rayon moyen de cavité (Å)	3.95	4.33	3.91	4.37	3.91	4.06	5.71
Nombre de coordinations ou nombre d'atomes d'oxygène par cavité	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de molécules d'eau/unités d'hydrates	46		136		34		
Type du cristal	cubique		Cubique		Hexagonale		
Taille du réseau (Å)	12,03		17,3		$a=12,26$ $c=10,17$		

1.1.2. Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz

Pour qu'une cavité soit stable, il faut que le rapport des diamètres du formateur d'hydrate et de la cavité soit compris entre 0,75 et 1. Quand ce rapport est inférieur à 0,75, le formateur d'hydrate peut rentrer dans la cavité, mais ne peut pas assurer sa stabilité. Lorsque ce rapport dépasse l'unité, le formateur ne pourra pas occuper la cavité. La Figure I.2, représente la variation des formateurs d'hydrates en fonction de leur taille aux structures d'hydrates formées.

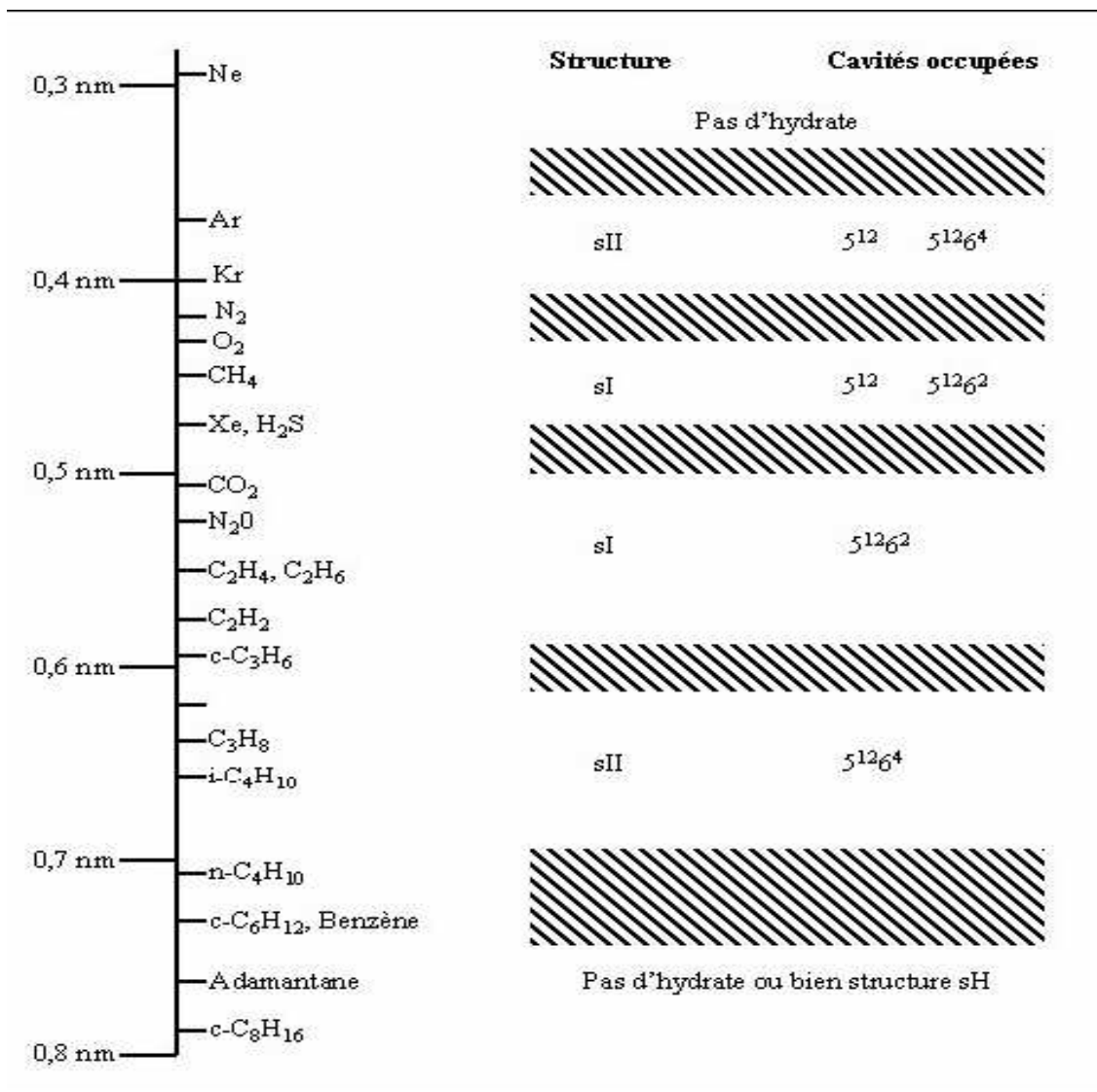


Figure I.3. Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées [2]

Les formateurs d'hydrates ayant un diamètre compris entre 0,4-0,55 nm engendrent des structures de type I. Les structures de type II sont formées par des formateurs d'hydrates de tailles moyennes, de diamètres compris entre 0,6-0,7 nm ou par des formateurs d'hydrates de petite taille, de diamètres inférieurs à 0,4 nm. Enfin, les mélanges gazeux constitués de petites molécules (inférieures à 0,55 nm) et de grandes molécules (0,8-0,9 nm) engendrent des structures de type H. [2]

1.2. Propriétés des hydrates de gaz

L'étude des propriétés des hydrates et les caractéristiques de leurs formation et décomposition a permis le développement de nouvelles technologies basées sur leurs propriétés.

L'étude des propriétés des hydrates a commencé avec l'arrivée des techniques de mesure modernes. Les techniques les plus utilisées à l'échelle moléculaire sont la DRX (Diffraction de Rayons X), la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la spectroscopie vibrationnelle (IR, Raman), etc. [3]

1.2.1. Le nombre d'hydratation

Le nombre d'hydratation est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de gaz piégés dans l'hydrate. Il est caractéristique d'une structure donnée d'hydrates.

Dans le cas de la structure SI qui contient 8 cages (2 petites et 6 grandes), si toutes les cages sont occupées, le rapport entre le nombre de mole d'eau et le nombre de mole de gaz (nombre d'hydratation) serait de $n=5,75$. Cependant, seulement une partie des cavités est occupée par les molécules de gaz. Le nombre d'hydratation dépendra donc du taux d'occupation des cavités (noté θ , qui sera défini dans une autre partie de ce travail).

Le nombre d'hydratation s'exprimera donc comme suit:

- Dans le cas d'un hydrate de gaz pur : $n_{hyd} = \frac{n_{eau}}{\sum_i v_i \theta_i}$
- Dans le cas d'un hydrate de mélange de gaz : $n_{hyd} = \frac{n_{eau}}{\sum_i \sum_j v_i \theta_i^j}$

Où n_{hyd} représente le nombre d'hydratation, n_{eau} le nombre de mole d'eau par maille, v_i le nombre de cavités de type i et θ_i^j le taux d'occupation de la cavité de type i par le gaz j

Il existe différentes méthodes de détermination du nombre d'hydratation d'un hydrate de gaz : [4]

- **Détermination à partir des équilibres de phases :** C'est une méthode de calcul indirect du nombre d'hydratation. Elle est basée sur le calcul de la différence entre l'enthalpie de formation de l'hydrate à partir de l'eau et du gaz et à partir de l'enthalpie de formation de la glace et du gaz.

- **Détermination par spectrométrie RAMAN** : Le calcul se fait en comparant l'intensité des spectres RAMAN des molécules de gaz et des molécules d'eau entre la phase liquide et la phase hydrate.
- **Détermination par mesure de la différence de pression** : Ce calcul se base sur la chute de pression dans un réacteur pendant la formation des hydrates due à la consommation de gaz.
- **Détermination par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)** : Cette méthode se base sur la détermination quantitative de la distribution du gaz dans les cages et la détermination de la différence de potentiel chimique entre la glace et l'hydrate vide.
- **Détermination par calorimétrie** : Dans ce procédé on estime la quantité de glace qui n'a pas réagi, ce qui permet de déterminer le nombre de moles d'eau dans l'hydrate par bilan matière.

1.2.3. Masse volumique des hydrates de gaz

La masse volumique des hydrates est une de leurs principales caractéristiques. Elle permet de mesurer le volume et la masse à haute pression. Il aura fallu attendre l'étude de la structure des hydrates par RMN et RPE (Résonance Paramagnétique Electrique) pour développer une méthode de calcul de la densité. Connaissant le volume d'une maille élémentaire de l'hydrate nous pouvons déterminer la masse volumique idéale de l'hydrate qui correspond à une occupation totale des cavités :

$$\rho^h = \frac{N_{eau} \left(M_{eau} + \frac{M_{gas}}{n_{hyd}} \right)}{N_a V_{maille}} \quad (I.1)$$

Tel que :

N_{eau} : Le nombre de molécules d'eau dans une maille élémentaire

M_{eau} : La masse molaire de l'eau

n_{hyd} : Le nombre d'hydratation

N_a : Le nombre d'Avogadro

M_{gas} : La masse molaire du gaz piégé

V_{maille} : Le volume de la maille élémentaire

Dans le cas d'un mélange de gaz, on détermine une masse molaire moyenne des gaz piégés qui sera fonction du taux d'occupation des cavités par les molécules de gaz:

$$M_{gas} = \sum_i x_i M_j = \sum_j M_j \frac{\sum_i v_i \theta_i^j}{\sum_i \sum_k v_i \theta_i^k} \quad (1.2)$$

M_j : La masse molaire du gaz j

x_j : La fraction molaire du gaz j

θ_i^j : Le taux d'occupation de la cavité i par le gaz j

1.2.4. Diagrammes de phases

Dans les gammes habituelles de pression et de température, l'eau se présente à l'état d'eau liquide ou de glace, et de traces d'eau vapeur dans la phase gaz. Le composé gazeux peut se présenter soit à l'état gazeux, supercritique ou liquide. En phase liquide, le composé gazeux pourra être soit dissous dans la phase aqueuse, soit distinct si sa solubilité est insuffisante.

Les diagrammes de phases eau/gaz/hydrate/glace peuvent être ainsi extrêmement complexes. Le travail de Mooije-van den Heuvel (2004) [5] constitue un travail de référence sur lequel le lecteur pourra s'attarder. Pour notre travail, nous nous concentrerons sur le CO₂ et le N₂. Le CO₂ peut se condenser et former une phase distincte de l'eau dans nos gammes de pression et de température (pression critique=7.4 MPa, température critique=304,2K). L'azote qui est à l'état supercritique (Pc=3,5 MPa, Tc=132,9K) ne peut pas condenser. Ces deux gaz ne présentent pas un diagramme de phases identique. Les conditions de pression et de température déterminent dans quelles phases (gaz, liquide, glace, hydrate) vont exister les molécules d'eau et de gaz. La Figure 1.3 montre un diagramme de phase qui présente les phases susceptibles d'exister pendant la formation d'un hydrate de gaz à partir des molécules d'eau et de gaz (avec un excédent de molécules de gaz). [6]

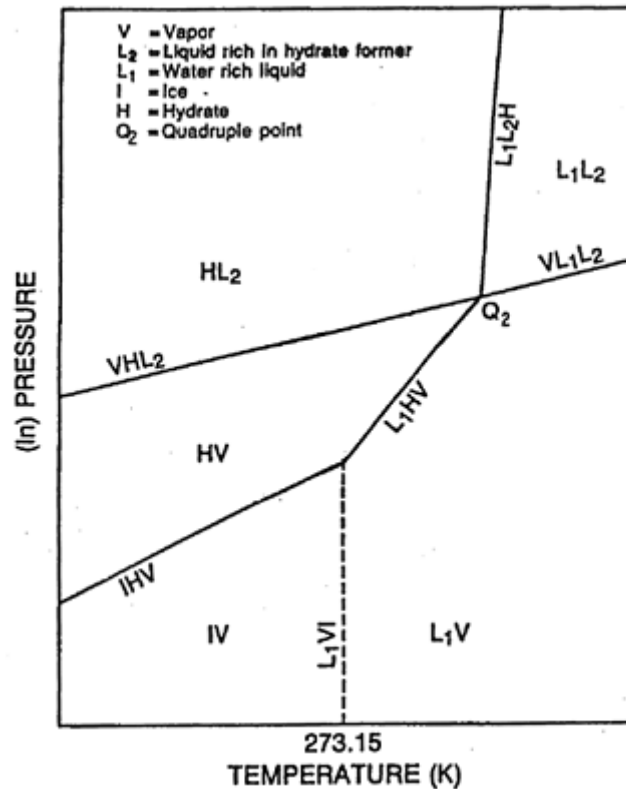


Figure I.4. Diagramme de phase pour les composés condensables [6]

Considérons un réacteur sous pression contenant une phase gaz (un composé) et une phase liquide (eau). Si le système est comprimé à une température inférieure à celle du point quadruple Q₂, dans ce cas la pression atteint une valeur qui permet la formation de l'hydrate. [6]

On aura trois phases coexistantes : la phase gaz (V), la phase liquide enrichi en eau (L₁) et la phase hydrate (H). Si les quantités de gaz ou d'eau présentes dans le système sont insuffisantes, le gaz peut se dissoudre complètement dans l'eau ou l'eau peut se vaporiser complètement dans le gaz, dans ce cas on ne peut pas former d'hydrates si le système n'est pas comprimé à très haute pression.

Donc si le système est comprimé d'avantage, de plus en plus d'hydrates vont se former jusqu'à épuisement de toute l'eau ou tout le gaz, on sera en présence de deux phases (hydrate et vapeur). Si les deux phases restantes sont la phase hydrate et la phase gaz, le système peut être comprimé jusqu'à ce que le point de rosé soit atteint et le gaz se liquéfie (dans le cas des composés condensables comme par exemple le CO₂, le C₂H₆, le C₃H₈ et le H₂S). On aura un point quadruple (Q₂) ou coexistent quatre

phases : hydrate (H), vapeur(V), liquide (L1) et une phase liquide riche en espèce formant l'hydrate L2. La courbe L1L2H est quasiment verticale puisque les phases en équilibre sont toutes condensées. En pratique, quelle que soit la pression, les hydrates n'existent pas pour des températures supérieures à celle du point quadruple Q2 (ou alors pour des pressions « infinies » telles que celles au cœur des géantes gazeuses des systèmes planétaires). Si la température du système est inférieure à la température de formation de la glace la phase liquide L1 est remplacée par la glace (I) (voir Figure I.4)

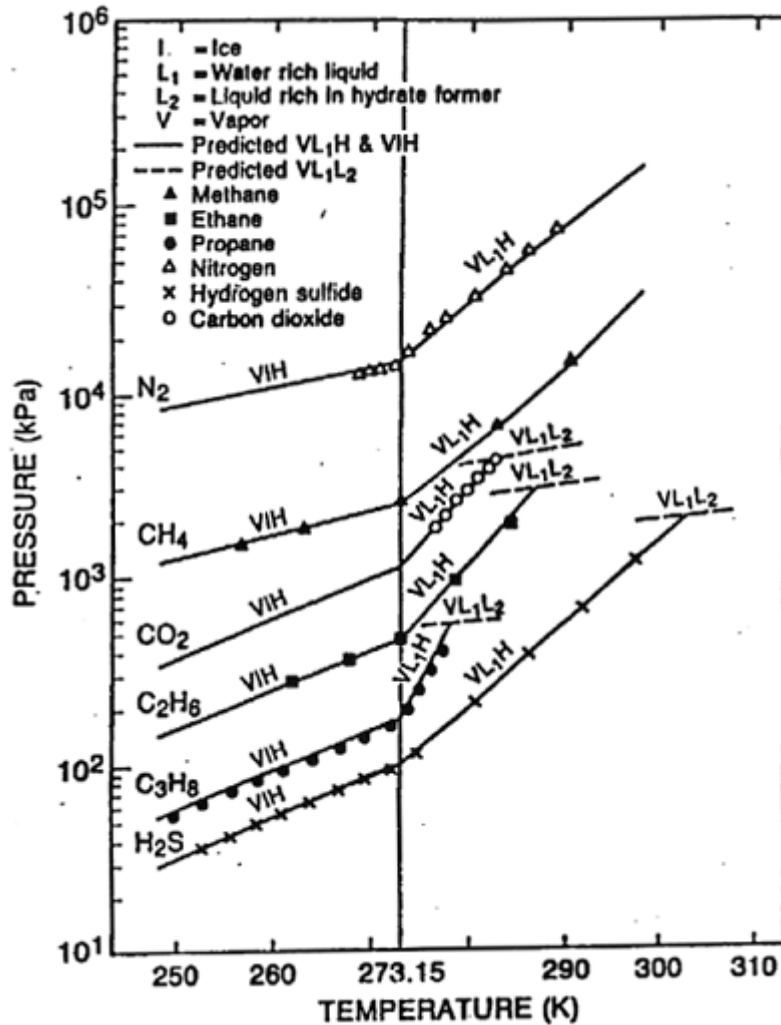


Figure I.5. Diagrammes de phases de quelques hydrates [6]

La Figure I.5 donne des diagrammes de phase pour différents hydrates de gaz.

Comme la montre la Figure I.5, certains gaz présentent deux points quadruples comme le CO₂ et C₃H₈.

Les gaz supercritiques tels que le méthane et l'azote (température critique de 191 K et 126 K respectivement) donnent un diagramme avec uniquement un point quadruple inférieur.

Le Tableau I.2 donne les coordonnées des points quadruples pour certains gaz.

Tableau I.2. Coordonnées des points quadruples [2]

Composé	T ₁ (°K)	P ₁ (MPa)	T ₂ (°K)	P ₂ (MPa)
CH ₄	272,9	2,563	-	-
C ₂ H ₆	273,1	0,530	287,8	3,39
C ₃ H ₈	273,1	0,172	278,8	0,556
N ₂	271,9	14,338	-	-
CO ₂	273,1	1,256	283,0	4,499
H ₂ S	272,8	0,093	302,7	2,239

Les courbes d'équilibres de Kamath (1984) [7] sont déterminées avec des corrélations établies à partir de pressions expérimentales d'équilibre de dissociation

$$p = e^{(ax + \frac{b}{t})} \quad (I.3)$$

Pression est en kPa et la température en K. Les paramètres A et B sont donnés dans le Tableau I.3 ainsi que les domaines de température (en K) pour lesquels la relation est applicable. La constante a est sans dimension tandis que b est homogène à la température.

Tableau I.3. Paramètres de corrélations des courbes d'équilibre de phases [7]

GAZ	structure	A	B	Domaine de T (°K)
CH ₄	I	14,7170	-1886,790	248-273
		38,9803	-8533,800	273-298
C ₂ H ₆	I	17,5110	-3104,535	248-273
		44,2728	-10424,248	273-287
C ₃ H ₈	II	17,1560	-3269,6455	248-273
		67,1301	-16921,840	273-278
CO ₂	I	18,5936	-3161,410	248-273
		44,5776	-10245,010	273-284
N ₂	I	15,1289	-1504,276	248-273
		37,8079	-7688,6255	273-298
H ₂ S	I	16,5597	-3270,409	248-273
		34,8278	-8266,1023	273-298

Dans le cas particulier des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone, Bonnefoy (2005) [8] propose une corrélation plus précise qui tient compte des données expérimentales de la littérature. La corrélation s'écrit sous la forme :

$$P = e^{(a+bT+cT^2)} \quad (I.4)$$

Les paramètres A, B et C sont donnés dans le Tableau I.4 La température est exprimée en Kelvin et la pression en MPa. Il est à noter que l'écart entre les deux formules n'est pas négligeable.

Pour $T=280$ K, la formule avec les paramètres de Kamath (1984) [7] prévoit une formation des hydrates de méthane pour une pression de 49,24 bar alors que la corrélation de Bonnefoy (2005) [8] prévoit une pression de 52,37 bar.

Tableau I.4. Coordonnées des points quadruples [2]

GAZ	A	B	C	Domaine de T (°K)
CH ₄	-8,64770	-0,035177	0	260-273
	-27,21500	0,103110	0	273-285
CO ₂	-11,73789	0,043600	0	260-273
	108,51850	-0,904020	0,00185853	273-283

Chapitre II : Cinétique et conditions thermodynamiques de formation d'hydrates

2.1. Cinétique de formation des hydrates

2.1.1. Introduction

La formation des cristaux d'hydrates comporte une phase de "nucléation" suivie d'une phase de "croissance" des cristaux d'hydrates à partir des noyaux de nucléation. [9] La nucléation et la croissance des hydrates, prend en considération la consommation de gaz en fonction du temps (Figure II.1) pour un système agité fonctionnant à pression et à température constante. Une cellule autoclave contenant de l'eau est mise sous pression de gaz et portée aux conditions de formation d'hydrates (P, T). Le gaz est ajouté à partir d'un réservoir pour maintenir une pression constante pendant le temps de formation d'hydrates. Le débit de consommation de gaz est le débit de formation d'hydrates qui peut être contrôlé par la cinétique, la chaleur ou le transfert de masse. [10]

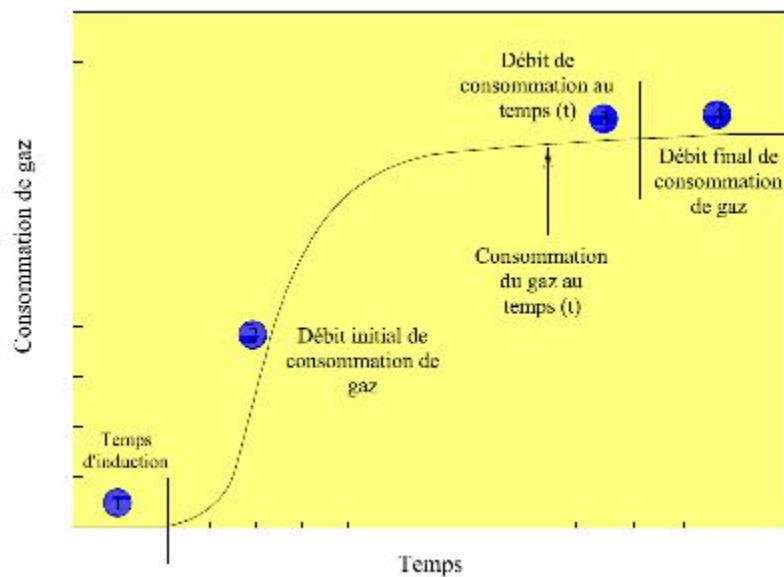


Figure II.1. Consommation du gaz au cours de la formation d'hydrates. [11]

Le temps d'induction (région 1) ou temps de latence (temps de l'incubation) est défini, comme le temps nécessaire pour former des noyaux de nucléation. [12]

Au cours du période d'induction, les conditions de température et de pression sont à l'intérieur de la région de stabilité d'hydrates. Toutefois, l'hydrate ne se forma pas dans cette

période en raison de la métastabilité (c'est-à-dire la possibilité d'un état non stable qui persiste pendant une longue période de temps).

La période de croissance (région 2) où une croissance très rapide d'hydrates se produit. Au cours de cette période, le gaz est concentré dans les cavités d'hydrates. Comme l'eau est consommée par la formation d'hydrates, la pente de la courbe de la consommation de gaz diminue finalement avec le temps (régions 3 et 4).

Une autre expérience de formation et de dissociation d'hydrates est représentée dans la Figure II.2 [11]. Dans ce cas, le volume est constant et la température est variable pendant l'expérience. Dans l'appareil d'expérimentation, une cellule autoclave agitée contient de l'eau qui est sous pression en présence du méthane à la température et à la pression appropriées. Comme la température de la cellule est réduite, la pression diminue en raison de la contraction du gaz ainsi que la solubilité du gaz suite au refroidissement à un volume constant. Ni le gaz ni l'eau ne sont ajoutés au système pendant l'expérience. [10, 11]

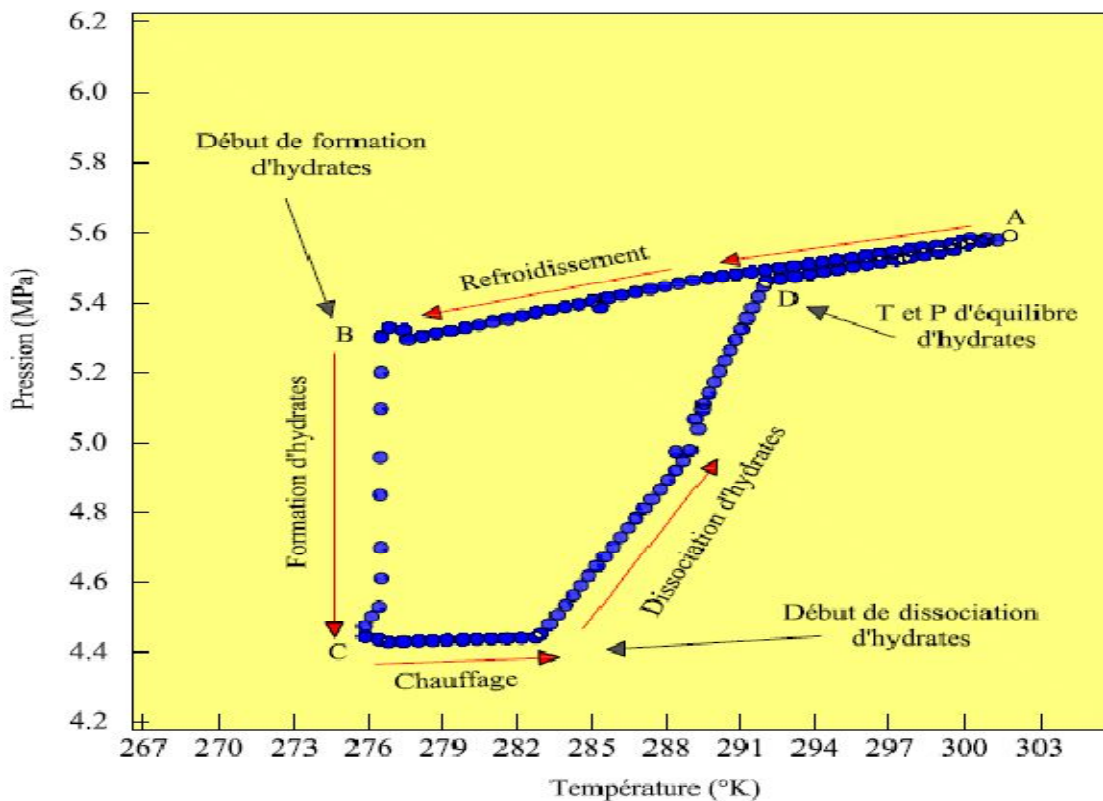


Figure II.2. Courbe P, T de formation d'hydrate de méthane. [11]

La métastabilité du système empêche la formation d'hydrates immédiatement au point D (à la température et à la pression d'équilibre de l'hydrate (Figure II.2)). A cet endroit, la pression du système continue de diminuer de façon linéaire avec la température pendant un certain temps, sans formation d'hydrates (la période d'induction se situe entre A et B. Au point B, les hydrates commencent à se former. La pression diminue rapidement au Point C (environ 1,01 MPa ou 10 atm en ½ h). B à C est la période de croissance.

La dissociation des hydrates commence lorsque la cellule est chauffée à partir du point C (Figure II.2), de telle sorte que la pression du système augmente, d'abord lentement, puis brusquement le long de la ligne de dissociation (entre les points C et D). Finalement au point D, les hydrates sont totalement dissociés. Les conditions d'équilibre des hydrates (ou température et pression de dissociation des hydrates) sont données par le point D.

2.1.2. Nucléation d'hydrates

La nucléation des hydrates est le processus au cours duquel de petits groupes d'eau et de gaz (noyaux d'hydrates) se développent et se dispersent dans une tentative pour atteindre une taille critique pour une croissance continue. L'étape de nucléation est un phénomène microscopique impliquant des dizaines de milliers de molécules et il est difficile à l'observer en laboratoire [13]. La formation des germes, qui est souvent dite "nucléation primaire", s'effectue au sein d'une phase fluide en absence de l'interface solide/fluide et la nucléation est donc appelée homogène. La nucléation hétérogène résulte de la présence de surfaces solides autres que les cristaux (paroi de la conduite, particules solides en suspension). Après la formation des germes, une deuxième vague de nucléation se déclenche et dite "nucléation secondaire". [9]

Tant que ce germe de nucléation n'a pas atteint une taille critique, il est instable et peut se dissocier. Les germes ayant atteint cette taille se développent par croissance.

2.1.3. Croissance d'hydrates

L'étape de nucléation est suivie par une étape de croissance. Cette croissance se produit généralement en phase aqueuse. Elle nécessite une diffusion des molécules d'hydrocarbures dans la phase aqueuse et elle est plus rapide au voisinage de l'interface. [14]

Toutefois, pendant le processus de croissance, le transfert de masse et de chaleur sont d'une importance majeure [11]. Dans la Figure II.2 le régime de croissance est la période entre les

points B et C, dans lequel une importante quantité de gaz est incorporée dans la phase hydrate. La période analogue dans la Figure II.1 est la période (2).

2.1.4. Modèles cinétiques

En général il existe trois modèles principales qui décrivent la cinétique de formation des hydrates qui sont :

- Modèle de Vysniauskus et Bishnoi (1983) : dans ce modèle, la formation d'hydrates est simulée par une réaction chimique et la vitesse de la réaction de formation d'hydrates de Méthane, proposée par ces deux auteurs, est une fonction de l'aire inter-faciale, la constante cinétique, l'énergie d'activation, l'ordre global de la réaction par rapport à la pression et des paramètres relatifs à la nucléation ajustées expérimentalement. [15, 16, 17]
- Modèle d'Englezos et al (1987), qui fait intervenir une étape de diffusion de gaz suivi d'une étape d'incorporation des ces molécules dans le réseau cristallin. Le nombre de moles de gaz consommé au cours de la croissance d'une particule d'hydrate est une fonction de la surface des particules et des coefficients relatifs à la cinétique de diffusion et d'incorporation. [15, 18, 19]
- Modèle de Slim et Sloan (1989) : Ce modèle basé sur l'application des équations qui décrivent un phénomène de transfert thermique en considérant que la résistance globale de transfert est une combinaison des coefficients cinétique de formation d'hydrates et du coefficients de transfert thermique. [17, 20]

2.2. Conditions thermodynamiques de formation d'hydrates

2.2.1. Détermination des conditions de formation d'hydrates

Humphrey Davy et *Micheal Faraday* en 1811, ont découvert, lors de leurs expériences sur le mélange eau-chlore, la formation d'un solide, ayant l'apparence d'une glace à des températures au-dessus de la température de congélation d'eau, appelé par suite hydrate de gaz. Depuis cette date, les études expérimentales ont montré que plusieurs substances sont capables de former des hydrates. A titre d'exemple, l'hydrate de Brome, de Dioxyde de sulfure, de Bromure d'éthyle et de l'Iodure de méthyle. [21, 22, 23] En 1934, *Hammerschmidt* a remarqué que le blocage des pipelines transportant le gaz naturel est dû à la formation de bouchons d'hydrates. Les problèmes d'hydrates rencontrés dans l'industrie gazière ont

poussé les recherches vers la détermination des conditions de formation d'hydrates pour éviter ces derniers. [21, 24]

Dans l'objectif de développer une méthode pour prédire la pression de formation d'hydrates à une température donnée. Carson et Kartz, en 1942, ont proposé une méthode basée sur la détermination de coefficient d'équilibre. Des courbes donnant les valeurs de ces coefficients en fonction de la température et de la pression ont été établies pour le Méthane, l'Ethane, le Propane, le Dioxyde de carbone et l'Hydrogène sulfuré. Par la suite, Kartz, en 1959, a proposé un autre diagramme qui permet de prévoir pour un gaz naturel la température de formation d'hydrates à une pression donnée (ou l'inverse), en fonction de la densité du gaz naturel. [21]

Les études de *Van der Waals* et *Platteeuw* (en 1959) ont conduit à l'apparition d'un modèle statistique permettant le calcul du potentiel chimique de l'eau en phase hydrate, la chaleur de formation d'hydrates et ensuite l'établissement des conditions d'équilibre. [22, 24]

Parrish et Prausnitz en 1972 [24], ont proposé un algorithme pour le calcul numérique de l'équilibre eau-hydrate basant sur l'égalité des deux différences de potentiel chimique :

- La différence entre le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate et celui de l'eau en phase hypothétique d'hydrate (ou les cavités du réseau cristallin sont vides) est désignée par la formule suivante :

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^H - \mu_W^\beta \quad (II.1)$$

$\Delta\mu_W^H$: Différence entre le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate et celui de l'eau en phase hypothétique d'hydrate ;

μ_W^H : Potentiel chimique de l'eau en phase hydrate ;

μ_W^β : Potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique d'hydrate.

- La différence entre le potentiel chimique d'eau en phase aqueuse et celui de l'eau en phase hypothétique est indiquée par la relation suivante :

$$\Delta\mu_W^{I/L} = \mu_W^{I/L} - \mu_W^\beta \quad (II.2)$$

$\Delta\mu_W^{I/L}$: Différence entre le potentiel chimique d'eau en phase aqueuse et celui de l'eau en phase hypothétique;

$\mu_W^{I/L}$: Potentiel chimique d'eau en phase aqueuse;

μ_W^β : Potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique d'hydrate ;

Ils ont proposé, de déterminer :

- Le potentiel chimique de l'eau en phase aqueuse à une pression de référence (Pr) utilisant une relation empirique ;
- Le potentiel chimique de l'eau en phase aqueuse à la pression de formation d'hydrates (P).

La relation empirique, proposée par ces deux savants, est une fonction de la température et des caractéristiques de la structure formée. John et Holder (1981) [25] ont justifié que la différence remarquée entre les pressions d'équilibre calculées après l'utilisation de l'algorithme de Parrish et Prausnitz, et celles qui sont obtenues expérimentalement est due à la non-sphéricité des cavités et des molécules gazeuses engagées.

La forme sphérique des deux cavités de la structure II (sII) et la petite cavité de la structure I (sI) permet d'utiliser une énergie moyenne des interactions entre la molécule de gaz et les molécules d'eau qui se trouvent à une distance R (R est le rayon de la cavité) du centre de la cavité. Cette approche n'est pas valable pour la grande cavité de la structure I (sI) parce qu'elle a une forme ovale. [25]

John et Holder ont proposé que la grande cavité de la structure I (sI) soit sphérique et ils ont déterminé ses caractéristiques optimales (rayon, nombre de coordination) qui minimise la différence entre les pressions calculées et celles obtenues expérimentalement. [26]

Pour déterminer l'effet de ces interactions sur les conditions de formation d'hydrates, John et Holder ont supposé que les molécules d'eau soient distribuées dans trois niveaux autour de chaque cavité. [27]

En 1987, Ripmeester et al ont découvert la présence d'une troisième structure d'hydrates (sH) et par la suite beaucoup de recherches et d'études ont été effectuées

dans le but de sélectionner les substances capables de former cette structure. [28, 29, 30, 31]

Les résultats de prédiction des conditions de formation d'hydrates présentent une déviation très importante par rapport aux données expérimentales [26, 32].

Pour contourner ce problème, Chen et Guo ont ajouté au modèle de Van Der Waals et Platteeuw un terme correctif en prenant en compte les interactions entre les différentes molécules gazeuses engagées dans les deux types de cavités [32]. Récemment, Klauda et Sander[33] ont suggéré un nouveau terme correctif pour modéliser, encore, ces interactions, mais les résultats délivrés par ces auteurs présentent une erreur non négligeable qui dépasse, dans plusieurs tests 20%.

2.2.2. Principe de calcul des conditions de formation d'hydrates

La condition d'équilibre thermodynamique s'exprime par l'égalité du potentiel chimique dans les phases en présence pour chaque constituant i contenu dans le mélange considéré [5, 6, 33].

Pour un système qui comprend une phase d'hydrate, le calcul d'équilibre de phases, par exemple hydrate-eau liquide-gaz (H-Lw-Lh-V), est défini comme suit :

$$\mu_i^H = \mu_i^{L/i} = \mu_i^{V/Lh} \quad (II.3)$$

Avec $i=1, n$

n : nombre de constituants ;

μ_i^H : Potentiel chimique du constituant i en phase hydrate ;

$\mu_i^{L/i}$: Potentiel chimique du constituant i en phase aqueuse (liquide ou solide) ;

$\mu_i^{V/Lh}$: Potentiel chimique du constituant i en phase gazeuse ou en phase liquide riche en hydrocarbures ;

Le potentiel chimique peut être remplacé par la différence du potentiel chimique ($\Delta\mu$) ou la fugacité (f) si on considère le même état de référence pour les phases présentes en équilibre [5, 33]. Dans ce cas la relation (3.4) s'écrira alors :

$$\Delta\mu_i^H = \Delta\mu_i^{L/i} = \Delta\mu_i^{V/Lh} \quad (II.4)$$

$\Delta\mu_i^H$: Différence potentiel chimique du constituant i en phase hydrate ;

$\Delta\mu_i^{L/i}$: Différence potentiel chimique du constituant i en phase aqueuse (liquide ou solide) ;

$\Delta\mu_i^{V/Lh}$: Différence potentiel chimique du constituant i en phase gazeuse ou en phase liquide riche en hydrocarbures ;

La différence entre les potentiels chimiques est définie par la relation suivante :

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (II.5)$$

Où :

$\Delta\mu_i$: Différence du potentiel chimique du constituant i ;

μ_i : Potentiel chimique du constituant i ;

μ_i^0 : Potentiel chimique du constituant i à l'état de référence.

En présence d'une phase hydrate, on peut déterminer le potentiel chimique de l'eau en se basant sur le modèle de Van Der Waals et Platteeuw, et le calcul d'équilibre revient à résoudre l'équation :

$$\Delta\mu_i^H = \Delta\mu_i^{L/i} \quad (II.6)$$

Avec

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^H - \Delta\mu_W^\beta \quad (II.7)$$

Où :

$\Delta\mu_W^H$: Différence entre le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate et celui de l'eau en phase hypothétique d'hydrate ;

$\Delta\mu_W^H$: Potentiel chimique de l'eau en phase hydrate ;

$\Delta\mu_W^\beta$: Potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique d'hydrate.

Et

$$\mu_W^{L/I} = \mu_W^{L/I} - \mu_W^\beta \quad (II.8)$$

Où :

$\Delta\mu_W^{L/I}$: Différence entre le potentiel chimique d'eau en phase aqueuse et celui de l'eau en phase hypothétique;

$\mu_W^{L/I}$: Potentiel chimique d'eau en phase aqueuse;

μ_W^β : Potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique.

2.2.3. Caractérisation des phases à l'équilibre

2.2.3.1. Phase hydrate

Le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate est déterminé par l'utilisation du modèle statistique de Van Der Waals et Platteeuw [5, 6, 33, 34]. L'évolution de ce potentiel en fonction des conditions d'équilibre (température, pression, composition du gaz) nécessite le calcul du potentiel d'énergie d'interaction moléculaire et la mise en œuvre d'une équation d'état qui permet d'établissement de la fugacité de tous les constituants.

Le modèle de *Van Der Waals et Platteeuw* met en relation les caractéristiques microscopiques de la structure formée et les propriétés thermodynamiques du gaz [5, 6, 24, 33]. Le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate est écrit sous la forme :

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta + RT \sum_i v_i + \ln(1 - \sum_j \theta_{ij}) \quad (\text{II.9})$$

Avec

Où :

v_i : Nombre de cavités i par molécule d'eau ;

R : Constante des gaz parfaits (8.3144 J/ (mol.K)) ;

T : Température (K) ;

θ_{ij} : Possibilité d'occuper la cavité i par la molécule j ;

La possibilité d'occuper la cavité i par la molécule j (θ_{ij}), est donnée par l'expression suivante :

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_i}{1 + \sum_j C_{ij} \cdot f_i} \quad (\text{II.10})$$

Où :

f_i : Fugacité du constituant j dans la phase gazeuse ;

C_{ij} : Constante de *Langmuir* relative au constituant j occupant la cavité i .

La constante de *Langmuir* relative au constituant j occupant la cavité i , est donnée par la relation suivante :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R_i - a_j} e^{w_{ij}(r)/kt} \cdot r^2 dr \quad (\text{II.11})$$

w_{ij} : Potentiel d'interaction de *kihara* qui exprime l'énergie d'interaction moyenne entre la molécule engagée j et les molécules d'eau formant la cavité i ;

R_i : Rayon moyen de cavité i ;

a_j : Rayon du noyau solide de la molécule engagée j ;

K : Constante de Boltzmann ($1.380658 \cdot 10^{-23}$ j/K).

Lors du calcul de la constante de *Langmuir* selon l'équation (II.11), on considère que la distance entre les molécules d'eau et le centre de cavité est fixe, mais cette supposition influe négativement sur la détermination de la pression de formation d'hydrates et ne justifie pas le positionnement de quelques molécules dans certaines orientations. [27]

Les informations données par [33], illustrées dans le Tableau II.1, montrent que les molécules d'eau ne se situent pas à la même distance du centre de cavité.

Tableau II.1. Distribution des molécules d'eau dans la structure I (sI) formée par l'oxyde d'éthylène [33]

	Petite cavité (5^{12})		Grande cavité ($5^{12}6^2$)			
-Nombre des molécules d'eau formant la cavité	20		24			
-Rayon moyen (Å°)	3,908		4,326			
-type de couche	i	k	i	K_1	K_2	C
-Nombre des molécules d'eau dans la couche	8	12	8	8	4	4
-Rayon moyen	3,83	3,96	4,47	4,06	4,645	4,25

John et Holder [25, 27] ont conclu que les interactions entre la molécule engagée et les molécules d'eau sont mieux approchées, si on prend en compte la contribution des interactions entre la molécule invitée et d'autres molécules d'eau situées plus loin et qui peuvent appartenir à la formation des cavités voisines, d'où l'idée qui consiste à supposer que la molécule incorporée est entourée par des molécules d'eau arrangées dans trois niveaux. L'équation (II.12) est l'expression proposée, par ces deux auteurs, pour le calcul de la constante de Langmuir :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R1-aj} e^{\left(\frac{\sum n w_{ij}^n}{KT}\right)} r^2 dr \quad (II.12)$$

Où :

n : Nombre de couches formées par les molécules d'eau qui entourent la cavité i ;

$R1$: Rayon de la première couche de la cavité i (m).

2.2.3.2 Phase aqueuse

Dans le principe de calcul, on suppose que la phase hydrate soit en équilibre avec la phase liquide riche en eau (Lw) et que les potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases soient égaux. Le potentiel chimique de l'eau en phase aqueuse est donné en fonction de la température et de la pression par l'expression (II.13) [5, 6, 26, 32, 33]. Le développement de cette équation, donnée par *Holder et al.*

$$\frac{\Delta\mu_w}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} + \int_0^p \frac{\Delta v_w}{RT} dp - \ln a_w \quad (II.13)$$

Avec

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_{pw} dt \quad (II.14)$$

Et

$$\Delta c_{pw} = \Delta h_{pw}^0 + \alpha(T - T_0) \quad (II.15)$$

Les quatre principaux paramètres de cette relation sont :

$\Delta\mu_w^0$: La différence entre le potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique et celui de l'eau en phase aqueuse (L/l) (calculés à $T=273.15K$ et $P=0$ atm) ;

Δh_w^0 : La différence entre l'enthalpie molaire de l'eau en phase hypothétique et celui de l'eau en phase aqueuse (L/l) (calculés à $T=273.15K$ et $P=0$ atm) ;

Δv_w : Différence entre les volumes molaires de l'eau dans les deux phases mentionnées précédemment ;

a_w : Activité de l'eau ;

L'activité de l'eau dépend de la quantité du gaz dissoute dans la phase aqueuse. Elle est exprimée, dans ce cas, par la fraction de l'eau présente dans cette phase :

$$a_w = 1 - \sum_j^i x_i \quad (II.16)$$

$j=1, n$ avec n est le nombre de constituants dissous dans l'eau ;

x_i : est la fraction molaire du constituant j dans la phase liquide.

Chapitre III : Prévention des hydrates

1. Introduction

Les courbes de formation et de dissociation des hydrates sont utilisées pour définir la relation entre la pression et la température dans lesquelles se forment les hydrates et se dissocient. Ces courbes peuvent être générées par une série d'expériences en laboratoire, ou plus communément, sont réalisées à l'aide d'un logiciel thermodynamique tel que le PVTsim basé sur la composition des hydrocarbures et les phases aqueuses dans le système. [25, 26]. La Figure III.1 représente un exemple de ces courbes, qui montre la stabilité des hydrates de gaz naturel en fonction de la pression et de température.

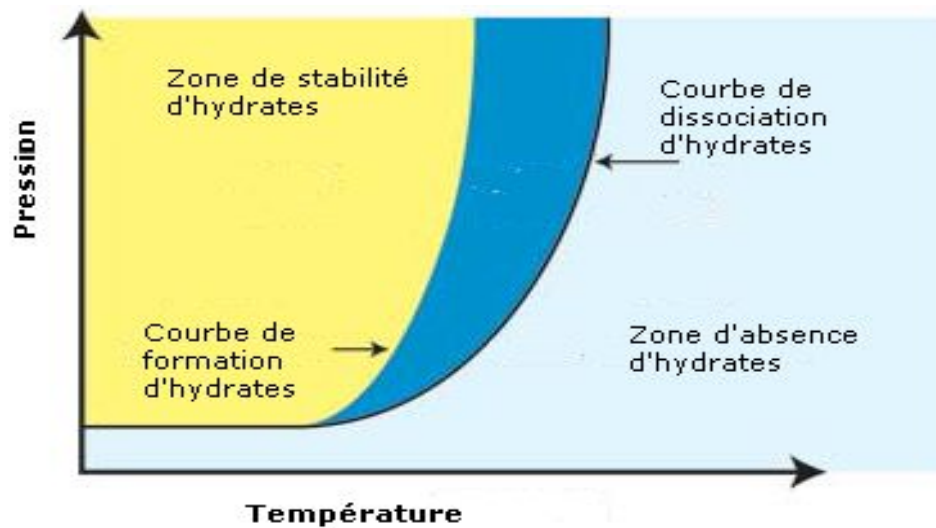


Figure III.1. Zone de formation et de dissociation des hydrates. [26].

A droite de la courbe se trouve la région de dissociation dans laquelle les hydrates ne se forment pas; l'opération dans cette région est sans risques de formation des bouchons d'hydrates.

A gauche de la courbe se trouve la région de formation des hydrates. Dans cette zone, les hydrates sont thermodynamiquement stables. La stabilité des hydrates augmente avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température.

La zone comprise entre la courbe de formation et la courbe de dissociation d'hydrates, est appelée zone métastable où l'hydrate formé n'est pas stable. Régulièrement l'opération dans cette région métastable constitue un risque.

L'interprétation thermodynamique des hydrates montre les conditions de température, de pression ainsi que la composition qu'un hydrate peut former. Cependant, elle ne montre pas où et quand un bouchon d'hydrates peut se former dans le système. Les bouchons d'hydrates peuvent se former dans quelques minutes, ou prendre plusieurs jours pour obturer la ligne de production. Il existe deux mécanismes de formation de bouchons, dans l'un les hydrates se forment lentement sur le fond de la conduite, réduisant ainsi lentement le flux, et dans l'autre les hydrates s'agglomèrent dans le liquide en vrac formant des masses d'hydrates qui éventuellement finissent par bloquer la circulation du fluide. [27]

Les mécanismes de formation des bouchons ne sont pas encore bien compris, bien que l'on sache que certaines géométries, telles que les restrictions de débit au niveau des duses sont sujettes à la formation des bouchons d'hydrates. [28] Le contrôle des hydrates consiste à maintenir les conditions du système en dehors de la zone dans laquelle les hydrates sont stables. Pendant les opérations de production d'hydrocarbures, les températures sont généralement au-dessus de la température de formation des hydrates, même avec les hautes pressions du système au niveau de la tête de puits (de l'ordre de 1000 à 5000 psi). Toutefois, au cours d'un arrêt des systèmes isolés, les températures chuteront à des températures basses (moins de 1°C en hiver). [26, 29]

Lorsque la température et la pression sont dans la zone de formation d'hydrates, les hydrates se forment tant que l'eau et les hydrocarbures légers sont disponibles et peuvent éventuellement former des bouchons. L'élimination des bouchons d'hydrates au niveau des équipements ou dans les lignes d'écoulement constitue des problèmes pour la sécurité, nécessitant beaucoup de temps d'autant plus qu'elle est très coûteuse [30, 31, 32]. La formation des hydrates, est généralement empêchée par plusieurs méthodes, y compris le contrôle de la température, le contrôle de la pression, l'élimination de l'eau, le changement de l'équilibre thermodynamique avec des inhibiteurs chimiques tel que le méthanol, TEG ou le DEG, etc. [26]

2. Prévention des hydrates

La formation des hydrates peut être évitée en se plaçant en dehors des conditions thermodynamiques de formation. Ceci peut être réalisé en augmentant la température à une pression donnée, ou abaissant la pression à une température donnée.

Il est nécessaire pour éviter la formation des hydrates soit de réduire la teneur en eau du gaz par l'opération de séchage, soit d'utiliser des inhibiteurs.

Les systèmes de gaz contiennent généralement de petites quantités d'eau, ce qui leur permet d'être traités en permanence avec du méthanol ou du glycol pour éviter la formation d'hydrates. Ces inhibiteurs empêchent la formation d'hydrates en déplaçant la courbe de stabilité des hydrates à des températures plus basses pour une pression donnée. Avec le temps et en cours de production, les systèmes produisent trop d'eau, donc il est difficile de les traiter avec le méthanol ou glycol. [28] Les techniques de prévention d'hydrates sont :

- Utilisation d'inhibiteurs ;
- Réduction de pression ;
- Déshydratation;
- Isolation ;
- Chauffage.

2.1. Utilisation d'inhibiteurs

En général il existe deux types d'inhibiteurs d'hydrates utilisés qui sont : [33]

- Les inhibiteurs thermodynamiques (THI) ;
- Les inhibiteurs d'hydrate de faible dose (LDHI).

Les inhibiteurs thermodynamiques empêchent la formation des hydrates en réduisant la température à laquelle se forment les hydrates en changeant le potentiel chimique de l'eau [34, 35, 36]. Par contre, les inhibiteurs d'hydrate à faible dose ne changent pas la température de formation des hydrates. Ils interfèrent avec la formation des cristaux d'hydrates ou avec l'agglomération des cristaux dans les bouchons. Les anti-agglomérants peuvent fournir une protection plus importante que les inhibiteurs cinétiques des hydrates. [37, 38]

La différence dans le principe d'inhibition des hydrates entre les inhibitrices thermodynamiques et les inhibiteurs d'hydrate à faible dose est montrée dans la Figure III.2.

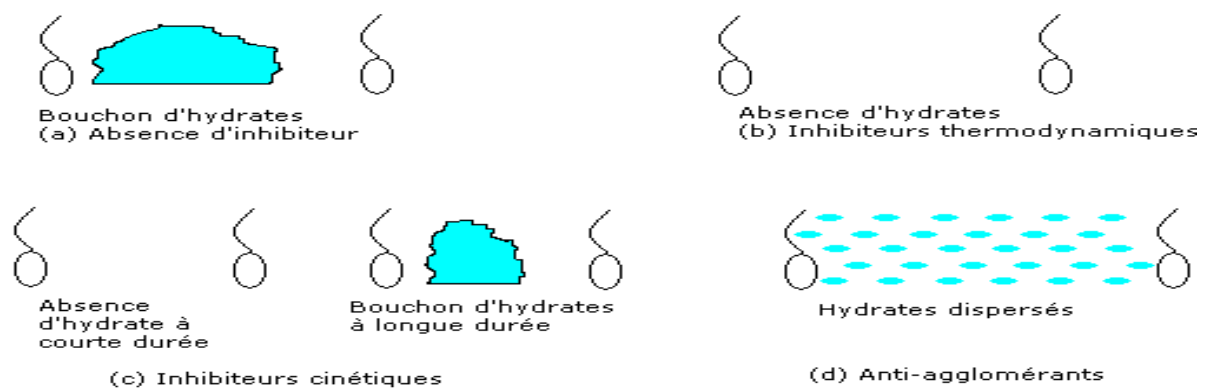


Figure III.2 : Principe d'inhibition d'hydrates. [67]

2.1.1. Inhibiteurs thermodynamiques

Les inhibiteurs thermodynamiques (THI) empêchent la formation d'hydrates en réduisant la température à laquelle se forment les hydrates en changeant le potentiel chimique de l'eau. Cet effet est le même que lorsqu'on ajoute de l'antigel à l'eau pour réduire le point de congélation. Les inhibiteurs thermodynamiques comprennent le Méthanol, Ethanol, MEG (Mono-Ethylène Glycol), DEG (Di-Ethylène Glycol), TEG (Tri-Ethylène Glycol), et aussi les sels. [11, 33] En 1939, *Hammerschmidt* a proposé une formule empirique donnant l'abaissement de la température de formation des hydrates dû à un inhibiteur : [40]

$$\Delta T = \frac{K}{M} * \frac{W}{100-W} \quad (\text{III.1})$$

Avec les notations suivantes :

W : Concentration en pourcentage massique d'inhibiteur ;

M : Masse molaire de l'inhibiteur ;

K : Coefficient empirique (K =1297 pour les solutions de méthanol, propanol, ammoniac, K =2222 pour l'éthylène glycol) ;

ΔT : Abaissement de la température de formation des hydrates dû à l'inhibiteur (°C).

Cette relation ne peut être utilisée que pour les concentrations limitées en solvant. C'est ainsi que dans le cas du méthanol, elle ne doit pas être employée pour une fraction molaire

en méthanol supérieure à 0.2. [11] En 1983, *Nielsen* et *Bucklin* ont proposé la relation suivante : [40]

$$\Delta T = -72 \ln (1 - x_s) \quad (\text{III.2})$$

Où :

x_s : représente la fraction molaire de solvant en phase aqueuse ;

ΔT : Abaissement de la température de formation des hydrates (°C).

a. Les alcools

Les alcools, et notamment les glycols et le méthanol, sont très largement utilisés comme inhibiteurs thermodynamiques. [35, 36]

Le Mono-Ethylène Glycol (MEG) est, parmi les glycols, celui qui se prête le mieux à l'inhibition des hydrates. En raison de sa masse molaire plus faible, il est plus efficace à une concentration fixée, que le Di-Ethylène Glycol (DEG) ou le Tri-Ethylène Glycol (TEG). [11,15]

Les glycols présentent l'avantage de pouvoir être facilement récupérés en phase liquide, régénérés par distillation et recyclés, mais l'inconvénient d'être relativement visqueux. [41]

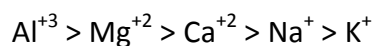
Le méthanol est très fréquemment utilisé soit temporairement pour détruire un bouchon, soit en continu pour éviter la formation des hydrates.

Le méthanol peu visqueux et n'est pas corrosif. Par contre, sa forte tension de vapeur entraîne des pertes importantes en phase gazeuse. De plus, la régénération par distillation du méthanol est relativement coûteuse. De ce fait, le méthanol est souvent consommé en permanence, sans être récupéré. [40, 41]

b. Les sels

Les électrolytes constituent des inhibiteurs très efficaces. Les sels en solution agissent par attraction des dipôles formés par les molécules d'eau ; les molécules d'eau tendent à s'associer avec les ions en solution, plutôt qu'à former un réseau autour des molécules de gaz en solution. De ce fait, la formation du réseau d'hydrates par les molécules d'eau nécessite à une pression donnée une température plus basse. Pour la même raison, la solubilité du gaz dans l'eau diminue. [40]

Les sels les plus efficaces comme inhibiteurs correspondent aux cations suivants : [41]



La plupart des chlorures et notamment NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, et AlCl₃ peuvent être utilisés comme inhibiteurs. Le chlorure de calcium est fréquemment choisi en raison de son efficacité et son faible coût. Les sulfates, notamment Na₂SO₄, MgSO₄, Al(SO₄)₃ sont également employés. Enfin, l'utilisation des phosphates et en particulier le phosphate de sodium Na₃PO₄ peut être envisagée. [40]

En présence d'eau de gisement (eau produite), il est nécessaire de tenir compte des sels dissous pour évaluer les risques de formation d'hydrates. Par contre, en raison des risques de corrosion et de dépôts, les sels ne sont que peu utilisés en pratique comme inhibiteurs. [40]

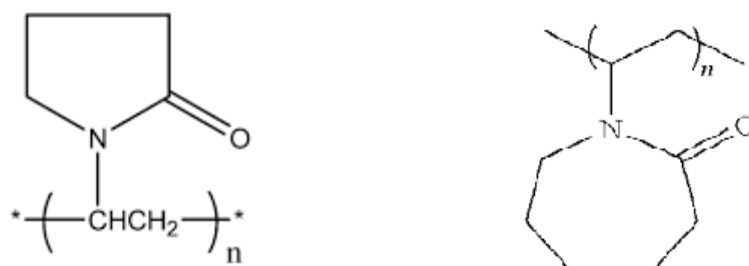
2.1.2. Inhibiteurs d'hydrates à faible dose

Les inhibiteurs d'hydrate à faible dose (LDHI) comprennent les anti-agglomérants (AA) et les inhibiteurs cinétiques (KI). [29]

a. Inhibiteurs cinétiques

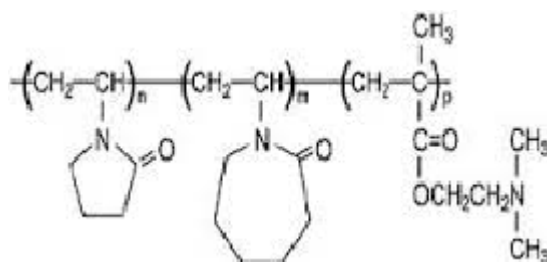
Les inhibiteurs cinétiques sont oligomères solubles dans l'eau ou des copolymères qui empêchent la formation des bouchons d'hydrates en s'absorbant sur la surface des hydrates et retarder la formation des cristaux d'hydrates et/ou leur croissance. Ils sont dissous dans un solvant porteur et injecté dans la phase aqueuse dans les canalisations. En outre, l'effet des inhibiteurs cinétiques est limité dans le temps, et donc peu avantageux pour les arrêts. Les arrêts à long terme nécessitent la dépressurisation, ce qui complique le processus de redémarrage, et le méthanol sans seul sera nécessaire pour le redémarrage. Ces inhibiteurs sont généralement respectueux de l'environnement. [29, 43, 44]

La Polyvinylpyrrolidone (PVP) est définie comme l'inhibiteur cinétique de première génération [37]. Trois autres inhibiteurs cinétiques ont été découverts (**Figure III.3**). Ces inhibiteurs sont considérés comme la deuxième génération des inhibiteurs cinétiques.



Polyvinylpyrrolidone (PVP)

poly(n-vinylcaprolactam)



Terpolymère de N-vinylpyrrolidone / N-vinylcaprolactam/
N, Ndiméthylaminoéthylméthacrylate

Figure III.3. Formules de quelques inhibiteurs cinétiques.

b. Anti-agglomérants

Les anti-agglomérants (AA) sont des tensioactifs qui causent la suspension de la phase d'eau sous forme de petites gouttelettes (sous forme d'une émulsion). Lorsque les gouttelettes d'eau en suspension se transforment en hydrates, les caractéristiques d'écoulement sont maintenues sans formation de bouchons d'hydrates. Ils permettent aux cristaux d'hydrates de se former, en maintenant les particules en petite taille et dispersées dans le liquide des hydrocarbures. Ils empêchent ainsi la formation de bouchons d'hydrates plutôt que la formation d'hydrates (Figure III.4). [44].

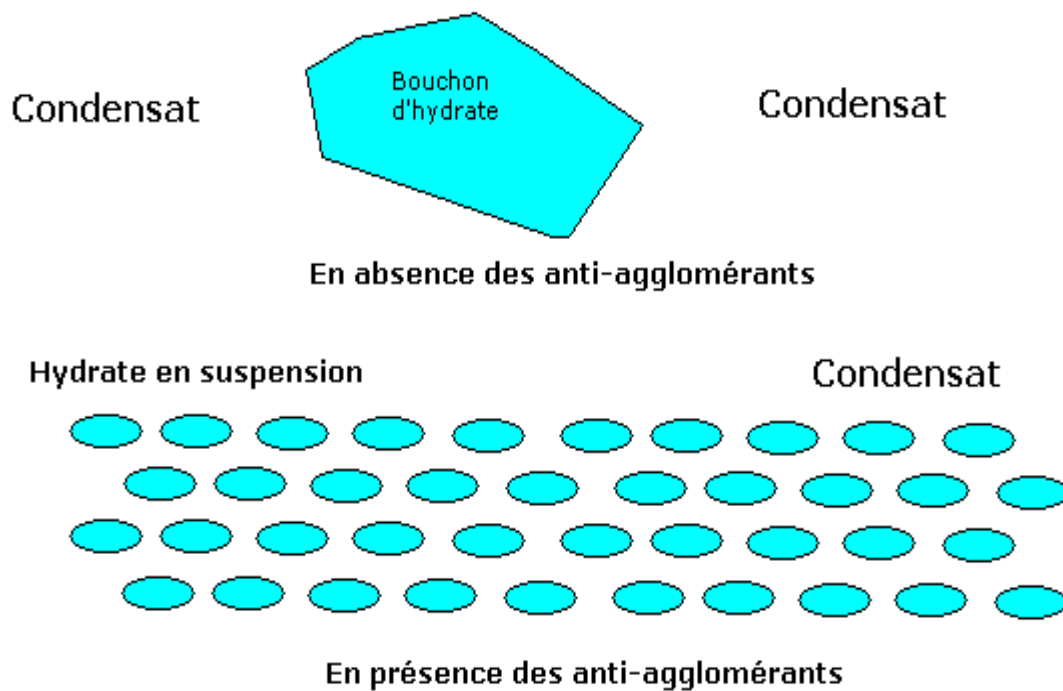


Figure III.4. Principe d'inhibition d'hydrates par les anti-agglomérants. [28]

L'efficacité des anti-agglomérants peut être affectée par le type d'huile ou le condensat, la salinité de l'eau et la teneur en eau produite. Pour le développement de gaz, les antiagglomérants peuvent être utilisés uniquement lorsqu'il y a suffisamment de condensat, de sorte que la teneur en eau produite soit inférieure à 50%. Les anti-agglomérants sont de nature toxique et peuvent transporter les microcristaux d'hydrates et rester dans la phase condensat/huile. [28, 45, 46]

2.2. Réduction de pression

Une baisse de pression effectuée à température fixée représente un des moyens pour sortir du domaine de formation des hydrates. Toutefois, une détente du gaz s'accompagne généralement d'une baisse de température qui va à l'encontre de l'effet recherché. [40, 11]

Ainsi, une détente isentropique ou même isenthalpique conduit à une augmentation des risques de formation des hydrates. [11]

Une dépressurisation ne permet d'éliminer un bouchon d'hydrates que si elle est menée de manière presque isotherme ; ce qui implique que la conduite ne soit pas isolée et que le processus de détente soit suffisamment lent. [11]

La dépressurisation n'est en général effectuée que sur un tronçon de conduite qu'il faut pouvoir isoler. Elle doit être menée simultanément de part et d'autre du bouchon, de manière à éviter les risques de projection de ce bouchon.

2.3. Déshydratation

La déshydratation est la technique de prévention d'hydrates la plus commune appliquée aux centres de traitement de gaz. Les systèmes de production peuvent aussi réduire le débit d'eau dans les conduites en évitant le phénomène de "conning". [11]

La déshydratation du gaz naturel est réalisée par différents types de procédés :

- Absorption ;
- Adsorption ;

2.3.1. Déshydratation par absorption

Le séchage du gaz naturel est assuré dans ce cas par un lavage à contre-courant avec un solvant présentant une forte affinité pour l'eau ; ce solvant est le plus souvent le glycol. Le gaz déshydraté sort en tête de colonne ; le glycol sortant en fond est régénéré par distillation et recyclé. [47]

Le tri-Ethylène Glycol (TEG) représente le meilleur compromis cout/performances et il est le plus fréquemment employé. [47, 48]

2.3.2. Déshydratation par adsorption

Au cours de l'étape de l'adsorption, le gaz à traiter est envoyé sur le lit d'adsorbant qui fixe l'eau. Lorsque le lit est saturé, du gaz chaud est envoyée pour régénérer l'adsorbant. [11]

Les adsorbants les plus utilisés actuellement sont les suivants : [11]

- Alumine activé ;
- Gel de silice (Silicagel) ;
- Tamis moléculaires (Zéolites).

L'alumine activée permet d'atteindre des puretés élevées sur le gaz traité, la teneur en eau résiduelle pouvant être de l'ordre de ppm. La teneur en eau dans le gaz traité par adsorption sur gel de silice est environ 800 ppm.

Les tamis moléculaires ou zéolites utilisés en traitement de gaz sont des silicoaluminates dont la structure cristalline forme des cavités constituant un réseau microporeux à l'échelle moléculaire. Ils permettent d'obtenir des puretés du gaz traité très élevées (teneur en eau de l'ordre de 120 ppm).

2.4. Isolation

L'isolation fournit un contrôle des hydrates par le maintien des températures au-dessus des conditions de formation des hydrates. L'isolation prolonge également le temps de refroidissement avant d'atteindre la température de formation des hydrates. [28]

Généralement l'isolation n'est pas appliquée aux systèmes de production de gaz parce que le fluide de production a une faible masse thermique et connaît aussi un refroidissement Joule-Thomson (JT). L'avantage d'un système de production isolé est qu'il permettra une production plus élevée d'eau, qui ne serait pas rentable avec l'injection d'inhibiteur en permanence. Aussi, les opérations d'arrêt et de redémarrage seraient plus compliquées. Par exemple, les arrêts à long terme nécessiteront probablement une dépressurisation. [28]

2.5. Chauffage

Le chauffage actif comprend le chauffage électrique et le chauffage par circulation de fluide dans un faisceau. Au niveau des lignes d'écoulement et des colonnes de production, le chauffage actif doit être appliqué avec une isolation thermique pour minimiser les besoins énergétiques. [42]

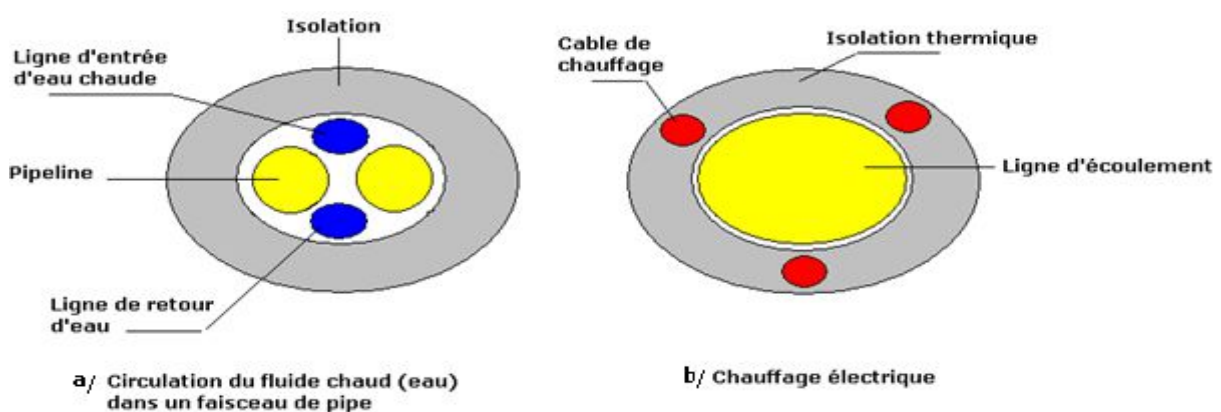


Figure III.5. Technique de chauffage des pipes. [28]

2.5.1. Circulation du fluide chaud dans un faisceau de pipe

Le chauffage par le fluide chaud (Figure III.5 a) présente les mêmes avantages que le chauffage électrique. Au lieu d'utiliser de l'électricité pour fournir de la chaleur, le fluide chaud, typiquement de l'eau inhibée, circule dans les faisceaux pour fournir de la chaleur au fluide de production. Ces faisceaux peuvent être complexes dans leur conception, à savoir la conception thermique et mécanique, la fabrication, l'installation. [29, 41]

Les techniques de chauffage actif offrent un bon niveau de protection. Avec le chauffage actif, le contrôle d'hydrate est tout simplement un problème d'énergie, d'isolation et de temps. [41]

Les lignes d'écoulement chauffées électriquement et les inhibiteurs d'hydrate à faible dosage sont deux technologies en développement pour la prévention de la formation des bouchons d'hydrates en vue de réduire la complexité de la conception. La technologie de réchauffement électrique des lignes d'écoulement réduit les préoccupations relatives aux hydrates dans les réseaux sous-marins. Au lieu de prendre du long processus de purge pour l'élimination des hydrates, le chauffage électrique fournit un moyen plus rapide pour chauffer les lignes d'écoulement et éliminer les bouchons d'hydrates. [41]

2.5.2. Chauffage électrique

Le chauffage électrique (Figure III.5) est une technologie qui se développe rapidement et qui a trouvé des applications dans les domaines offshore. Les avantages liés au chauffage électrique comprennent l'élimination de la dépressurisation des lignes d'écoulement, la simplification des opérations de redémarrage, et fournit la dissociation rapide des bouchons d'hydrates. [49, 50]

Les techniques de chauffage électriques incluent :

- Le chauffage direct, en utilisant la ligne d'écoulement comme conducteur électrique pour le chauffage par résistance.
- Le chauffage indirect, en utilisant un élément chauffant électrique installé sur la surface extérieure de la ligne d'écoulement.

Chapitre IV : Matériels et méthodes

4.1. Description de l'installation utilisée au laboratoire

Nous avons procédé à l'étude expérimentale des conditions de formation d'hydrates du gaz du champ GTFT par l'utilisation d'un appareil d'étude PVT et un appareil de chromatographie du laboratoire DTD de Boumerdes "Sonatrach". (Annexe A)

4.1.1. Appareil PVT

La Figure IV.1 représente l'appareillage pour réaliser une étude thermodynamique sur le fluide de gisement ; L'équipement P.V.T comprend :

a) Une étuve de type DBR :

La température de l'étuve est contrôlée à l'aide d'un microprocesseur en contact avec un senseur RTD

- la température maximale de service = +200°C.
- la température minimale de service = -35°C
- régulé $\pm 0.2^\circ\text{C}$

b) Une cellule PVT-DBR à visibilité totale :

La cellule DBR est en acier inox pour déterminer les propriétés volumétriques des équilibres (liquide et vapeur)

- la pression maximale de service = 10 000 psi
- le volume total = 500 cm³
- la température maximale de service = 200°C

c) Pompe volumétrique DBR à haute pression :

- pression maximale de service = 10000 psi
- volume totale = 500 cm³
- débit maximal de déplacement = 100 cm³ /h
- débit minimale de déplacement = 1 cm³ /h

d) Un système vidéo CCD à haute résolution :

Ce système est équipé d'une caméra qui suit l'évolution de l'étude.

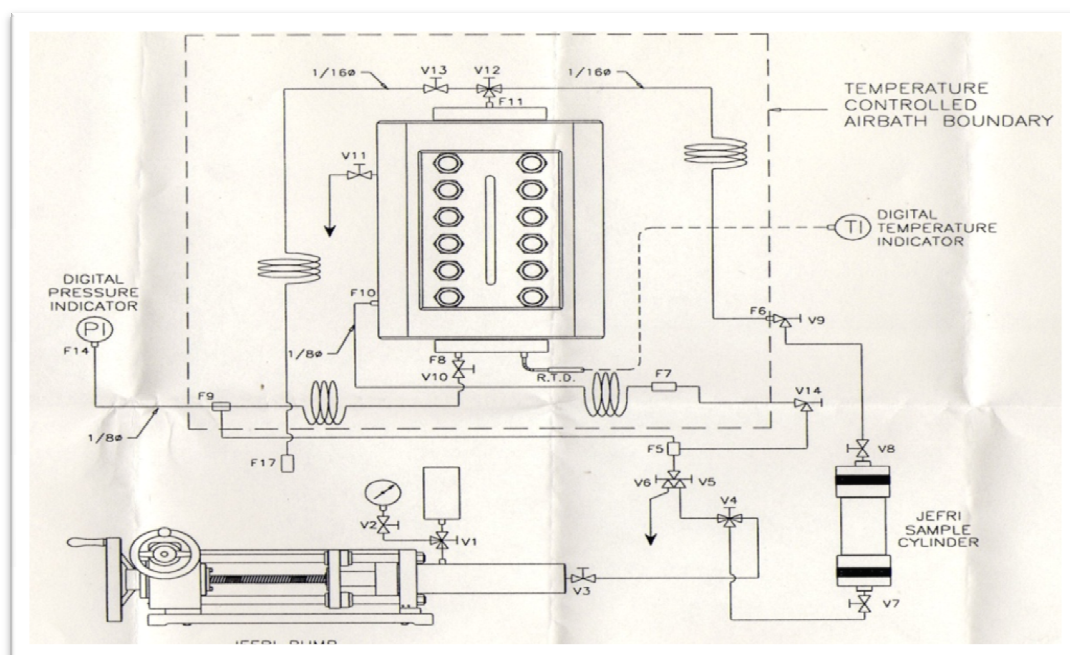


Figure IV.1. Donne le schéma de l'appareil d'étude PVT (Appareil de Jefri)

4.1.2. Analyses compositionnelles par chromatographie en phase gazeuse

A titre de validation, les pressions des deux bouteilles de gaz ont été déterminées après chauffage des deux bouteilles à la température de prélèvement de 40 °C. Les échantillons de gaz ainsi validé ont été analysés par la technique de la chromatographie en phase gazeuse selon les conditions opératoires suivantes :

- Température de l'injecteur : 150°C
- Température du four : une programmation de la température de 70°C à 150°C à raison de 2°C/min après l'éluion de l'éthane (5 minutes).
- Température du détecteur : 180°C (Instruction du constructeur)
- Débit du gaz vecteur hélium : 60 ml/min, obtenu pour une pression effective sortie bouteille de 7 bars environ.

4.1.3. Le coulomètre Karl Fischer

Ce système a été utilisé pour déterminer la teneur en eau de la phase vapeur, le coulomètre utilisé est de type DL39 (Mettler - Toledo). C'est un appareillage d'analyse de la

teneur en eau piloté par un microprocesseur. Il permet de déterminer avec une bonne précision des teneurs en eau en (ppm). La figure IV.2 représente la cellule du Karl Fischer dans laquelle se trouve le réactif du Karl Fischer, une électrode de mesure de la concentration en iode, une électrode génératrice (anode), une contre-électrode (cathode) et un système d'agitation permettant d'homogénéiser le milieu. (Annexe B)



Figure IV.2.Coulomètre Karl Fischer

4.1.4. Echantillonnage des gaz

Le gaz a été échantillonné à l'usine de GTFTau niveau des slug Catcher. Les prélèvements se sont déroulés sur deux dates différentes.

4.2.1. Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz

L'objectif de cette étude est de construire la courbe P – T de formation d'hydrates de gaz par la détermination de la température de formation d'hydrates pour différents paliers de pression.

On fait introduire un volume de 500 cm³ du gaz à une pression maximale de départ de 5000 psi dans la cellule visuelle PVT portée à la température de 40°C dans un bain à air. Une stabilisation de la pression est assurée par une agitation magnétique à hélice.

Dans un premier lieu, la température est réduite à raison de 0,2 °C jusqu'à formation d'hydrates. La température obtenue sera notée. La pression est ensuite baissée jusqu'à 4000 Psi et la température est portée à sa valeur initiale de 40 °C pour s'assurer de la dissociation des hydrates (zone d'absence d'hydrates). La température est encore réduite à raison de 0,2 °C jusqu'à formation d'hydrates. La température correspondante sera notée. L'opération sera répétée jusqu'à 150 Psi.

L'ensemble des combinaisons de pression et de température permettent les tracés de la courbe $P = f(T)$.

4.2.2. Etude de l'influence des inhibiteurs

L'objectif est de construire les courbes $P - T$ de formation d'hydrates de gaz étudié en présence de deux différents inhibiteurs thermodynamiques d'hydrates à savoir le méthanol et le TEG (Tri-Ethylène Glycol) qui sont les plus utilisés .

Cette étude consiste à suivre l'influence de ces inhibiteurs sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés.

a) Méthanol

On introduit un volume de 500 cm³ du gaz à une pression de 5000 Psi dans la cellule visuelle PVT chauffée à la température (40°C) dans un bain à air, régulé à $\pm 0,2^\circ\text{C}$, ensuite on injecte un volume 0,1 cm³ de méthanol (0,25 cm³ inhibiteur/ 1cm³ d'eau c-à-d 25% volumique) à la base de la cellule PVT par la pompe volumétrique et après une stabilisation en température et en pression par une agitation magnétique à hélice ; on procède à une diminution de pression.

Pour la pression de départ de 5000 Psi, la température est réduite à raison de 0,2 °C avec agitation du fluide de la cellule (gaz + méthanol) jusqu'à formation d'hydrates.

La température obtenue sera notée. La pression est ensuite baissée jusqu'à 4000 Psi et la température est portée à sa valeur initiale de 40 °C pour s'assurer de la dissociation des hydrates (zone d'absence d'hydrates). La température est encore réduite à raison de 0,2 °C jusqu'à formation d'hydrates. La température correspondante sera notée. L'opération sera répétée jusqu'à 150 Psi.

Nous avons réalisé les mêmes expériences pour des concentrations de 50% et 75% volumique de méthanol.

L'ensemble des combinaisons de pression et de température permettent le tracé de la courbe $P = f(T)$.

b) Tri-Ethylène Glycol (TEG)

La procédure utilisée pour de l'étude de l'influence de cet inhibiteur est la même que celle qui a été adoptée pour l'étude de l'influence du méthanol. L'ensemble des combinaisons de pression et de température permettent le tracé de la courbe $P = f(T)$ pour ce deuxième inhibiteur.

Chapitre V : Discussion des résultats

5.1. Le coulomètre Karl Fischer

La mesure de la teneur en eau dans les deux échantillons de gaz à l'aide du coulomètre Karl Fischer a permis d'obtenir une valeur de 800 ppm pour les deux gaz ce qui correspond à $0,0008 \text{ g/cm}^3$.

5.2. Analyses compositionnelles par chromatographie en phase gazeuse

La technique de la chromatographie en phase gazeuse a permis la détermination des compositions des deux gaz. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous (Annexe C).

Tableau V.1 : Compositions molaires des deux gaz.

Gaz	Echantillon 1(%molaire)	Echantillon 2 (%molaire)
N2	0,88	1,02
CO2	1,95	1,25
C1	85,80	75,03
C2	9,66	12,99
C3	1,45	7,59
iC4	0,11	0,94
nC4	0,12	0,22
iC5	0,02	0,50
nC5	0,01	0,47

Les résultats obtenus sont similaires aux compositions d'un gaz sec qui comprend des valeurs très faibles en produits condensables.

5.3. Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz

L'étude des conditions de formation des hydrates dans la cellule visuelle PVT a menée aux conditions de formation d'hydrates pour les deux gaz séparément. Ces résultats sont comme suit :

Tableau V.2 : Conditions de formation d'hydrates pour le gaz Echantillon (1)
(Annexe D)

Pression (PSI)	Température (°C)
5000	26,10
4500	25,42
3000	23,06
1000	16,79
500	11,59
400	9,77
200	3,96
150	1,54

Ces données permettent le tracé de la courbe $p = f(T)$

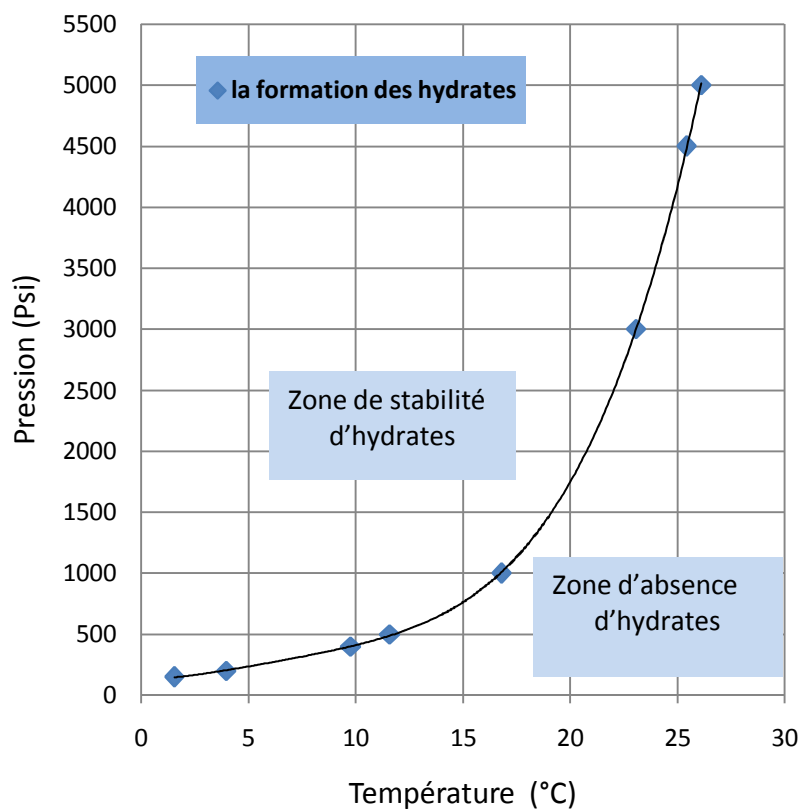
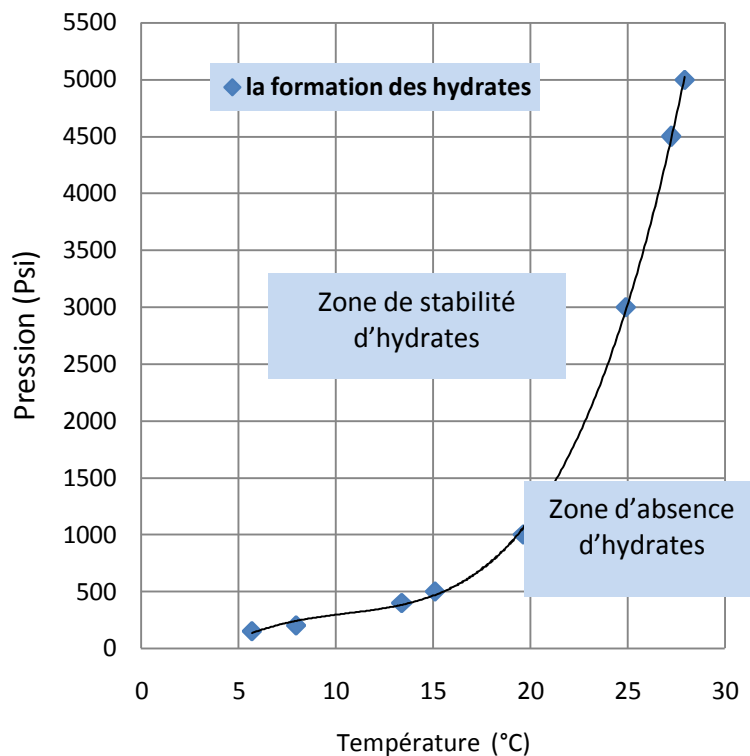
**Figure V.1.** Courbe P – T de formation d'hydrates.

Tableau V.3. Conditions de formation d'hydrates pour le gaz Echantillon (2)

Pression (PSI)	Température (°C)
5000	27,93
4500	27,24
3000	24,90
1000	19,65
500	15,08
400	13,40
200	7,96
150	5,69

Ces données permettent le tracé de la courbe $p = f(T)$

**Figure V.2.** Courbe P – T de formation d'hydrates.

5.4. Comparaison des résultats obtenus avec un simulateur (PVTSIM)

L'utilisation du simulateur PVTSIM permet la détermination des conditions de formation d'hydrates pour chaque gaz. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau V.4. Conditions de formation d'hydrates pour le gaz Echantillon (1)
Obtenues avec PVTSIM

Pression (PSI)	Température (°C)
5000	25,75
4500	25,35
3000	22,98
1000	16,30
500	11,20
400	9,60
200	3,75
150	1,47

Ces données permettent le tracé de la courbe $p = f(T)$

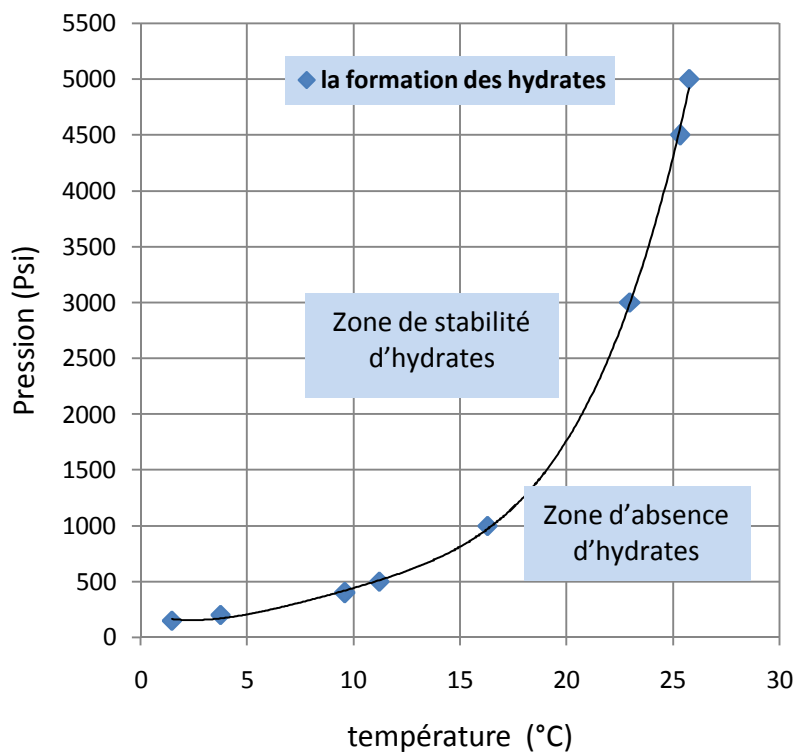


Figure V.3. Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz (Echantillon (1))
Obtenus avec PVTSIM

Tableau V.5. Conditions de formation d'hydrates pour le gaz Echantillon (2)
Obtenues avec PVTSIM

Pression (PSI)	Température (°C)
5000	27,50
4500	27,10
3000	24,50
1000	19,00
500	15,00
400	12,95
200	7,75
150	5,23

Ces données permettent le tracé de la courbe $p = f(T)$

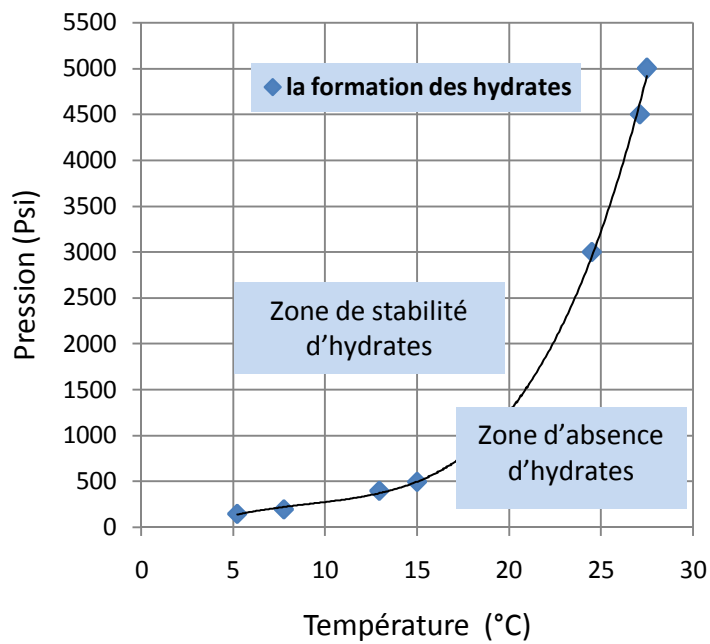


Figure V.4. Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz (Echantillon (2))
Obtenus avec PVTSIM

Tableau V.6. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz pour les deux gaz

Pression (PSI)	Température (°C) Expérimentale Echantillon (1)	Température (°C) PVTSIM Echantillon (1)	Erreur %
5000	26,10	25,75	1,34
4500	25,42	25,35	0,28
3000	23,06	22,98	0,35
1000	16,79	16,30	2,92
500	11,59	11,20	3,36
400	9,77	9,60	1,74
200	3,96	3,75	5,30
150	1,54	1,47	4,55
Pression (PSI)	Température (°C) Expérimentale Echantillon (2)	Température (°C) PVTSIM Echantillon (2)	Erreur %
5000	27,93	27,50	1,54
4500	27,24	27,10	0,51
3000	24,90	24,50	1,61
1000	19,65	19,00	3,31
500	15,08	15,00	0,53
400	13,40	12,95	3,36
200	7,96	7,75	2,64
150	5,69	5,23	8,08

Les conditions de formation d'hydrates obtenues par les deux méthodes expérimentales et par simulation sont assez proches et permettent de confirmer la cohérence de ces résultats.

5.5. Etude de l'influence des inhibiteurs pour les deux essais

L'introduction du méthanol et du Tri-Ethylène Glycol comme inhibiteurs d'hydrates avec trois proportions différentes a permis d'obtenir de nouvelles conditions de formation d'hydrates.

L'utilisation du méthanol pour les trois proportions a permis de tracer les zones de formation et de dissociation des hydrates.

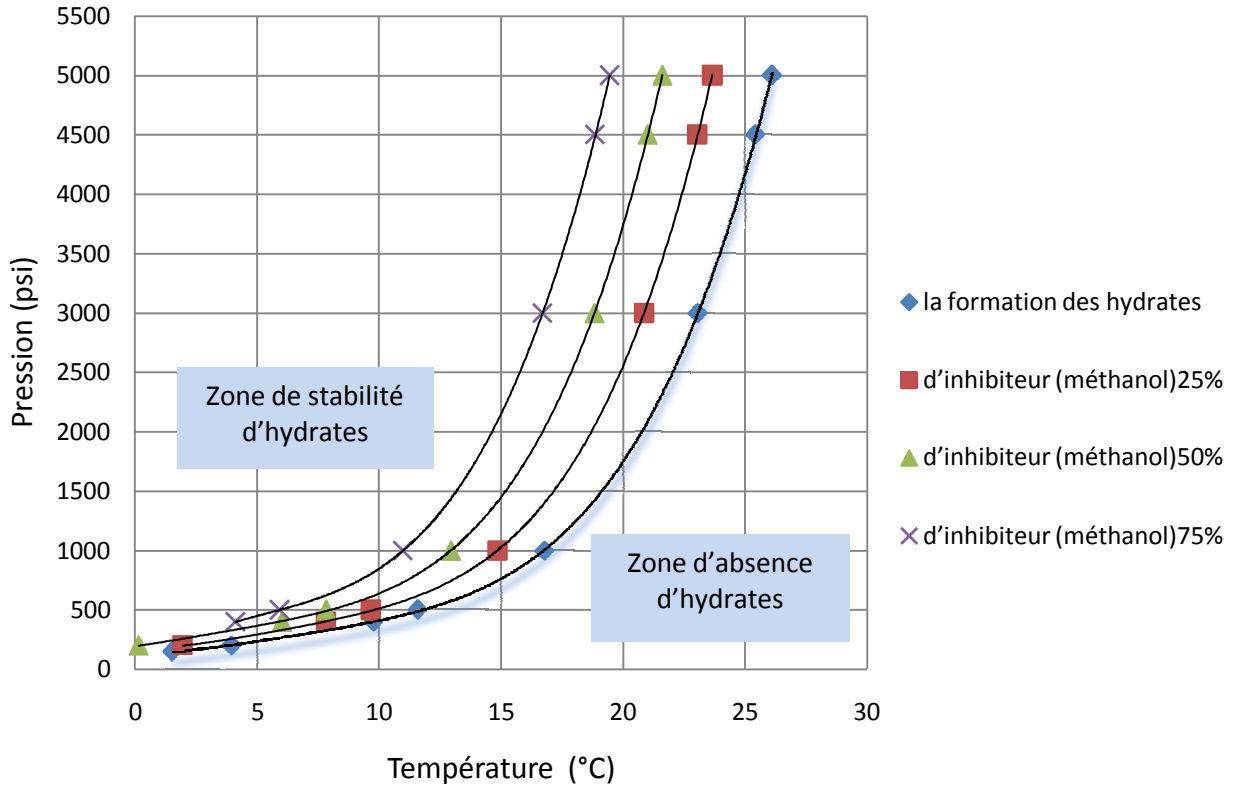


Figure V.5. Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz en présence de méthanol avec différentes concentrations Echantillon (1)

L’utilisation du Tri-Ethylène Glycol pour les trois proportions à permis de tracer les zones de formation et de dissociation des hydrates.

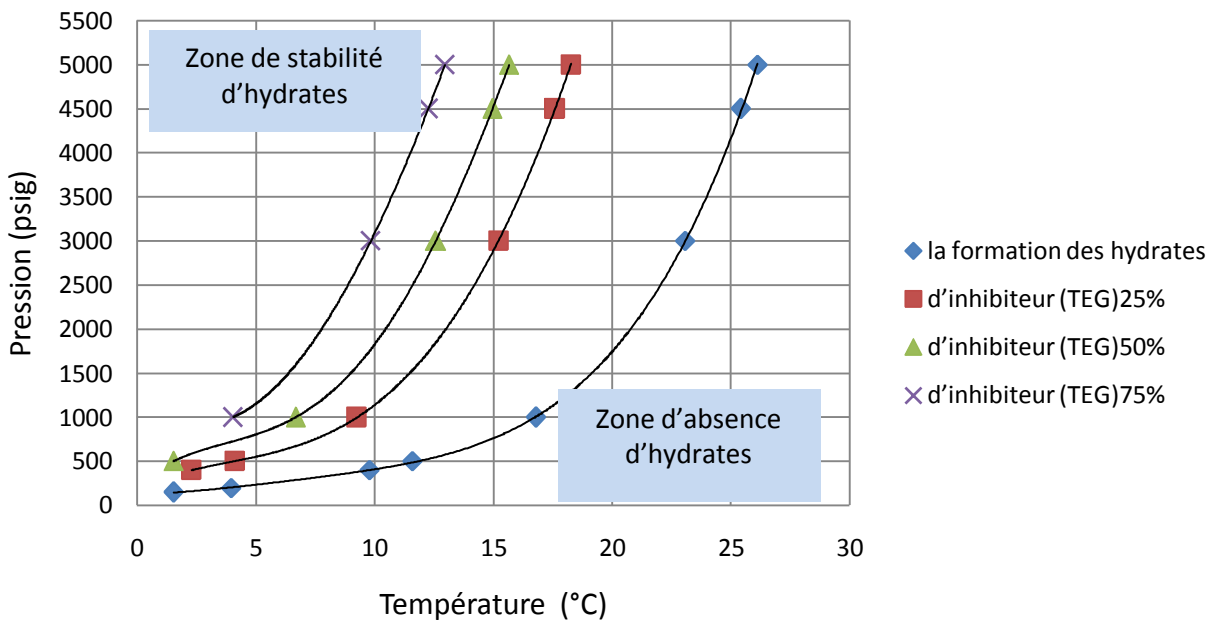


Figure V.6. Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz en présence de Tri-Ethylène Glycol (TEG) avec différentes concentrations Echantillon (1)

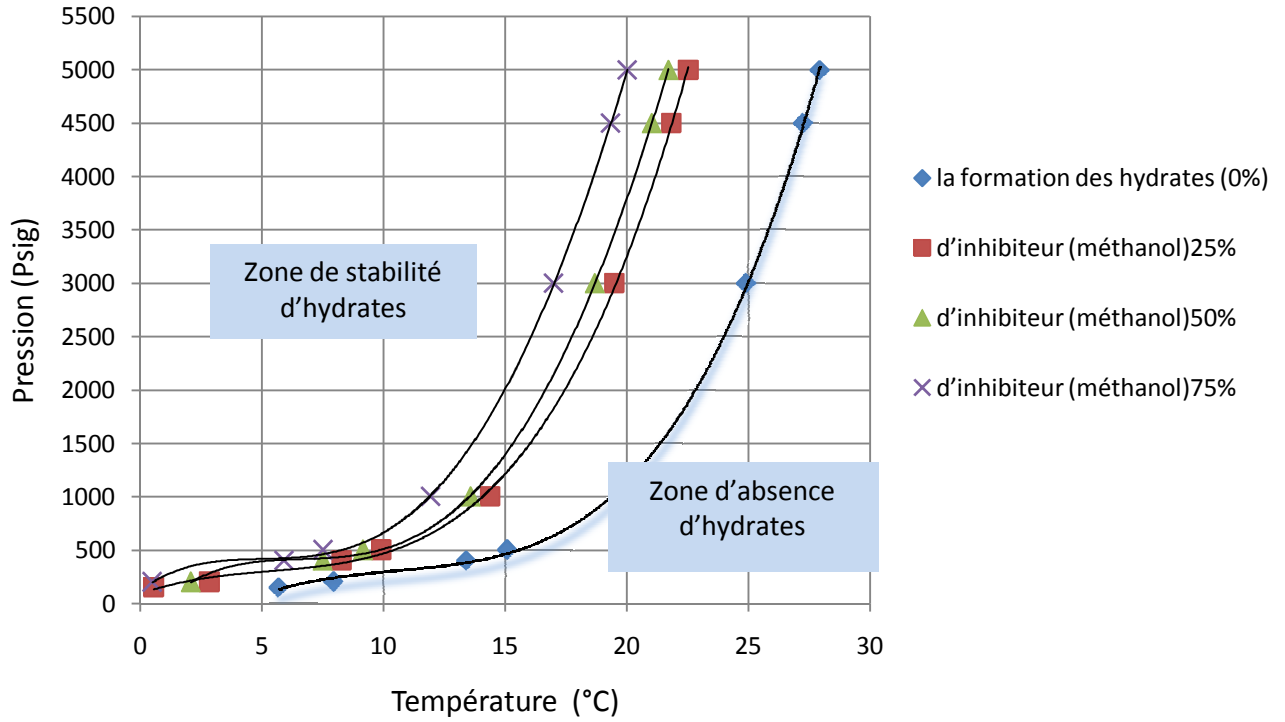


Figure V.7. Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz en présence de méthanol avec différentes concentrations Echantillon (2)

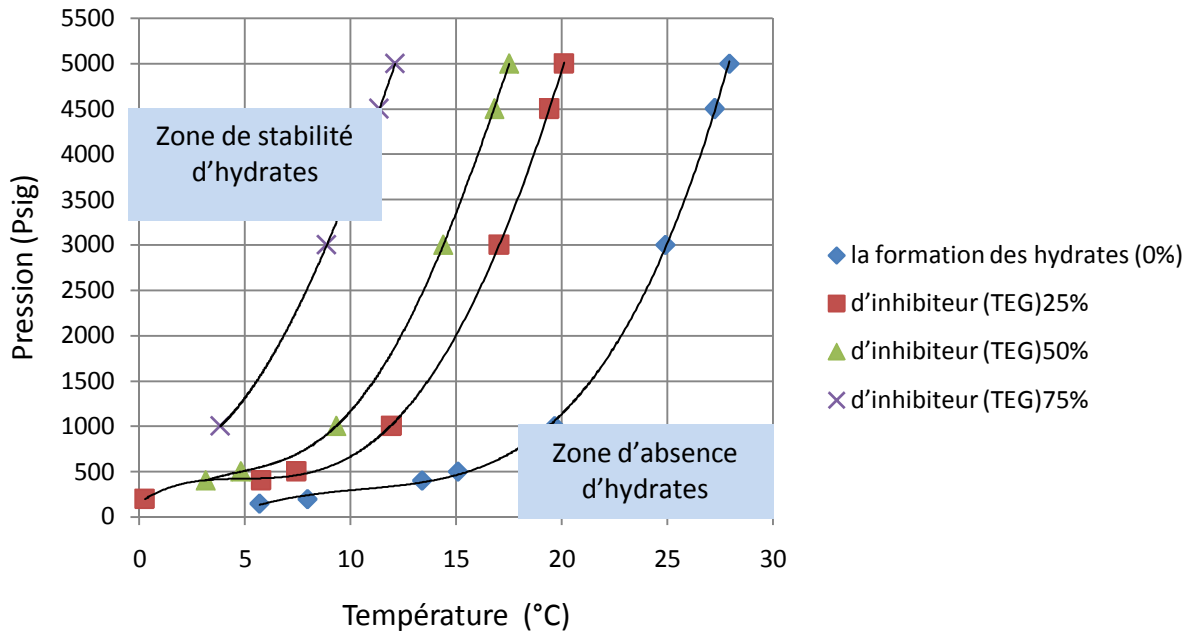


Figure V.8. Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz en présence de Tri-Ethylène Glycol (TEG) avec différentes concentrations Echantillon (2)

La formation des hydrates pour les deux échantillons (échantillon 1 à 85,80% en C1 ; échantillon 2 à 75,08 % en C1) a commencé à partir de 25,75 et 27,5°C respectivement. Cette différence est liée principalement à la présence du méthane. Plus la proportion en méthane est élevée plus la température de formation des hydrates est basse.

La simulation de la formation des hydrates sur PVTSIM donne des erreurs moyennes de 2,48 % pour le premier échantillon et 2,70 % pour le second. Ces erreurs sont faibles et les valeurs données par le logiciel peuvent être considérées dans la prévention de la formation des hydrates.

Nous remarquons d'après le Figure V.5 et la Figure V.6, Figure V.7, Figure V.8 que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur Méthanol et Tri-Ethylène Glycol (TEG) dans le gaz, diminue la température de formation d'hydrates ce qui réduit la zone de stabilité d'hydrates formés.

A partir du graphique obtenu en utilisant le méthanol comme inhibiteurs thermodynamiques il s'avère que la proportion la plus élevée de 75 % est la plus efficace car elle permet d'élargir la région d'absence d'hydrates qui se trouve à droite de la courbe.

Le graphique obtenu en utilisant le Tri-Ethylène Glycol comme inhibiteurs thermodynamiques montrent que la proportion de 75 % donne de meilleurs résultats car elle permet d'élargir la région d'absence d'hydrates qui se trouve à droite de la courbe.

Il est à noter à partir de l'exploitation des deux graphiques que la région d'absence d'hydrates avec l'utilisation du 75 % de Tri-Ethylène Glycol comme inhibiteur d'hydrate est plus grande que celle obtenue avec l'utilisation de 75% de méthanol. A cet effet, Tri-Ethylène Glycol présente une plus grande efficacité.

Les résultats de l'utilisation des inhibiteurs thermodynamiques de la formation des hydrates sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V.6. Comparaison entre les deux échantillons à différents pourcentage d'inhibition à 5000 Psi.

% inhibiteur	Echantillon 1 (85,80% C1)		Echantillon 2 (75,03% C1)	
	Méthanol	TEG	Méthanol	TEG
0	26,10	26,1	27,93	27,93
25	23,67	18,27	22,55	20,12
50	21,61	15,66	21,71	17,52
75	19,46	12,97	20,03	12,12

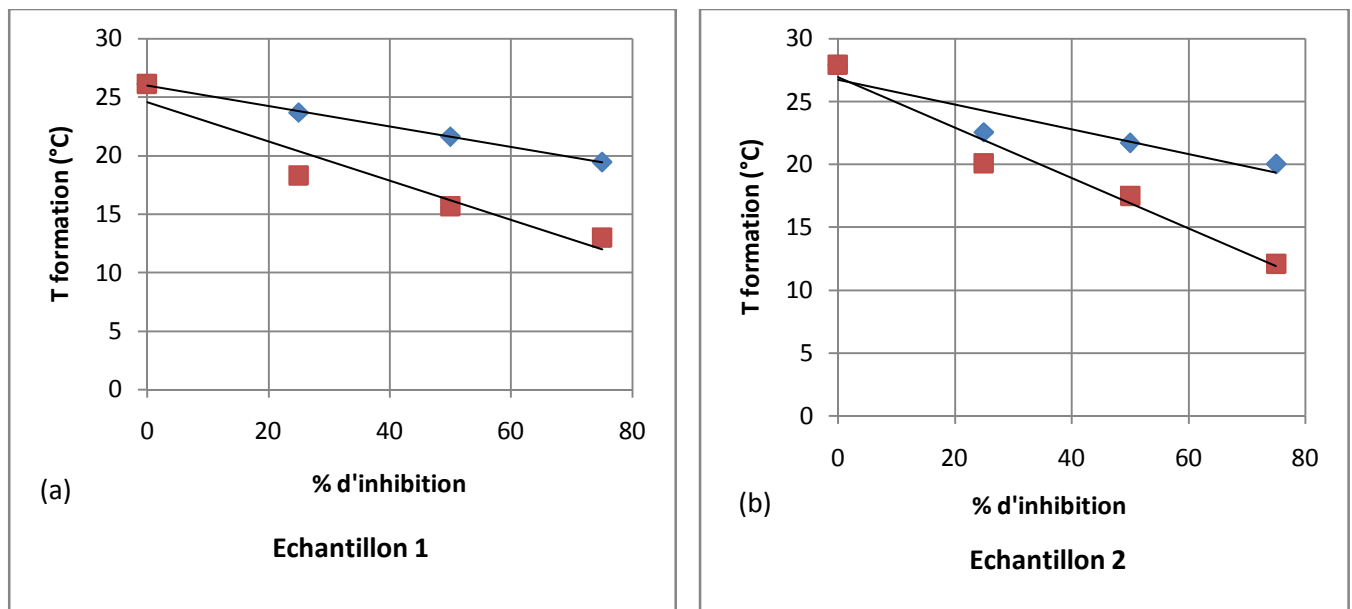


Figure V.9. Variation du taux d'inhibition en fonction de la température de formation des hydrates.

(a) échantillon à 85,80 % C1 et (b) échantillon à 75,03 % en C1

Nous remarquons que la température de formation est proportionnelle au pourcentage d'inhibiteur introduit dans l'échantillon et que le TEG est nettement plus efficace que le méthanol. Ce résultat est rapporté par plusieurs auteurs dans la littérature.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les hydrates sont habituellement considérés comme des sources de nuisances durant une exploitation de gaz d'hydrocarbure, dans le transport ou le traitement. Nous avons mesuré les températures de formation d'hydrates de gaz du champ GTFT pour différents paliers de pression, ce qui nous a permis d'établir une courbe P-T de formation d'hydrates de gaz de ce champ. Cette courbe sera utile pour mettre les conditions d'exploitation en dehors de la zone de formation et de stabilité d'hydrates mais et aussi de déterminer les différents points d'injection des inhibiteurs dans le procédé.

Les résultats ont montré que la formation des hydrates est liée à la présence du méthane dans le gaz qui représente le premier facteur de formation des hydrates.

Nous avons aussi étudié l'efficacité de deux inhibiteurs thermodynamiques le Méthanol et le Tri-Ethylène Glycol sur la réduction de la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés.

L'efficacité du Tri-Ethylène Glycol à 75 % comme inhibiteur d'hydrate est plus grande que celle obtenue avec l'utilisation de 75% de méthanol et nous avons obtenu une température de l'ordre de 12°C. Le Tri-Ethylène Glycol est donc à retenir pour la prévention de formation d'hydrates pour les gaz du champ de GTFT. Ces conditions offrent à l'exploitant une large zone d'instabilité des hydrates et ainsi éviter leur formation.

Nous avons également montré que le taux d'inhibiteur introduit dans le gaz est proportionnel à la température de formation des hydrates.

Enfin pour mettre en valeur ce travail nous proposons d'élargir les expériences à d'autres compositions de gaz en premier lieu et à d'autres inhibiteurs en second lieu. Ces expériences vont permettre à l'élaboration d'un modèle empirique en utilisant la théorie des plans d'expérience et l'élaboration d'un nouveau modèle thermodynamique.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Thiam A. Thèse de doctorat. L'étude des conditions thermodynamiques et cinétiques du procédé de captage de CO₂ par formation d'hydrates de gaz : Application au mélange CO₂-CH₄. Engineering Sciences. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. France, (2008).
- [2] E. Dendy Sloan, Carolyn Koh , Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition (Chemical Industries Series) Taylor and Francis Group (1998).
- [3] Yuri F. Makogon. Hydrates of Hydrocarbons Hardcover – January, 1997
- [4] A.ann koh, Asum , Natural Gas Hydrates in Flow Assurance, Rev ISBN987-1-85617-945 14, 2013
- [5] Van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate solutions. Adv.chem.phys
- [6] G. Holder et al. 1988) G. D. Holder, S.P. Zetts, N. Pardhan, Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates, Rev. Chem. Eng, Vol 5, p. 1-70, 1988
- [7] O. Torsaeter, M. Abtahi, Experimental Reservoir Engineering, Laboratory Workbook, norwegian University of Science and Technology, January, 2003.
- [8] Bourry C. ; Charlou J.L. ; Donval J.P. ; Focsa C. ; Chazallon B. Structural investigations of natural gas hydrates. 7996–8004, (2006).
- [9] E. Béhar, A. S. Delion, J. M. Herri, A. Sugier and M. Thomas, *Hydrates problem within the framework of multiphase production and transport of crude oils and natural gases, Part one: Physical-Chemistry of hydrates formation and dissociation*, Rev. IFP, Vol. 49, N°. 7, p. 265-280, 1994
- [10] E. A. Smelik, H. E. King, *Crystal growth studies of natural clathrate hydrates using pressurized optical cell*, American Mineralogist, Vol. 82, p. 88-98, 1997.
- [11] E. Dendy Sloan, C. A. Koh, *Clathrate hydrates of Natural Gases*, Third Edition, Taylor and Francis Group page 255 (2008).
- [12] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Oxford, 2000.
- [13] J. W. Mullin, *Crystallization, 3rd Edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K.(1993).
- [14] A. Rojey, *Le Gaz Naturel, Production, Traitement et Transport*, Editions Technip, Paris, France (1994).
- [15] A. Vysniauskas, P. R. Bishnoi, *A Kinetic Study of Methane Hydrate formation*, Chem. Eng. Sci, Vol. 38, N°. 7, p.1061-1072, 1983.

Bibliographie

- [16] H.C. Kim, P.R. Bishnoi, R.A. Heidann, and S. Rizvi, *Kinetics of methane hydrate decomposition*, Chem. Eng. Sci, Vol. 42, p. 1645-1653, 1987
- [17] E. D. Sloan, *Natural gas hydrate phase equilibria and kinetics: understanding the state of the art*, Rev.IFP, Vol. 45, N° 2, p. 245-266, 1990.
- [18] M. Clarke, P.R. Bishnoi, *Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition*, Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 79, p. 143-147, 2001.
- [19] P. Englezos, N. Kalgerakis, P. D. Dholabhai and P. R. Bishnoi, *Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates*, Chem. Eng. Sci, Vol. 42, p. 2647-2658, 1987.
- [20] P. Skovborg, P. Rasmussen, *A Mass-Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates*. Chem. Eng. Sci, Vol. 49, p. 1131-1143, 1994.
- [21] E. Berecz, M. Bella-achs, *Gas Hydrates*, Edition Elsevier (1983).
- [22] G. D. Holder, S.P. Zetts, N. Pardhan, *Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates*, Rev. Chem. Eng, Vol 5, p. 1-70, 1988.
- [23] T. Takaoki, T. Iwasaki, Y. Katoh, T. Arai and K. Horigushi, *Use of Pellets for Transportation of Natural Gas I- Advantage of Pellets from Natural Gas Hydrate in Sea Transportation*, Proc, and 4th Intnt. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, May 19-23, p.982-986, 2002.
- [24] Van der Waals, Platteeuw, *Clathrate Solutions*, Adv. Chem. Phys., Vol. 2, p. 1-57, 1959.
- [25] S. Cochran, and R. Gudimetla, *Hydrate management: Its importance to deepwater gas development success*, Word Oil, Vol. 225, pp.55-61, 2004.
- [26] P. F. Pickering, B. Edmonds, R. A. S. Moorwood, R. Szczepanski and M. J. Watson, *Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production*, Ultra deep Engineering Supplement to offshore Magazine, p. 7-10, March 2001.
- [27] L. E. Zerpa, J. L. Salagar, C. A. Koh, E. D. Sloan, and A. K. Sum, *Surface chemistry and gas hydrates in flow assurance*, Ind. Eng. Chem. Vol.50, p. 188-197, 2010.
- [28] E. D. Sloan, *Hydrate Engineering*, Society of Petroleum Engineers Inc, Richardson,Texas, 2000.
- [29] S. Mokhatab, R. J. Wilkens, K. J. Leontaritis, *A Review Strategies for Solving Gas Hydrate Problems in Subsea Pipelines*, Energy Sources, Part A, Vol. 39, p. 39-45, 2007.

- [30] N. Hong Duc, *Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines*, Thèse de doctorat : Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [31] E. G. Hammerschmidt, *Possible Technical Control of Hydrate Formation in Natural Gas Pipelines*, *Brennstoff-Chemie*, Vol. 50, p. 117-123, 1969.
- [32] J.S. Gudmundsson, *Cold Flow Hydrate Technology*, 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, May 2002.
- [33] S. Brustad, K. P. Loken, and J. G. Waalmann, *Hydrate prevention using MEG: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG*, Aker Kvaerner Engineering and Technology, Offshore Technology Conference, 2-5 May, 2005.
- [34] H. J. Ng, and D. B. Robinson, *Hydrate formation in systems containing Methane, Ethane, propane, Carbon Dioxide or Hydrogen sulfide in the presence of Methanol*, *Fluid. Phase. equilibria*, Vol. 21, p. 145-155, 1985.
- [35] M. H. Yousif, *Effect of Under-Inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the hydrate Control Process*, Offshore Tech. Conference, p. 741-748, 1996.
- [36] F. E. Anderson, and J. M. Prausnitz, *Inhibition of Gas Hydrate by Methanol*, *J. AIChE*, Vol. 32, N° 8, p. 1321-1333, 1986.
- [37] W. Ming, W. Shumiao and L. Hongbo, *A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate formation in Gas Transmission Pipeline*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 16, p. 81-85, 2007
- [38] H.E. King, J.L. Hutter, M.Y. Lin, and T. Sun, *Polymer conformations of gas-hydrate kinetic inhibitors: A small-angle neutron scattering study*, *J Chem Phys*, Vol. 112, p.2523-2532, 2000.
- [39] B. Yong, B. Qiang, *Subsea pipelines and risers*, Elsevier Ltd, Kidlington, Oxford (2005).
- [40] A. Rojey, *Le Gaz Naturel, Production, Traitement et Transport*, Editions Technip, Paris, France (1994).
- [41] N.R. Nagarajan, M.M. Honarpour, and K. Sampath, *Reservoir-Fluid Sampling and Characterization*, Society of Petroleum Engineers (August 2007).
- [42] Y. Makogon, *hydrates of natural gas*, Penwell Books Company, Tulsa (1981).

Bibliographie

- [43] M. A. Kelland, T. M. Svartaas, J. Ovsthus, and T. Namba, *A new class of kinetic inhibitors*, Annals of New York Academy of Sciences, New York, Vol. 912, p. 281–293, 2000.
- [44] J. P. Lederhos, J. P. Longs, A. Sum, R. I. Christiansen, and E. D. Sloan, *Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates*, Chem. Eng. Sci, Vol. 51, p. 1221–1229, 1996.
- [45] L. M. Frostman, *Anti-agglomerant hydrate inhibitors for prevention of hydrate plugs in deepwater systems*, Proc. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, p. 573–579, Dallas, TX, USA, 2000.
- [46] T. Palermo, C. B. Argo, S. P. Goodwin, and A. Henderson, *Flow loop tests on a novel hydrate inhibitor to be deployed in North Sea ETAP field*, Annals of the New York Academy of Sciences, New York, Vol. 912, p. 355–365, 2000.
- [47] W. P. Mainning, H. S. Wood, *Guidelines for glycol dehydrator design: parte 1, Hydrocarbon processing*, Vol. 72, N° 1, p. 106-114, January, 1993.
- [48] W. P. Mainning, H. S. Wood, *Guidelines for glycol dehydrator design: parte 2, Hydrocarbon processing*, Vol. 72, N° 2, p. 87-92, February, 1993.
- [49] F. M. Pattee and F. Kopp, *Impact of Electrically-Heated Systems on The Operation of deep Water Subsea Oil Flowlines*, OTC 11894, 2000 Offshore Technology Conference, Houston, Texas, 1-4 May 2000.
- [50] A. Mehta, J. Hudson, D. Peters, *Risk of Pipeline Over-Pressurization during Hydrate remediation by Electrical Heating*, Clarion Deepwater Pipeline and Riser Technology conference, Houston, March 28-29, 2001.

Annexes

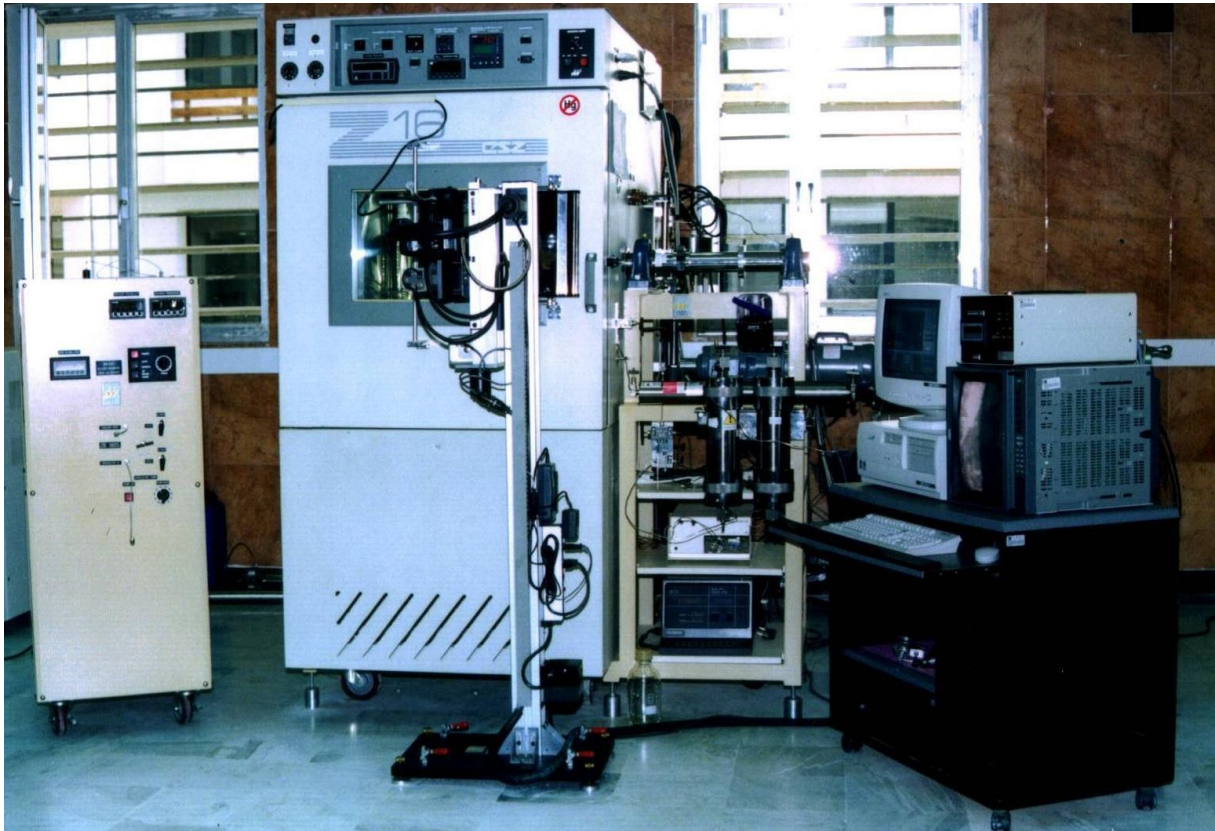
Annexe A. Montage expérimental pour l'étude de la formation des hydrates.

Annexe B. Coulomètre Karl Fischer Photos

Annexe C. Chromatographe de l'échantillon du gaz utilisé.

Annexe D. de formation des hydrates

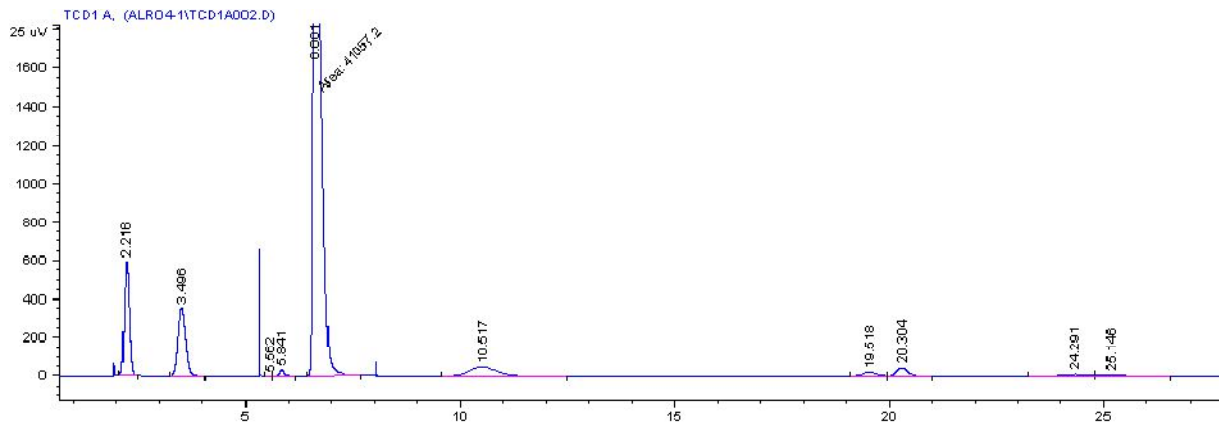
Annexe A. Montage expérimental pour l'étude de la formation des hydrates.



Annexe B. Coulomètre Karl Fischer



Annexe C. Chromatographe de l'échantillon du gaz utilisé.



Annexe D. Photos de formation des hydrates.

