

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES
FACULTE DES HYDROARBURES ET DE LA CHIMIE



Département Génie des procédés Chimiques et Pharmaceutiques

MEMOIRE

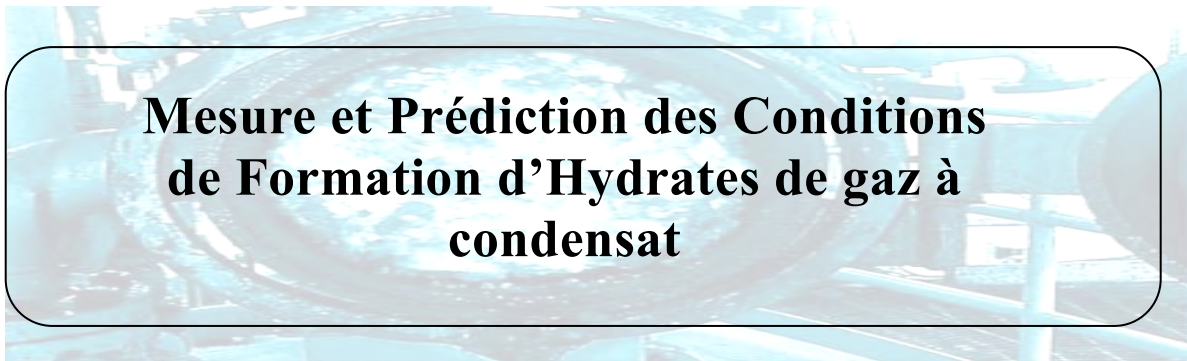
Présenté par : Mr. SAMER Said

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

MAGISTER EN GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES

Option : Raffinage

THEME



**Mesure et Prédiction des Conditions
de Formation d'Hydrates de gaz à
condensat**

Soutenu le 12/01/2012, devant le jury :

M^r O. Kaddour
M^r H. Kadi
M^r H. Mimoun
M^r N. Bentahar
M^r G. Otmanine

Pr Université M'hamed Bougara
Pr Université de Tizi Ouzou
M.C Université M'hamed Bougara
M.C Université M'hamed Bougara
M.C Université M'hamed Bougara

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur

BOUMERDES 2011/2012



REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail je tiens à remercier en premier lieu Dieu tout puissant.

Comme je tiens à exprimer mes reconnaissances à Dr. M^f OTMANINE Ghazi pour l'encadrement, les conseils et les suggestions qui ont beaucoup contribué au bon déroulement de ce travail.

Mes remerciements au président de jury Pr. M^f O. Kaddour, aux membres de jury ainsi qu'à tous les enseignants du département Génie des procédés de la FHC.

Mes remerciements à tout le personnel de CRD.

Mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce mémoire, en particulier M^f KHOUJA Mohamed et M^f OUADOU Boualam.

SAMER Said



DEDICACES

Grace à Dieu ce mémoire a été réalisé, je tiens le dédier à :

- ♥ Mes chers parents,
- ♥ Mes frères et sœurs,
- ♥ Toute la famille SAMER, BOUDJEZZA et SAOUDI,
- ♥ Mes camarades d'étude et du travail (GB).
- ♥ Tous mes amis en particulier Karim, Ali, Brahim, Sliman, Noureddine, Azzeddine, Samir, Halim, Hamid et SidAhmed.

SAMER Said

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

L'exploitation du gaz naturel s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôts des hydrates (formation des bouchons). Pour éviter ce problème, les exploitants cherchent à déterminer les conditions aux quelles se forment ces bouchons.

Ce travail a été réalisé sur le nouveau champ de gaz à condensat (El-Merk) de la région de Berkine, un champ qui a connu beaucoup de problèmes de formation d'hydrates lesquels ont provoqués 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 dehors de 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 et numériquement à l'aide du logiciel commercial (PVTsim).

Mots clé : Hydrate, Gaz à condensât, Etude PVT, Inhibiteur, Simulation

ABSTRACT

The exploitation of natural gas has encountered difficulties due to plugging of pipelines by hydrate deposits (plugs formation). To avoid this problem, operators seek to determine the conditions which form these plugs.

This work has been done on the new gas condensate field (El-Merk) of Berkine Region, a field that has many problems of hydrate formation which have caused many accidents.

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

Also it was studied the influence of inhibitors on the temperature of formation and stability of hydrates.

These curves were obtained experimentally by measuring hydrate formation temperature for each level of pressure and numerically using commercial software (PVTsim).

Keywords: Hydrate, Gas condensate, PVT Study, Inhibitor, Simulation

Table de matières

| | |
|--------------------------|------|
| Résumé | i |
| Table de matières | ii |
| Liste des figures | v |
| Liste des tableaux | viii |
| Introduction | 1 |

Partie I : Recherche Bibliographique

Chapitre 1 : Le gaz naturel

| | |
|---|--------------------------------------|
| 1.1 Généralités sur le gaz naturel | 5 |
| 1.1.1 Historique | 5 |
| 1.1.2 Les réserves de gaz naturel | 5 |
| 1.1.3 La production de gaz naturel | 6 |
| 1.1.4 La consommation de gaz naturel | 6 |
| 1.1.5 Description et caractéristiques techniques de gaz naturel | 7 |
| 1.1.6 Sources de gaz naturel | 7 |
| 1.2 Propriétés physico-chimiques du gaz naturel | 8 |
| 1.2.1 Nature et caractérisation des différents types de gaz | 9 |
| 1.2.2 Echantillonnage | 1 Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2.3 Nature des constituants présents dans le gaz naturel | 17 |
| 1.2.4 Propriétés volumiques de gaz naturel | 18 |

Chapitre 2 : Généralités sur les hydrates de gaz

| | |
|---|----|
| 2.1 Définition des hydrates | 19 |
| 2.2 Cavités des hydrates | 19 |
| 2.3 Structures des hydrates | 21 |
| 2.3.1 Structure sI | 21 |
| 2.3.2 Structure sII | 21 |
| 2.3.3 Structure sH | 21 |
| 2.4 Caractéristiques des molécules emprisonnées | 23 |
| 2.5 Equilibre de phases | 25 |
| 2.6 Propriétés thermiques des hydrates | 28 |

Chapitre 3 : Cinétique et conditions thermodynamiques de formation d'hydrates

| | |
|---|----|
| 3.1 Cinétique de formation d'hydrates | 30 |
| 3.1.1 Introduction | 30 |
| 3.1.2 Nucléation d'hydrates | 31 |
| 3.1.3 Croissance d'hydrates | 32 |
| 3.1.4 Modèles cinétiques | 32 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.2 | Conditions thermodynamiques de formation d'hydrates | 33 |
| 3.2.1 | Détermination des conditions de formation d'hydrates | 33 |
| 3.2.2 | Principe de calcul des conditions de formation d'hydrates..... | 35 |
| 3.2.3 | Caractérisation des phases à l'équilibre..... | 36 |

Chapitre 4 : Prévention des hydrates

| | | |
|-------|---------------------------------|----|
| 4.1 | Introduction..... | 40 |
| 4.2 | Prévention des hydrates | 41 |
| 4.2.1 | Utilisation d'inhibiteurs | 42 |
| 4.2.2 | Réduction de pression | 46 |
| 4.2.3 | Déshydratation | 46 |
| 4.2.4 | Isolation..... | 47 |
| 4.2.5 | Chauffage..... | 47 |

Partie II : Partie expérimentale et Résultats

Chapitre 5: Etude Expérimentale

| | | |
|---------|--|----|
| 5.1 | Introduction..... | 50 |
| 5.2 | Description de l'installation utilisée au laboratoire | 50 |
| 5.2.1 | Appareil PVT | 50 |
| 5.2.2 | Séparateur flash..... | 52 |
| 5.2.3 | Gazomètre | 52 |
| 5.2.4 | Pycnomètre..... | 52 |
| 5.2.5 | Appareil chromatographique..... | 52 |
| 5.2.6 | Pompe à vide..... | 52 |
| 5.2.7 | Densimètre électronique | 52 |
| 5.3 | Protocole et résultats expérimentaux | 53 |
| 5.3.1 | Données caractéristiques..... | 53 |
| 5.3.2 | Reconstitution du gaz brut (fluide de réservoir) | 53 |
| 5.3.2.1 | Validation des échantillons | 53 |
| 5.3.2.2 | Etude PVT du gaz sortie séparateur | 58 |
| 5.3.2.3 | Etude PVT du liquide sortie séparateur | 60 |
| 5.3.2.4 | Recombinaison du liquide séparateur et gaz séparateur | 63 |
| 5.3.3 | Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz brut..... | 68 |
| 5.3.3.1 | Température de formation et stabilité d'hydrates dans le gaz brut..... | 68 |
| 5.3.3.2 | Etude de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés..... | 70 |

| | |
|---|----|
| 5.3.3.3 Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la zone stabilité d'hydrates formés..... | 71 |
|---|----|

Partie III : Partie Numérique

Chapitre 6: Etude numérique

| | |
|---|----|
| 6.1 Introduction..... | 80 |
| 6.2 Etudes des conditions de formation d'hydrates dans le gaz brut par PVTsim..... | 81 |
| 6.2.1 Température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut (courbe P-T de formation d'hydrates)..... | 81 |
| 6.2.2 Etude de l'influence de la teneur en eau de séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés..... | 82 |
| 6.2.3 Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés..... | 83 |

Chapitre 7: Etude comparative

| | |
|--|----|
| 7.1 Comparaison de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut..... | 86 |
| 7.2 Comparaison de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés..... | 86 |
| 7.3 Comparaison de l'influence des inhibiteurs sur la formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés | 88 |
| 7.3.1 Méthanol | 88 |
| 7.3.2 TEG (Tri-Ethylène Glycol)..... | 89 |
| 7.3.3 DEG (Di-Ethylène Glycol)..... | 91 |

| | |
|-------------------------|----|
| Conclusion | 93 |
|-------------------------|----|

Bibliographie

Annexe

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Situation géographique du champ El-Merk..... | 2 |
| Figure 1.2 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2009..... | 5 |
| Figure 1.3 : Production de gaz naturel en million de tonnes équivalent pétrole sur la période 1970-2009..... | 6 |
| Figure 1.4 : Consommation de gaz naturel en million de tonnes équivalent pétrole de 1965 à 2009 | 7 |
| Figure 1.5 : Les différentes sources de gaz naturel..... | 8 |
| Figure 1.6 : Diagramme de phases..... | 9 |
| Figure 1.7 : Condensation rétrograde..... | 10 |
| Figure 1.8 : Diagramme de phases d'un gaz sec..... | 11 |
| Figure 1.9 : Diagramme de phases d'un gaz humide..... | 11 |
| Figure 1.10 : Diagramme de phases d'un gaz à condensat..... | 12 |
| Figure 1.11 : Coupe schématique d'un gisement d'huile et de gaz associé..... | 12 |
| Figure 1.12 : Schéma représentatif du comportement à masse constante (CME)..... | 14 |
| Figure 1.13 : Représentation schématique d'une opération de séparation en deux phases..... | 16 |
| Figure 2.1 : Structure cristalline de la glace (a) et de la cavité unitaire d'hydrate (b)..... | 19 |
| Figure 2.2 : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e)..... | 20 |
| Figure 2.3 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer..... | 20 |
| Figure 2.4 : Structures cristalline d'unité d'hydrate : (a) sI, (b) sII, et (c) sH..... | 22 |
| Figure 2.5 : Cavités constituant les structures sI, sII et sH..... | 23 |
| Figure 2.6 : Taille de molécules et structures des hydrates..... | 24 |
| Figure 2.7 : Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz..... | 26 |
| Figure 2.8 : Equilibre de phases de quelques hydrates..... | 27 |
| Figure 3.1 : Consommation du gaz au cours de la formation d'hydrates..... | 30 |
| Figure 3.2 : Courbe P, T de formation d'hydrate de méthane..... | 31 |
| Figure 4.1 : Zone de formation et de dissociation des hydrates..... | 40 |
| Figure 4.2 : Mécanisme d'inhibition d'hydrates..... | 42 |
| Figure 4.3 : Formules de quelques inhibiteurs cinétiques..... | 45 |
| Figure 4.4 : Mécanisme d'inhibition d'hydrates par les anti-agglomérants..... | 46 |
| Figure 4.5 : Technique de chauffage des pipes..... | 48 |
| Figure 5.1 : Schéma représentatif des différentes étapes d'établissement des courbes P – T de formation d'hydrates de gaz..... | 50 |
| Figure 5.2 : Schéma de l'appareil d'étude PVT (appareil de Jefri)..... | 51 |
| Figure 5.3 : Première bulle de gaz libérée du liquide de séparateur..... | 55 |
| Figure 5.4 : Fonction Y du liquide séparateur en fonction de la pression pour le 1 ^{er} échantillon liquide séparateur..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figure 5.5 : Relation pression-volume du 1 ^{er} échantillon du liquide séparateur au cours de la CME à la température de séparateur (39°C)..... | 57 |
| Figure 5.6 : Fonction Y du liquide séparateur en fonction de la pression pour le 2 ^{ème} échantillon liquide séparateur..... | 58 |
| Figure 5.7 : Relation pression-volume du 2 ^{ème} échantillon du liquide séparateur au cours de la CME à la température de séparateur (39°C)..... | 58 |
| Figure 5.8 : Processus de formation d'hydrates dans la cellule PVT à la pression de 3000 psig et température de 24°C. (a) Initiation, (b) après 7 minutes ; (c) après 12 minutes et (d) après 13 minutes..... | 69 |
| Figure 5.9 : Courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut..... | 69 |
| Figure 5.10 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut avec différentes teneurs d'eau séparateur..... | 71 |
| Figure 5.11 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations..... | 72 |
| Figure 5.12 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations..... | 74 |
| Figure 5.13 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations..... | 75 |
| Figure 5.14 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol. sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 76 |
| Figure 5.15 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 50% vol. sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 76 |
| Figure 5.16 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 75% vol. sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 77 |
| Figure 5.17 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol. Méthanol, 50%vol. TEG et 50%vol. DEG) sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 78 |
| Figure 5.18 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 50% vol. Méthanol, 75%vol. TEG et 75%vol. DEG) sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 78 |
| Figure 5.19 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol. Méthanol, 50%vol. TEG et 75%vol. DEG) sur réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut..... | 79 |
| Figure 6.1 : Courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut obtenue par PVTsim..... | 81 |
| Figure 6.2 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut avec différentes teneurs d'eau séparateur obtenues avec PVTsim..... | 82 |
| Figure 6.3 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations obtenues par PVTsim..... | 83 |
| Figure 6.4 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations obtenues par PVTsim..... | 84 |

| | |
|---|----|
| Figure 6.5 : Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations obtenues par PVTsim..... | 85 |
| Figure 7.1 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d’hydrates dans le gaz brut..... | 86 |
| Figure 7.2 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d’hydrates dans le gaz brut avec les différentes teneurs en eau séparateur | 87 |
| Figure 7.3 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d’hydrates dans le gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations | 89 |
| Figure 7.4 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation des hydrates dans le gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations | 89 |
| Figure 7.5 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation des hydrates dans le gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations | 92 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1 : Composition types d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensat..... | 17 |
| Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates..... | 22 |
| Tableau 2.2 : Possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel..... | 25 |
| Tableau 2.3 : Chaleur de formation / dissociation des hydrates | 28 |
| Tableau 2.4 : Conductivités thermiques expérimentales | 29 |
| Tableau 3.1 : Distribution des molécules d'eau dans la structure I (sI) formée par l'oxyde d'éthylène..... | 37 |
| Tableau 5.1 : Pression d'ouverture des bouteilles des échantillons du gaz séparateur | 54 |
| Tableau 5.2 : Pression d'ouverture des cylindres des échantillons de liquide séparateur | 54 |
| Tableau 5.3 : Comportement à masse constante (CME) du 1 ^{er} échantillon du liquide séparateur à la température de séparation (39°C)..... | 55 |
| Tableau 5.4 : Comportement à masse constante (CME) du 2 ^{ème} échantillon du liquide séparateur à la température de séparation (39°C)..... | 57 |
| Tableau 5.5 : Composition, masse molaire moyenne et densité du gaz séparateur..... | 59 |
| Tableau 5.6 : La masse volumique du liquide séparateur..... | 60 |
| Tableau 5.7 : Composition du liquide flash et du gaz flash..... | 62 |
| Tableau 5.8 : Composition molaire du liquide séparateur obtenue par la recombinaison mathématique du gaz flash et liquide flash..... | 64 |
| Tableau 5.9 : Paramètres de la recombinaison physique | 64 |
| Tableau 5.10 : Données de calcul de la recombinaison physique..... | 65 |
| Tableau 5.11 : Résultats de calcul de la recombinaison physique..... | 66 |
| Tableau 5.12 : Composition molaire du gaz brut et des effluents de séparation | 67 |
| Tableau 5.13 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression | 69 |
| Tableau 5.14 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression avec différentes teneurs d'eau séparateur (eau produite)..... | 70 |
| Tableau 5.15 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence de méthanol avec différentes concentrations | 72 |
| Tableau 5.16 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence d'inhibiteur (TEG) avec différentes concentrations | 73 |
| Tableau 5.17 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence de DEG avec différentes concentrations..... | 75 |
| Tableau 6.1 : Température de formation d'hydrate dans le gaz brut pour différents paliers de pression obtenue par PVTsim | 81 |

| | |
|---|----|
| Tableau 6.2 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression avec différentes teneurs d'eau séparateur (eau produite) obtenue par PVTsim | 82 |
| Tableau 6.3 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence du méthanol obtenue par PVTsim..... | 83 |
| Tableau 6.4 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence d'inhibiteur (TEG) obtenue par PVTsim | 84 |
| Tableau 6.5 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence de DEG avec différentes concentrations..... | 85 |
| Tableau 7.1 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut..... | 86 |
| Tableau 7.2 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut avec les différentes teneurs en eau séparateur..... | 87 |
| Tableau 7.3 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations | 88 |
| Tableau 7.4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations | 90 |
| Tableau 7.5 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations | 91 |

Introduction générale

1. Introduction générale

Le gaz naturel est le troisième combustible le plus utilisé dans le monde après le pétrole (37 % en 2005) et le charbon (24 % en 2005). Ayant enregistré la plus forte augmentation de consommation depuis les années 70, le gaz naturel représente, en effet, le cinquième de la consommation énergétique mondiale. En 2004, par exemple, la part du gaz naturel dans la production énergétique mondiale était de 22%, présageant alors d'un accroissement prometteur de la demande. [1]

En raison de ses avantages économiques et écologiques, en sus de ses propriétés, comme le faible intervalle de combustion, beaucoup de pays ont opté pour le gaz naturel qui reste, à ce jour, l'une des énergies les plus fiables, propres et respectueuses de l'environnement et s'érige, actuellement, en combustible du siècle, à l'image du pétrole au siècle dernier et du charbon il y a deux siècles. [1]

Il offre un avantage concurrentiel par rapport aux autres sources d'énergie, car seuls 10% (environ) de la production sont perdus avant d'arriver chez le consommateur final, grâce aux progrès technologiques améliorant constamment l'efficacité des techniques d'extraction, de transport et de stockage, ainsi que le rendement énergétique des équipements fonctionnant à base de gaz naturel. [1]

Le gaz naturel est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique, notamment pour la pétrochimie et le raffinage. A titre d'exemple, la synthèse d'ammoniac et d'urée à partir du gaz naturel permet de fabriquer des engrais pour l'agriculture, et la synthèse du méthanol à partir du gaz naturel est utilisée en chimie de spécialités et comme base d'additif des essences. Au niveau mondial, la part du gaz utilisée comme matière première est très faible (4 %) par rapport à son utilisation industrielle (25 %). [1, 2]

Le gaz naturel offre un bilan environnemental très favorable dans la production d'électricité. Les émissions de CO₂ liées à son utilisation sont deux fois moins élevées que celles des centrales à charbon les plus performantes. De plus le gaz naturel, contrairement au charbon, ne contient pas de soufre. Les centrales électriques au gaz nécessitent des investissements et des coûts opératoires plus faibles. En outre, elles ont des rendements qui peuvent être supérieurs à 50 %, ce qui diminue considérablement la consommation énergétique et donc les émissions globales dans l'atmosphère. [1, 2]

Bien que les réserves de gaz naturel soient limitées et qu'il s'agisse d'une source d'énergie non-renouvelable, les réserves exploitées sont importantes à travers le monde et augmentent au fur et à mesure que de nouvelles techniques d'exploration et d'extraction, permettant un forage plus large ou plus profond, sont découvertes. [3]

Le niveau des investissements dans l'industrie gazière reflète l'importance grandissante de ce produit, dont l'exploitation enregistre un dynamisme fougueux. La demande accrue et le niveau des prix ont conduit au lancement de nouveaux projets d'expansion et d'exploration.

Des projets de construction de nouveaux gazoducs sont planifiés et développés de par le monde, alors que les gouvernements inscrivent progressivement le gaz naturel à l'ordre du jour de leur politique énergétique, notamment par la libéralisation du marché. [3]

2. Problématique

Dans les gisements, en cours de production ou dans les conduites de transport, 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 ressemblants à la glace peuvent se former.

Ces composés, communément appelés hydrates, sont connus de longue date pour se former dans la colonne 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 la quantité de gaz qu'ils renferment.

Un nouveau champ de gaz à condensat a été découvert par Sonatrach appelé El-Merk.

Le champ El-Merk se situe à environ 350 Km au Sud-Est de Hassi Messaoud et à 80 Km du champ Hassi Berkine (**Figure 1.1**). Le développement d'El-Merk se fait en collaboration avec les associations Sonatrach/Anadarko, Sonatrach/ENI et Sonatrach/Conoco Phillips (ex-Burlington).

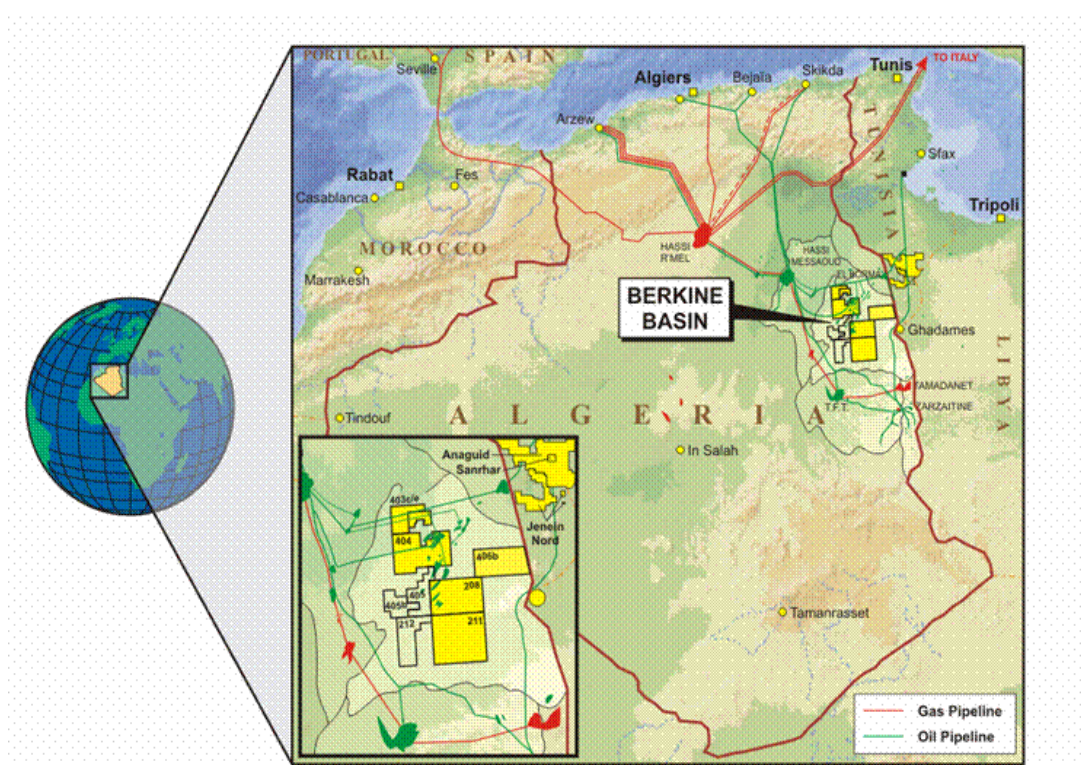


Figure 1.1 : Situation géographique du champ El-Merk

A cet effet, les six partenaires susmentionnés ont convenu de la signature d'un accord pour le développement de ce champ par la réalisation d'une usine de traitement du gaz à condensât.

Lors du test "flowback" de puits EMK-34, un grave accident est survenu à cause de la formation d'un bouchon d'hydrates, les Photos-1, 2, 3 et 4 montrent cet accident. Ce dernier a détruit la conduite, provoquant un mort et deux blessés.

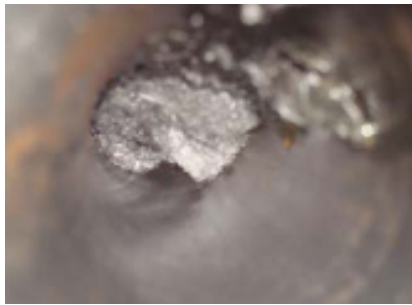


Photo-1 : Bouchon d'hydrates formé dans la conduite (EMK-34)



Photo-2 : Dissociation du bouchon d'hydrates dans la conduite (EMK-34)



Photo-3 : Destruction de la conduite (EMK-34)



Photo-4 : Conduite détruite (EMK-34)

Dans l'objectif de mettre les conditions de production, de transport et de traitement de gaz de ce champs en dehors de la zone de formation et de stabilité d'hydrates, Sonatrach et ses partenaires cherchent à réaliser une étude pour déterminer les conditions de formation et la stabilité d'hydrates de gaz et aussi de savoir l'influence de l'augmentation de la teneur en eau produite au cours de l'exploitation de ce gisement et l'injection de quelques inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la stabilité d'hydrates formés.

Donc, les principaux objectifs de ce travail sont résumés comme suit :

- Améliorer les connaissances sur les hydrates de gaz, leurs structures cristallines et les différentes solutions possibles pour la prévention de leur formation ;
- Déterminer les conditions de formation d'hydrates du gaz de ce champ (El-Merk) ;
- Etudier l'influence de l'augmentation de la teneur en eau produite ainsi que l'influence d'injection de quelques inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la stabilité d'hydrates formés ;

Dans le but d'atteindre les objectifs suscités, le présent mémoire est organisé, en trois parties, comme suit :

La première partie est consacrée à la recherche bibliographique qui comporte quatre chapitres.

Chapitre 1 : Généralités sur le gaz naturel

Chapitre 2 : Généralités sur les hydrates de gaz

Chapitre 3 : Cinétique et conditions thermodynamiques de formation d'hydrates

Chapitre 4 : Prévention des hydrates

Le dispositif, le protocole expérimental et les résultats expérimentaux seront détaillés dans la deuxième partie de ce mémoire.

La dernière partie de ce mémoire qui comporte deux chapitres porte sur la simulation et la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Chapitre-1 : Le gaz naturel

1.1 Généralités sur le gaz naturel

1.1.1 Historique

Le gaz naturel a été découvert au Moyen-Orient au cours de l'antiquité. Il y a de cela quelques milliers d'années, l'apparition soudaine de gaz naturel s'enflammant brutalement était assimilée à des sources ardentes. En Perse, en Grèce ou en Inde, les Hommes ont érigé des temples autour de ces feux pour leurs pratiques religieuses. Cependant ils n'évaluèrent pas immédiatement l'importance de cette découverte. C'est la Chine qui a compris l'importance de ce produit autour de l'année 900 avant Jésus-Christ et foré le premier puits aux alentours d'année 211 avant Jésus Christ. En Europe, il fallut attendre jusqu'à 1659 pour que la Grande-Bretagne découvre le gaz naturel et le commercialise à partir de 1790. En 1821, à Fredonia (Etats-Unis), les habitants ont découvert le gaz naturel dans une crique par l'observation de bulles de gaz qui remontaient à la surface. [2, 4]

Au cours du XIXème siècle, le gaz naturel a presque exclusivement été utilisé comme source de lumière. Sa consommation demeurait très localisée en raison du manque d'infrastructures de transport qui rendait difficile l'acheminement de grandes quantités de gaz naturel sur de longues distances. En 1890, un changement important intervient avec l'invention des joints à l'épreuve des fuites. Cependant, les techniques existantes ne permettaient pas de transporter le gaz naturel sur plus de 160 kilomètres et ce produit a été gaspillé pendant des années car il le brûlait sur place. Le transport du gaz naturel sur de longues distances s'est généralisé au cours des années 1920, grâce aux progrès technologiques apportés aux gazoducs. [2]

Dans les premiers temps de l'exploration du pétrole, le gaz naturel était souvent considéré comme un sous-produit sans intérêt qui entravait même le travail des ouvriers forcés de s'arrêter pour laisser échapper le gaz des poches découvertes lors du forage. Aujourd'hui, et en particulier depuis les crises pétrolières des années 70, le gaz naturel est devenu une source importante d'énergie dans le monde. [5]

1.1.2 Les réserves de gaz naturel

Bien que limitées, ces réserves sont très importantes et les estimations concernant leur taille continuent de progresser à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Les ressources de gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde comme le montre la **Figure 1.2**. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir.

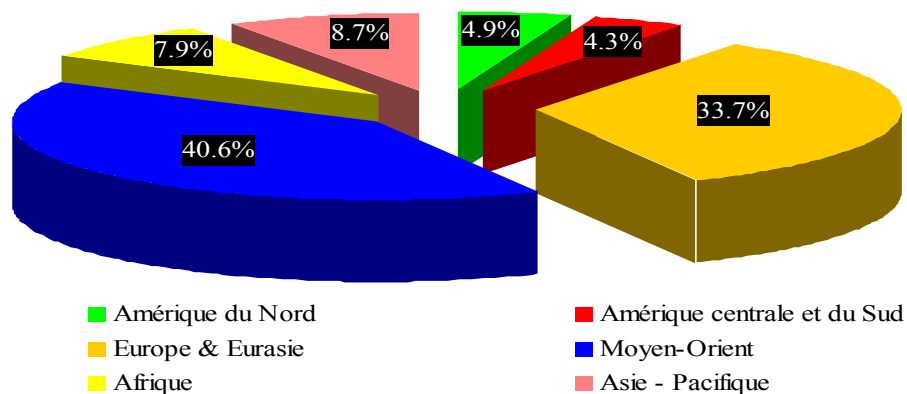


Figure 1.2 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2009. [6]

Les pays d'Europe & Eurasie et du Moyen-Orient se partagent plus de 74% des réserves mondiales de gaz naturel (respectivement 40.6% et 33.7% en 2009).

Les réserves mondiales de gaz naturel ont plus que doublé au cours des vingt dernières années et s'élevaient à 187.5 trillions de mètres cubes en 2009. [6]

Le rapport mondial des réserves prouvées de gaz naturel par rapport à la production à son niveau actuel était supérieur à 63 ans en 2009. Ceci représente le temps restant avant l'épuisement des réserves en supposant que les taux actuels de production soient maintenus. [6]

1.1.3 La production de gaz naturel

Les principaux pays producteurs en 2009 étaient l'Europe & Eurasie et l'Amérique du Nord avec respectivement 32,5% et 27.4% de la production mondiale. A noter que l'Europe & Eurasie et l'Amérique du Nord ont produit 59.9% de la production globale en 2009 (voir **Figure 1.3**). [6]

La production mondiale totale en 2009 était de 2696 millions de tonnes équivalent pétrole en décroissance de 2.4% par rapport à l'année précédente. [6]

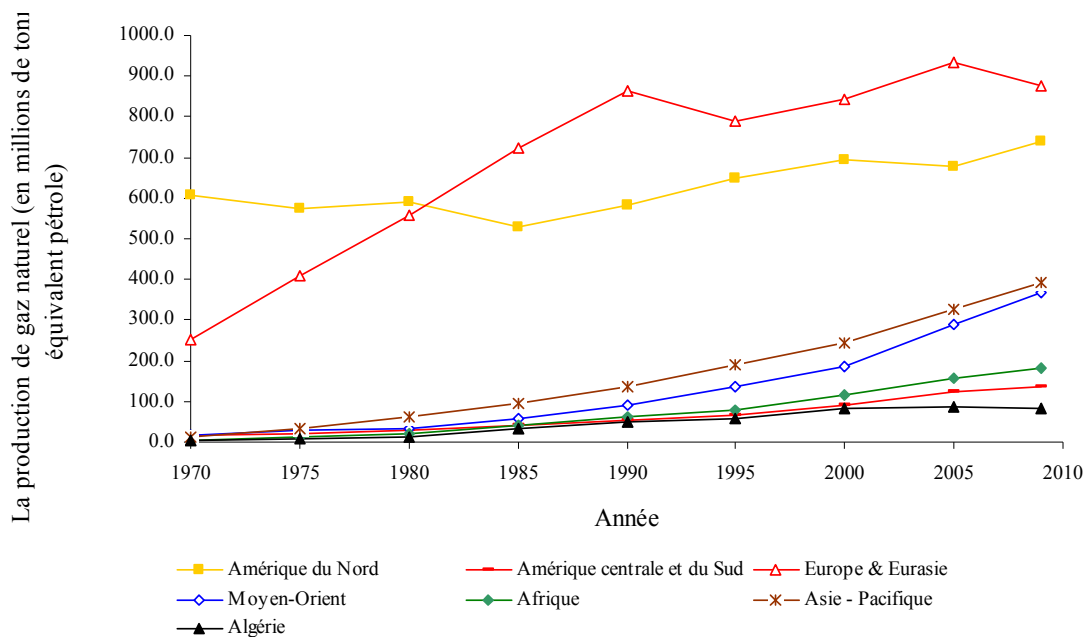


Figure 1.3 : Production de gaz naturel en millions de tonnes équivalent pétrole sur la période 1970- 2009. [6]

1.1.4 La consommation de gaz naturel

Le gaz naturel représente près du quart de la consommation énergétique mondiale. Comme le montre clairement la **Figure 1.4**, cette consommation a considérablement augmenté au cours des 40 dernières années.

La consommation mondiale totale a représenté environ 2653 millions de tonnes équivalent pétrole en 2009. [6]

Les principaux pays consommateurs de gaz naturel en 2009 étaient les Etats-Unis avec 22.2% de la consommation totale et la Fédération de Russie, avec 13.2%. L'Amérique du Nord et l'Europe & Eurasie ont consommé ensemble environ 63.7% du gaz naturel. La part de l'Europe & Eurasie dans la consommation totale de gaz naturel était de 35.9%.

La décroissance de la consommation a été de 2.36% entre 2008 et 2009.

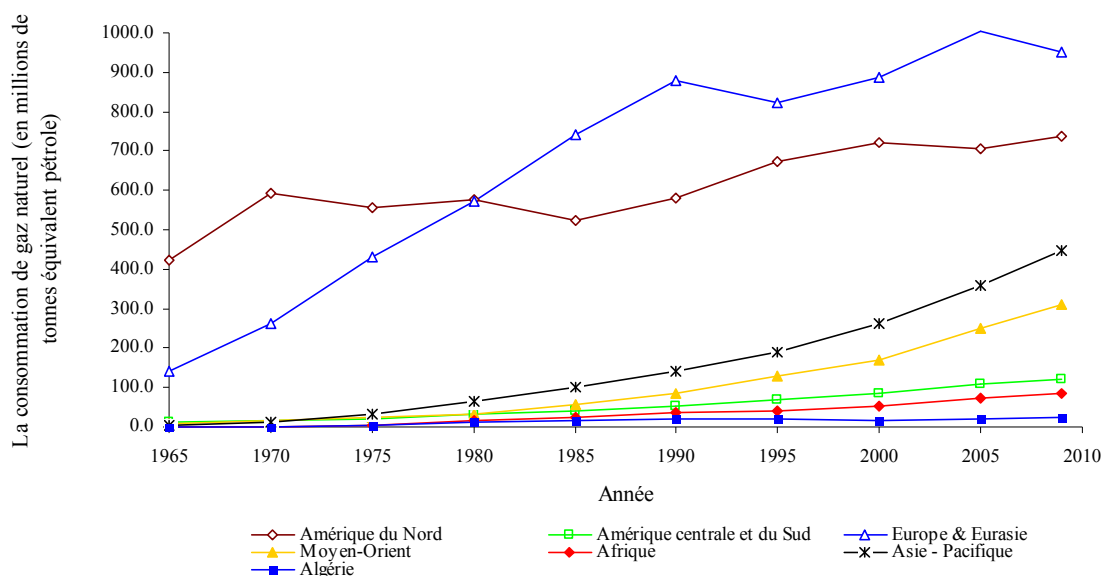


Figure 1.4 : Consommation de gaz naturel en millions de tonnes équivalent pétrole de 1965 à 2009. [6]

1.1.5 Description et caractéristiques techniques de gaz naturel

Le gaz naturel est incolore, inodore, sans forme particulière et plus léger que l'air. Il se présente sous sa forme gazeuse au delà de -161°C . Pour des raisons de sécurité, un parfum chimique, le mercaptan, qui lui donne une odeur d'œuf pourri, lui est souvent ajouté afin de permettre de détecter une fuite de gaz éventuelle. [2, 4]

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. D'autres composés tels que le CO_2 , l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver. Bien que la composition du gaz naturel varie, son composant principal est le méthane (au moins 90%). Le gaz naturel n'est ni corrosif, ni toxique, sa température de combustion est élevée et il possède un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile sûr comparé à d'autres sources d'énergie. En outre, en raison de sa densité de 0,60, inférieure à celle de l'air (1,00), le gaz naturel a tendance à s'élever et peut, par conséquent, disparaître facilement du site où il se trouve par n'importe quelle fissure. [2, 4, 7]

1.1.6 Sources de gaz naturel

On distingue généralement trois types de gaz naturel [8] (**Figure 1.5**):

- Le gaz non associé qui n'est pas en contact avec l'huile ;
- Le gaz associé "gas-cap gas" qui surmonte la phase huile dans le réservoir ;
- Le gaz associé "dissous" dans l'huile dans les conditions de réservoir.

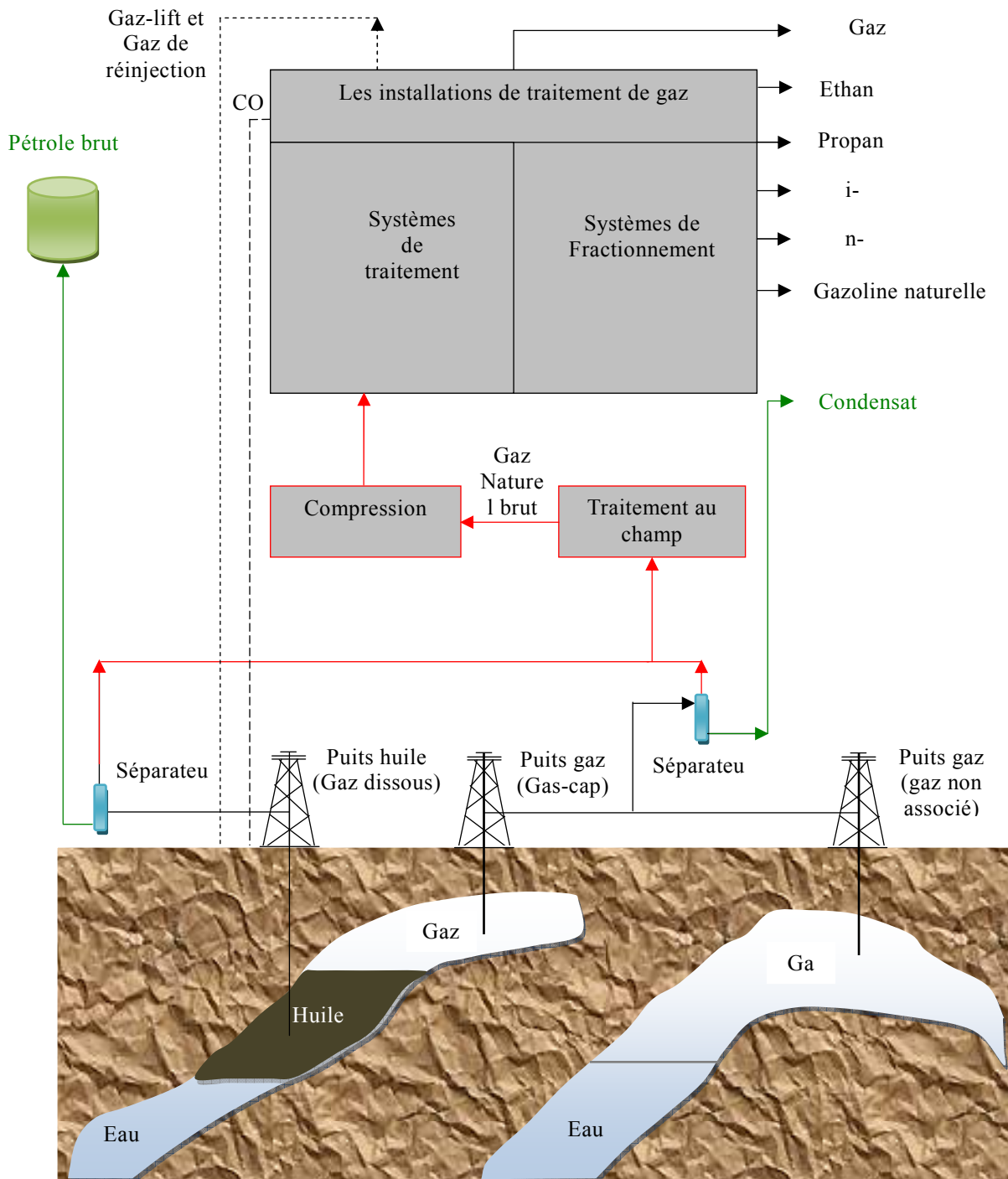


Figure 1.5 : Les différentes sources de gaz naturel . [8]

1.2 Propriétés physico-chimiques du gaz naturel

L'une des premières informations requises pour exploiter un gisement de gaz naturel concerne le diagramme de phases. Selon qu'une phase liquide d'hydrocarbures coexiste ou non avec la phase vapeur à un certain stade de production, le gaz est dit sec, associé ou à condensat.

1.2.1 Nature et caractérisation des différents types de gaz

Les différents types de gaz sont classés selon la nature des phases en présence dans les conditions du gisement et de surface.

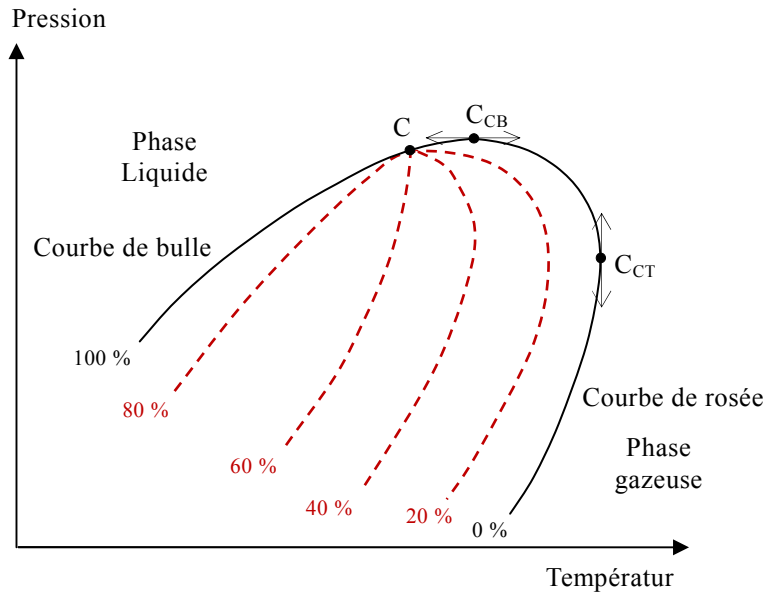


Figure 1.6 : Diagramme de phases. [9]

Où : C : le point critique ;
 C_{CT} : le point cricondentherme ;
 C_{CB} : le point cricondenbar.

Sur ce diagramme, le domaine d'équilibre liquide-vapeur se situe entre la courbe de bulle et la courbe de rosée, qui représentent respectivement les conditions de saturation lorsque le mélange est entièrement liquide (100% de phase liquide) et entièrement gazeux (0% de phase liquide).

La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoignent au point critique C.

Le cricondentherme C_{CT} désigne le point de l'enveloppe du domaine diphasique (courbe de bulle + courbe de rosée) qui correspond à la température maximale d'existence d'un équilibre diphasique.

La cricondenbar C_{CB} désigne le point de l'enveloppe du domaine diphasique pour lequel la pression est maximale.

Les courbes tracées en pointilles représentent les courbes d'équilibre correspondant à différentes proportions molaires de phase liquide.

La zone hachurée sur la Figure 1.7 est qualifiée comme zone de condensation rétrograde. Dans cette zone, l'abaissement de la pression conduit à la formation d'une phase liquide. [10]

En effet, considérons une décompression isotherme à la température T_0 traversant la zone de condensation rétrograde. Lorsque la pression est réduite à partir d'une valeur initiale P_0 , la première goutte de liquide apparaît au moment où l'isotherme traverse la courbe de

rosée, puis la proportion de liquide augmente avec l'abaissement de la pression : c'est le **phénomène de condensation rétrograde**. Sur l'exemple représenté sur la **Figure 1.7**, la fraction liquide atteint une valeur maximale de 30%. Cette valeur maximale de la fraction liquide déposée marque la fin du phénomène de condensation rétrograde. L'abaissement de la pression conduit alors à une vaporisation progressive de la fraction liquide jusqu'au moment où la courbe de rosée est à nouveau traversée. Le mélange redevient alors entièrement gazeux.

L'apparition d'une phase liquide dépend des conditions de température et de pression dans le réservoir et en surface. [10]

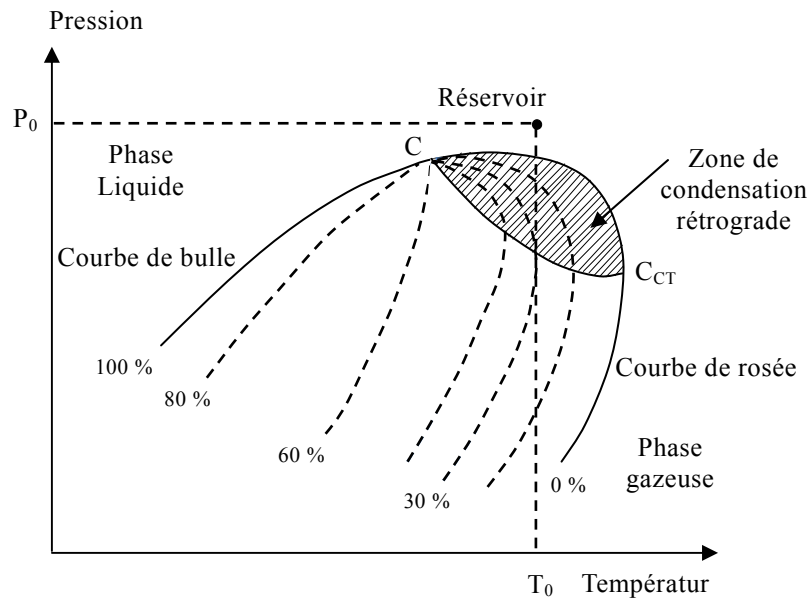


Figure 1.7 : Condensation rétrograde. [10]

Ceci conduit à distinguer les cas suivants :

- Gaz sec ne formant pas de phase liquide dans les conditions de production ;
- Gaz humide, formant une phase liquide en cours de production dans les conditions de surface ;
- Gaz à condensat, formant une phase liquide dans le réservoir en cours de production ;
- Gaz associé, coexistant dans le réservoir avec une phase "huile" (gisement de pétrole). Le gaz associé comprend le gaz de couverture (phase gazeuse présent dans le réservoir) et le gaz dissous.

1.2.1.1 Gaz sec et gaz humide

Un gaz sec ne forme pas de phase liquide dans les conditions de production, c'est-à-dire que les points représentant les conditions dans le réservoir et en surface se trouvent tous deux en dehors du domaine diphasique (**Figure 1.8**). [9]

Où :

- T_s : Temperature de surface ;
- T_f : Temperature de fond. ;
- P_s : Pression de surface ;
- P_f : Pression de fond.

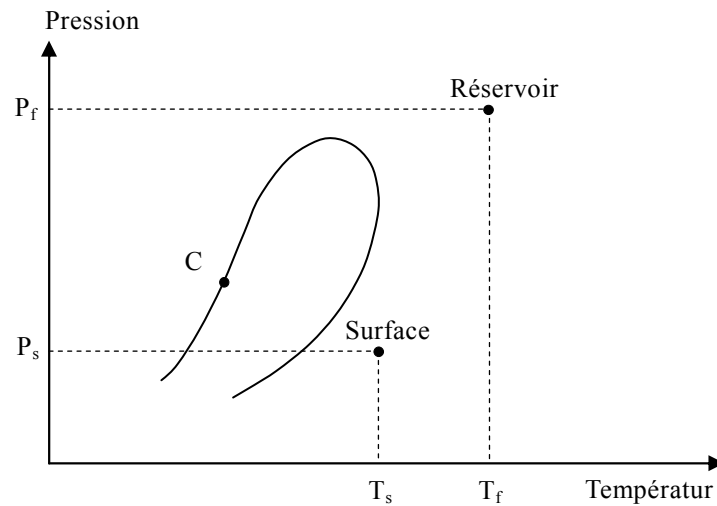


Figure 1.8 : Diagramme de phases d'un gaz sec. [9]

Au cours de la production d'un tel gaz, il ne se forme jamais de phase liquide. Ceci reste vrai lorsque la pression dans le réservoir décroît avec le temps, pendant l'exploitation du gisement. Cette situation implique un domaine diphasique relativement étroit. Le gaz doit être concentré en méthane et contenir très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.

Un gaz est dit humide s'il y a production de phase liquide en surface, sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement (**Figure 1.9**). [9]

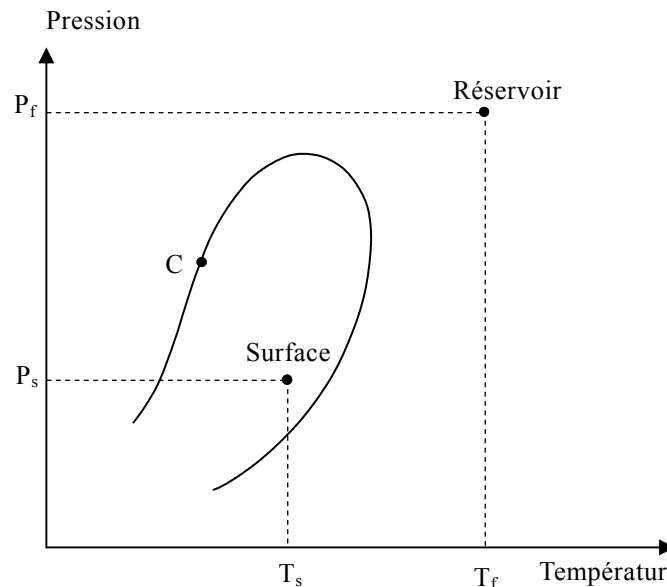


Figure 1.9 : Diagramme de phases d'un gaz humide. [9]

1.2.1.2 Gaz à condensat

Dans le cas d'un gaz à condensat, une phase liquide peut se former dans le réservoir par condensation rétrograde. La température de fond T_f du réservoir est comprise entre la température critique et la température du cricondentherme, tandis que le point représentant les conditions dans le réservoir se trouve à l'intérieur ou au dessus de la zone de condensation rétrograde (**Figure 1.10**). [9]

Lors de la production, la décomposition du gaz à la température T_f conduit à la formation par condensation rétrograde d'une phase liquide qui se dépose dans la roche réservoir. Au cours de la remontée dans le puits, le gaz se refroidit, avec production de liquide en surface.

Dans la majorité des cas, la pression initiale est proche de la pression de rosée rétrograde et la mise en production amène très vite une condensation d'hydrocarbures. La phase condensée s'enrichissant en constituants lourds, la composition du gaz produit évolue en fonction du temps.

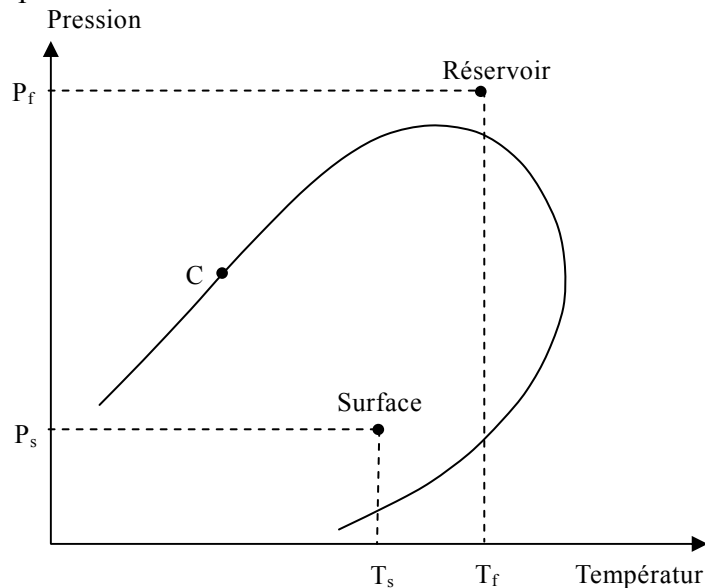


Figure 1.10 : Diagramme de phases d'un gaz à condensat. [9]

1.2.1.3 Gaz associé

Le gaz associé coexiste dans la roche réservoir avec un gisement de pétrole. Il peut être présent sous forme de gaz dissous dans l'huile, ou sous forme de gaz de couverture (gas-cap gas) situé au-dessus de la réserve de pétrole (huile). La **Figure 1.11** représente le cas d'un réservoir d'huile à gas cap. [9]

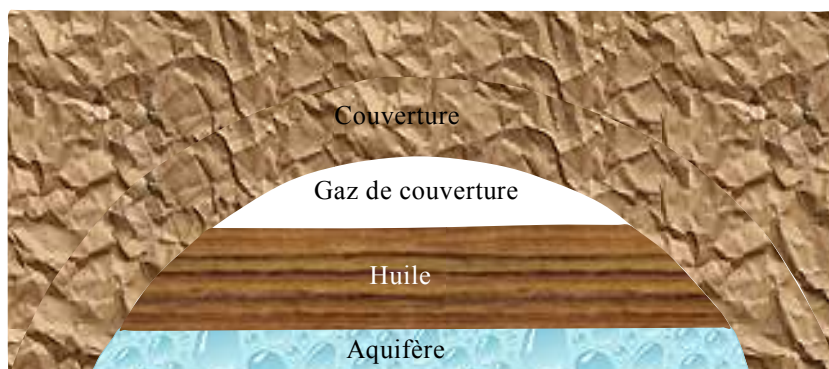


Figure 1.11 : Coupe schématique d'un gisement d'huile et de gaz associé. [9]

1.2.2 Echantillonnage

Les propriétés physiques d'un gaz naturel sont déterminées expérimentalement sur un échantillon. L'échantillon prélevé doit être représentatif et la technique d'échantillonnage revêt donc une grande importance. [11]

1.2.2.1 Type d'échantillonnage

Il existe deux modes d'échantillonnage :

- Echantillonnage de fond ;
- Echantillonnage de surface.

Dans le premier cas, l'échantillon est recueilli au fond de puits, au moyen d'un échantillonneur de fond. Cette méthode est appliquée à l'échantillonnage d'un effluent monophasique, par exemple pour étudier une huile sous-saturée en gaz. [9, 12]

L'échantillonnage de surface est plus couramment pratiqué dans le cas d'un gaz naturel. Dans le cas d'un gaz à condensât conduisant à la production d'un effluent diphasique, l'échantillonnage est réalisé au niveau de séparateur haute pression en prélevant un échantillon de gaz (gaz séparateur) et un échantillon de liquide (liquide séparateur). [9, 12]

1.2.2.2 Validation des échantillons

Pour les échantillons de surface, la validation est pour le liquide séparateur et le gaz séparateur. [12, 13]

La validation du liquide séparateur se résume comme suit :

- La détermination de la pression d'ouverture des bouteilles ;
- La détermination de la pression de saturation (point de bulle) à la température de séparation qui doit être identique à la pression de séparation.

La détermination de la pression de saturation du liquide séparateur s'effectue par le test appelé CME (comportement à masse constante).

La CME est une étude conventionnelle réalisée à la température de séparation pour déterminer la pression de saturation du liquide séparateur. [14]

La validation de gaz séparateur se fait par une simple analyse chromatographique. La pression d'ouverture doit être égale ou proche à la pression de séparation. [12, 13]

Pour les échantillons de fond, la validation se résume comme suit :

- La détermination de la pression d'ouverture des bouteilles ;
- La détermination de la pression de saturation à la température de réservoir, elle est généralement inférieure à la pression statique du réservoir.

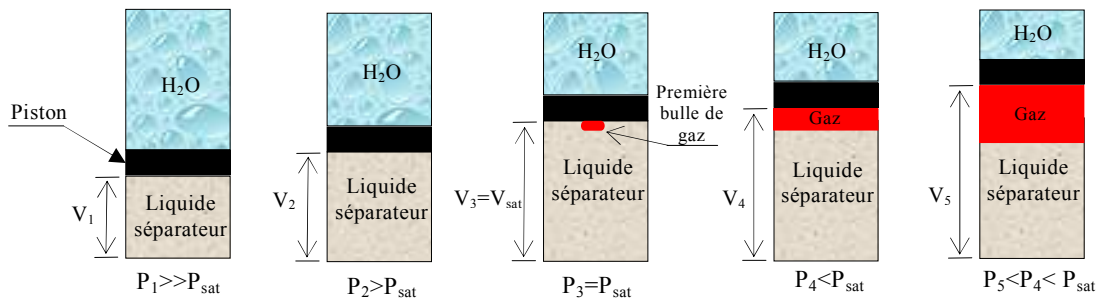


Figure 1.12 : Schéma représentatif du comportement à masse constante (CME). [14]

V_1 , V_2 , V_3 , V_4 et V_5 sont respectivement les volumes du liquide séparateur aux pressions de la cellule PVT P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , et P_5 .

P_{sat} est la pression au point de saturation (pression de bulle).

1.2.2.3 Reconstitution du fluide de gisement (recombinaison)

Les propriétés du fluide de gisement peuvent être connues par une recombinaison qui nécessite une mesure précise des débits de phase gazeuse et de phase liquide. La recombinaison peut être physique ou mathématique. [10]

La recombinaison physique est une opération de mélange effectuée entre le liquide séparateur et le gaz séparateur pour obtenir un fluide représentant le fluide de gisement. Les volumes de gaz séparateur et liquide séparateur à mélanger sont calculés de telle façon à ce que leur rapport soit égal à la valeur de GOR (Gas Oil Ratio) mesuré après leur séparation en plate-forme. [10]

Pour la recombinaison mathématique, la composition du mélange global étant calculée à partir de la composition de chacune des phases et de leurs proportions respectives. [12]

L'obtention de fluide de gisement nécessite une étude PVT du gaz et du liquide séparateur. Les paramètres physiques fournis par l'étude PVT du gaz et du liquide sortie séparateur serviront à corriger le GOR de chantier pour obtenir le gaz brut. [12]

Le GOR corrigé est calculé à partir des données de chantier et de laboratoire par la formule suivante : [12]

$$GOR_{cor} = GOR_{cha} \cdot Fc \cdot \sqrt{\frac{(d.Z)_{ch}}{(d.Z)_{lab}}} \dots\dots (1.1)$$

D'où :

GOR_{cor} : Gas Oil Ratio corrigé ;

GOR_{cha} : Gas Oil Ratio mesuré en chantier ;

d_{ch} : Densité du gaz déterminée sur chantier ;

Z_{ch} : Facteur de compressibilité du gaz déterminé sur chantier ;

d_{lab} : Densité du gaz déterminée au laboratoire ;

Z_{lab} : Facteur de compressibilité du gaz déterminé au laboratoire ;

F_c : Facteur de contraction du liquide séparateur (cm^3/cm^3).

L'étude PVT du gaz sortie séparateur comporte la détermination de la composition chimique du gaz séparateur. La composition chimique permet de déterminer :

- La masse molaire moyenne : la masse molaire moyenne du gaz séparateur est calculée au moyen de sa composition. [12]

$$M_m = \sum_{i=1}^n Y_i M_i \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

Où :

- M_m : Masse molaire moyenne du gaz séparateur ;
- M_i : Masse molaire du constituant i dans le mélange gazeux ;
- Y_i : Fraction molaire de constituant i dans le mélange gazeux ;
- n : Nombre de constituants du mélange gazeux.

- La densité : la densité du gaz séparateur est donnée par la formule suivante : [12]

$$d = \frac{M_m}{M_{air}} \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

Où :

- M_m : La masse molaire moyenne du gaz séparateur.
- M_{air} : La masse molaire de l'air.

L'étude PVT du liquide séparateur comporte la détermination de la masse volumique, la séparation flash du liquide séparateur et la recombinaison mathématique du liquide flash et gaz flash.

La **Figure 1.13** représente schématiquement la séparation flash en deux phases.

La séparation flash permet de calculer les paramètres suivants :

- La masse volumique du liquide de stockage " ρ_{15}^{15} " ;
- Le facteur de contraction du fluide " F_c " ;
- Le rapport gaz-huile (Gas Oil Ratio " GOR ") ;
- Le facteur de volume du liquide " B_o " ;
- Compositions des effluents de séparation.

La masse volumique du liquide séparateur est calculée d'après la formule suivante : [15]

$$\rho = \frac{m_{pr} - m_{pv}}{V_{lt}} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

Où :

- ρ : La masse volumique du liquide séparateur (g/cm^3) ;
- m_{pr} : La masse du pycnomètre rempli (g) ;

m_{pv} : La masse du pycnomètre vide (g) ;
 V_{li} : Le volume du liquide transféré (cm³).

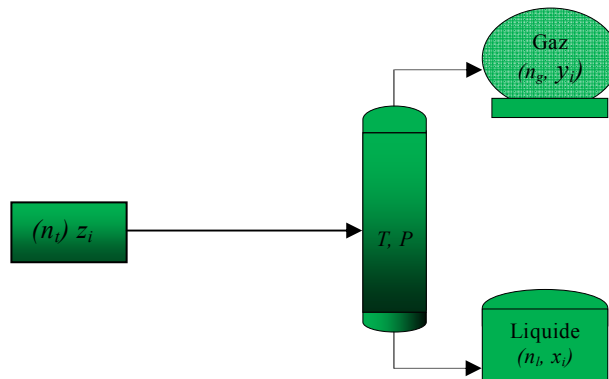


Figure 1.13 : Représentation schématique d'une opération de séparation en deux phases. [12, 16]

Avec :

- z_i : Fraction molaire du constituant i dans la charge ;
- y_i : Fraction molaire du constituant i dans le gaz après séparation ;
- x_i : Fraction molaire du constituant i dans le liquide après séparation ;
- n_g : Nombre de moles total dans la phase gazeuse ;
- n_l : Nombre de moles total dans la phase liquide ;
- P : Pression de séparation ;
- T : température de séparation.

Le but de la recombinaison mathématique du liquide flash et gaz flash est de reconstituer le liquide séparateur. Les paramètres de cette recombinaison sont : [12]

- GOR_{lab}
- Masse volumique du liquide de stockage à 15°C (ρ_{15}^{15})
- Volume molaire à 15°C

La composition molaire est obtenue en faisant un bilan matière :

$$n_l + n_g = n_t \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

$$(n_t)z_i = n_l x_i + n_g y_i \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

$$z_i = \frac{n_l x_i + n_g y_i}{n_l + n_g} = \frac{x_i + \left(\frac{n_g}{n_l}\right)y_i}{1 + \left(\frac{n_g}{n_l}\right)} \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

Supposons qu'un volume V de liquide libère un volume de gaz V_g et une masse de liquide, on aura :

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{V_g M_l}{V_{mol} \rho_l V_l} \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{GOR \sum x_i M_i}{V_{mol} \rho_l} \dots\dots (1.8)$$

Où :

M_l : Masse molaire du liquide ;

ρ_l : Masse volumique du liquide ;

V_l : Volume du liquide.

M_i : Masse molaire du constituant i dans le mélange gazeux ;

D'où :

$$z_i = \frac{x_i + \left(\frac{GOR \sum x_i M_i}{V_{mol} \rho_l} \right) y_i}{1 + \left(\frac{GOR \sum x_i M_i}{V_{mol} \rho_l} \right)} \dots\dots (1.9)$$

1.2.3 Nature des constituants présents dans le gaz naturel

En dehors du méthane, le gaz naturel peut contenir d'autres constituants: éthane, propane, butane, pentane et à des concentrations faibles, des hydrocarbures plus lourds. Les hydrocarbures en C₃ et C₄ forment la fraction GPL (Gaz de pétrole liquéfié). La fraction la plus lourde correspondant aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus (C₅₊) est appelée gazoline. Le gaz naturel peut contenir des constituants autres que des hydrocarbures, notamment de l'eau et des gaz acides : dioxyde de carbone (CO₂) et hydrogène sulfuré (H₂S), ainsi que l'azote (N₂), de l'hélium (He), de faibles quantités d'hydrogène (H₂) ou l'argon (A) et même parfois des impuretés métalliques (mercure et arsenic). [17]

Le **Tableau 1.1** indique les compositions les plus courantes d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensât.

Tableau 1.1 : Composition types d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensat. [9]

| Constituant | Gaz sec | Gaz humide ou gaz à condensat |
|----------------------------|--------------|-------------------------------|
| <u>Hydrocarbures :</u> | % | % |
| • C ₁ | 70 – 98 | 50 - 92 |
| • C ₂ | 1 – 10 | 5 – 15 |
| • C ₃ | Traces – 5 | 2 – 14 |
| • C ₄ | Traces – 2 | 1 – 10 |
| • C ₅ | Traces – 1 | Traces – 5 |
| • C ₆ | Traces – 0.5 | Traces – 3 |
| • C ₇₊ | 0 – traces | Traces – 15 |
| <u>Non hydrocarbures :</u> | | |
| • N ₂ | Traces – 15 | Traces – 10 |
| • CO ₂ | Traces – 1 | Traces – 4 |
| • H ₂ S | 0 – traces | 0 – 6 |
| • He | 0 – 5 | 0 |

1.2.4 Propriétés volumiques de gaz naturel

Les propriétés des gaz naturels interviennent dans l'évaluation des quantités renfermées dans les gisements, dans celle des volumes récupérables et de leur rythme d'exploitation ainsi que l'étude des conditions d'écoulement dans le réservoir et en surface sont essentiellement :

1.2.4.1 Densité

La densité d'un gaz est définie comme le rapport de la masse volumique du gaz dans les conditions de référence sur la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions, en se référant soit aux conditions normales, soit aux conditions standards.

$$d_g = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} \dots\dots\dots (1.10)$$

Où :

d_g : Densité du gaz ;

ρ_g : Masse volumique du gaz ;

ρ_{air} : Masse volumique de l'air.

1.2.4.2 Facteur de compressibilité

Pour décrire le comportement d'un mélange gazeux, l'industrie du pétrole a introduit dans l'équation du gaz parfait un coefficient sans dimension "Z" appelé facteur de compressibilité.

$$Z = \frac{PV}{nRT} \dots\dots\dots (1.11)$$

Où :

Z : Facteur de compressibilité ;

P : Pression ;

V : Volume ;

T : Température ;

R : Constante des gaz parfaits ;

n : Nombre de moles du gaz.

1.2.4.3 Viscosité d'un gaz

Le gaz naturel et les condensats se comportent généralement comme des fluides Newtoniens et, dans ce cas, la viscosité dynamique μ est définie par la relation suivante :

$$\tau_c = \mu \cdot \frac{du}{dy} \dots\dots\dots (1.12)$$

τ_c représentant la contrainte de cisaillement et $\frac{du}{dy}$ le gradient de vitesse selon une direction perpendiculaire au plan de cisaillement.

Chapitre-2 : Généralités sur les hydrates de gaz

2.1 Définition des hydrates

Les hydrates appartiennent à la classe de clathrates, qui sont des composés d'inclusion. Le mot "clathrates" a été utilisé la première fois par Powell en 1948, et dérivé du mot latin "clathratus" qui signifie "en capsuler". Les clathrates sont des solides cristallisés dans lesquels certains atomes ou molécules sont piégés dans des cages ménagées par l'assemblage d'un autre type de molécules. Lorsque le réseau cristallin est formé par des molécules d'eau liées entre elles par des liaisons d'hydrogènes et les cavités sont occupées par des molécules gazeuses, les clathrates formés sont appelés hydrates. [18]

La configuration spatiale des molécules d'eau dans un réseau cristallin d'hydrates est différente de celle de la glace, sachant que, dans les deux réseaux, chaque molécule d'eau est reliée à quatre autres molécules d'eau. La glace, sous les conditions normales de température et de pression, a une structure hexagonale. Les molécules d'eau, dans la glace, forment des canaux ininterrompus tandis que ces molécules, dans le cas d'hydrate ; forment des cavités ayant une taille relativement grande. Les cavités formées sont stabilisées par les molécules de gaz engagées. Dans la **Figure 2.1**, on présente la structure de la glace et le motif de base de la structure des hydrates.

Seules les molécules dont le diamètre est compris dans une certaine fourchette peuvent former ces inclusions ; en effet, le diamètre de la molécule doit être inférieur à celui de la cavité pour que la molécule puisse entrer dans la cavité, mais il doit être aussi grand pour que le réseau cristallin soit stable. Les hydrates les plus étudiés sont les hydrates de gaz naturel, comme CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2S et CO_2 qui sont tous à l'état gazeux dans les conditions ambiantes. [19, 20, 21]

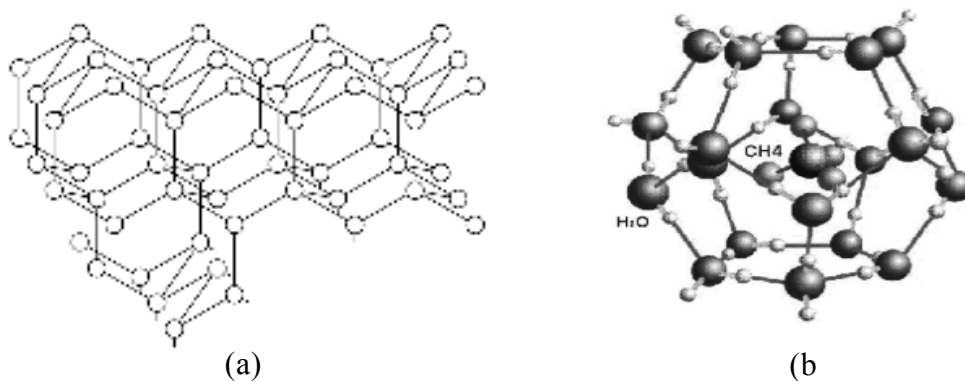


Figure 2.1 : Structure cristalline de la glace (a) et de la cavité unitaire d'hydrate (b). [19, 22]

Les constituants présents à l'état liquide peuvent aussi s'insérer dans les cavités et former des hydrates, mais ils ont, typiquement, une nature cyclique comme le Cyclohexane et le Méthylcyclohexane. [18]

2.2 Les cavités des hydrates:

Une cavité étant délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de cotés n affecté de l'exposant m , m représente le nombre de fois où la face intervient dans la construction de la cavité. Ainsi la cavité $4^35^66^3$ est limitée par trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales. [19, 22]

Il existe plusieurs types de cavités dont 5 types sont plus courants et mieux connus. Ce sont 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ et $5^{12}6^8$ respectivement notés C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 . [19, 22]

Les atomes d'oxygène sont localisés aux points d'intersections des lignes. Chaque ligne représente une liaison moléculaire oxygène – hydrogène en interaction avec l'atome d'oxygène voisin. Nous ne représentons que les 5 premiers types de cavités (**Figure 2.2**). [19, 22]

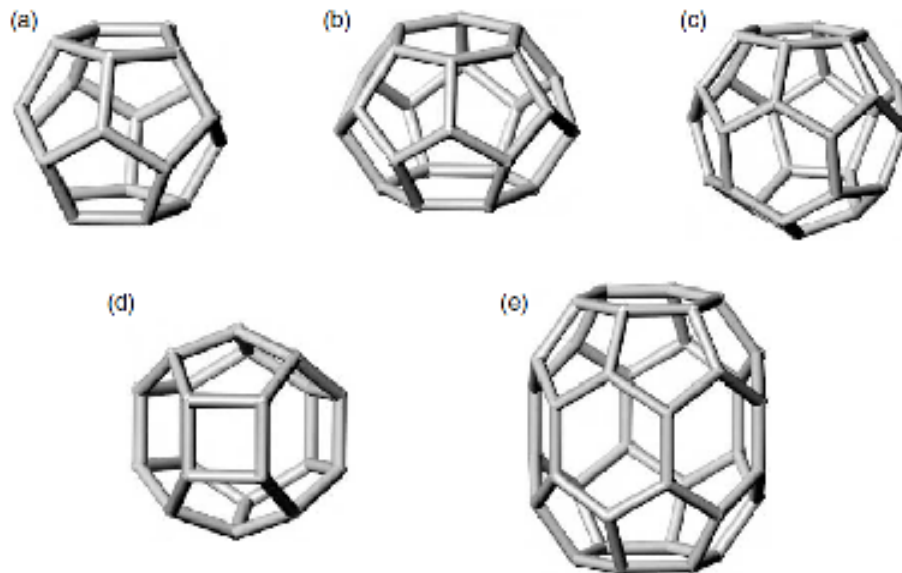


Figure 2.2 : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e). [22]

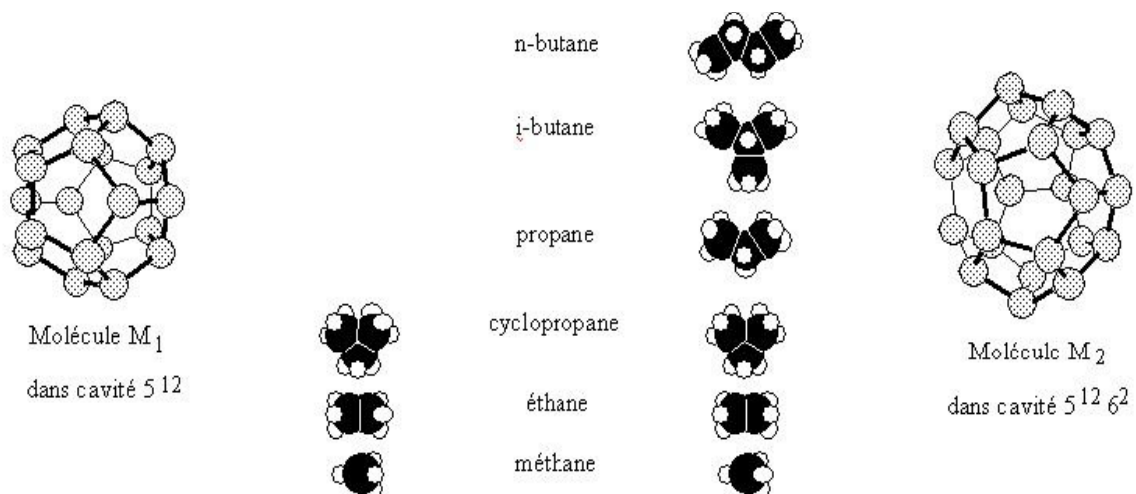


Figure 2.3 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer. [23]

M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_2 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$.

2.3 Structures des hydrates

Trois types de structure ont été clairement identifiés : cubique sI, cubique sII et hexagonale sH représentée sur le **Figure 2.4**. Leur stabilité dépend de la pression, de la température et de la composition des gaz. [9, 18, 20, 24]

2.3.1 Structure sI

La structure sI est constituée de deux types de cavités : [19, 22, 25, 26]

- Deux cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}).
- Six cavités constituées de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales ($5^{12}6^2$).

Cette structure est composée de 46 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante : $2M_1 6M_2 46H_2O$.

M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_2 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$. Ici, l'hydrate est supposé complètement rempli.

Exemple de gaz : Méthane, Ethane, Ethylène, Acétylène, H_2S , CO_2 , SO_2 , Cl_2 ...

2.3.2 Structure sII

La structure sII est constituée de deux types de cavités : [18, 22, 25, 26]

- Seize cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}).
- Huit cavités constituées de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales ($5^{12}6^4$).

Cette structure est composée de 136 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante : $16M_1 5M_3 136H_2O$.

M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_3 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^4$.

Exemple de gaz : Propane, Butane, Iso butane, Propylène, Iso butylène, O_2 , N_2

2.3.3 Structure sH

La structure H est composée de trois types de cavités : [18, 22, 25, 26]

- Trois petites cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12}).
- Une grande cavité constituée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales ($5^{12}6^8$).
- Deux cavités intermédiaires entourées de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales ($4^35^66^3$).

Cette structure est composée de 34 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante : $3M_1 2M_4 M_5 34H_2O$.

M_1 désigne une molécule occupant les cavités 5^{12} , M_4 désigne une molécule occupant les cavités $4^3 5^6 6^3$, M_5 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12} 6^8$.

Exemple de gaz : Méthylbutane, 2,3, 3,3 diméthyle 1-2butène.

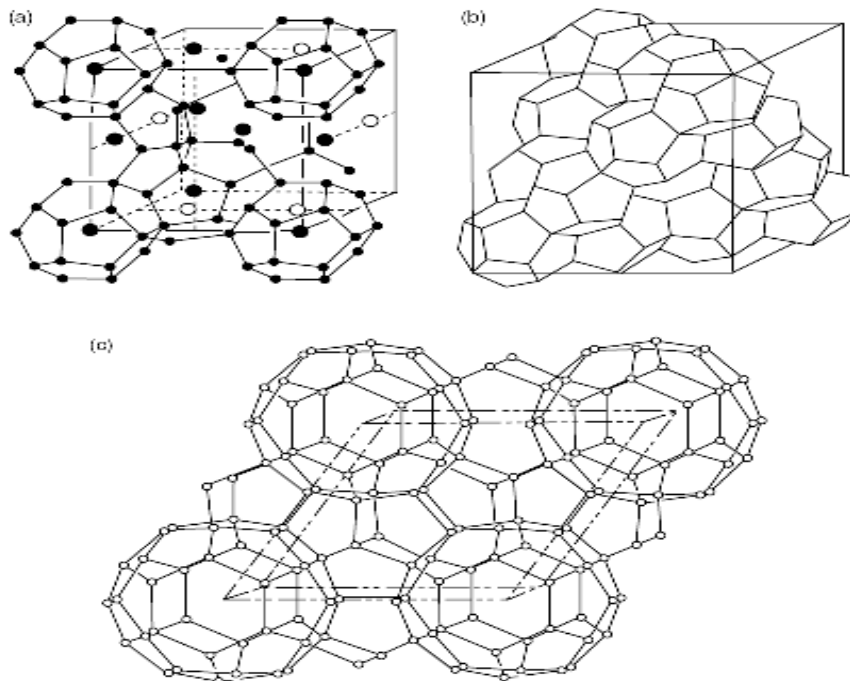


Figure 2.4 : Structures cristalline d'unité d'hydrate : (a) sI, (b) sII, et (c) sH. [22]

Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates. [22, 27]

| Structure d'hydrate | sI | | sII | | sH | | |
|--|----------|-------------|----------|-------------|----------|---------------|-------------|
| | Petite | Grande | Petite | Grande | Petite | Moyenne | Grande |
| Cavité | 5^{12} | $5^{12}6^2$ | 5^{12} | $5^{12}6^4$ | 5^{12} | $4^3 5^6 6^3$ | $5^{12}6^8$ |
| Description | | | | | | | |
| Le nombre de cavités participant à la formation de la maille de chaque structure | 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 |
| Le nombre de coordinations ou nombre d'atomes d'oxygène par cavité | 20 | 24 | 20 | 28 | 20 | 20 | 36 |
| Le nombre total de molécules d'eau qui constituent la maille de chaque structure | 46 | | 136 | | 34 | | |

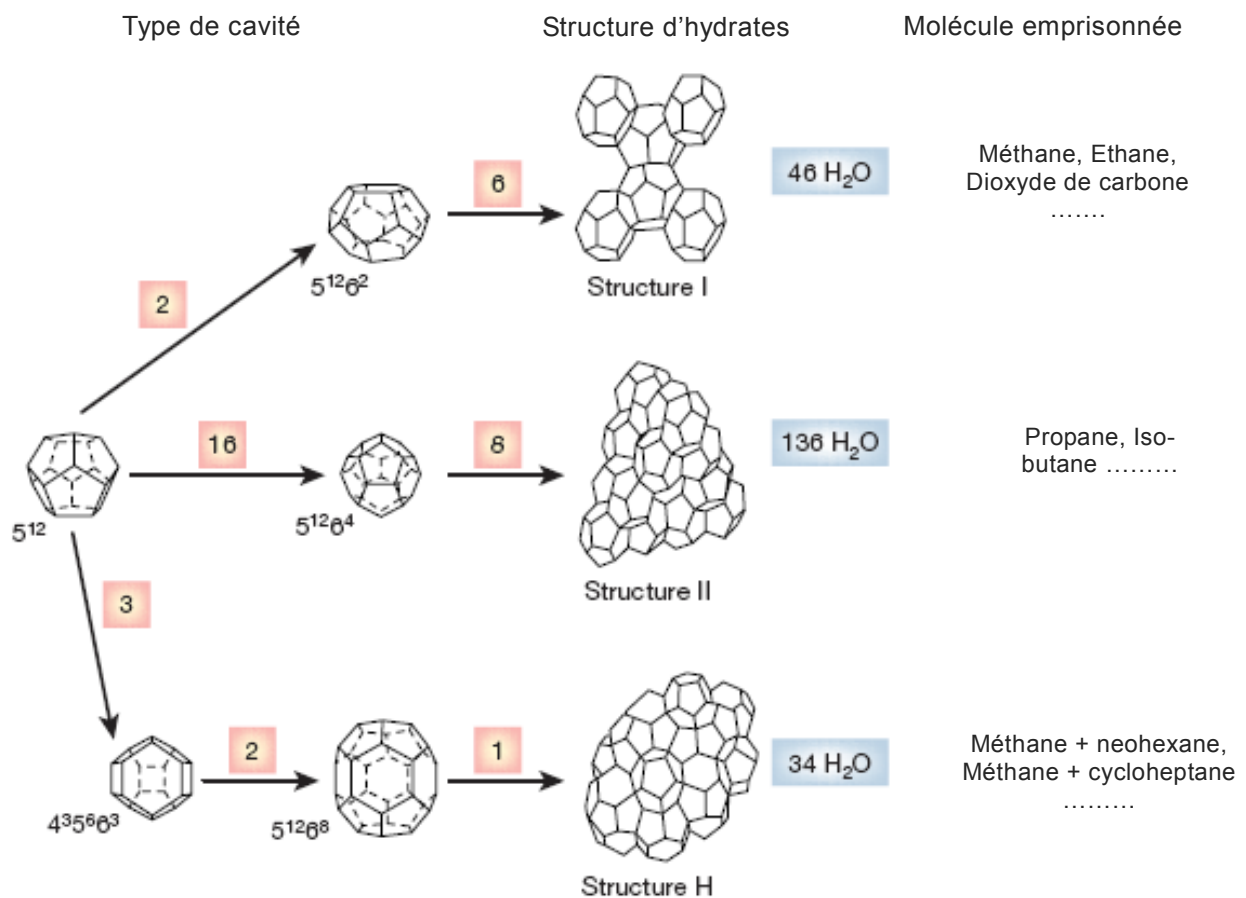


Figure 2.5 : Cavités constituant les structures sI, sII et sH. [27]

2.4 Caractéristiques des molécules emprisonnées

Pour former des hydrates, la molécule emprisonnée ne doit pas être composée par des groupes présentant de forte liaison hydrogène. Les molécules de gaz naturel qui n'ont pas de liaison de type "hydrogène" peuvent stabiliser des cristaux d'hydrates. [22]

Selon le type des molécules emprisonnées, on peut distinguer trois types d'hydrates, hydrates simples, hydrates doubles et hydrates mixtes. [27]

Un hydrate est dit simple lorsque chaque type de cavités contient la même molécule. Les hydrates sI et sII sont des hydrates simples parce qu'ils peuvent être stabilisés par la présence d'un seul composé.

Exemple : l'hydrate de méthane (sI) et l'hydrate de propane (sII).

Un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavités contient une molécule différente par exemple. Les hydrates sH sont des hydrates doubles parce qu'ils nécessitent deux espèces différentes pour se former.

Exemple : la molécule de méthyl cyclohexane stabilise la plus grande cavité et la molécule de H₂S stabilise les deux autres cavités.

Un hydrate est dit mixte lorsque des cavités de même nature sont occupées par des molécules différentes.

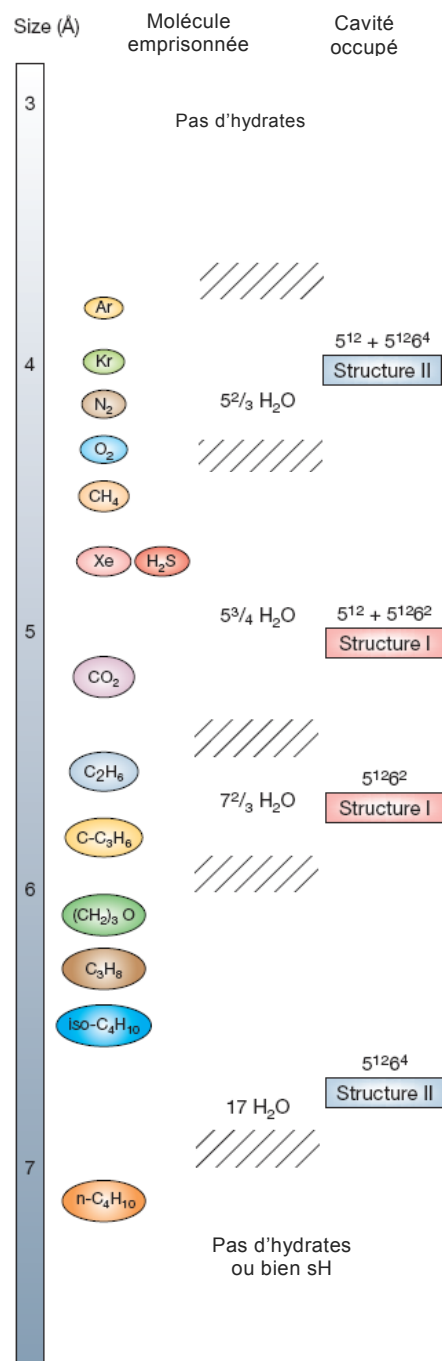


Figure 2.6 : Taille de molécules et structures des hydrates . [27]

Les molécules dont le diamètre inférieur à 3.5Å° ne peuvent pas stabiliser aucune des cavités et ne forment pas d'hydrate.

Les molécules de diamètre supérieur à 7.5\AA sont trop grandes pour entrer dans les cavités de type 5^{12} , $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$. Elles ne peuvent pas stabiliser les structures sI ou sII. Par contre peuvent stabiliser la structure H.

Certaines molécules intermédiaires ne peuvent stabiliser que les cavités $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$. Par exemple : l'éthane stabilise les cavités $5^{12}6^2$ de structure sI et l'isobutane ne stabilise que la cavité $5^{12}6^4$ de la structure sII.

Lorsqu'une molécule stabilise des petites cavités d'une structure, elle entre aussi dans les grandes cavités de cette structure.

Les petites molécules ne peuvent stabiliser que la structure II.

Le **Tableau 2.2** représente la possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.

Tableau 2.2 : Possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel. [28]

| Molécule gazeuse encagées | Type de cavité occupée | | | |
|---------------------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | Structure I | | Structure II | |
| | Petite cavité | Grande cavité | Petite cavité | Grande cavité |
| Méthane | + | + | + | + |
| Ethane | - | + | - | + |
| Propane | - | - | - | + |
| i-butane | - | - | - | + |
| n-butane | - | - | - | + |
| Dioxyde de carbone | + | + | + | + |
| Azote | + | + | + | + |
| Hydrogène sulfuré | + | + | + | + |

Le **Tableau 2.2** indique que le méthane, le dioxyde de carbone, l'azote et l'hydrogène sulfuré peuvent se placer dans les petites et les grandes cavités des deux structures. Les molécules de propane et d'iso-butane ne peuvent occuper que les grandes cavités de la structure II.

A l'état pur, le méthane ; l'éthane, le dioxyde de carbone et l'Hydrogène sulfuré forment des hydrates de structure I. ces mêmes constituants, en présence du propane ou d'iso-butane, forment généralement des hydrates de structures II.

2.5 Equilibre de phases

Les hydrates de gaz sont formés de deux types de molécules qui n'ont aucune liaison chimique entre elles : de l'eau et du gaz. La **Figure 2.7** présente un diagramme d'équilibre de phases qui nous donne les possibilités d'existence des phases d'un système combiné d'un gaz

(en excès) et de l'eau.

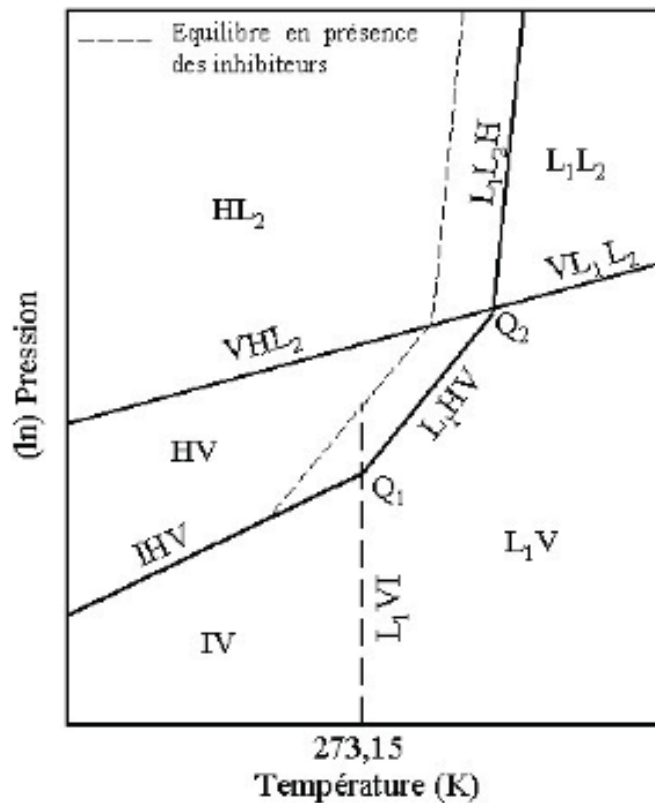


Figure 2.7 : Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz. [22, 29]

Dans la **Figure 2.7**, V désigne la phase gazeuse, L₁ l'eau liquide, L₂ le gaz liquéfié, I la glace, H l'hydrate, Q₁ le point quadruple inférieur, Q₂ le point quadruple supérieur.

A partir de cette figure, nous pouvons conclure que la formation des hydrates est favorisée à basse température et à haute pression. Dans l'intervalle de température située entre les deux points quadruples, et lorsque le mélange de gaz et d'eau est comprimé, la pression du système augmente et atteint finalement une valeur où des particules d'hydrates se forment. Sur la courbe d'équilibre, il existe trois phases : gaz (V), eau liquide (L₁) et hydrates (H).

Lorsqu'on augmente la pression, seules les phases V-H sont stables. Si on augmente encore la pression, on finit par atteindre l'équilibre liquide-vapeur. A ce moment, les trois phases présentes seront L₂ (gaz liquéfié), V (gaz) et H (hydrate). La condition où le gaz liquéfié et l'hydrate se forment s'appelle le point quadruple supérieur L₁-L₂-V-H. si la pression continue à augmenter, la phase V disparaîtra.

Généralement, des inhibiteurs comme des sels ou des alcools ont le même effet sur la formation d'hydrates que sur la formation de glace. Ils rendent les conditions de formation plus difficiles. La présence des inhibiteurs stabilise la phase d'eau liquide plutôt que de stabiliser la phase solide (soit hydrate, soit glace). Sur la **Figure 2.7**, la glace se forme aussi au-dessous de 0°C et par conséquent, le point quadruple inférieur I-L₁-V-H se trouve au-dessous de 0°C. L'effet de la présence des inhibiteurs sur la glace et sur l'hydrate est un peu

différent à cause de la présence de gaz soluble dans l'eau et aussi à cause de l'influence de la pression sur la formation de glace. Nous voyons bien un décalage des courbes L_1 -V-H et L_1 - L_2 -H sur la **Figure 2.7**.

Certains gros hydrocarbures peuvent jouer aussi le rôle d'un inhibiteur. Par exemple, le pentane est trop gros pour rentrer dans les cavités pour stabiliser les hydrates. Mais la présence du pentane dans le système diminue la concentration des molécules de gaz plus petites en les diluant. La pression doit être alors plus importante afin de former des hydrates.

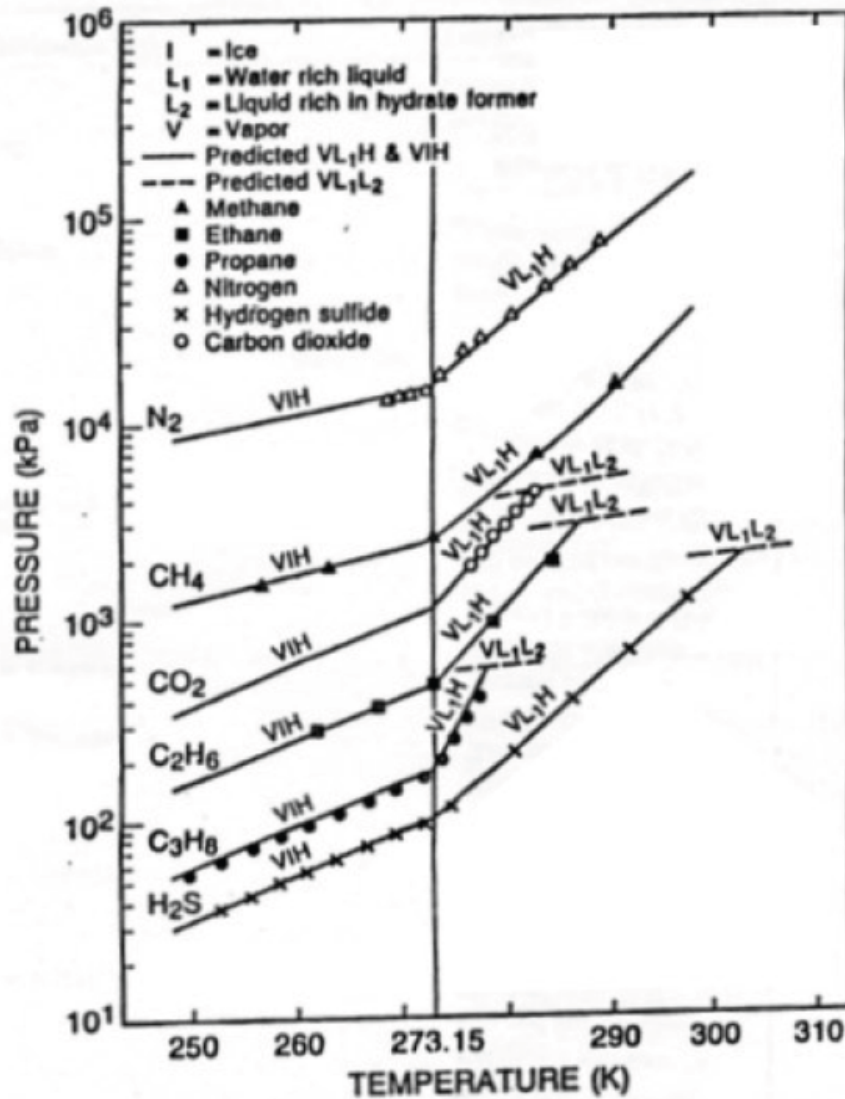


Figure 2.8 : Equilibre de phases de quelques hydrates. [30]

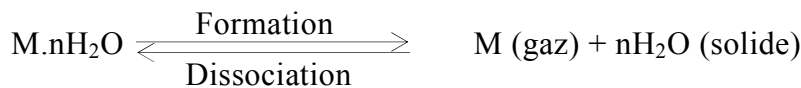
La courbe d'équilibre de quelques hydrates de gaz est présentée dans la **Figure 2.8**. Les hydrates de méthane et d'azote n'ont pas de point quadruple supérieur parce que ces deux gaz sont à l'état supercritique. Ils ne peuvent donc pas liquéfier. A partir de 30°C, la pression d'équilibre de l'hydrate de méthane devient énorme (P supérieure à 200 MPa).

2.6 Propriétés thermiques des hydrates

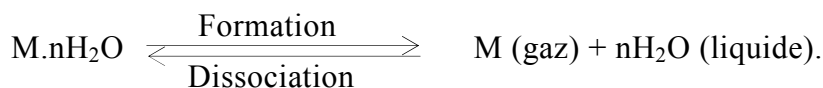
2.6.1 Chaleur de formation / dissociation des hydrates

Par définition, la chaleur de formation/dissociation d'un hydrate est la quantité de chaleur libérée pour former une unité d'hydrate ou celle qu'il faut fournir afin de dissocier cette unité. Son unité est le J/kg pour la chaleur massique et le J/mol pour la chaleur molaire. La valeur de la chaleur de formation/dissociation de différents hydrates selon la température est donnée dans le **Tableau 2.3**. Pour ce qui est des hydrates de méthane, il est intéressant de voir que la dissociation des hydrates en glace et en gaz est beaucoup moins coûteuse en terme de quantité de chaleur à fournir que la dissociation en eau liquide et en gaz. [22, 23]

Nous pouvons résumer la formation / dissociation des hydrates par :



et



Où M désigne une molécule occupant la cavité d'hydrate.

Tableau 2.3 : Chaleur de formation / dissociation des hydrates. [31]

| Hydrate | Chaleur de formation / dissociation, KJ/mole de gaz | |
|--|---|--|
| | T < 273K Hydrate = H ₂ O (solide) + Gaz | T > 273K Hydrate = H ₂ O (liquide) + Gaz |
| CH ₄ .6H ₂ O | 18.1±0.3 | 54.2±0.3 |
| C ₂ H ₆ .67H ₂ O | 25.7±0.3 | 71.8±0.4 |
| C ₃ H ₈ .17H ₂ O | 27.7±0.3 | 129.2±0.4 |
| i-C ₄ H ₁₀ .17H ₂ O | 31.0±0.2 | 133.2±0.3 |

2.6.2 Capacité calorifique

C'est la quantité de chaleur à fournir à une unité de matière afin d'élever sa température de $\Delta T = 1K$. L'unité de la capacité calorifique massique est J/(kg.K), de la capacité calorifique molaire est J/(mole.K). [22, 23, 30]

On peut la définir par la relation suivante à volume constant :

$$c = -T \left(\frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V, Q_{ij}} \dots \dots \dots (2.1)$$

Avec

- F : Energie libre ;
- V : Volume ;
- T : Température ;
- Q_{ij} : nombre de molécules de cette matière.

2.6.3 Conductivité thermique

De façon simple, elle représente la capacité d'un matériau, ou plus généralement d'un composé, à conduire la chaleur d'un endroit A à un endroit B. Son unité est le W/(m.K). On la note λ et elle est définie de façon générale à l'aide de la loi de Fourier. [23, 30]

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dt}{dx} \dots\dots\dots (2.2)$$

Avec

- Q : quantité de chaleur passant par la surface S en direction x pendant le temps t.
- T : Température ;
- S : surface ;
- dx/dt : gradient de température ;
- λ : Conductivité thermique.

Les conductivités thermiques expérimentales de l'hydrate de méthane, de l'eau et de la glace sont données dans le **Tableau 2.4**; il est intéressant de noter que la conductivité thermique des hydrates est très proche de celle de l'eau.

Tableau 2.4 : Conductivités thermiques expérimentales. [22]

| | Conductivité thermique λ (W/(m.K)) | Température de mesure (K) |
|--------------------|---|------------------------------|
| Eau | 0.55 | 273 |
| Glace | 2.23 | 263 |
| Hydrate de Méthane | 0.45 | 216.2 |

**Chapitre-3 : Cinétique et conditions
thermodynamiques de formation
d'hydrates**

3.1 Cinétique de formation des hydrates

3.1.1 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. [32]

La nucléation et la croissance des hydrates, prend en considération la consommation de gaz en fonction du temps (**Figure 3.1**) 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. [33]

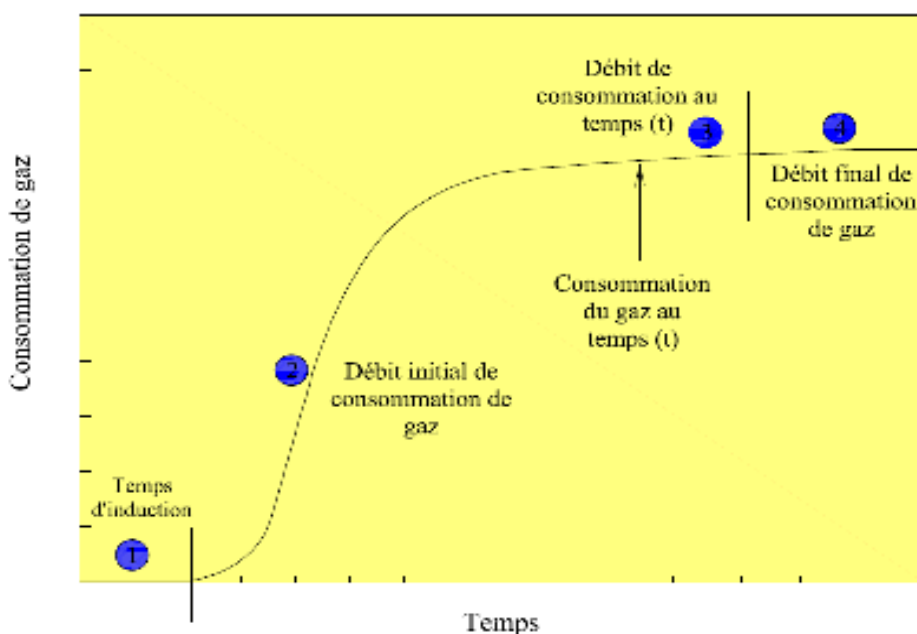


Figure 3.1 : Consommation du gaz au cours de la formation d'hydrates. [22]

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. [34]

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 3.2** [22]. 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. [22, 33]

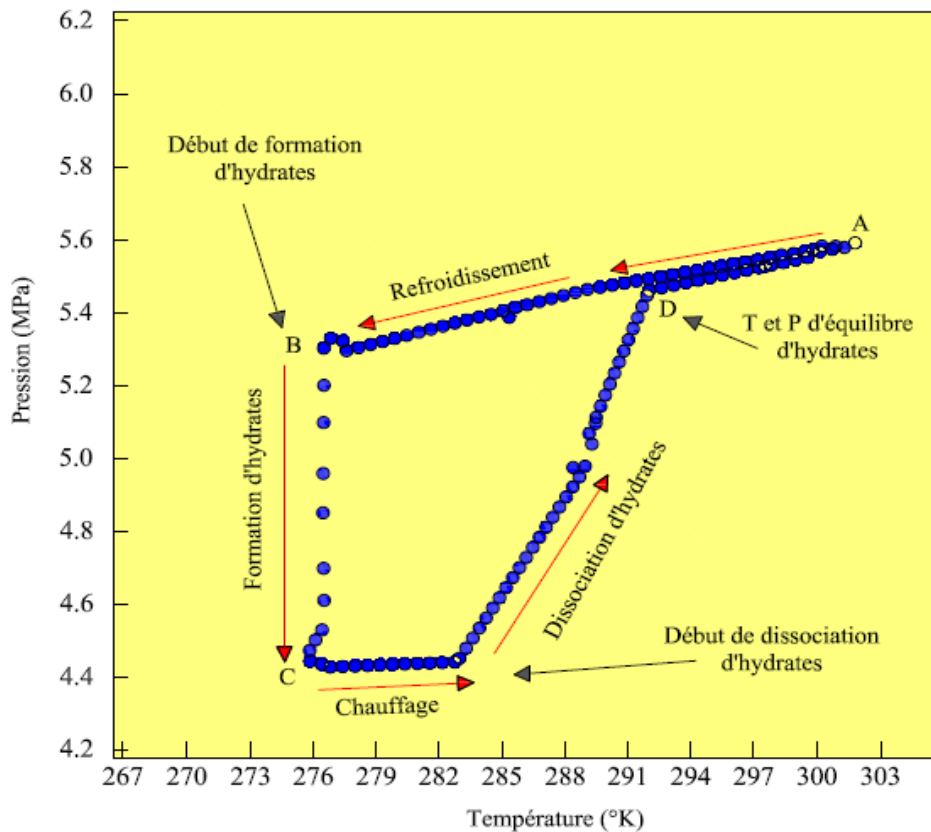


Figure 3.2 : Courbe P, T de formation d'hydrate de méthane. [22]

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 3.2**). 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 $\frac{1}{2}$ 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 3.2**), 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.

3.1.2 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 [35].

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". [32]

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.

3.1.3 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. [9]

Toutefois, pendant le processus de croissance, le transfert de masse et de chaleur sont d'une importance majeure [22]. Dans la **Figure 3.2** 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 3.1** est la période (2).

3.1.4 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. [36, 37, 38]
- 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. [36, 39, 40]
- 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. [38, 41]

3.2 Conditions thermodynamiques de formation d'hydrates

3.2.1 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. [20, 21, 42]

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. [20, 43]

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. [20]

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. [21, 44]

Parrish et *Prausnitz* en 1972 [44], 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 :

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^H - \mu_w^\beta \quad \dots\dots (3.2)$$

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 ;

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 :

$$\Delta\mu_W^{I/L} = \mu_W^{I/L} - \mu_W^\beta \quad \dots\dots (3.3)$$

Où :

- $\Delta\mu_W^{I/L}$: 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.

Ils ont proposé, de déterminer :

- Le potentiel chimique de l'eau en phase aqueuse à une pression de référence (P_r) 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 [45] (1981) 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. [45]

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. [46]

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. [47]

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. [48, 49, 50, 51]

Les résultats de prédiction des conditions de formation d'hydrates présentent une déviation très importante par rapport aux données expérimentales [46, 52]. 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 [52]. Récemment, *Klauda et Sander* [53] 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%.

3.2.2 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 [18, 21, 24].

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 :

$$\mu_i^H = \mu_i^{L/I} = \mu_i^{V/Lh} \quad \dots\dots (3.4)$$

Avec $i=1, n$

Où :

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 [18, 24]. Dans ce cas la relation (3.4) s'écrira alors :

$$\Delta\mu_i^H = \Delta\mu_i^{L/I} = \Delta\mu_i^{V/Lh} \quad \dots\dots (3.5)$$

Où :

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

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

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

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

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad \dots\dots (3.6)$$

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 :

$$\Delta\mu_i^H = \Delta\mu_i^{L/I} \quad \dots\dots (3.7)$$

Avec :

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^H - \mu_w^\beta \quad \dots\dots (3.8)$$

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 ;

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

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

Et

$$\Delta\mu_w^{L/I} = \mu_w^{L/I} - \mu_w^\beta \quad \dots\dots (3.9)$$

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.

3.2.3 Caractérisation des phases à l'équilibre

3.2.3.1 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* [18, 21, 24, 26]. 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 [18, 21, 24, 44]. Le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate est écrit sous la forme :

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta + RT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_j \theta_{ij} \right) \dots\dots (3.10)$$

Avec :

- 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 :

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_j}{1 + \sum_j C_{ij} \cdot f_j} \dots\dots (3.11)$$

Où :

- f_j : 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 :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R_i - a_j} e^{w_{ij}(r)/KT} \cdot r^2 dr \dots\dots (3.12)$$

Avec :

- w_{ij} : Potentiel d'interaction de *kihara* qui exprime l'énergie d'interaction moyenne entre la molécule encagée 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 encagée j ;
- K : Constante de Boltzmann (1.380658 10⁻²³ j/K/molécule).

Lors du calcul de la constante de *Langmuir* selon l'équation (3.12), on considère que la distance entre les molécules d'eau et le centre de cavité est fixe, mais cette supposition influence négativement sur la détermination de la pression de formation d'hydrates et ne justifie pas le positionnement de quelques molécules dans certaines orientations. [47]

Les informations données par *McMullan et Jeffery* [24], illustrées dans le **Tableau 3.1**, montrent que les molécules d'eau ne se situent pas à la même distance du centre de cavité.

Tableau 3.1 : Distribution des molécules d'eau dans la structure I (sI) formée par l'oxyde d'éthylène (*McMullan et Jeffery* 1965). [24]

| | 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 (Å°) | 3.83 | 3.96 | 4.47 | 4.06 | 4.645 | 4.25 |

John et Holder [45, 47] ont conclu que les interactions entre la molécule encagée 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 (3.13) est l'expression proposée, par ces deux auteurs, pour le calcul de la constante de Langmuir :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R_1-aj} \exp\left(\frac{-\sum_n W_{ij}^{(n)}(r)}{n}\right) \cdot r^2 dr \dots\dots (3.13)$$

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).

3.2.3.2 Phase aqueuse

Dans le principe de calcul, on suppose que la phase hydrate soit en équilibre avec la phase liquide riche en eau (L_w) 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 (3.14) [18, 21, 24, 46, 52]. Le développement de cette équation, donnée par *Holder et al.*

$$\frac{\Delta\mu_w}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta V_w}{RT} dP - \ln a_w \dots\dots (3.14)$$

Avec

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{pw} dT \quad \dots\dots (3.15)$$

Et

$$\Delta C_{pw} = \Delta C_{pw}^0 + \alpha(T - T_0) \quad \dots\dots (3.16)$$

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/I) (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/I) (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 :

$$a_w = 1 - \sum_j^n x_j \quad \dots\dots (3.17)$$

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

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

Chapitre-4 : Prévention des hydrates

4.1 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 dissolvent. 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. [54, 55]

La **Figure 4.1** représente un exemple de ces courbes, qui montre la stabilité des hydrates de gaz naturel en fonction de la pression et de température.

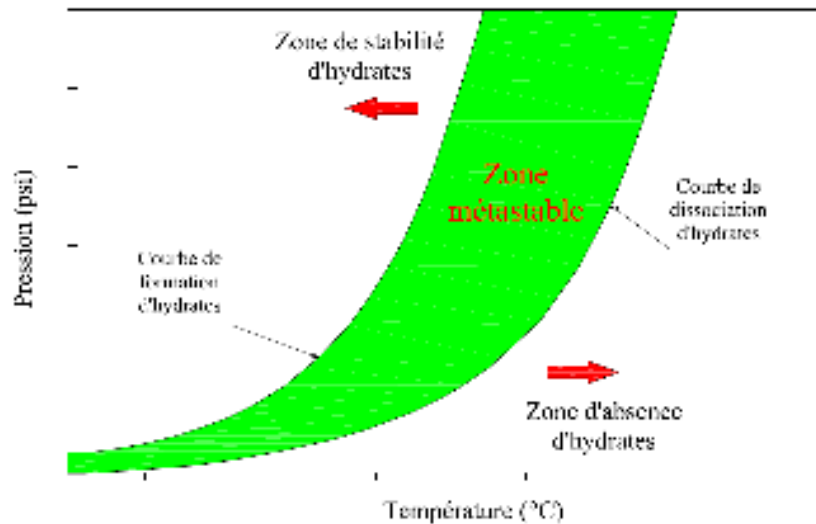


Figure 4.1 : Zone de formation et de dissociation des hydrates. [55]

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

À gauche de la courbe de formation d'hydrates se trouve la zone où 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, 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, l'un où les hydrates se forment lentement sur le fond de la conduite, réduisant ainsi lentement le flux, et l'autre dans lequel les hydrates s'agglomèrent dans le liquide en vrac formant des masses d'hydrates qui éventuellement finissent par bloquer la circulation du fluide. [56]

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. [57]

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 2000 à 5000 psia). Toutefois, au cours d'un arrêt du système, même les systèmes bien isolés chuteront éventuellement à la température ambiante (moins de 0°C en hiver). [55, 58]

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 [23, 59, 60]. 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. [55]

4.2 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.

Si c'est impossible, 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. [58]

Les techniques de prévention d'hydrates sont :

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

4.2.1 Utilisation d'inhibiteurs

En général il existe deux types d'inhibiteurs d'hydrates utilisés qui sont : [61]

- 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 [62, 63, 64]. 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. [65, 66]

La différence dans le principe d'inhibition des hydrates entre les inhibiteurs thermodynamiques et les inhibiteurs d'hydrate à faible dose est montrée dans la **Figure 4.2**.

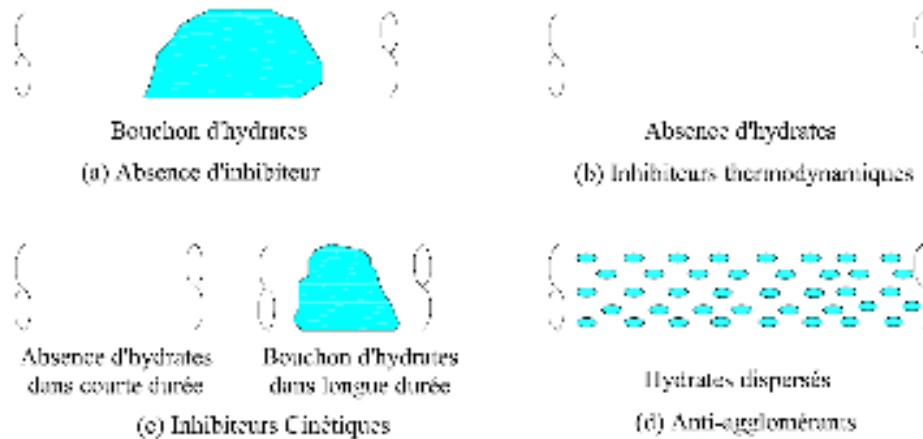


Figure 4.2 : Principe d'inhibition d'hydrates. [67]

4.2.1.1 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. [22, 61]

En 1939, *Hammerschmidt* a proposé une formule empirique donnant l'abaissement de la température de formation des hydrates dû à un inhibiteur : [9]

$$\Delta T = \frac{K}{M} \cdot \frac{W}{100 - W} \quad \dots\dots (4.1)$$

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. [22]

En 1983, *Nielsen* et *Bucklin* ont proposé la relation suivante : [9]

$$\Delta T = -72 \ln(1 - x_s) \quad \dots\dots (4.2)$$

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. [63, 64]

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). [22, 64]

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. [22]

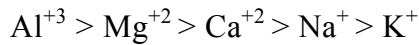
Le méthanol est très fréquemment utilisé soit temporairement pour détruire un bouchon, soit en continu pour éviter la formation des hydrates.

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. [9, 22]

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. [9]

Les sels les plus efficaces comme inhibiteurs correspondent aux cations suivants : [68]



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 cout. 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. [9]

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. [9]

4.2.1.2 Inhibiteurs d'hydrates à faible dose

Les inhibiteurs d'hydrate à faible dose (LDHI) comprennent les anti-agglomérants (AA) et les inhibiteurs cinétiques (KI). [58]

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. [58, 69, 70]

La Polyvinylpyrrolidone (PVP) est définie comme l'inhibiteur cinétique de première génération [65]. Trois autres inhibiteurs cinétiques ont été découverts (**Figure 4.3**). Ces inhibiteurs sont considérés comme la deuxième génération des inhibiteurs cinétiques.

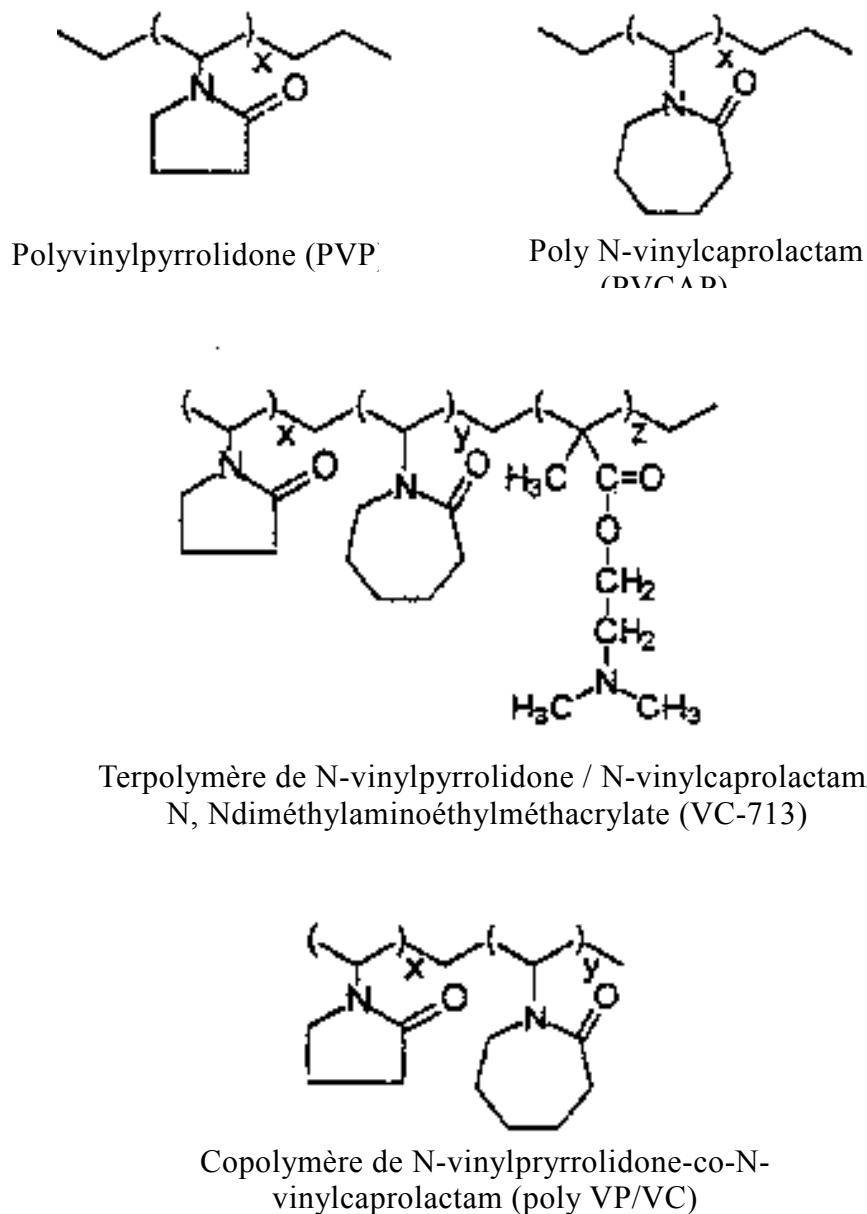


Figure 4.3 : Formules de quelques inhibiteurs cinétiques. [70]

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 4.4**). [71]

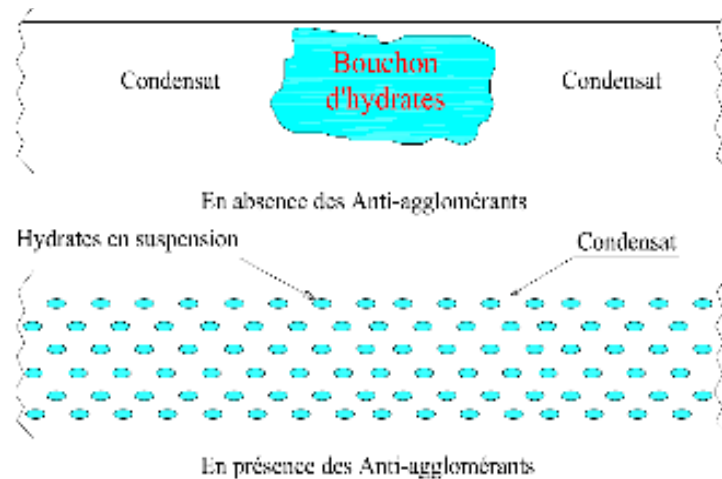


Figure 4.4 : Principe d'inhibition d'hydrates par les anti-agglomérants. [57]

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 anti-agglomérants 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. [58, 71, 72]

4.2.2 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. [9, 22]

Ainsi, une détente isentropique ou même isenthalpique conduit à une augmentation des risques de formation des hydrates. [22]

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. [22]

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.

4.2.3 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". [22]

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

- Absorption ;
- Adsorption ;

4.2.3.1 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. [73]

Le tri-Ethylène Glycol (TEG) représente le meilleur compromis cout/performances et il est le plus fréquemment employé. [73, 74]

4.2.3.2 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. [9]

Les adsorbants les plus utilisés actuellement sont les suivants : [9]

- 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 10 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 0.03 ppm).

4.2.4 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. [57]

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. [57]

4.2.5 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. [67]

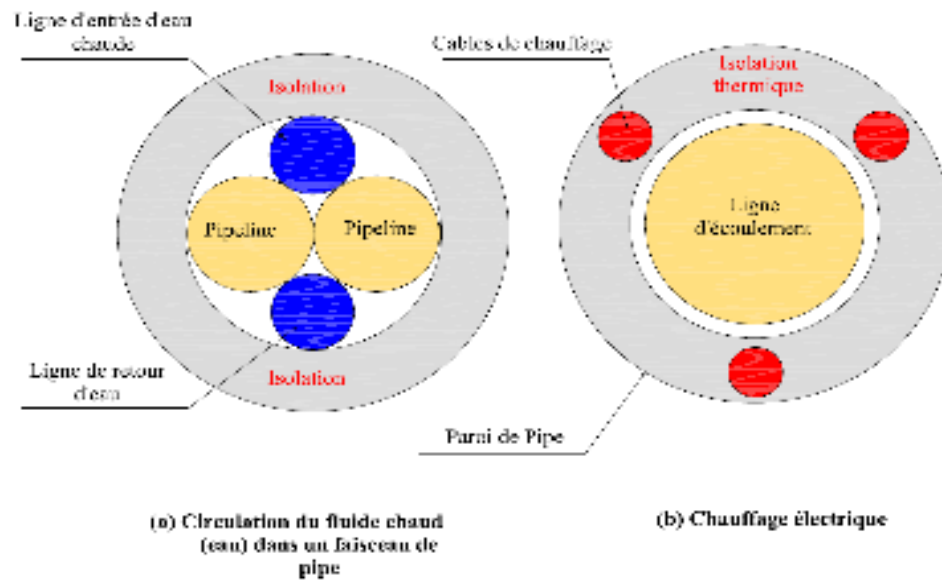


Figure 4.5 : Technique de chauffage des pipes. [57]

4.2.5.1 Circulation du fluide chaud dans un faisceau de pipe

Le chauffage par le fluide chaud (**Figure 4.5 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. [58, 67]

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. [57]

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. [57]

4.2.5.2 Chauffage électrique

Le chauffage électrique (**Figure 4.5 b**) 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. [75, 76]

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-5 : Etude Expérimentale

5.1 Introduction

Cette étude a pour but de déterminer les conditions de formation des hydrates du gaz à condensat, d'étudier l'influence de l'augmentation de la teneur en eau produite ainsi que l'injection des différents inhibiteurs sur la température de formation des hydrates de gaz et sur la zone de stabilité des hydrates formés utilisant une cellule visuelle à haute pression (cellule PVT). Pour cela, la composition du fluide réservoir (gaz brut) a été obtenue par l'étude PVT du gaz et du liquide séparateur. Les courbes P – T de formation d'hydrates ont été obtenues en mesurant la température de formation d'hydrates pour chaque palier de pression. Au moyen de logiciel commercial (PVTsim), la température de formation d'hydrates a été prévue pour chaque palier de pression. Comparant les résultats expérimentaux et celles de simulation, les courbes P – T de formation d'hydrates ont été construites afin de définir les zones de sécurité (absence d'hydrates), et les zones de formation et stabilité d'hydrates pour le gaz étudié.

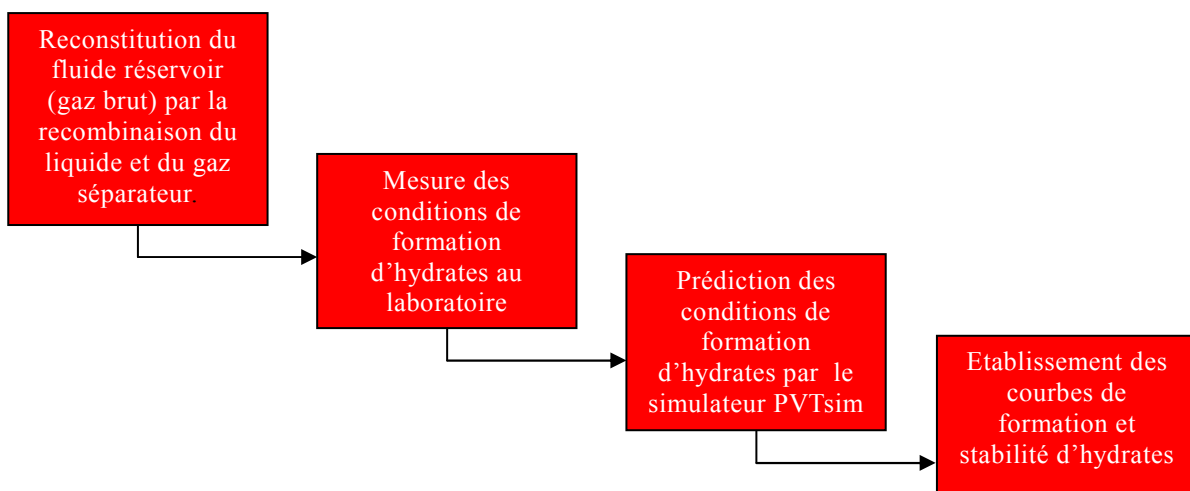


Figure 5.1 : Schéma représentatif des différentes étapes d'établissement des courbes P – T de formation d'hydrates de gaz.

5.2 Description de l'installation utilisée au laboratoire

Nous avons procédé à l'étude expérimentale des conditions de formation d'hydrates du gaz à condensat du champ El-Merk par l'utilisation d'un appareil d'étude PVT, séparateur flash, un gazomètre et un appareil de chromatographie du laboratoire CRD de Boumerdes "Sonatrach" dont nous remerciant le personnel du laboratoire pour leur aide précieuse et leur soutien lors de la préparation du mémoire.

5.2.1 Appareil PVT

Ce genre d'appareil comporte plusieurs éléments dont les plus importants sont :

- La pompe volumétrique ;
- La cellule PVT ;
- Le système de mesure de déplacement et de volume ;
- Le bain à air ;
- Le cylindre d'échantillon.

La Figure 5.2 donne le schéma de l'appareil d'étude PVT (Appareil de Jefri).

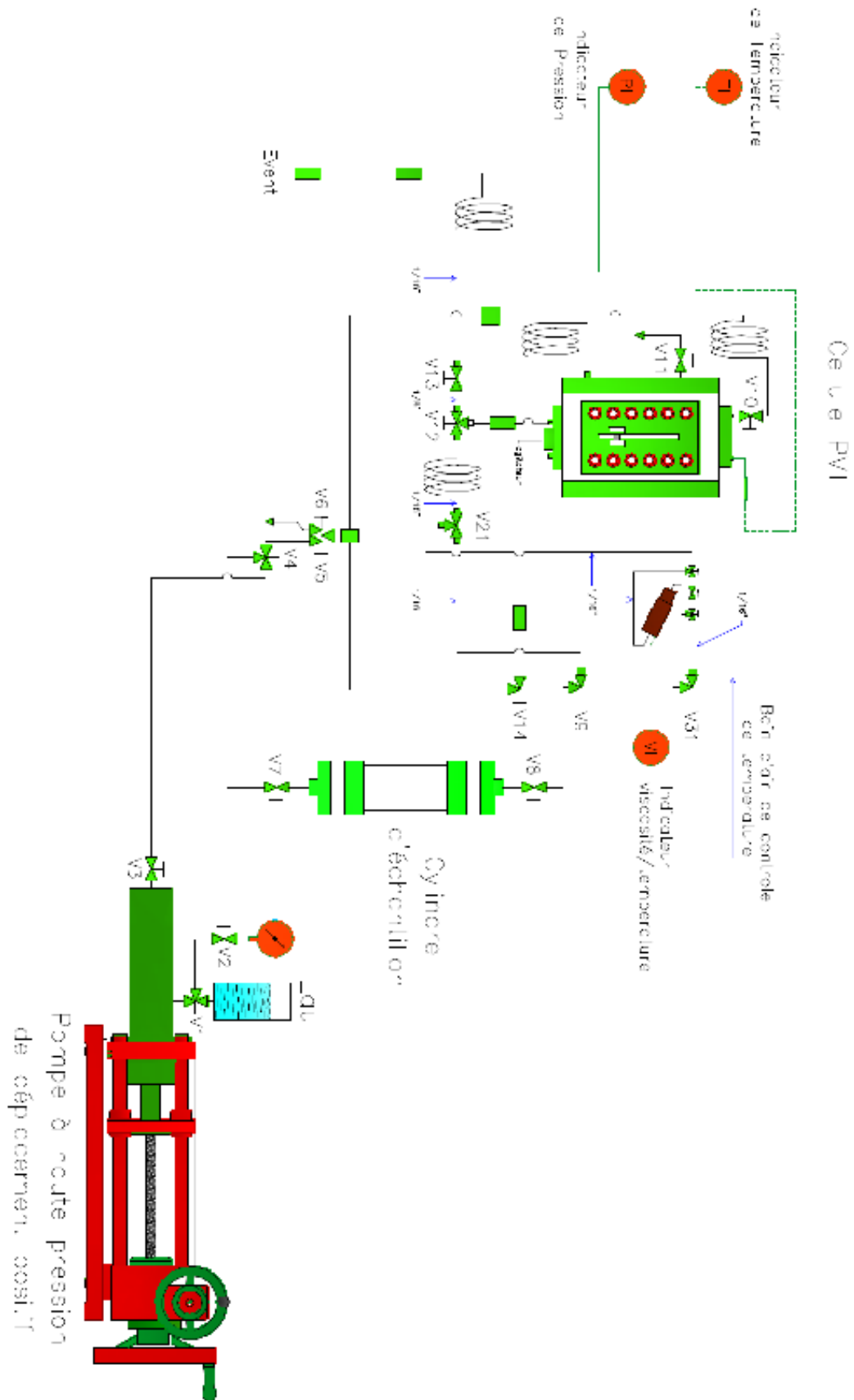


Figure 5.2 : Schéma de l'appareil d'étude PVT (appareil de Jefri).

5.2.2 Séparateur flash

Cet appareil est de type "Jefri GOR Apparatus", a pour but de flasher le liquide pressurisé et mesurer le rapport gas-huile (GOR) aux conditions d'équilibre. Le gaz libéré est mesuré avec le gazomètre aux conditions ambiantes tandis que le liquide flashé est accumulé dans un tube gradué. Il se compose d'un cylindre à haute pression de 40 cm³ de capacité, d'un indicateur de pression, d'un régulateur de contre-pression, des vannes et d'une tuyauterie (voir **Annexe_Photo-6**).

5.2.3 Gazomètre

Le gazomètre est conçu pour mesurer les volumes de gaz dans les conditions ambiantes de pression et de température. Une manivelle permet à l'opérateur d'ajuster la position du piston à la pression et le volume désirés. Le volume, la température et la pression du gaz sont continuellement surveillés et affichés (voir **Annexe_Photo-6**).

5.2.4 Pycnomètre

Ce sont des cellules de volume connu utilisés pour la mesure de la densité et du volume des fluides d'hydrocarbures. La cellule est équipée de deux vannes à pointeau (voir **Annexe_Photo-7**).

5.2.5 Appareil de chromatographie

Les deux appareils chromatographiques utilisés au laboratoire CRD sont des chromatographies en phase gazeuse (CPG) "Agilent technologies", l'un est utilisé pour analyser les gaz, sa phase stationnaire est un solide et l'autre pour analyser les liquides, sa phase stationnaire est un liquide. La **Photo-8** (voir Annexe) représente un appareil chromatographique (CPG) de CRD.

5.2.6 Pompe à vide

La **Photo-9** (voir Annexe) représente une pompe à vide utilisée au laboratoire de CRD. C'est une pompe utilisée pour créer le vide dans la cellule PVT, dans le séparateur flash et dans le gazomètre.

5.2.7 Densimètre électronique DMA-48

La **Photo-10** (voir Annexe) représente un densimètre électronique DMA-48 de type Anton Paar utilisé au laboratoire PVT de CRD.

5.3 Protocole et résultats expérimentaux

5.3.1 Données caractéristiques

5.3.1.1 Données de réservoir

| | |
|--|-----------------|
| ○ Champ | El-Merk |
| ○ Type de fluide | Gaz à condensat |
| ○ Pression de saturation à la température de gisement (psig) | 4800 104 |
| ○ Température de fond (°C) | 3541 – 3546 |
| ○ Intervalle de perforation (m) | |

5.3.1.2 Données de l'échantillon

| | |
|--|---------------|
| ○ Type d'échantillonnage | Surface |
| ○ Duse | 32/64" |
| ○ Statut de puits | En écoulement |
| ○ Pression de tête (psig) | 3184 |
| ○ Pression du séparateur (psig) | 270 |
| ○ Température du séparateur (°C) | 39 |
| ○ Débit du gaz du séparateur (Sm ³ /h) | 10740 |
| ○ Débit d'huile du séparateur (m ³ /h) | 1.75 |
| ○ Débit d'eau du séparateur (m ³ /h) | 108 |
| ○ GOR "chantier" (cm ³ /cm ³) | 6127 |
| ○ Densité du gaz séparateur "chantier" | 0.751 |
| ○ Facteur de compressibilité du gaz "chantier" | 1 |
| ○ H ₂ S (ppm) | 0 |

5.3.2 Reconstitution du gaz brut (fluide de réservoir)

La reconstitution du fluide réservoir comporte les étapes suivantes :

- Validation des échantillons de gaz et de liquide séparateur ;
- Etude PVT du gaz sortie séparateur ;
- Etude PVT du liquide sortie séparateur ;
- Recombinaison du liquide séparateur et du gaz séparateur.

5.3.2.1 Validation des échantillons

Nous avons réceptionné deux cylindres contenant du gaz séparateur de 20 litres et deux cylindres contenant du liquide séparateur de 700 ml et un cylindre d'eau séparateur de 700 ml échantillonnés à travers la duse 32/64". Un test de validation des échantillons a été effectué sur les deux cylindres de gaz séparateur et les deux cylindres de liquide séparateur.

a. Pression d'ouverture des cylindres

Les échantillons de gaz séparateur ont été chauffés à la température de séparateur (39°C), agités et stabilisés. La pression d'ouverture a été déterminée par le manomètre de la pompe volumétrique.

Pour déterminer la pression d'ouverture des bouteilles d'échantillon de gaz séparateur on branche la bouteille à la pompe volumétrique qui est munie d'un manomètre (**Figure 5.2**). Les vannes V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7 et V8 sont fermées, ensuite on ouvre les vannes V1, V3 et V4. La pompe volumétrique fait augmenter la pression dans le tubing à une valeur largement supérieure à la pression de séparation (environ 3000 psig) par le refoulement d'eau puis on met la bouteille en communication avec la pompe en ouvrant la vanne V7. La pression indiquée sur le manomètre représente la pression d'ouverture.

Les résultats obtenus pour les deux échantillons de gaz séparateur sont consignés dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1 : Pression d'ouverture des bouteilles des échantillons du gaz séparateur.

| Gaz séparateur | | | | | |
|------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|--|---|
| N° d'échantillon | N° de cylindre | Pression de séparateur (psig) | Température de séparateur (°C) | Pression d'ouverture au laboratoire (psig) | Température d'ouverture au laboratoire (°C) |
| 1 | CGS1 | 270 | 39 | 268 | 39 |
| 2 | CGS2 | 270 | 39 | 260 | 39 |

On fait les mêmes étapes pour déterminer la pression d'ouverture des cylindres des échantillons de liquide séparateur. Les résultats obtenus pour les deux échantillons de liquides séparateur sont consignés dans le **Tableau 5.2**.

Tableau 5.2 : Pression d'ouverture des cylindres des échantillons de liquide séparateur.

| Liquide séparateur | | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|--|---|---------------------------|
| N° d'échantillon | N° de cylindre | Pression de séparateur (psig) | Température de séparateur (°C) | Pression d'ouverture au laboratoire (psig) | Température d'ouverture au laboratoire (°C) | Volume d'échantillon (ml) |
| 1 | CLS1 | 270 | 39 | 270 | 39 | 700 |
| 2 | CLS1 | 270 | 39 | 260 | 39 | 700 |

b. Comportement à masse constante (CME) du liquide séparateur

Un comportement à masse constante (CME) a été effectué sur les deux échantillons de liquide de séparation à la température de séparateur afin de déterminer la pression de saturation qui devrait normalement correspondre à la pression de séparation.

Ayant introduit un volume de 40 cm³ à 3000 psig dans la cellule visuelle PVT portée à la température de séparateur (39°C) dans un bain à air, réglé $\pm 0.2^\circ\text{C}$ et après une stabilisation en température et en pression par une agitation magnétique à hélice, on procède à un déclin de pression et on note à chaque fois le volume du fluide correspondant. Une expansion à masse constante (CME) a été effectuée sur le liquide du séparateur. La température de la cellule PVT est mesurée à l'aide d'un thermocouple Platine RTD relié à un indicateur digital de 0.01°C de précision. La pression dans la cellule PVT est mesurée à l'aide d'un manomètre digital de type "Heise" de 0.1% de précision. Les volumes sont déterminés en utilisant un cathétomètre de 0.01 mm de résolution.

La valeur de la pression de bulle notée "P_b" est déterminée soit :

- Visuellement sur le cathétomètre.
- Graphiquement par le point de cassure sur le graphe de la relation pression-volume.

La valeur de la pression de bulle (pression de saturation) déterminée visuellement sur le cathétomètre pour le 1^{er} échantillon du liquide sortie séparateur est égale à 270 psig (**Figure 5.3**).



Figure 5.3 : Première bulle de gaz libérée du liquide de séparateur.

Les résultats obtenus pour le 1^{er} échantillon du liquide séparateur sont consignés dans le **Tableau 5.3** et représentés sur les **Figures 5.4 et 5.5**.

Tableau 5.3 : Comportement à masse constante (CME) du 1^{er} échantillon du liquide séparateur à la température de séparation (39°C).

| Pression de la cellule PVT "P _c " (psig) | Volume de fluide "V" (cm ³) | Volume relatif "V _r " (cm ³ /cm ³) | Fonction "Y" |
|---|---|--|--------------|
| 3000 | 42.81 | 0.971 | |
| 2500 | 42.99 | 0.975 | |
| 2000 | 43.25 | 0.981 | |
| 1500 | 43.45 | 0.985 | |
| 1000 | 43.67 | 0.990 | |
| 500 | 43.88 | 0.995 | |
| 300 | 44.04 | 0.999 | |
| 270 | 44.09 | 1.000 | |
| 180 | 50.79 | 1.152 | 3.042 |
| 150 | 55.94 | 1.269 | 2.711 |
| 100 | 76.80 | 1.742 | 1.998 |

Le volume relatif "V_r" est le volume du fluide monophasique ou diphasique rapporté au volume du fluide au point de saturation (point de bulle).

$$V_r = \frac{V}{V_s} \dots\dots\dots (5.1)$$

Où :

- V_r : Le volume relatif ;
- V : Le volume du fluide monophasique ou diphasique ;
- V_s : Le volume du fluide au point de saturation.

La fonction "Y" est un paramètre adimensionnel représente la déviation des valeurs de pression relativement à la déviation des valeurs de volume par rapport aux conditions de saturation à chaque palier de pression. Ce paramètre est calculé pour les valeurs de pression au dessous de la pression de saturation.

Elle est calculée d'après la formule suivante :

$$Y = \frac{P_s - P_c}{P_c (V_r - 1)} \dots\dots\dots (5.2)$$

Où

P_s : Pression de saturation (pression de bulle) ;

P_c : Pression de la cellule PVT ;

V_r : Volume relatif.

Ces valeurs expérimentales corrigées doivent donner une fonction "Y" linéaire en fonction de la pression selon la formule suivante :

$$Y = aP_c + b \dots\dots\dots (5.3)$$

Où :

a et b sont respectivement la pente et l'intersection.

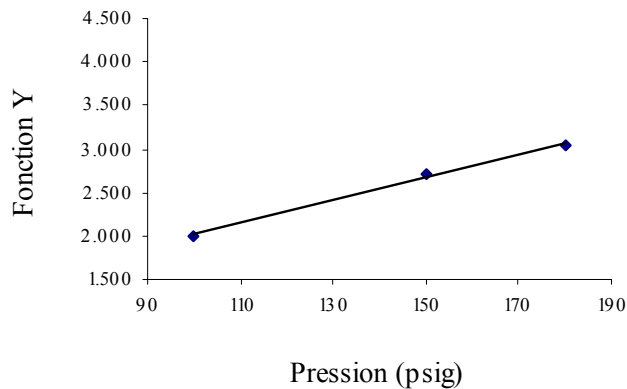


Figure 5.4 : Fonction Y du liquide séparateur en fonction de la pression pour le 1^{er} échantillon liquide séparateur.

La cassure dans le graphe (**Figure 5.5**) représente la pression de saturation (point de bulle) $P_b=270$ psig. Cette pression est la même que la pression de séparation.

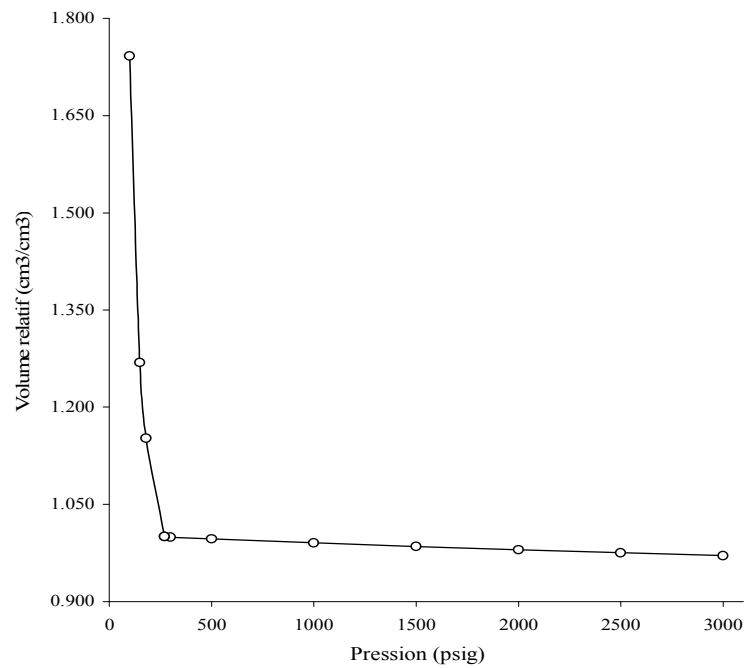


Figure 5.5 : Relation pression-volume du 1^{er} échantillon du liquide séparateur au cours de la CME à la température de séparateur (39°C).

Les mêmes étapes pour le deuxième échantillon du liquide sortie séparateur.

La valeur de la pression de bulle déterminée visuellement sur le cathétomètre pour le 2^{ème} échantillon du liquide sortie séparateur est égale à 810 psig

Les résultats obtenus pour le 2^{ème} échantillon du liquide séparateur sont consignés dans le **Tableau 5.4** et représentés sur les **Figures 5.6** et **5.7**.

Tableau 5.4 : Comportement à masse constante (CME) du 2^{ème} échantillon du liquide séparateur à la température de séparation (39°C).

| Pression de la cellule PVT " P_c " (psig) | Volume de fluide " V " (cm ³) | Volume relatif " V_r " (cm ³ /cm ³) | Fonction "Y" |
|---|---|--|--------------|
| 3000 | 50.04 | 0.972 | |
| 2500 | 50.39 | 0.979 | |
| 2000 | 50.71 | 0.985 | |
| 1500 | 51.03 | 0.991 | |
| 1000 | 51.34 | 0.997 | |
| 810 | 51.47 | 1.000 | |
| 700 | 58.91 | 1.131 | 1.179 |
| 600 | 67.72 | 1.316 | 1.082 |
| 500 | 82.41 | 1.601 | 1.002 |

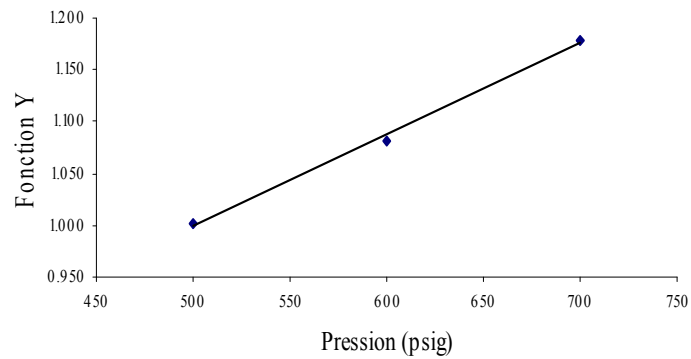


Figure 5.6 : Fonction Y du liquide séparateur en fonction de la pression pour le 2^{ème} échantillon liquide séparateur.

La cassure dans le graphe (**Figure 5.7**) représente la pression de saturation (point de bulle) $P_b=810$ psig. Cette pression n'est pas la même que la pression de séparation.

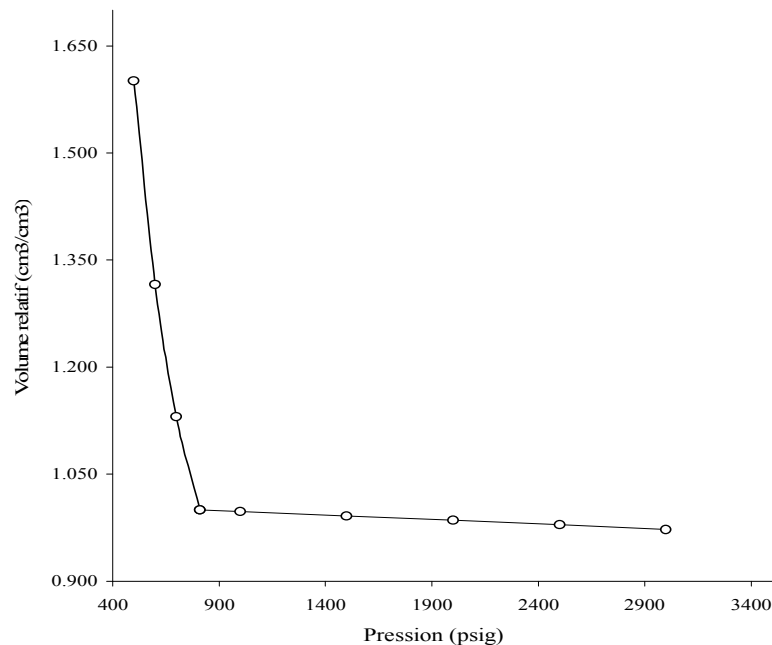


Figure 5.7 : Relation pression-volume du 2^{ème} échantillon du liquide séparateur au cours de la CME à la température de séparateur (39°C).

D'après ces résultats, on peut dire donc que l'échantillon représentatif (validé) est le 1^{er} échantillon et peut être utilisé pour la recombinaison afin d'obtenir le fluide de réservoir (gaz brut).

5.3.2.2 Etude PVT du gaz sortie séparateur

Le but de l'étude PVT du gaz sortie séparateur est de corriger le GOR chantier et de déterminer la composition chimique.

La composition chimique permet de déterminer :

- La masse molaire moyenne : la masse molaire moyenne du gaz sépareur est calculée au moyen de sa composition d'après l'équation (1.2).
- La densité : la densité du gaz sépareur est donnée par l'équation (1.3).

L'échantillon de gaz sépareur validé a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. La masse molaire moyenne et la densité sont déterminées respectivement d'après les équations (1.2) et (1.3). Les résultats obtenus concernant la composition en pourcentage molaire, la masse molaire ainsi que la densité, sont représentés dans le **Tableau 5.5**.

4.1 **Tableau 5.5** : Composition, masse molaire moyenne et densité du gaz sépareur.

| Constituants | | Masse molaire " M_i " (g/mole) | Composition molaire du gaz sépareur " Y_i " (%) |
|--|--------------------|-------------------------------------|--|
| N2 | Nitrogène | 28.014 | 1.17 |
| CO2 | Dioxyde de carbone | 44.010 | 1.59 |
| C1 | Méthane | 16.043 | 81.35 |
| C2 | Ethane | 30.070 | 10.31 |
| C3 | Propane | 44.097 | 3.54 |
| iC4 | i-Butane | 58.124 | 0.49 |
| nC4 | n-Butane | 58.124 | 0.86 |
| iC5 | n-Pentane | 72.151 | 0.27 |
| nC5 | i-Pentane | 72.151 | 0.23 |
| C6 | Hexanes | 86.178 | 0.13 |
| C7 | Heptanes | 96.000 | 0.06 |
| C8 | Octanes | 107.00 | 0.00 |
| C9 | Nonanes | 121.00 | 0.00 |
| C10 | Décanes | 134.00 | 0.00 |
| C11 | Undécanes | 147.00 | 0.00 |
| C12 | Dodécanes | 161.00 | 0.00 |
| C13 | Tridécanes | 175.00 | 0.00 |
| C14 | Tetradécanes | 190.00 | 0.00 |
| C15 | Pentadécanes | 206.00 | 0.00 |
| C16 | Hexadécanes | 222.00 | 0.00 |
| C17 | Heptadécanes | 237.00 | 0.00 |
| C18 | Octadécanes | 251.00 | 0.00 |
| C19 | Nonadécanes | 263.00 | 0.00 |
| C20 | Eicosanes | 275.00 | 0.00 |
| C21 | Heneicosanes | 291.00 | 0.00 |
| C22 | Docosanes | 305.00 | 0.00 |
| C23 | Tricosanes | 318.00 | 0.00 |
| C24 | Tetracosanes | 331.00 | 0.00 |
| C25 | Pentacosanes | 345.00 | 0.00 |
| C26 | Hexacosanes | 359.00 | 0.00 |
| C27 | Heptacosanes | 374.00 | 0.00 |
| C28 | Octacosanes | 388.00 | 0.00 |
| C29 | Nonacosanes | 402.00 | 0.00 |
| C30+ | Triacotanes | 580.00 | 0.00 |
| Total | | | 100.00 |
| Masse molaire moyenne " M_m " (g/mole) | | | 20.05 |
| Densité " d " (air = 1) | | | 0.692 |

5.3.2.3 Etude PVT du liquide sortie séparateur

On fait transférer un volume de 40 cm³ d'échantillon validé du liquide séparateur dans la cellule d'étude PVT portée à la température de séparateur (39°C) dans un bain à air, réglé $\pm 0.2^\circ\text{C}$, et à une pression largement supérieure à la pression de séparation (3000 psig) afin d'assurer un transfert monophasique de l'échantillon. La température de la cellule PVT est mesurée à l'aide d'un thermocouple Platine RTD relié à un indicateur digital de 0.01°C de précision. La pression dans la cellule PVT est mesurée à l'aide d'un manomètre digital de type "Heise" de 0.1% de précision.

a. Masse volumique

Après la stabilisation en température et en pression par une agitation magnétique à hélice, on mesure la masse du pycnomètre vide puis on transfère un volume de 14.9 cm³ de liquide séparateur de la cellule PVT vers le pycnomètre à la pression de 3000 psig et à la température de séparation (39°C). On mesure la masse du pycnomètre après le transfert. La masse volumique est déterminée d'après la relation (1.4)

Les résultats obtenus sont représentés dans le **tableau 5.6**.

Tableau 5.6 : La masse volumique du liquide séparateur.

| Essai N° | $m_{pv} (g)$ | $m_{pr} (g)$ | $m_{pr} - m_{pv}$ | $V_{li} (cm^3)$ | $\rho (g/cm^3)$ |
|----------------|--------------|--------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 838.25 | 848.93 | 10.68 | 14.90 | 0.717 |
| 2 | 838.25 | 848.63 | 10.38 | 14.50 | 0.716 |
| ρ moyenne | | | | | 0.7165 |

La masse volumique du liquide de séparation au point de saturation est déduite à celle mesurée à 3000 psig et à la température de séparation (39°C) comme suit.

$$\rho_{l(3000 \text{ psig})} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = \frac{0.717 + 0.716}{2} = 0.7165 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{et } \rho = \frac{m}{V} \text{ donc : } m = \rho \times V$$

$$m_{l(3000 \text{ psig})} = \rho_{l(3000 \text{ psig})} \times V_{l(3000 \text{ psig})} = 42.81 \times 0.7165 = 30.67 \text{ g}$$

Au cours de la CME, m est constante et $V_{l(270 \text{ psig})}$ est connu, donc on peut calculer $\rho_{l(270 \text{ psig})}$

$$\rho_{l(270 \text{ psig})} = \frac{m}{V_{l(270 \text{ psig})}} = \frac{30.67}{44.09} = 0.696 \text{ g/cm}^3$$

Où :

$\rho_{l(3000 \text{ psig})}$: Masse volumique du liquide séparateur à 3000 psig ;

$m_{l(3000 \text{ psig})}$: Masse du liquide séparateur à 3000 psig ;

$V_{l(3000 \text{ psig})}$: Volume du liquide séparateur à 3000 psig ;

$\rho_{l(270 \text{ psig})}$: Masse volumique du liquide séparateur à 270 psig ;

$V_{l(270\text{ psig})}$: Volume du liquide séparateur à 270 psig.

b. Séparation flash

La séparation flash au laboratoire est réalisée dans un séparateur de type "Jefri GOR Apparatus" de la société D.B.R.

La séparation flash permet de calculer les paramètres suivants :

- Masse volumique du liquide de stockage " $\rho_{15^\circ\text{C}}$ " ;
- Facteur de contraction du fluide " F_c " ;
- Rapport gaz-huile (Gas Oil Ratio " GOR ") ;
- Facteur de volume du liquide " B_o " ;
- Compositions des effluents de séparation.

L'échantillon du liquide de séparation pris à travers la duse "32/64" a subi un flash à partir des conditions de séparation aux conditions ambiantes ; les effluents gaz et liquide obtenus (liquide flash et gaz flash) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 5.7**.

- La masse volumique du liquide de stockage est de 0.7598 g/cm³ à 15°C, déterminée à l'aide d'un densimètre électronique DMA-48 de type Anton Paar.
- Facteur de contraction "*shrinkage*"

$$F_c = \frac{V_{f(cs)}}{V_{f(P,T)}} \dots\dots\dots (5.4)$$

Où :

$V_{f(cs)}$: Volume du fluide aux conditions standards ;

$V_{f(P,T)}$: Volume du fluide aux conditions P et T ($P = 3000$ psig et $T = 39^\circ\text{C}$)

$$F_c = 0.863 \text{ cm}^3/\text{cm}^3.$$

- Rapport Gaz huile (Gas Oil Ratio) mesuré au laboratoire " GOR_{lab} " :

$$GOR_{lab} = \frac{V_{gl}}{V_{lr}} \dots\dots\dots (5.5)$$

Où :

GOR_{lab} : Gas Oil Ratio mesuré au laboratoire ;

V_{gl} : Volume du gaz libéré aux conditions standards ;

V_{lr} : Volume du liquide résiduel aux conditions standards.

$$GOR_{lab} = 56 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$$

- Facteur de volume du liquide " B_o " :

$$B_o = \frac{V_{l(P,T)}}{V_{l(cs)}} \dots\dots\dots (5.6)$$

Où :

B_o : Facteur de volume du liquide ;

$V_{l(P,T)}$: Volume du liquide aux conditions P et T ($P = 3000$ psig et $T = 39^\circ\text{C}$) ;

$V_{l(cs)}$: Volume du liquide aux conditions standards.

$$B_o = 1.159 \text{ cm}^3/\text{cm}^3.$$

5.1 **Tableau 5.7** : Composition du liquide flash et du gaz flash.

| Constituants | | Masse molaire " M_i " "(g/mole) | Composition molaire du gaz flash (%) | Composition molaire du liquide flash (%) |
|--------------|--------------------|--------------------------------------|--|--|
| N2 | Nitrogène | 28.014 | 4.25 | 0.01 |
| CO2 | Dioxyde de carbone | 44.010 | 1.39 | 0.05 |
| C1 | Méthane | 16.043 | 31.56 | 0.36 |
| C2 | Ethane | 30.070 | 27.90 | 1.96 |
| C3 | Propane | 44.097 | 20.37 | 5.59 |
| iC4 | i-Butane | 58.124 | 3.33 | 2.49 |
| nC4 | n-Butane | 58.124 | 6.55 | 7.02 |
| iC5 | n-Pentane | 72.151 | 1.86 | 5.38 |
| nC5 | i-Pentane | 72.151 | 1.45 | 5.74 |
| C6 | Hexanes | 86.178 | 0.88 | 12.32 |
| C7 | Heptanes | 96.000 | 0.36 | 17.33 |
| C8 | Octanes | 107.00 | 0.07 | 11.76 |
| C9 | Nonanes | 121.00 | 0.02 | 10.00 |
| C10 | Décanes | 134.00 | 0.00 | 6.09 |
| C11 | Undécanes | 147.00 | 0.00 | 3.84 |
| C12 | Dodécanes | 161.00 | 0.00 | 2.58 |
| C13 | Tridécanes | 175.00 | 0.00 | 1.99 |
| C14 | Tetradécanes | 190.00 | 0.00 | 1.40 |
| C15 | Pentadécanes | 206.00 | 0.00 | 1.05 |
| C16 | Hexadécanes | 222.00 | 0.00 | 0.77 |
| C17 | Heptadécanes | 237.00 | 0.00 | 0.58 |
| C18 | Octadécanes | 251.00 | 0.00 | 0.44 |
| C19 | Nonadécanes | 263.00 | 0.00 | 0.34 |
| C20 | Eicosanes | 275.00 | 0.00 | 0.25 |
| C21 | Heneicosanes | 291.00 | 0.00 | 0.19 |
| C22 | Docosanes | 305.00 | 0.00 | 0.14 |
| C23 | Tricosanes | 318.00 | 0.00 | 0.10 |
| C24 | Tetracosanes | 331.00 | 0.00 | 0.08 |
| C25 | Pentacosanes | 345.00 | 0.00 | 0.06 |
| C26 | Hexacosanes | 359.00 | 0.00 | 0.04 |
| C27 | Heptacosanes | 374.00 | 0.00 | 0.02 |
| C28 | Octacosanes | 388.00 | 0.00 | 0.01 |
| C29 | Nonacosanes | 402.00 | 0.00 | 0.01 |
| C30+ | Triacotanes | 580.00 | 0.00 | 0.01 |
| Total | | | 100.00 | 100.00 |

c. Détermination de la composition du liquide séparateur (recombinaison mathématique du liquide flash et gaz flash)

Le but de la recombinaison mathématique du liquide flash et gaz flash est de reconstituer le liquide séparateur.

Les paramètres de cette recombinaison sont :

- $GOR_{lab} : GOR_{lab} = 56 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$
- La masse volumique du liquide de stockage à 15°C : $\rho_l = 0.7598 \text{ g/cm}^3$.
- Le volume molaire à 15°C : $V_{mol} = \frac{8.314 \times 288}{1.013 \times 10^5} = 23.637 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mole}$

La composition molaire est obtenue d'après l'équation (1.9)

Après la recombinaison mathématique, la composition du liquide séparateur est rapportée dans le tableau suivant (**Tableau 5.8**).

5.3.2.4 Recombinaison du liquide séparateur et du gaz séparateur

Le but de cette recombinaison est de reconstituer le fluide de réservoir (gaz brut).

a. GOR de recombinaison (GOR corrigé)

Le GOR de recombinaison est calculé à partir des données de chantier et de laboratoire par la formule (1.1)

Les paramètres qui rentrent dans le calcul du GOR de recombinaison sont regroupés dans le **tableau 5.9**

Tableau 5.8 : Composition molaire du liquide séparateur obtenue par la recombinaison mathématique du gaz flash et liquide flash.

| Constituants | | Masse molaire " M_i " "(g/mole) | gaz flash " $y_i.M_i$ " | liquide flash " $x_i.M_i$ " | Composition molaire du liquide séparateur (%) |
|--|--------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| N2 | Nitrogène | 28.014 | 0.18 | 0.00 | 0.69 |
| CO2 | Dioxyde de carbone | 44.010 | 0.02 | 0.02 | 0.26 |
| C1 | Méthane | 16.043 | 9.96 | 0.06 | 5.33 |
| C2 | Ethane | 30.070 | 7.79 | 0.59 | 6.09 |
| C3 | Propane | 44.097 | 4.15 | 2.47 | 7.95 |
| iC4 | i-Butane | 58.124 | 0.11 | 1.44 | 2.62 |
| nC4 | n-Butane | 58.124 | 0.43 | 4.08 | 6.95 |
| iC5 | n-Pentane | 72.151 | 0.03 | 3.88 | 4.82 |
| nC5 | i-Pentane | 72.151 | 0.02 | 4.14 | 5.06 |
| C6 | Hexanes | 86.178 | 0.01 | 10.62 | 10.50 |
| C7 | Heptanes | 96.000 | 0.00 | 16.63 | 14.63 |
| C8 | Octanes | 107.00 | 0.00 | 12.58 | 9.90 |
| C9 | Nonanes | 121.00 | 0.00 | 12.10 | 8.41 |
| C10 | Décanes | 134.00 | 0.00 | 8.16 | 5.12 |
| C11 | Undécanes | 147.00 | 0.00 | 5.65 | 3.23 |
| C12 | Dodécanes | 161.00 | 0.00 | 4.15 | 2.17 |
| C13 | Tridécanes | 175.00 | 0.00 | 3.48 | 1.67 |
| C14 | Tetradécanes | 190.00 | 0.00 | 2.67 | 1.18 |
| C15 | Pentadécanes | 206.00 | 0.00 | 2.16 | 0.88 |
| C16 | Hexadécanes | 222.00 | 0.00 | 1.72 | 0.65 |
| C17 | Heptadécanes | 237.00 | 0.00 | 1.38 | 0.49 |
| C18 | Octadécanes | 251.00 | 0.00 | 1.10 | 0.37 |
| C19 | Nonadécanes | 263.00 | 0.00 | 0.91 | 0.29 |
| C20 | Eicosanes | 275.00 | 0.00 | 0.69 | 0.21 |
| C21 | Heneicosanes | 291.00 | 0.00 | 0.55 | 0.16 |
| C22 | Docosanes | 305.00 | 0.00 | 0.44 | 0.12 |
| C23 | Tricosanes | 318.00 | 0.00 | 0.30 | 0.08 |
| C24 | Tetracosanes | 331.00 | 0.00 | 0.28 | 0.07 |
| C25 | Pentacosanes | 345.00 | 0.00 | 0.21 | 0.05 |
| C26 | Hexacosanes | 359.00 | 0.00 | 0.13 | 0.03 |
| C27 | Heptacosanes | 374.00 | 0.00 | 0.09 | 0.02 |
| C28 | Octacosanes | 388.00 | 0.00 | 0.05 | 0.01 |
| C29 | Nonacosanes | 402.00 | 0.00 | 0.05 | 0.01 |
| C30+ | Triacosanes | 580.00 | 0.00 | 0.07 | 0.01 |
| Total | | | | | 100.00 |
| Masse molaire moyenne " M_m " (g/mole) | | | | | 91.74 |

Tableau 5.9 : Paramètres de la recombinaison physique

| | |
|---|--|
| Pression de séparation | 270 psig |
| Température de séparation | 39 °C |
| Densité du gaz séparateur "chantier" | 0.751 |
| Densité du gaz séparateur "laboratoire" | 0.692 |
| Facteur de compressibilité du gaz "chantier" | 1 |
| Facteur de compressibilité du gaz "laboratoire" | 0.95 |
| GOR "chantier" | 6127 cm ³ / cm ³ |
| Facteur de contraction "shrinkage" | 0.89 cm ³ / cm ³ |

Le GOR de la recombinaison est calculé d'après la formule (1.1) comme suit :

$$GOR_{rec} = GOR_{cor} = 6127 \times 0.89 \sqrt{\frac{0.751 \times 1}{0.692 \times 0.95}} = 5804$$

$$GOR_{rec} = 5804 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$$

b. Procédé de la recombinaison physique

Dans une bouteille de recombinaison, on introduit une quantité de gaz séparateur. Le volume correspondant du liquide séparateur aux conditions de séparation est déterminé comme suit :

Soit V_1 le volume de gaz introduit dans la bouteille à une température T_1 et une pression P_1 . Ce volume de gaz occupe dans les conditions standards de température et de pression un volume V_0 :

$$V_0 = \frac{P_1 V_1 Z_0 T_0}{P_0 Z_1 T_1} \dots\dots\dots (5.7)$$

D'où :

- P_0 : Pression atmosphérique ;
- P_1 : Pression choisie (3000 psig) ;
- T_0 : Température standard (15 + 273.15 = 288.15°K) ;
- T_1 : Température de transfert (20 + 273.15 = 293.15°K) ;
- Z_0 : Facteur de compressibilité du gaz séparateur aux conditions standards ;
- Z_1 : Facteur de compressibilité du gaz séparateur aux conditions choisies (P=5000 psig et T= 20°C).

Tableau 5.10 : Données de calcul de la recombinaison physique.

| | |
|---|--------|
| P_0 (psi) | 14.7 |
| T_0 (K°) | 288.15 |
| Z_0 | 1 |
| V_1 (cm ³) | 85 |
| P_1 (psig) | 5000 |
| T_1 (K°) | 293.15 |
| Z_1 | 0.881 |
| GOR_{rec} (cm ³ /cm ³) | 5804 |

$$V_0 = \frac{5000 \times 85 \times 1 \times 288.15}{14.7 \times 0.881 \times 293.15} = 32257 \text{ cm}^3$$

Ensuite, on calcule le volume de liquide qu'il faut ajouter à celui de gaz à la pression et la température de séparation. Le GOR corrigé permet de déduire ce volume pris dans les conditions de séparation selon la formule suivante :

$$V_l = \frac{V_0}{GOR_{rec}} \dots\dots\dots (5.8)$$

$$V_l = \frac{32257}{5804} = 5.55 \text{ cm}^3$$

Le transfert ne se fait pas à la pression de séparation, mais à une pression donnée appelée pression de transfert (soit la pression de transfert 3000 psig).

On porte donc la pression du gaz dans la cellule de recombinaison jusqu'à 3000 psig, et on corrige le volume de liquide qu'il faudrait ajouter à ce volume de gaz 3000 psig et 30°C en multipliant par le volume relatif V_r à 3000 psig afin d'obtenir le fluide de gisement.

$$V_{l(3000 \text{ psig})} = V_l \times V_r \dots\dots\dots (5.9)$$

$$V_{l(3000 \text{ psig})} = 5.55 \times 0.971 = 5.39 \text{ cm}^3$$

Les résultats de ce calcul mathématique sont représentés dans le **Tableau 5.11**.

Tableau 5.11 : Résultats de calcul de la recombinaison physique.

| | |
|--|-------|
| V_0 (cm ³) | 32257 |
| V_l (cm ³) | 5.55 |
| V_r (3000 psig) | 0.971 |
| V_l (à 3000 psig) (cm ³) | 5.39 |

c. Recombinaison mathématique des effluents de surface

L'objectif de cette recombinaison est d'atteindre la composition des phases liquides et gazeuses ou du complexe global de départ à partir de l'analyse chromatographique des effluents obtenus par détente à la pression atmosphérique, de la mesure de la densité du liquide de stockage et du GOR.

Les paramètres de recombinaison afin d'obtenir la composition du gaz brut sont :

$$GOR_{cor} = 5804 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$$

$$\rho_l = 0.696 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{mol \text{ à } 9.4^\circ\text{C}} = \frac{8.314 \times 282.55}{1.013 \times 10^5} = 23.19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

Où :

 $V_{mol \text{ à } 9.4^{\circ}C}$: Volume molaire à la température de laboratoire.

La composition molaire du complexe gazeux (gaz de fond) obtenue par la recombinaison mathématique d'après l'équation (1.9) est représentée dans le **Tableau 5.12**.

Tableau 5.12 : Composition molaire du gaz brut et des effluents de séparation.

| Constituants | | Masse molaire " M_i " (g/mole) | Composition molaire du gaz séparateur (%) | Composition molaire du liquide séparateur (%) | Composition molaire du fluide de fond "gaz brut" (%) |
|--|--------------------|-------------------------------------|---|---|--|
| N2 | Nitrogène | 28.014 | 1.17 | 0.69 | 1.16 |
| CO2 | Dioxyde de carbone | 44.010 | 1.59 | 0.26 | 1.55 |
| C1 | Méthane | 16.043 | 81.35 | 5.33 | 79.07 |
| C2 | Ethane | 30.070 | 10.31 | 6.09 | 10.18 |
| C3 | Propane | 44.097 | 3.54 | 7.95 | 3.67 |
| iC4 | i-Butane | 58.124 | 0.49 | 2.62 | 0.55 |
| nC4 | n-Butane | 58.124 | 0.86 | 6.95 | 1.04 |
| iC5 | n-Pentane | 72.151 | 0.27 | 4.82 | 0.41 |
| nC5 | i-Pentane | 72.151 | 0.23 | 5.06 | 0.38 |
| C6 | Hexanes | 86.178 | 0.13 | 10.50 | 0.44 |
| C7 | Heptanes | 96.000 | 0.06 | 14.63 | 0.50 |
| C8 | Octanes | 107.00 | 0.00 | 9.90 | 0.30 |
| C9 | Nonanes | 121.00 | 0.00 | 8.41 | 0.25 |
| C10 | Décanes | 134.00 | 0.00 | 5.12 | 0.15 |
| C11 | Undécanes | 147.00 | 0.00 | 3.23 | 0.10 |
| C12 | Dodécanes | 161.00 | 0.00 | 2.17 | 0.07 |
| C13 | Tridécanes | 175.00 | 0.00 | 1.67 | 0.05 |
| C14 | Tetradécanes | 190.00 | 0.00 | 1.18 | 0.04 |
| C15 | Pentadécanes | 206.00 | 0.00 | 0.88 | 0.03 |
| C16 | Hexadécanes | 222.00 | 0.00 | 0.65 | 0.02 |
| C17 | Heptadécanes | 237.00 | 0.00 | 0.49 | 0.02 |
| C18 | Octadécanes | 251.00 | 0.00 | 0.37 | 0.01 |
| C19 | Nonadécanes | 263.00 | 0.00 | 0.29 | 0.01 |
| C20 | Eicosanes | 275.00 | 0.00 | 0.21 | 0.01 |
| C21 | Heneicosanes | 291.00 | 0.00 | 0.16 | 0.01 |
| C22 | Docosanes | 305.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 |
| C23 | Tricosanes | 318.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 |
| C24 | Tetracosanes | 331.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 |
| C25 | Pentacosanes | 345.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 |
| C26 | Hexacosanes | 359.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 |
| C27 | Heptacosanes | 374.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| C28 | Octacosanes | 388.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C29 | Nonacosanes | 402.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| C30+ | Triacosanes | 580.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Total | | | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| Masse molaire moyenne " M_m " (g/mole) | | | 20.05 | 91.74 | 22.21 |

5.3.3 Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz brut

L'objectif de cette étude est de construire la courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut par la détermination de la température de formation d'hydrates pour différents paliers de pression c-à-d au cours de la production, transport et traitement de ce fluide.

Cette étude comporte :

- Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz brut (courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut) ;
- Etude de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates dans le gaz brut et sur la zone de stabilité d'hydrates formés (courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut pour différentes teneur d'eau séparateur) ;
- Etude de l'influence des inhibiteurs sur la réduction de température de formation d'hydrates dans le gaz brut et sur la zone de stabilité d'hydrates formés (courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut pour différentes teneur des inhibiteurs injectés).

Pour la teneur en eau dans le gaz brut, on a basé sur le cas le plus défavorable c-à-d on a pris en considération l'eau produite libre, l'eau produite par l'effet "conning", l'eau entraînée par la phase gazeuse et la phase liquide au niveau de séparateur.

5.3.3.1 Température de formation et stabilité d'hydrates dans le gaz brut

On fait introduire un volume de 60 cm³ du gaz brut à une pression de 5000 psig dans la cellule visuelle PVT portée à la température de gisement (104°C) dans un bain à air, régulé à $\pm 0.2^\circ\text{C}$, ensuite on injecte un volume de 3 cm³ d'eau séparateur 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 un déclin de pression.

L'augmentation de la pression se fait par la pompe volumétrique en refoulant une huile spéciale (sa température de congélation est inférieure à -40°C).

Pour chaque palier de pression on fait réduire la température avec l'agitation du fluide de la cellule PVT (gaz brut + eau séparateur) jusqu'à la formation d'hydrate (**Figure 5.8**). La formation d'hydrates provoque une diminution rapide de la pression dans la cellule PVT.

Pour chaque palier de pression et après la formation d'hydrates, on procède à la dissociation d'hydrates formés par l'augmentation de la température dans la cellule PVT.

La **Figure 5.8** représente la formation d'hydrates à une pression de 3000 psig et une température de 24°C .

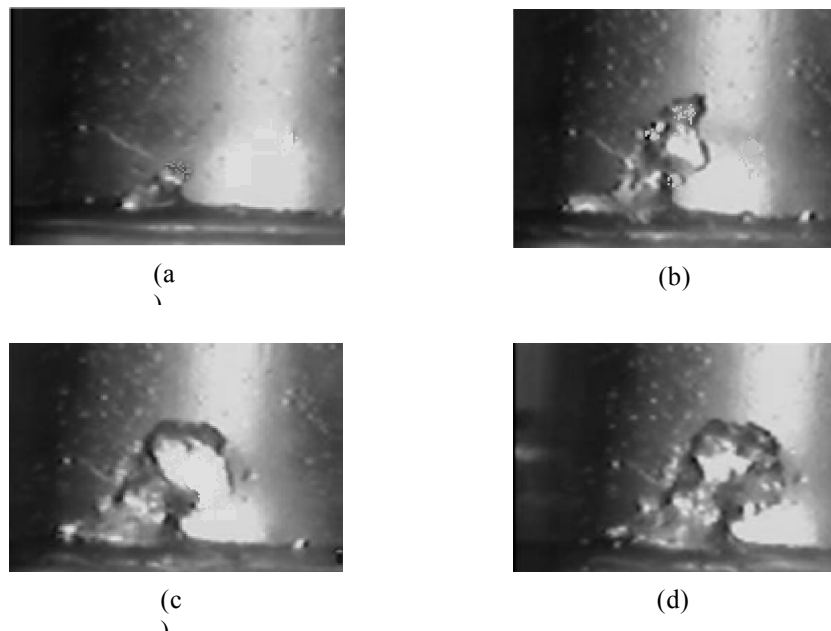


Figure 5.8 : Processus de formation d'hydrates dans la cellule PVT à la pression de 3000 psig et température de 24°C. (a) Initiation, (b) après 7 minutes ; (c) après 12 minutes et (d) après 13 minutes.

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 5.13** et représentés sur la **Figure 5.9**.

Tableau 5.13 : Température de formation d'hydrate dans le gaz brut pour différents paliers de pression.

| Pression (psig) | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Température (°C) | 27 | 25.5 | 25 | 24.5 | 24 | 22 | 21.5 | 20 | 16 | 12.5 |

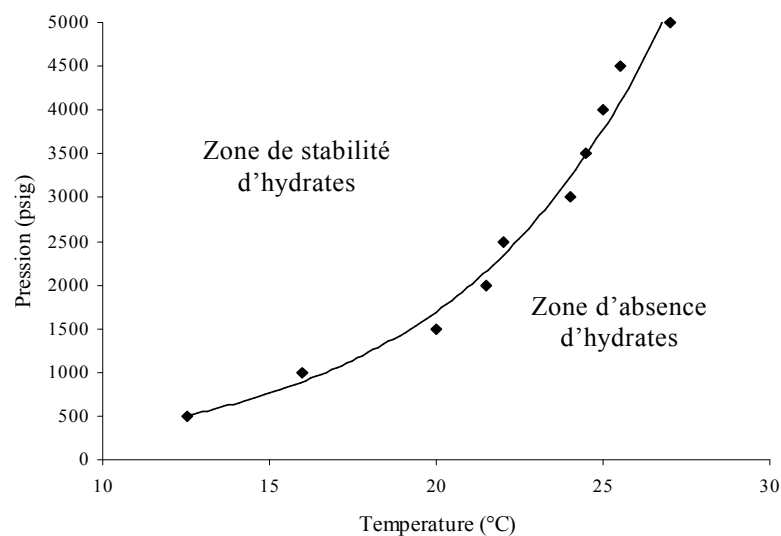


Figure 5.9 : Courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut.

5.3.3.2 Etude de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés

Au cours de l'exploitation d'un gisement du gaz à condensat, la teneur en eau produite augmente avec le temps.

L'objectif est de construire des courbes P – T de formation d'hydrates pour différentes teneurs d'eau produite par l'étude de l'influence de la teneur en eau produite sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés.

On fait transférer dans la cellule PVT à la pression de 5000 psig et à la température de gisement (104°C) un volume de 60 cm³ de gaz brut, ensuite on injecte à la base de la cellule PVT par la pompe volumétrique un volume de 3 cm³ (5% vol) de l'eau produite pour le 1^{er} essai, 6 cm³ (10% vol) de l'eau produite pour le 2^{ème} essai, 9 cm³ (15% vol) de l'eau produite pour le 3^{ème} essai et 12 cm³ (20% vol) de l'eau produite pour le dernier essai et après une stabilisation en température et en pression par une agitation magnétique à hélice ; on procède à un déclin de pression.

On fait refroidir le fluide de la cellule PVT avec l'agitation jusqu'à la formation d'hydrates.

La dissociation d'hydrates formés se fait par l'augmentation de la température dans la cellule PVT.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le **Tableau 5.14** et représentés sur la **Figure 5.10**.

Tableau 5.14 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression avec différentes teneurs d'eau séparateur (eau produite).

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) |
| 5000 | 5 | 27 | 10 | 27.5 | 15 | 28 | 20 | 28 |
| 4500 | 5 | 25.5 | 10 | 26 | 15 | 26 | 20 | 27 |
| 4000 | 5 | 25 | 10 | 25 | 15 | 25.5 | 20 | 26 |
| 3500 | 5 | 24.5 | 10 | 25 | 15 | 25 | 20 | 25.5 |
| 3000 | 5 | 24 | 10 | 24 | 15 | 24 | 20 | 25 |
| 2500 | 5 | 22 | 10 | 23 | 15 | 23.5 | 20 | 24 |
| 2000 | 5 | 21.5 | 10 | 22 | 15 | 23 | 20 | 23.5 |
| 1500 | 5 | 20 | 10 | 21 | 15 | 22 | 20 | 23 |
| 1000 | 5 | 16 | 10 | 17 | 15 | 18 | 20 | 20 |
| 500 | 5 | 12.5 | 10 | 14 | 15 | 14.5 | 20 | 15 |

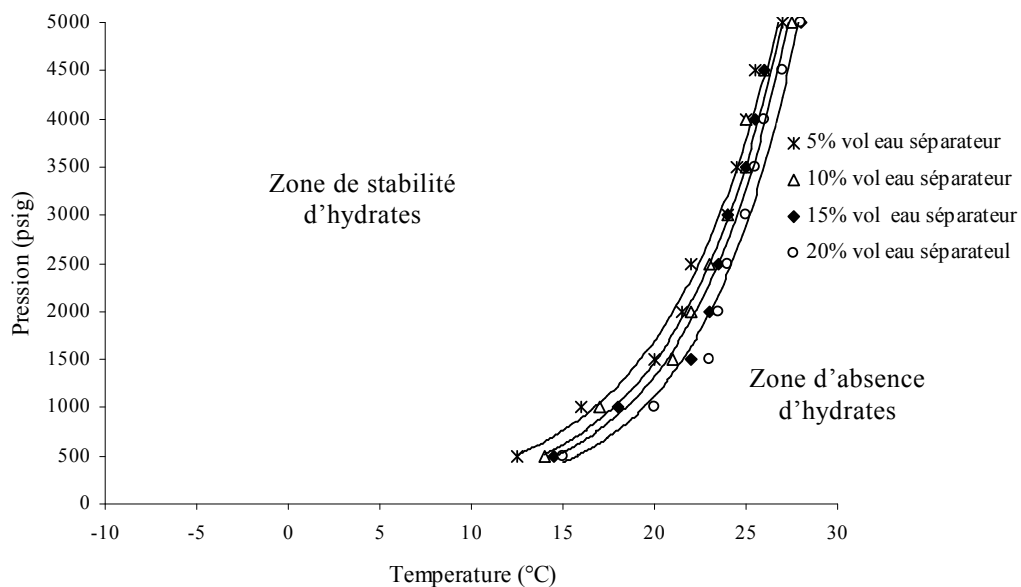


Figure 5.10 : Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz brut avec différentes teneurs d’eau séparateur.

Nous constatons d’après le **Tableau 5.14** et la **Figure 5.10** que l’augmentation de la teneur en eau séparateur (eau produite) dans le gaz brut augmente légèrement la température de formation d’hydrates ce qui augmente aussi légèrement la zone de stabilité d’hydrates formés. Cette faible augmentation de température de formation d’hydrates explique que l’augmentation de la teneur en eau produite dans le gaz brut influe sur la quantité d’hydrates formés et non sur la température de formation d’hydrates.

5.3.3.3 Etude de l’influence des inhibiteurs sur la température de formation d’hydrates et sur la zone de stabilité d’hydrates formés

L’objectif est de construire les courbes P – T de formation d’hydrates de gaz étudiée en présence des différents inhibiteurs thermodynamiques d’hydrates par l’étude de l’influence des ces inhibiteurs sur la réduction de la température de formation d’hydrates et la zone de stabilité d’hydrates formés.

5.3.3.3.1 Méthanol

On introduit un volume de 60 cm³ de gaz brut à une pression de 5000 psig dans la cellule visuelle PVT chauffée à la température de gisement (104°C) dans un bain à air, réglé à ± 0.2°C, ensuite on injecte un volume de 3 cm³ de l’eau séparateur et un volume de 0.75 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 chaque palier de pression on fait le refroidissement avec l’agitation du fluide de la cellule PVT (gaz brut + eau séparateur + Méthanol) jusqu’à la formation d’hydrates. La formation d’hydrates provoque une diminution rapide de la pression dans la cellule PVT.

La dissociation d’hydrates formés se fait par l’augmentation de la température dans la cellule PVT.

On a fait la même chose pour des concentrations de 50% et 75% volumique de méthanol (essai 3 et 4). Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 5.15** et représentés sur la **Figure 5.11**.

Tableau 5.15 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence de méthanol avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27 | 25 | 21 | 50 | 18 | 75 | 11 |
| 4500 | 0 | 25.5 | 25 | 20.5 | 50 | 17 | 75 | 10 |
| 4000 | 0 | 25 | 25 | 20 | 50 | 15 | 75 | 9 |
| 3500 | 0 | 24.5 | 25 | 19.5 | 50 | 14 | 75 | 8.5 |
| 3000 | 0 | 24 | 25 | 18 | 50 | 13.5 | 75 | 6 |
| 2500 | 0 | 22 | 25 | 17 | 50 | 11 | 75 | 5 |
| 2000 | 0 | 21.5 | 25 | 15.5 | 50 | 10 | 75 | 3 |
| 1500 | 0 | 20 | 25 | 14 | 50 | 7 | 75 | 1 |
| 1000 | 0 | 16 | 25 | 13 | 50 | 5 | 75 | -2 |
| 500 | 0 | 12.5 | 25 | 8 | 50 | 0 | 75 | -7 |

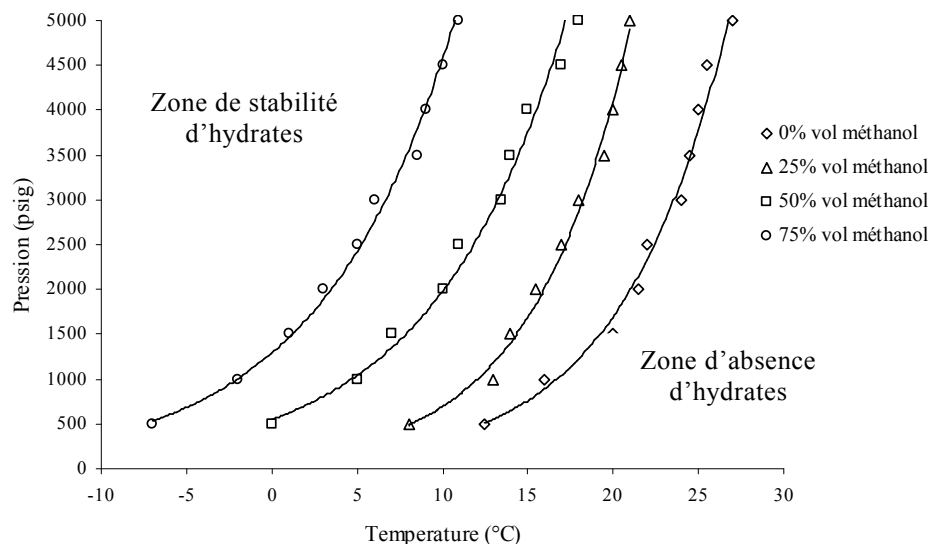


Figure 5.11 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations.

Nous remarquons d'après le **Tableau 5.15** et la **Figure 5.11** que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur Méthanol dans le gaz brut, diminue la température de formation d'hydrates ce qui réduit la zone de stabilité d'hydrates formés.

5.3.3.3.2 TEG (Tri-Ethylène Glycol)

Pour l'inhibiteur TEG, on répète les mêmes essais de Méthanol. On introduit un volume de 60 cm³ de gaz brut à 5000 psig dans la cellule visuelle PVT portée à la température de gisement (104°C), puis on injecte un volume de 3 cm³ de l'eau séparateur et un volume de 0.75 cm³ de TEG (0.25 cm³ inhibiteur/ 1cm³ d'eau c-à-d 25% volumique) à la base de la cellule PVT.

Aussi pour chaque palier de pression on constate que la formation d'hydrates provoque une diminution rapide de la pression dans la cellule PVT.

Puis pour chaque palier de pression on procède de la même manière que l'essai précédente à la dissociation d'hydrates formés.

On a fait la même chose pour des concentrations de 50% et 75% volumique de TEG (essai 3 et 4). Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 5.16** et représentés sur la **Figure 5.12**.

Tableau 5.16 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents palier de pression en présence d'inhibiteur (TEG) avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27 | 25 | 24 | 50 | 20 | 75 | 18 |
| 4500 | 0 | 25.5 | 25 | 23 | 50 | 19 | 75 | 16 |
| 4000 | 0 | 25 | 25 | 22.5 | 50 | 18 | 75 | 14 |
| 3500 | 0 | 24.5 | 25 | 22 | 50 | 17 | 75 | 13 |
| 3000 | 0 | 24 | 25 | 21 | 50 | 16.5 | 75 | 12.5 |
| 2500 | 0 | 22 | 25 | 20 | 50 | 16 | 75 | 12 |
| 2000 | 0 | 21.5 | 25 | 19 | 50 | 14 | 75 | 10 |
| 1500 | 0 | 20 | 25 | 17 | 50 | 13.5 | 75 | 9 |
| 1000 | 0 | 16 | 25 | 14 | 50 | 12 | 75 | 8 |
| 500 | 0 | 12.5 | 25 | 11 | 50 | 6 | 75 | 3 |

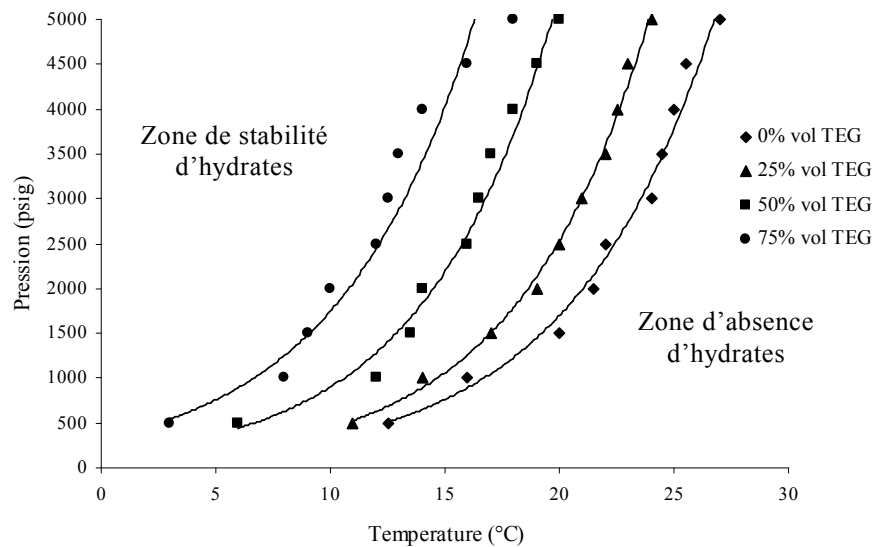


Figure 5.12 : Courbes P – T de formation d’hydrates de gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations.

Nous constatons d’après le **Tableau 5.16** et la **Figure 5.20** que l’augmentation de la concentration de l’inhibiteur TEG dans le gaz brut, diminue la température de formation d’hydrates ce qui réduit la zone de stabilité d’hydrates formés.

5.3.3.3 DEG (Di-Ethylène Glycol)

Pour cette inhibiteur, on introduit un volume de 60 cm^3 de gaz brut à 5000 psig dans la cellule visuelle PVT portée à la température de gisement (104°C) dans un bain à air, régulé à $\pm 0.2^\circ\text{C}$, ensuite on injecte un volume de 3 cm^3 de l’eau séparateur et un volume de 0.75 cm^3 de DEG (0.25 cm^3 inhibiteur/ 1 cm^3 d’eau c-à-d 25% volumique) à la base de la cellule PVT par la pompe volumétrique.

Pour chaque palier de pression on fait refroidir le fluide de la cellule PVT (gaz brut + eau séparateur + DEG) avec l’agitation jusqu’à la formation d’hydrates.

La dissociation d’hydrates formés se fait par l’augmentation de la température dans la cellule PVT.

On a fait la même chose pour des concentrations de 50% et 75% volumique de DEG (essai 3 et 4). Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 5.17** et représentés sur la **Figure 5.13**.

Tableau 5.17 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents palier de pression en présence de DEG avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27 | 25 | 23 | 50 | 19 | 75 | 15 |
| 4500 | 0 | 25.5 | 25 | 22 | 50 | 18 | 75 | 13 |
| 4000 | 0 | 25 | 25 | 21.5 | 50 | 17 | 75 | 12.5 |
| 3500 | 0 | 24.5 | 25 | 21 | 50 | 16 | 75 | 12 |
| 3000 | 0 | 24 | 25 | 19 | 50 | 15 | 75 | 11 |
| 2500 | 0 | 22 | 25 | 18 | 50 | 14.5 | 75 | 9.5 |
| 2000 | 0 | 21.5 | 25 | 17 | 50 | 13 | 75 | 9 |
| 1500 | 0 | 20 | 25 | 16.5 | 50 | 11 | 75 | 7.5 |
| 1000 | 0 | 16 | 25 | 14 | 50 | 10 | 75 | 6 |
| 500 | 0 | 12.5 | 25 | 10 | 50 | 5 | 75 | 1 |

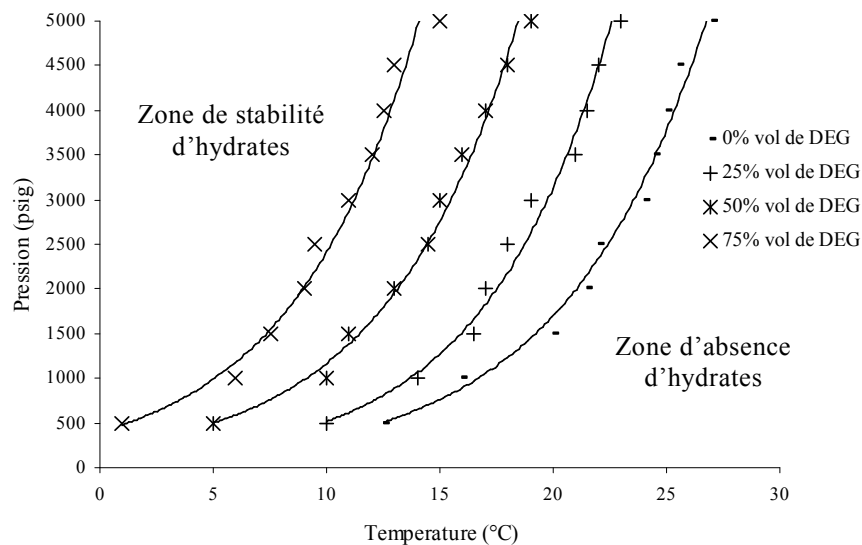


Figure 5.13 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations.

D'après le **Tableau 5.17** et la **Figure 5.13** nous notons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur DEG dans le gaz brut, diminue la température de formation d'hydrates ce qui réduit la zone de stabilité d'hydrates formés.

5.3.3.4 Comparaison de l'efficacité des inhibiteurs utilisés

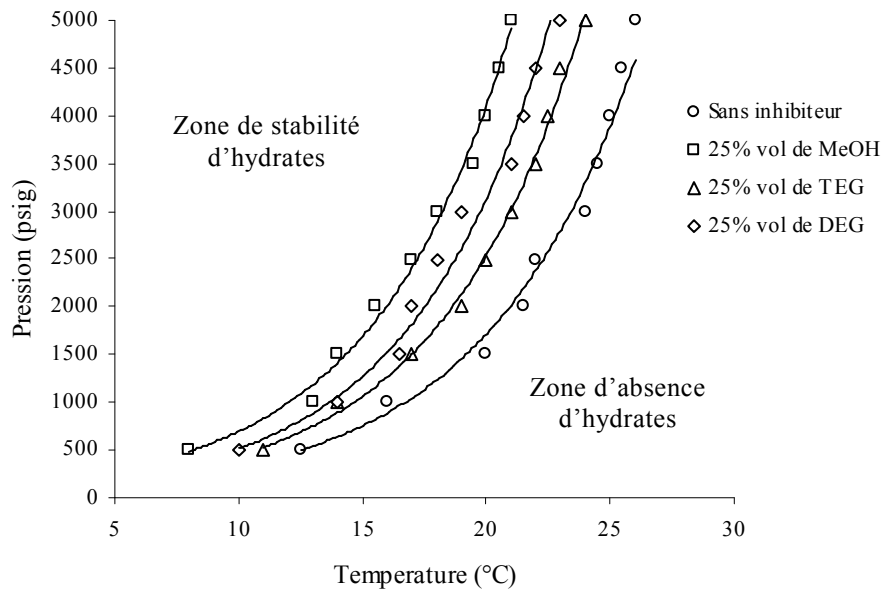


Figure 5.14 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

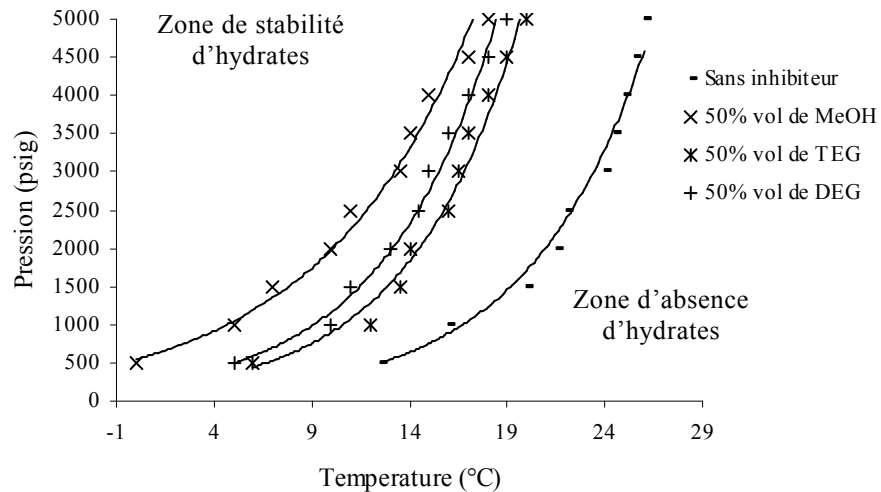


Figure 5.15 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 50% vol sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

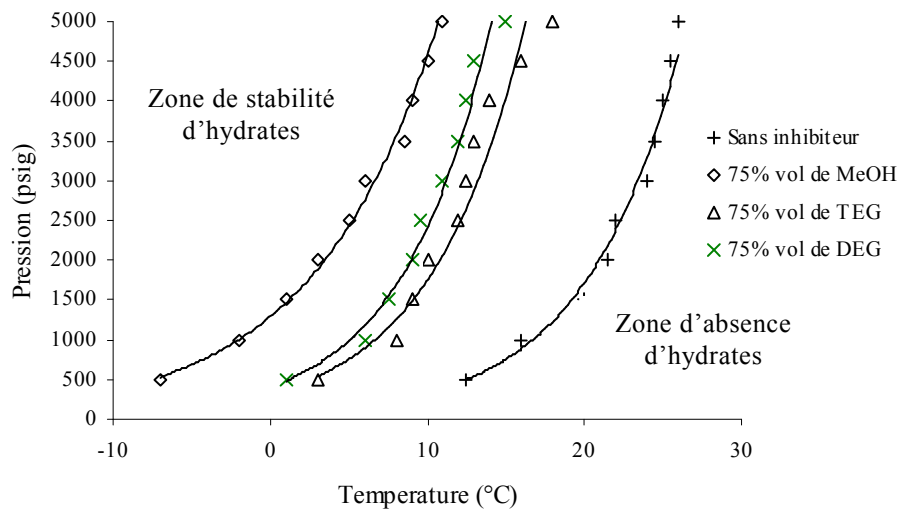


Figure 5.16 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 75% vol sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

Nous constatons d'après les **Figures 5.14, 5.15 et 5.16** que :

- L'efficacité de l'inhibiteur Méthanol sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est plus grande que celle des deux autres "TEG et DEG" (avec la même concentration volumique).
- L'efficacité de l'inhibiteur TEG sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est plus grande que celle de l'inhibiteur DEG (avec la même concentration volumique).
- L'inhibiteur DEG est moins efficace que les deux autres inhibiteurs "Méthanol et TEG" (avec la même concentration volumique).

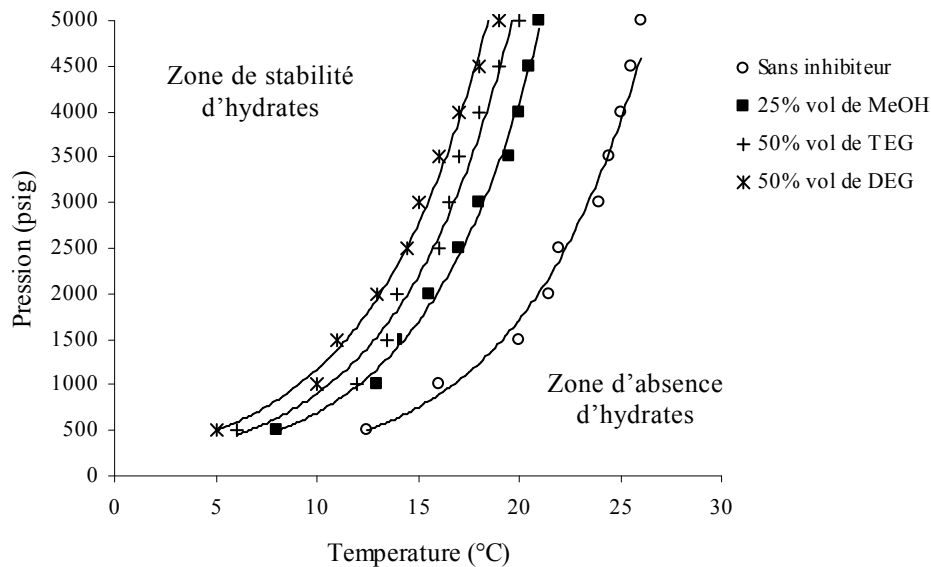


Figure 5.17 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol Méthanol, 50%vol TEG et 50%vol DEG) sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

D'après la **Figure 5.17** nous constatons que l'efficacité de l'inhibiteur Méthanol (avec une concentration de 25%vol) sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est moins que celle des deux autres "TEG et DEG" (avec une concentration volumique 50%vol pour chacun).

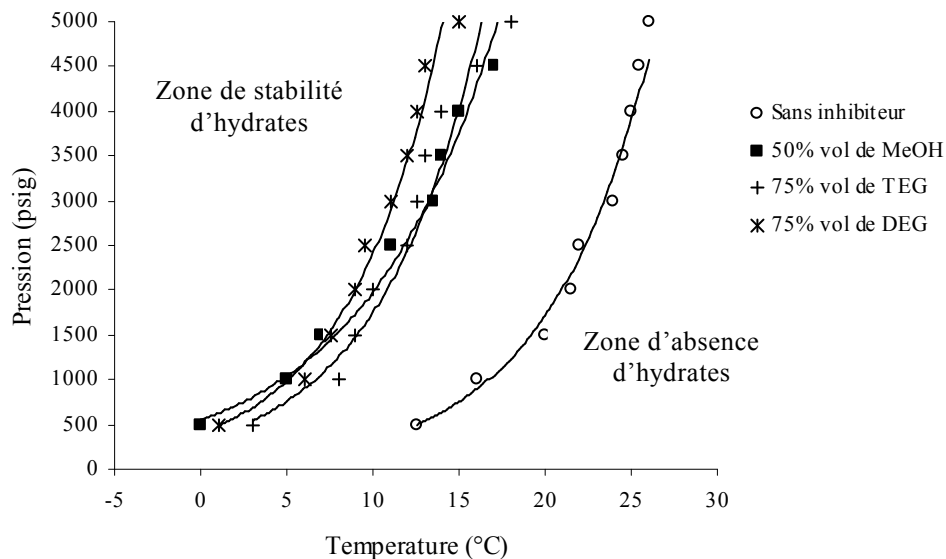


Figure 5.18 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 50% vol Méthanol, 75%vol TEG et 75%vol DEG) sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

Nous constatons d'après la **Figure 5.18** que l'efficacité de l'inhibiteur Méthanol (avec une concentration de 50%vol) sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est plus grande que celle des deux autres "TEG et

DEG" (avec une concentration volumique 75%vol pour chacun) pour des pressions inférieures à 2000 psig et l'inverse pour les pressions supérieures à 2500 psig.

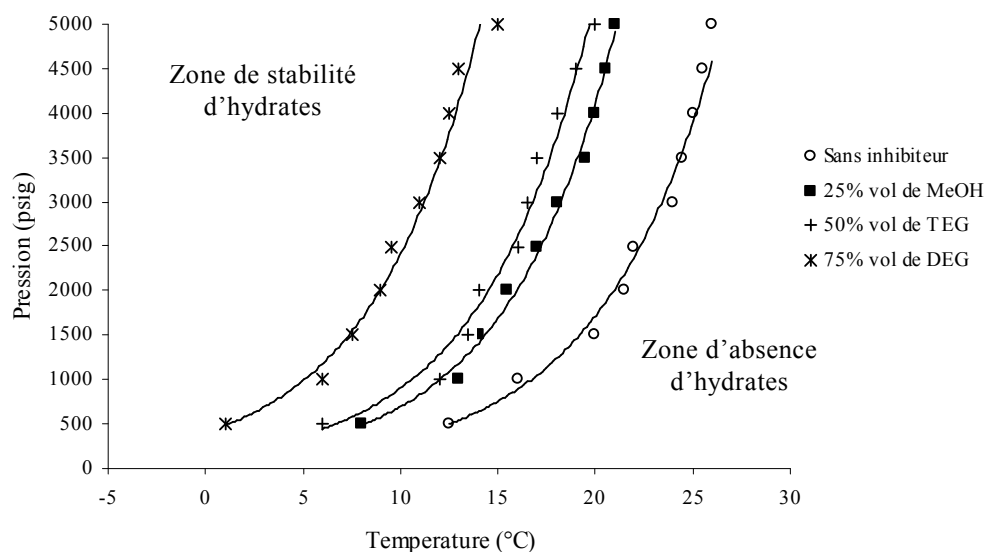


Figure 5.19 : Comparaison de l'efficacité des trois inhibiteurs avec une concentration de 25% vol Méthanol, 50%vol TEG et 75%vol DEG) sur réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés dans le gaz brut.

Nous constatons d'après la **Figure 5.19** que l'efficacité de l'inhibiteur TEG (avec une concentration de 50%vol) sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est moins que celle de l'inhibiteur DEG (avec une concentration 75%vol).

Chapitre-6 : Etude numérique

6.1 Introduction

Pour confirmer les résultats expérimentaux de mesure des températures de formation d'hydrates dans le gaz brut, il est nécessaire d'avoir une prédiction des ces températures pour chaque palier de pression. Pour cela, on a exploité un logiciel commercial (PVTsim).

Le logiciel PVTsim est un outil de calcul utilisé pour modéliser les propriétés volumétriques des fluides pétroliers à l'aide d'une expression mathématique

$$F(P, V, T, X) = 0$$

Utilisant les modèles d'hydrates existés dans le PVTsim, il est possible de simuler et prévoir les conditions de formation d'hydrates dans les mélanges de gaz et de pétrole. La diminution de la température de formation d'hydrates à cause de l'addition des inhibiteurs d'hydrates les plus utilisés (MeOH, EtOH, MEG, DEG et TEG) peut être simulée.

Si l'eau contient des sels, l'influence de ces sels sur les conditions de formation d'hydrates sera également tenue compte.

Ce logiciel peut aussi estimer la quantité et le type d'hydrates formé (structures I, II et H).

Pour exécuter ces calculs, le logiciel PVTsim nécessite les données suivantes :

- La température et/ou la pression ;
- La composition de mélange à étudier ;
- La teneur en eau et sa composition ;
- Le type et la teneur de l'inhibiteur ajouté.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'équation d'état Soave-Redlich-Kwong "SRK" car c'est le modèle le plus utilisé aux laboratoires PVT et il reproduit avec les résultats expérimentaux plus que les autres modèles.

6.2 Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz brut par PVTsim

6.2.1 Température de formation d'hydrates et la zone de stabilité des hydrates formés dans le gaz brut (courbe P-T de formation d'hydrates)

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 6.1** et représentés sur la **Figure 6.1**.

Tableau 6.1 : Température de formation d'hydrate dans le gaz brut pour différents paliers de pression obtenue par PVTsim.

| | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Pression (psig) | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
| Température (°C) | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.6 | 13.78 |

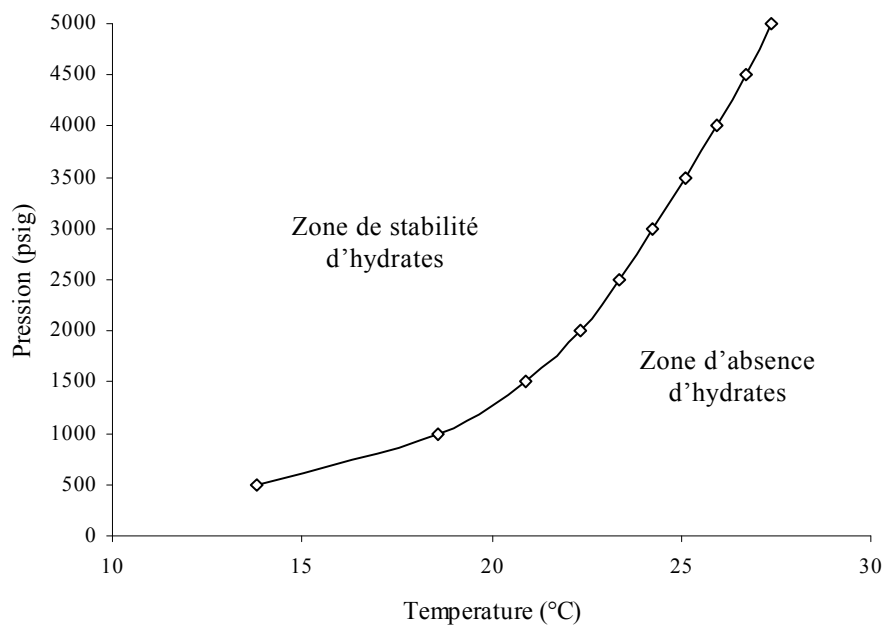


Figure 6.1 : Courbe P – T de formation d'hydrates de gaz brut obtenue par PVTsim.

6.2.2 Etude de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés

Les résultats obtenus par PVTsim sont consignés dans le **Tableau 6.2** et représentés sur la **Figure 6.2**.

Tableau 6.2 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression avec différentes teneurs d'eau séparateur (eau produite) obtenue par PVTsim.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) | % Vol d'eau séparateur | T (°C) |
| 5000 | 5 | 27.39 | 10 | 27.47 | 15 | 27.51 | 20 | 27.53 |
| 4500 | 5 | 26.69 | 10 | 26.76 | 15 | 26.79 | 20 | 26.82 |
| 4000 | 5 | 25.93 | 10 | 26.01 | 15 | 26.04 | 20 | 26.06 |
| 3500 | 5 | 25.12 | 10 | 25.19 | 15 | 25.22 | 20 | 25.24 |
| 3000 | 5 | 24.23 | 10 | 24.32 | 15 | 24.35 | 20 | 24.38 |
| 2500 | 5 | 23.36 | 10 | 23.42 | 15 | 23.45 | 20 | 23.47 |
| 2000 | 5 | 22.32 | 10 | 22.38 | 15 | 22.4 | 20 | 22.42 |
| 1500 | 5 | 20.92 | 10 | 20.97 | 15 | 20.99 | 20 | 21 |
| 1000 | 5 | 18.6 | 10 | 18.63 | 15 | 18.65 | 20 | 18.66 |
| 500 | 5 | 13.78 | 10 | 13.8 | 15 | 13.81 | 20 | 13.82 |

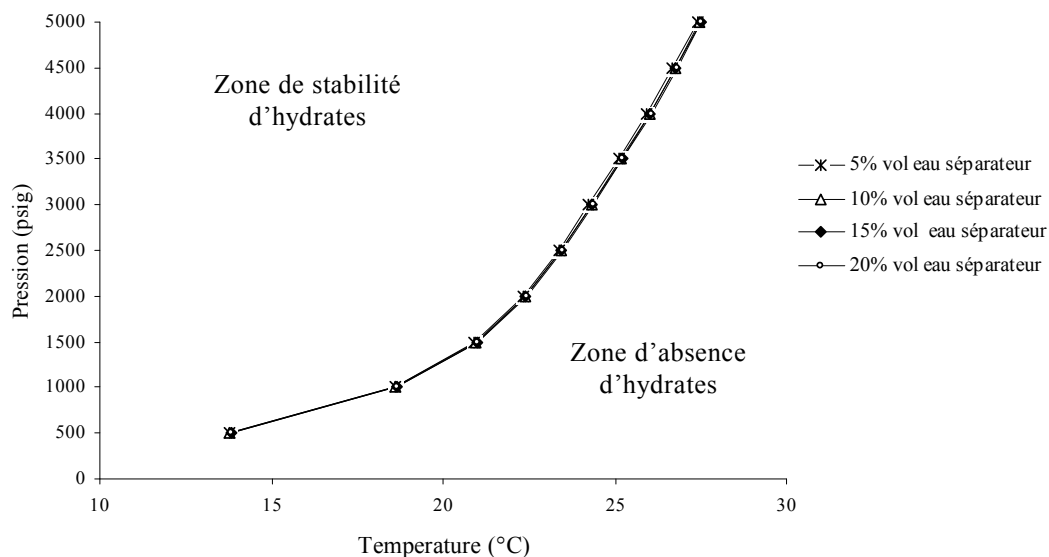


Figure 6.2 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut avec différentes teneurs d'eau séparateur obtenues avec PVTsim.

6.2.3 Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés

6.2.3.1 Méthanol

Les résultats obtenus par PVTsim sont consignés dans le **Tableau 6.3** et représentés sur la **Figure 6.3**.

Tableau 6.3 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence du méthanol obtenue par PVTsim.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) | % Méthanol | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27.39 | 25 | 22.5 | 50 | 17.32 | 75 | 11.81 |
| 4500 | 0 | 26.69 | 25 | 21.71 | 50 | 16.42 | 75 | 10.8 |
| 4000 | 0 | 25.93 | 25 | 20.85 | 50 | 15.43 | 75 | 9.69 |
| 3500 | 0 | 25.12 | 25 | 19.9 | 50 | 14.34 | 75 | 8.46 |
| 3000 | 0 | 24.23 | 25 | 18.85 | 50 | 13.11 | 75 | 7.07 |
| 2500 | 0 | 23.36 | 25 | 17.65 | 50 | 11.58 | 75 | 5.3 |
| 2000 | 0 | 22.32 | 25 | 16.29 | 50 | 9.9 | 75 | 3.37 |
| 1500 | 0 | 20.92 | 25 | 14.61 | 50 | 7.96 | 75 | 1.31 |
| 1000 | 0 | 18.6 | 25 | 12.09 | 50 | 5.29 | 75 | -1.37 |
| 500 | 0 | 13.78 | 25 | 7.16 | 50 | 0.27 | 75 | -6.35 |

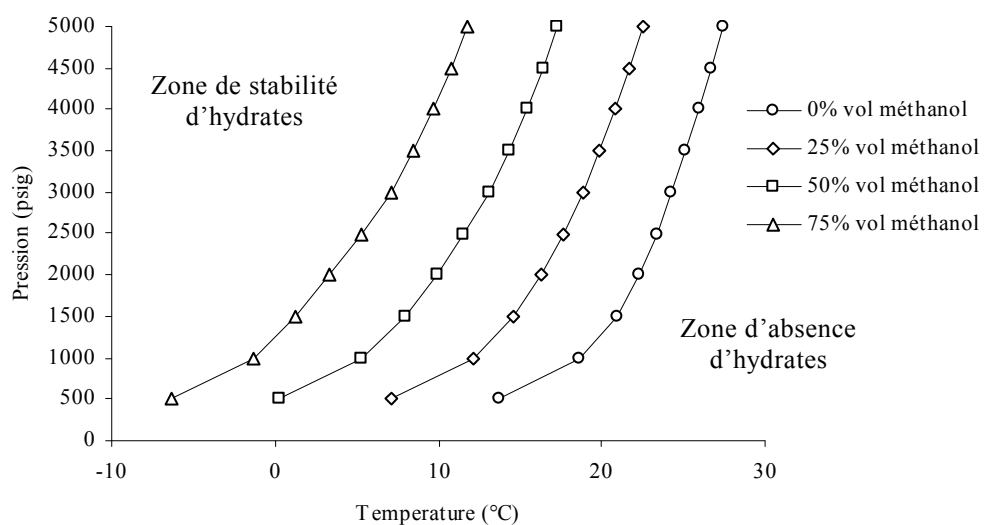


Figure 6.3 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations obtenues par PVTsim.

6.2.3.2 TEG (Tri-Ethylène Glycol)

Les résultats obtenus par PVTsim sont consignés dans le **Tableau 6.4** et représentés sur la **Figure 6.4**.

Tableau 6.4 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence d'inhibiteur (TEG) obtenue par PVTsim.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) | % TEG | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27.39 | 25 | 24.01 | 50 | 20.16 | 75 | 16.32 |
| 4500 | 0 | 26.69 | 25 | 23.31 | 50 | 19.44 | 75 | 15.58 |
| 4000 | 0 | 25.93 | 25 | 22.55 | 50 | 18.68 | 75 | 14.8 |
| 3500 | 0 | 25.12 | 25 | 21.75 | 50 | 17.87 | 75 | 13.97 |
| 3000 | 0 | 24.23 | 25 | 20.87 | 50 | 17 | 75 | 13.08 |
| 2500 | 0 | 23.36 | 25 | 20.01 | 50 | 16.12 | 75 | 12.21 |
| 2000 | 0 | 22.32 | 25 | 19 | 50 | 15.13 | 75 | 11.23 |
| 1500 | 0 | 20.92 | 25 | 17.64 | 50 | 13.83 | 75 | 9.97 |
| 1000 | 0 | 18.6 | 25 | 15.38 | 50 | 11.61 | 75 | 7.8 |
| 500 | 0 | 13.78 | 25 | 10.61 | 50 | 6.87 | 75 | 3.07 |

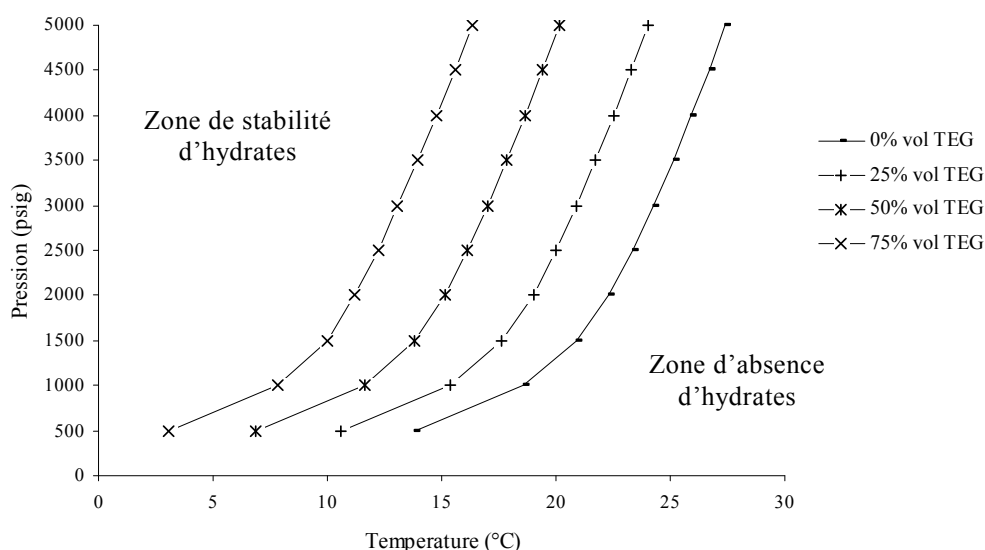


Figure 6.4 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations obtenues par PVTsim.

6.2.3.3 DEG (Di-Ethylène Glycol)

Les résultats obtenus par PVTsim sont consignés dans le **Tableau 6.5** et représentés sur la **Figure 6.5**.

Tableau 6.5 : Température de formation d'hydrates dans le gaz brut pour différents paliers de pression en présence de DEG avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | | Essai 4 | |
|-----------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) | % DEG | T (°C) |
| 5000 | 0 | 27.39 | 25 | 23.1 | 50 | 18.51 | 75 | 14.11 |
| 4500 | 0 | 26.69 | 25 | 22.4 | 50 | 17.82 | 75 | 13.41 |
| 4000 | 0 | 25.93 | 25 | 21.66 | 50 | 17.08 | 75 | 12.68 |
| 3500 | 0 | 25.12 | 25 | 20.86 | 50 | 16.29 | 75 | 11.89 |
| 3000 | 0 | 24.23 | 25 | 19.99 | 50 | 15.45 | 75 | 11.06 |
| 2500 | 0 | 23.36 | 25 | 19.14 | 50 | 14.6 | 75 | 10.23 |
| 2000 | 0 | 22.32 | 25 | 18.15 | 50 | 13.66 | 75 | 9.33 |
| 1500 | 0 | 20.92 | 25 | 16.82 | 50 | 12.41 | 75 | 8.17 |
| 1000 | 0 | 18.6 | 25 | 14.59 | 50 | 10.28 | 75 | 6.13 |
| 500 | 0 | 13.78 | 25 | 9.87 | 50 | 5.65 | 75 | 1.61 |

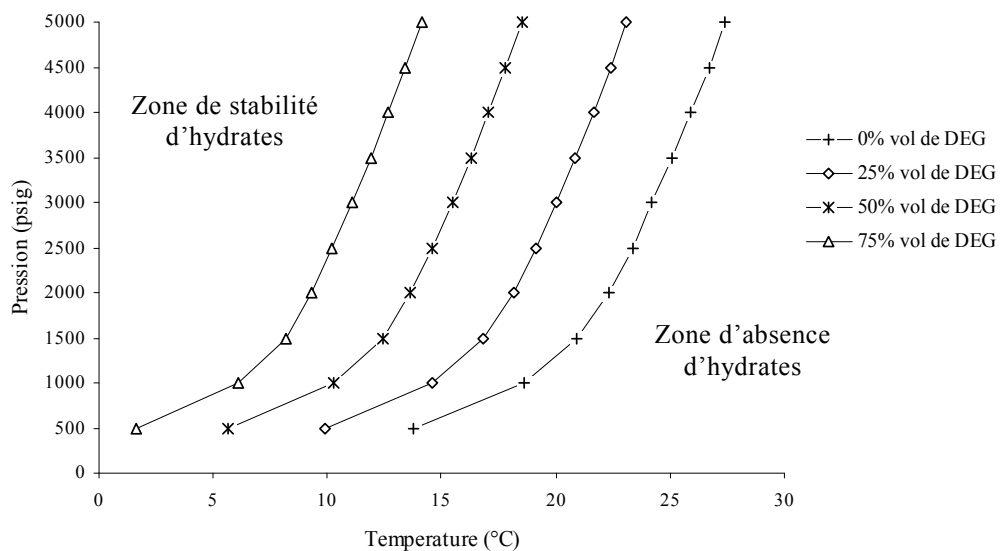


Figure 6.5 : Courbes P – T de formation d'hydrates de gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations obtenues par PVTsim.

Chapitre-7 : Etude comparative

Ce chapitre montre les résultats de la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation obtenues par l'étude des conditions de formation d'hydrates

7.1 Comparaison de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 7.1** et représentés sur la **Figure 7.1**.

Tableau 7.1 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut.

| Pression (psig) | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Valeur expérimental | 27.00 | 25.50 | 25.00 | 24.50 | 24.00 | 22.00 | 21.50 | 20.00 | 16.00 | 12.50 |
| Valeur simulation | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.60 | 13.78 |
| Erreur % | 1.44 | 4.67 | 3.72 | 2.53 | 0.96 | 6.18 | 3.81 | 4.60 | 16.25 | 10.24 |
| Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |

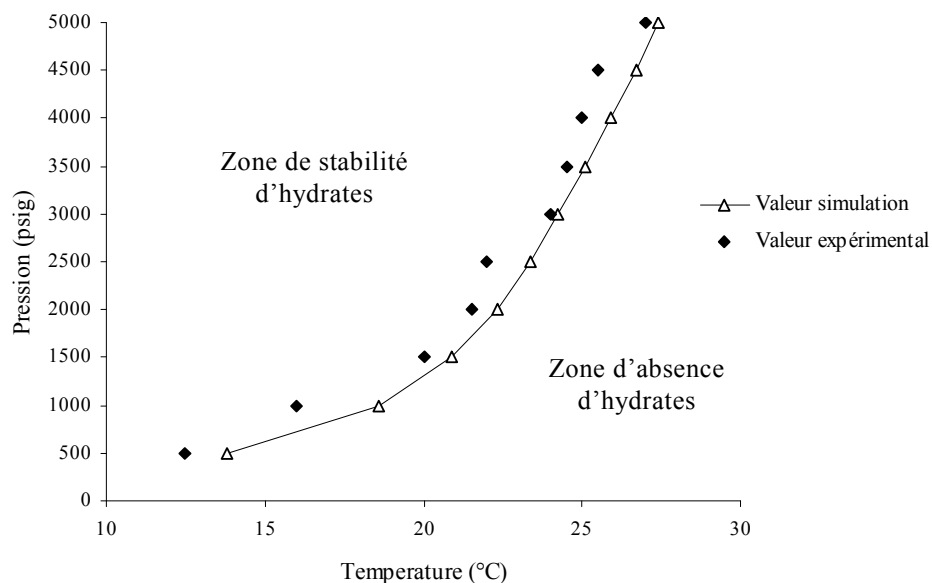


Figure 7.1 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut.

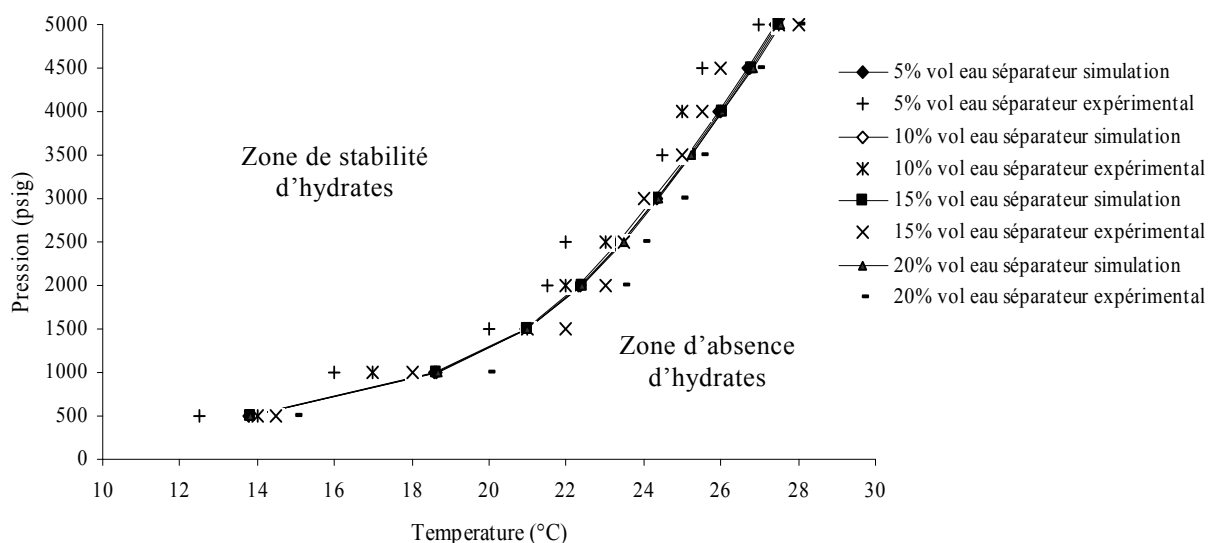
Nous constatons d'après le **Tableau 7.1** et la **Figure 7.1** que les écarts de température de formation d'hydrates entre les résultats de simulation par rapport aux résultats expérimentaux varient entre 0.95% et 10% et le coefficient de détermination est très proche de 1. Ce sont des écarts acceptables.

7.2 Comparaison de l'influence de la teneur en eau séparateur (eau produite) sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 7.2** et représentés sur la **Figure 7.2**.

Tableau 7.2 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut avec les différents teneurs en eau séparateur.

| Pression (psig) | | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C) : Essai 1 (5% Vol d'eau séparateur) | Valeur expérimental | 27 | 25.5 | 25 | 24.5 | 24 | 22 | 21.5 | 20 | 16 | 12.5 |
| | Valeur simulation | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.6 | 13.78 |
| | Ecart (%) | 1.44 | 4.67 | 3.72 | 2.53 | 0.96 | 6.18 | 3.81 | 4.60 | 16.25 | 10.24 |
| | Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 1 (10% Vol d'eau séparateur) | Valeur expérimental | 27.5 | 26 | 25 | 25 | 24 | 23 | 22 | 21 | 17 | 14 |
| | Valeur simulation | 27.47 | 26.76 | 26.01 | 25.19 | 24.32 | 23.42 | 22.38 | 20.97 | 18.63 | 13.8 |
| | Ecart (%) | 0.11 | 2.92 | 4.04 | 0.76 | 1.33 | 1.83 | 1.73 | 0.14 | 9.59 | 1.43 |
| | Coefficient de détermination | 0.982 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 1 (15% Vol d'eau séparateur)) | Valeur expérimental | 28 | 26 | 25.5 | 25 | 24 | 23.5 | 23 | 22 | 18 | 14.5 |
| | Valeur simulation | 27.51 | 26.79 | 26.04 | 25.22 | 24.35 | 23.45 | 22.4 | 20.99 | 18.65 | 13.81 |
| | Ecart (%) | 1.75 | 3.04 | 2.12 | 0.88 | 1.46 | 0.21 | 2.61 | 4.59 | 3.61 | 4.76 |
| | Coefficient de détermination | 0.979 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 1 (20% Vol d'eau séparateur) | Valeur expérimental | 28 | 27 | 26 | 25.5 | 25 | 24 | 23.5 | 23 | 20 | 15 |
| | Valeur simulation | 27.53 | 26.82 | 26.06 | 25.24 | 24.38 | 23.47 | 22.42 | 21 | 18.66 | 13.82 |
| | Ecart (%) | 1.68 | 0.67 | 0.23 | 1.02 | 2.48 | 2.21 | 4.60 | 8.70 | 6.70 | 7.87 |
| | Coefficient de détermination | 0.986 | | | | | | | | | |


Figure 7.2 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut avec les différents teneurs en eau séparateur.

D'après le **Tableau 7.2** et la **Figure 7.2** nous constatons que les écarts de température de formation d'hydrates (avec différents teneurs en eau séparateur) entre les résultats de simulation par rapport aux résultats expérimentaux varient entre 0.95% et 10% et le coefficient de détermination est très proche de 1. Ce sont des écarts acceptables.

7.3 Comparaison de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés

7.3.1 Méthanol

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 7.3** et représentés sur la **Figure 7.3**.

Tableau 7.3 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C) : Essai 1 (0% vol Méthanol) | Valeur expérimental | 27.00 | 25.50 | 25.00 | 24.50 | 24.00 | 22.00 | 21.50 | 20.00 | 16.00 | 12.50 |
| | Valeur simulation | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.60 | 13.78 |
| | Ecart (%) | 1.44 | 4.67 | 3.72 | 2.53 | 0.96 | 6.18 | 3.81 | 4.60 | 16.25 | 10.24 |
| | Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 2 (25% vol Méthanol) | Valeur expérimental | 21.00 | 20.50 | 20.00 | 19.50 | 18.00 | 17.00 | 15.50 | 14.00 | 13.00 | 8.00 |
| | Valeur simulation | 22.50 | 21.71 | 20.85 | 19.90 | 18.85 | 17.65 | 16.29 | 14.61 | 12.09 | 7.16 |
| | Ecart (%) | 7.14 | 5.90 | 4.25 | 2.05 | 4.72 | 3.82 | 5.10 | 4.36 | 7.00 | 10.50 |
| | Coefficient de détermination | 0.992 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 3 (50% vol Méthanol) | Valeur expérimental | 18.00 | 17.00 | 15.00 | 14.00 | 13.50 | 11.00 | 10.00 | 7.00 | 5.00 | 0.00 |
| | Valeur simulation | 17.32 | 16.42 | 15.43 | 14.34 | 13.11 | 11.58 | 9.90 | 7.96 | 5.29 | 0.27 |
| | Ecart (%) | 3.78 | 3.41 | 2.87 | 2.43 | 2.89 | 5.27 | 1.00 | 13.71 | 5.80 | - |
| | Coefficient de détermination | 0.993 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 4 (75% vol Méthanol) | Valeur expérimental | 11.00 | 10.00 | 9.00 | 8.50 | 6.00 | 5.00 | 3.00 | 1.00 | -2.00 | -7.00 |
| | Valeur simulation | 11.81 | 10.80 | 9.69 | 8.46 | 7.07 | 5.30 | 3.37 | 1.31 | -1.37 | -6.35 |
| | Ecart (%) | 7.36 | 8.00 | 7.67 | 0.47 | 17.83 | 6.00 | 12.33 | 10.00 | 10.50 | 9.29 |
| | Coefficient de détermination | 0.997 | | | | | | | | | |

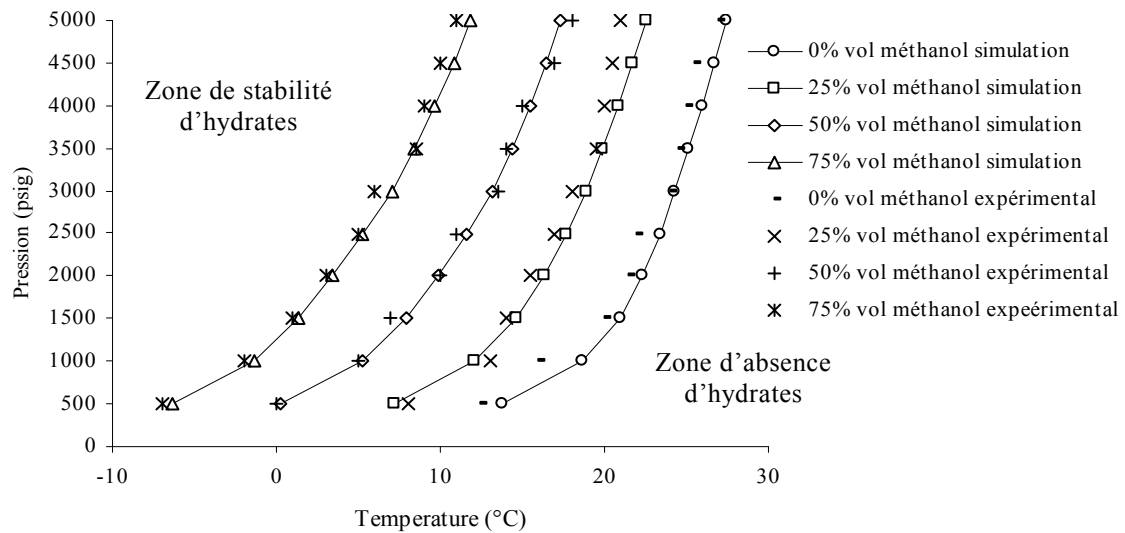


Figure 7.3 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de méthanol avec différentes concentrations.

7.3.2 TEG (Tri-Ethylène Glycol)

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 7.4** et représentés sur la **Figure 7.4**.

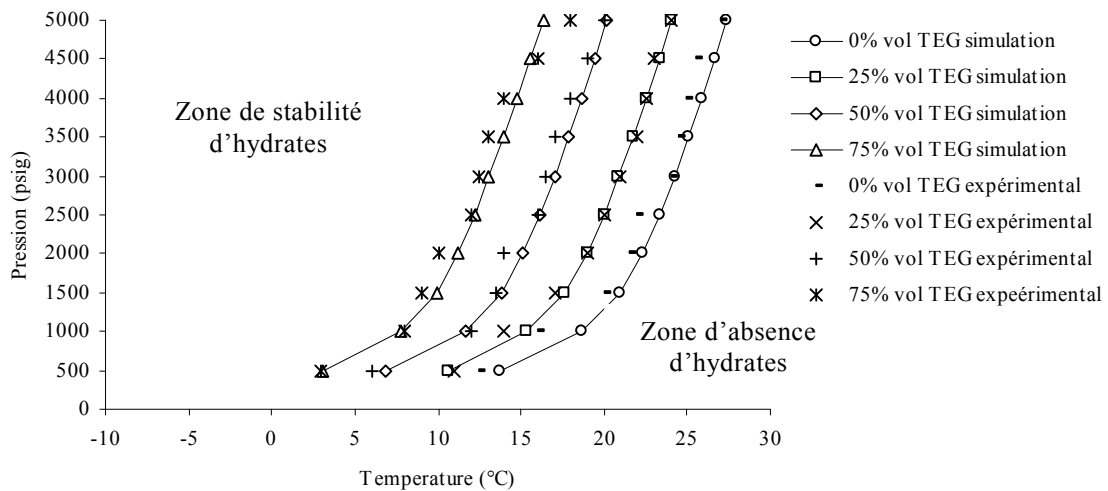


Figure 7.4 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation des hydrates dans le gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations.

Tableau 7.4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de TEG avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|---|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C) : Essai 1 (0% vol TEG) | Valeur expérimental | 27.00 | 25.50 | 25.00 | 24.50 | 24.00 | 22.00 | 21.50 | 20.00 | 16.00 | 12.50 |
| | Valeur simulation | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.60 | 13.78 |
| | Ecart (%) | 1.44 | 4.67 | 3.72 | 2.53 | 0.96 | 6.18 | 3.81 | 4.60 | 16.25 | 10.24 |
| | Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 2 (25% vol TEG) | Valeur expérimental | 24.00 | 23.00 | 22.50 | 22.00 | 21.00 | 20.00 | 19.00 | 17.00 | 14.00 | 11.00 |
| | Valeur simulation | 24.01 | 23.31 | 22.55 | 21.75 | 20.87 | 20.01 | 19.00 | 17.64 | 15.38 | 10.61 |
| | Ecart (%) | 0.04 | 1.35 | 0.22 | 1.14 | 0.62 | 0.05 | 0.00 | 3.76 | 9.86 | 3.55 |
| | Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 3 (50% vol TEG) | Valeur expérimental | 20.00 | 19.00 | 18.00 | 17.00 | 16.50 | 16.00 | 14.00 | 13.50 | 12.00 | 6.00 |
| | Valeur simulation | 20.16 | 19.44 | 18.68 | 17.87 | 17.00 | 16.12 | 15.13 | 13.83 | 11.61 | 6.87 |
| | Ecart (%) | 0.80 | 2.32 | 3.78 | 5.12 | 3.03 | 0.75 | 8.07 | 2.44 | 3.25 | 14.50 |
| | Coefficient de détermination | 0.988 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 4 (75% vol TEG) | Valeur expérimental | 18.00 | 16.00 | 14.00 | 13.00 | 12.50 | 12.00 | 10.00 | 9.00 | 8.00 | 3.00 |
| | Valeur simulation | 16.32 | 15.58 | 14.80 | 13.97 | 13.08 | 12.21 | 11.23 | 9.97 | 7.80 | 3.07 |
| | Ecart (%) | 9.33 | 2.63 | 5.71 | 7.46 | 4.64 | 1.75 | 12.30 | 10.78 | 2.50 | 2.33 |
| | Coefficient de détermination | 0.960 | | | | | | | | | |

7.3.3 DEG (Di-Ethylène Glycol)

Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 7.5** et représentés sur la **Figure 7.5**.

Tableau 7.5 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs de simulation de la température de formation d'hydrates dans le gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations.

| Pression (psig) | | 5000 | 4500 | 4000 | 3500 | 3000 | 2500 | 2000 | 1500 | 1000 | 500 |
|--|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C) : Essai 1 (0% vol DEG) | Valeur expérimental | 27.00 | 25.50 | 25.00 | 24.50 | 24.00 | 22.00 | 21.50 | 20.00 | 16.00 | 12.50 |
| | Valeur simulation | 27.39 | 26.69 | 25.93 | 25.12 | 24.23 | 23.36 | 22.32 | 20.92 | 18.60 | 13.78 |
| | Ecart (%) | 1.44 | 4.67 | 3.72 | 2.53 | 0.96 | 6.18 | 3.81 | 4.60 | 16.25 | 10.24 |
| | Coefficient de détermination | 0.98 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 2 (25% vol DEG) | Valeur expérimental | 23.00 | 22.00 | 21.50 | 21.00 | 19.00 | 18.00 | 17.00 | 16.50 | 14.00 | 10.00 |
| | Valeur simulation | 23.10 | 22.40 | 21.66 | 20.86 | 19.99 | 19.14 | 18.15 | 16.82 | 14.59 | 9.87 |
| | Ecart (%) | 0.43 | 1.82 | 0.74 | 0.67 | 5.21 | 6.33 | 6.76 | 1.94 | 4.21 | 1.30 |
| | Coefficient de détermination | 0.985 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 3 (50% vol DEG) | Valeur expérimental | 19.00 | 18.00 | 17.00 | 16.00 | 15.00 | 14.50 | 13.00 | 11.00 | 10.00 | 5.00 |
| | Valeur simulation | 18.51 | 17.82 | 17.08 | 16.29 | 15.45 | 14.60 | 13.66 | 12.41 | 10.28 | 5.65 |
| | Ecart (%) | 2.58 | 1.00 | 0.47 | 1.81 | 3.00 | 0.69 | 5.08 | 12.82 | 2.80 | 13.00 |
| | Coefficient de détermination | 0.990 | | | | | | | | | |
| T (°C) : Essai 4 (75% vol DEG) | Valeur expérimental | 15.00 | 13.00 | 12.50 | 12.00 | 11.00 | 9.50 | 9.00 | 7.50 | 6.00 | 1.00 |
| | Valeur simulation | 14.11 | 13.41 | 12.68 | 11.89 | 11.06 | 10.23 | 9.33 | 8.17 | 6.13 | 1.61 |
| | Ecart (%) | 5.93 | 3.15 | 1.44 | 0.92 | 0.55 | 7.68 | 3.67 | 8.93 | 2.17 | 6.00 |
| | Coefficient de détermination | 0.990 | | | | | | | | | |

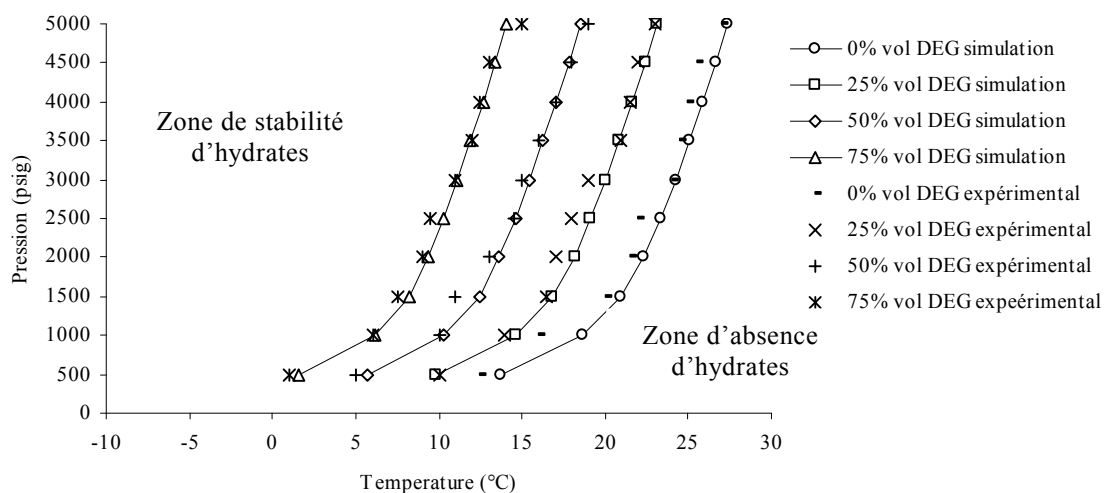


Figure 7.5 : Courbes représentant des valeurs expérimentales et des valeurs de simulation de la température de formation des hydrates dans le gaz brut en présence de DEG avec différentes concentrations.

Nous constatons d'après les **Figures 7.3, 7.4 et 7.5** que les écarts de température de formation d'hydrates en présence des inhibiteurs entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux sont des écarts acceptables.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce sujet est un travail réalisé sur un gaz à condensat Algérien de nouveau champ (El-Merk) et qui porte sur la mesure et la prédiction des conditions de formation d'hydrates de gaz de ce nouveau champ ainsi que l'influence de l'augmentation de débit en eau produite et l'injection de quelques inhibiteurs thermodynamiques sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés.

Les hydrates sont habituellement considérés comme des sources de nuisances possibles lors du développement de champ du gaz. A travers ce travail, nous volons offrir aux Sonatrach et ses partenaires une étude qui sera utile et les permettre de mettre les conditions opératoires au cours de la production, de transport et traitement de ce gaz en dehors de la zone de formation et stabilité d'hydrates.

Le travail réalisé à travers ce mémoire est résumé dans les points suivants :

- Pour obtenir un fluide représentatif du fluide réservoir (gaz brut), nous avons reconstitué le gaz brut à partir des deux échantillons validés de gaz et de liquide séparateur au moyen d'une étude PVT des deux fluides.
- Nous avons mesuré les températures de formation d'hydrates de gaz du champ El-Merk pour différents paliers de pression, ce qui nous permet 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 (dimensionnement et manipulation) et aussi de déterminer les différents points d'injection des inhibiteurs.
- Au cours de l'exploitation d'un gisement, le débit de l'eau produite augmente avec le temps. Pour connaître l'influence de cette augmentation sur la température de formation d'hydrates de gaz et sur la zone de stabilité d'hydrates formés, nous avons mesuré la température de formation d'hydrates pour chaque palier de pression et pour différentes teneurs en eau produite, ce qui nous permet d'établir des courbes P-T de formation d'hydrates de gaz pour différentes teneurs en eau produite. Cette étude montre que l'augmentation de la teneur en eau produite dans le gaz brut augmente légèrement la température de formation d'hydrates ce qui augmente aussi légèrement la zone de stabilité d'hydrates formés. Cette faible augmentation de température de formation d'hydrates explique que l'augmentation de la teneur en eau produite dans le gaz brut influe sur la quantité d'hydrates formés et non sur la température de formation d'hydrates.
- Nous avons aussi étudié l'efficacité de quelques inhibiteurs thermodynamiques sur la réduction de la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés, ce qui nous permet d'établir des courbes P-T de formation d'hydrates de gaz en présence des différents inhibiteurs thermodynamiques. Ces courbes permettent de sélectionner l'inhibiteur le plus efficace et de dimensionner les équipements d'injection d'inhibiteurs d'hydrates (injection skid). L'efficacité de l'inhibiteur Méthanol sur la diminution de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formés est plus grande que celle des deux autres "TEG et DEG" (avec la même

concentration volumique).

- Pour confirmer les différents résultats obtenus expérimentalement concernant la température de formation d'hydrates et l'influence des inhibiteurs sur cette température, nous avons créé une simulation à l'aide d'un logiciel commercial (PVTsim). La comparaison des deux résultats montre que les résultats expérimentaux sont raisonnables et de bon accord avec les résultats de simulation.
- Nous avons aussi comparé les résultats expérimentaux et celles de simulation et on a trouvé que les écarts entre ces résultats sont des écarts acceptables.

A la fin de ce travail, il nous semble particulièrement important de souligner qu'un meilleur contrôle de formation d'hydrates dans l'industrie gazière dépend essentiellement de la détermination expérimentale et la simulation des conditions de formation d'hydrates et de la zone de stabilité d'hydrates formés.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] World Energy Outlook, International Energy Agency (2006).
- [2] S. Mokhatab, W. A. Poe, J. G. Speight, *Natural Gas Transmission and Processing*, Gulf Professional Publishing, Oxford (2006).
- [3] Energy Information Administration, 2005h and BP Statistical Review of World Energy (2005).
- [4] J.G. Speight, *Gas Processing: Environmental Aspects and Methods*, Butterworth Heinemann, Oxford, England (1993).
- [5] A. Rojey, C. Jaffret, S. Cornot-Gandolph, B. Durand, S. Jullin and M. Valais, *Natural Gas Production, Processing and Transport*, Editions Technip, Paris, France (1997).
- [6] BP Statistical Review of World Energy (June 2010).
- [7] BP Amoco, Statistical Review of World Energy (2007).
- [8] R.E Cannon, *Gas Processing Industry, Origins and Evolution*, Gas Processors Association, Tulsa (1993).
- [9] A. Rojey, *Le Gaz Naturel, Production, Traitement et Transport*, Editions Technip, Paris, France (1994).
- [10] J.F. Gravier, *Propriétés des Fluides de Gisements*, Edition Technip, Paris, France (1986).
- [11] N.R. Nagarajan, M.M. Honarpour, and K. Sampath, *Reservoir-Fluid Sampling and Characterization*, Society of Petroleum Engineers (August 2007).
- [12] P. Donnez, *Essentials of Reservoir Engineering*, Edition Technip, Paris, France (2007).
- [13] J. M. Williams, *Fluid sampling*, Revue de l'institut Français du Pétrole, Vol. 53, N° 3, Mai-Juin 1998.
- [14] K. S. Pedersen, P. L. Christensen, *Phase Behavior of Petroleum Reservoir fluids*, CRC, Taylor & Francis Group (2007).
- [15] O. Torsaeter, M. Abtahi, *Experimental Reservoir Engineering, Laboratory Workbook*, Norwegian University of Science and Technology, January, 2003.
- [16] A. Danesh, *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*,
- [17] S. Francis, E. Richard, *Oilfield Processing of Petroleum, Volume 1, Natural Gas*, PennWell Publishing, Tulsa, Oklahoma (1991).
- [18] M. M Mooijer – van den Heave, *Phase Behaviour and Structural Aspects of Ternary Casthrate Hydrates Systems*, these de doctorat: Technische Universiteit Delft (2004).
- [19] Y. H. Jeon, N. J. Kim, W. G. Chum, S.H. Lim, C. B. Kim, and B. K. Hur, *A Study of the Kinetic Characteristics of Natural Gas Hydrate*, Ind. Eng. Chem, Vol. 12, N°. 5, p. 733-738 (2006).
- [20] E. Berez, M. Bella-achs, *Gas Hydrates*, Edition Elsevier (1983).
- [21] G. D. Holder, S.P. Zetts, N. Pardhan, *Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates*, Rev. Chem. Eng, Vol 5, p. 1-70, 1988.
- [22] E. Dendy Sloan, C. A. Koh, *Clathrate hydrates of Natural Gases*, Third Edition, Taylor and Francis Group (2008).
- [23] N. Hong Duc, *Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétroliers sous-marines*, Thèse de doctorat : Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.

- [24] A. L. Bllared, *A non-ideal hydrate solid solution model for a multiphase equilibria program*, Ph.D thesis: Colorado School of Mines, 2002.
- [25] M. Kharrat, *Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage*, Thèse de doctorat : Ecole des mines de Paris, 2004.
- [26] A. Chapoy, *Phase behaviour in water / hydrocarbon mixtures involved in gas production systems*, Thèse de doctorat: Ecole des mines de Paris, 2004.
- [27] E. Dendy Sloan, *Fundamental Principles and applications of natural gas hydrates*, Centre for Hydrate Research, Colorado School of Mines, Nature Publishing Group, Vol 426, November 2003.
- [28] J. Munk, S. Skjold-Jorgensen and P. Rasmussen, *Computations of the formation of gas hydrates*, Chem. Eng. Sci. Vol. 43, N°. 10, p.2661-2672, 1988.
- [29] M. Cain, W.D. Jr, *the Properties of Petroleum Fluids*, PennWell Publishing, Tulsa, Oklahoma (1990).
- [30] Y. F. Makogon, *Hydrates of hydrocarbons*, PennWell Publishing company, (1997).
- [31] Y. P. HANDA, *Compositions, Enthalpies of Dissociation, and Heat-Capacities in the Range 85-K to 270-K for Clathrate Hydrates of Methane, Ethane, and Propane, and Enthalpy of Dissociation of Isobutane Hydrate, as Determined by a Heat-Flow Calorimeter*. Journal of Chemical Thermodynamics 18, 915-921, 1986.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Oxford, 2000.
- [35] J. W. Mullin, *Crystallization, 3rd Edition*, Butterworth-Heinmann, Oxford, U.K. (1993).
- [36] A. Vysniauskas, P. R. Bishnoi, *A Kinetic Study of Methane Hydrate formation*, Chem. Eng. Sci, Vol. 38, N°. 7, p.1061-1072, 1983.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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, 4th Intnt. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, May 19-23, p. 982-986, 2002.
- [43] B. Tohidi, A. Danesh, A. C. Todd, R. W. Burgass, *Gas Hydrate, Problem or Source of Energy*, Tehran, Congress Proceeding, December 20-30, 1993.

- [44] Van der Waals, Platteeuw, *Clathrate Solutions*, Adv. Chem. Phys., Vol. 2, p. 1-57, 1959.
- [45] V. T. John and G. D. Holder, *Choice of cell size in the cell theory of hydrate phase water Interaction*, J. Phys. Chem, Vol.85, p. 1811-1841, 1981.
- [46] E. S. Barkan and D. A. Sheinin, *A general technique for the calculation of formation conditions of natural gas hydrates*, Fluid Phase Equil, Vol. 86, p. 111-136, 1993.
- [47] V. T. John, G. D. Holder, *Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates*, J. Phys. Chem, Vol. 86, p. 455-459, 1982.
- [48] K. K. Ostergaard, B. Tohidi, A. Danesh, A. C. Todd and R. W. Burgass, *Gas hydrate equilibria of 2,3-Dimethylbutane and benzene with methane and nitrogen*, Trans IChemE, Vol. 78, Part A, p. 731-737, 2000.
- [49] K. K. Ostergaard, B. Tohidi, A. Danesh, R. W. Burgass and A. C. Todd, *Equilibrium data and thermodynamic modeling of isopentane and 2,2 Dimethylpentane Hydrates*, Fluid Phase Equilibria, Vol. 169, p. 101-115, 2000.
- [50] B. Tohidi, A. Danesh, R. W. Burgass and A. C. Todd, *Hydrate data and thermodynamic modeling of cycloHexane gas hydrates*, Chem. Eng. Sci., Vol. 51, N°. 1, p. 159-163, 1996.
- [51] A. Danesh, B. Tohidi, R. W. Burgass and A. C. Todd, *Benzene can form gas hydrates*, Trans IChemE, Vol. 71, Part A, p. 457-459, 1993.
- [52] G. J. Chen, T. M. Guo, *Thermodynamic modeling of hydrates formation based on new concepts*, Fluid Phase Equilibria, Vol. 122, p. 43-65, 1996.
- [53] J. B. Klauda, S. I. Snadler, *Phase behaviour of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates*, Chem. Eng. Sci., Vol. 58, p. 27-41, 2003.
- [54] S. Cochran, and R. Gudimetla, *Hydrate management: Its importance to deepwater gas development success*, Word Oil, Vol. 225, pp.55-61, 2004.
- [55] 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*, Ultradeep Engineering Supplement to offshore Magazine, p. 7-10, March 2001.
- [56] 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.
- [57] E. D. Sloan, *Hydrate Engineering*, Society of Petroleum Engineers Inc, Richardson, Texas, 2000.
- [58] 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.
- [59] E. G. Hammerschmidt, *Possible Technical Control of Hydrate Formation in Natural Gas Pipelines*, Brennstoff-Chemie, Vol. 50, p. 117-123, 1969.
- [60] J.S. Gudmundsson, *Cold Flow Hydrate Technology*, 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, May 2002.
- [61] S. Brustad, K. P. Loken, and J. G. Waalman, *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.
- [62] H. J. Ng, and D. B. Robinson, *Hydrate formation in systems containing Methane, Ethane, Propane, Carbone Dioxide or Hydrogen sulfide in the presence of Methanol*, Fluid. Phase. Equilibria, Vol. 21, p. 145-155, 1985.

- [63] M. H. Yousif, *Effect of Under-Inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the Hydrate Control Process*, Offshore Tech. Conference, p. 741-748, 1996.
- [64] F. E. Anderson, and J. M. Prausnitz, *Inhibition of Gas Hydrate by Methanol*, J. AIChE, Vol. 32, N° 8, p. 1321-1333, 1986.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] B. Yong, B. Qiang, *Subsea pipelines and risers*, Elsevier Ltd, Kidlington, Oxford (2005).
- [68] Y. Makogon, *hydrates of natural gas*, Penwell Books Company, Tulsa (1981).
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] W. P. Mainning, H. S. Wood, *Guidelines for glycol dehydrator design: parte 1, Hydrocarbon processing*, Vol. 72, N° 1, p. 106-114, January, 1993a.
- [74] W. P. Mainning, H. S. Wood, *Guidelines for glycol dehydrator design: parte 2, Hydrocarbon processing*, Vol. 72, N° 2, p. 87-92, February, 1993a.
- [75] 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.
- [76] 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.

Annexe



Photo-1 : La pompe à haute pression



Photo-2 : La cellule PVT



Photo-3 : Système de mesure de déplacement

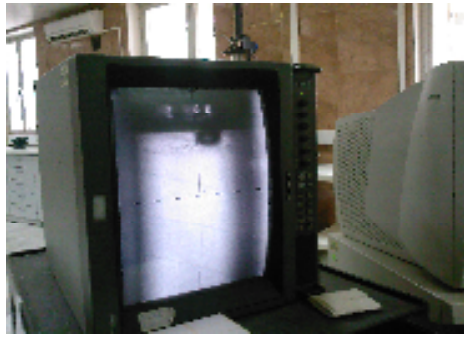


Photo-4 : Cathétomètre



Photo-5 : Cylindre
d'échantillon



Photo-6 : Gazomètre



Photo-7 : Pycnomètre



Photo-8: Appareil de Chromatographie

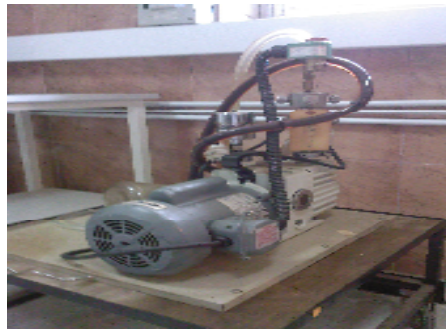


Photo-9: Pompe à vide



Photo-10 : Densimètre électronique DMA-48

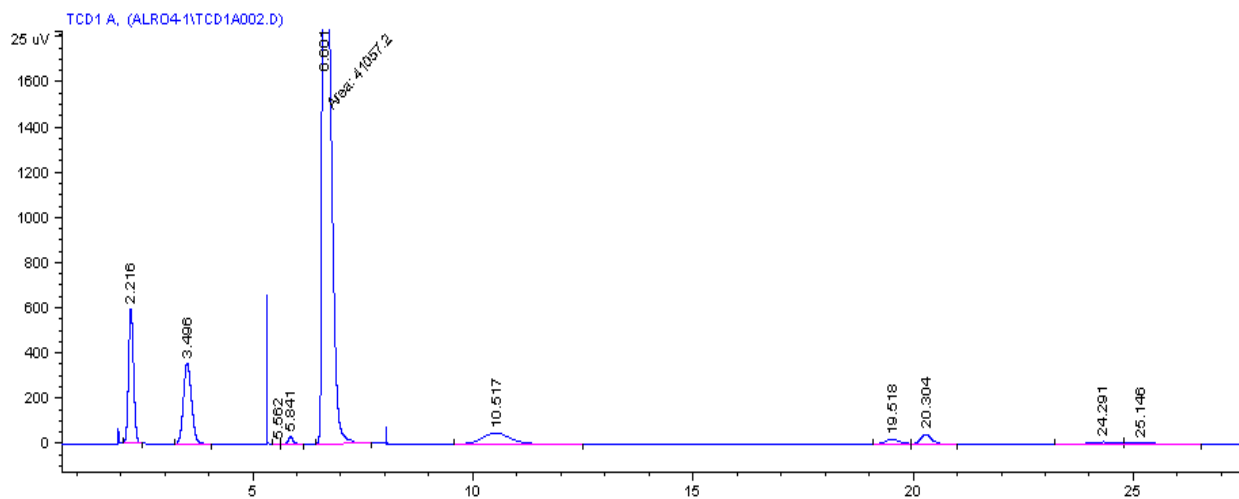


Figure-1: Chromatogramme du gaz séparateur voie TCD (Thermal Conductivity Detector).

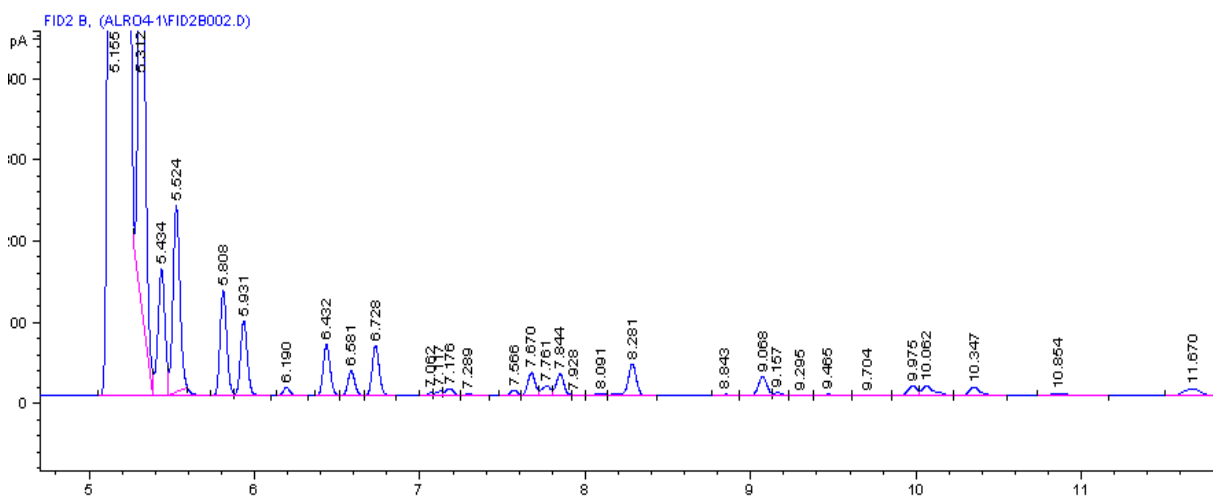


Figure-2 : Chromatogramme du gaz séparateur voie FID (Flame Ionization Detector).

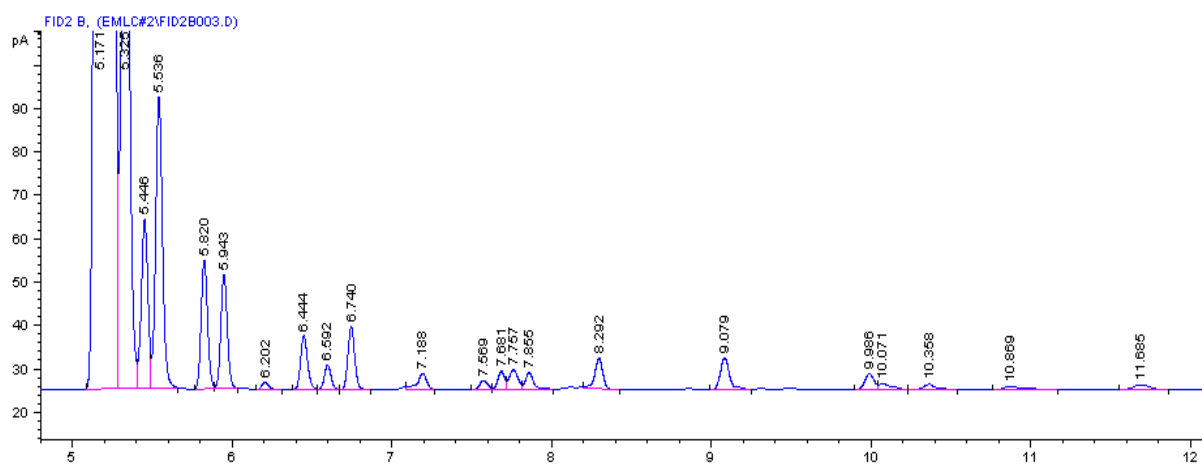


Figure-3 : Chromatogramme du gaz flash voie FID.

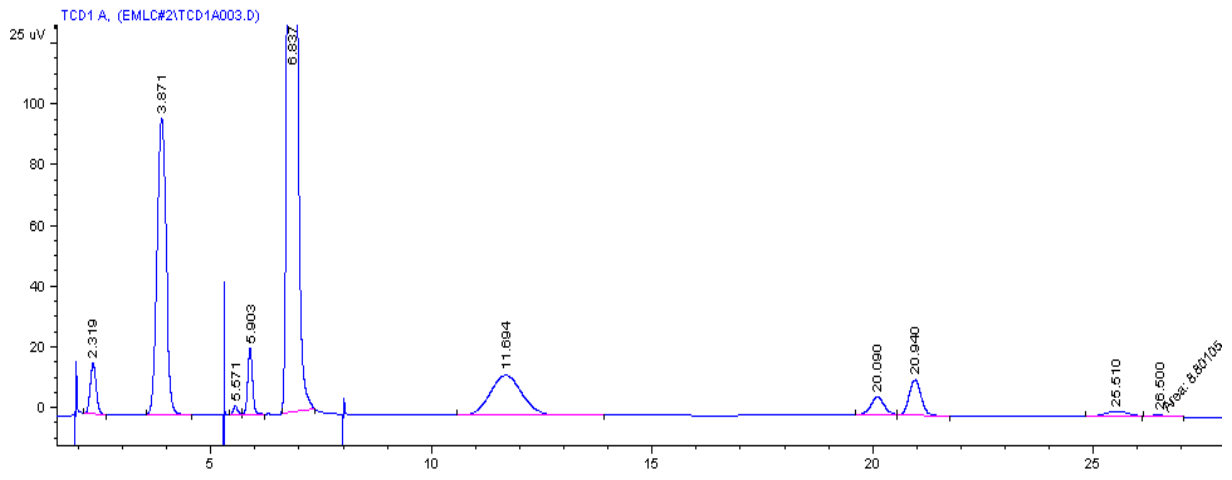


Figure-4 : Chromatogramme du gaz flash voie TCD.

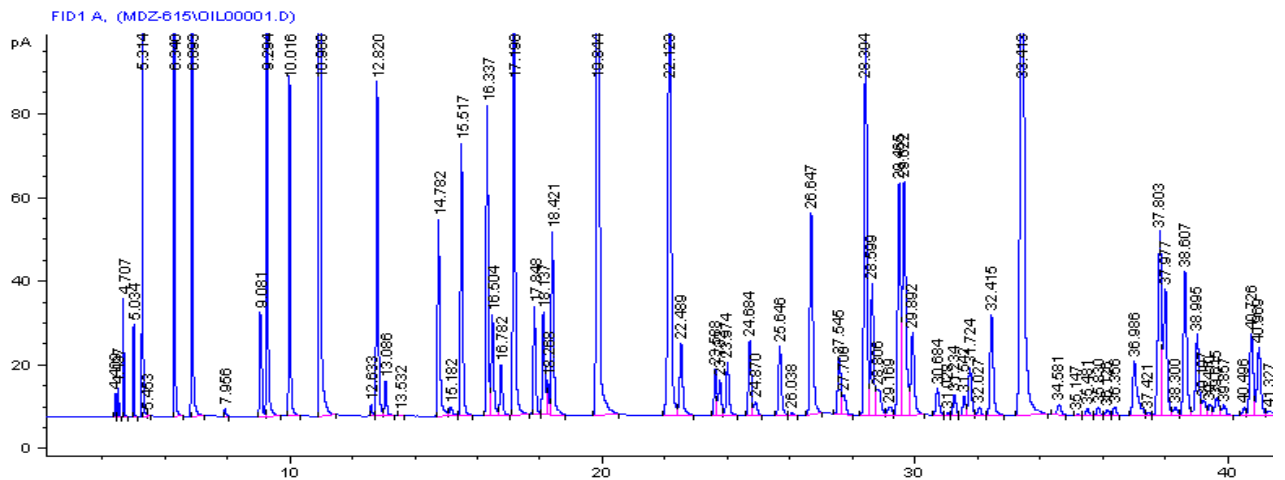


Figure-5 : Chromatogramme du liquide flash voie FID (1/4).

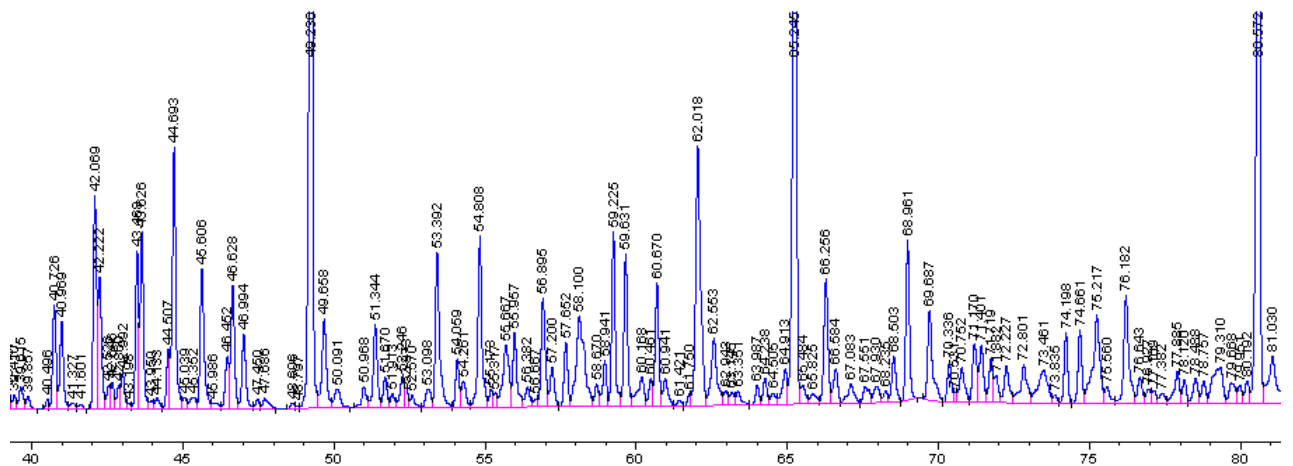


Figure-6 : Chromatogramme du liquide flash voie FID (2/4).

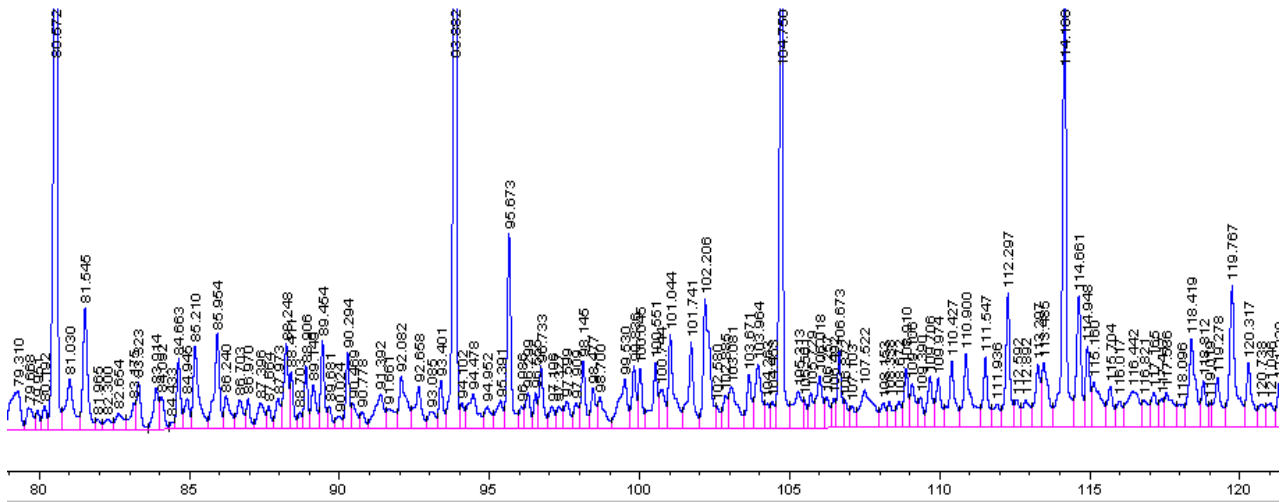


Figure-7 : Chromatogramme du liquide flash voie FID (3/4).

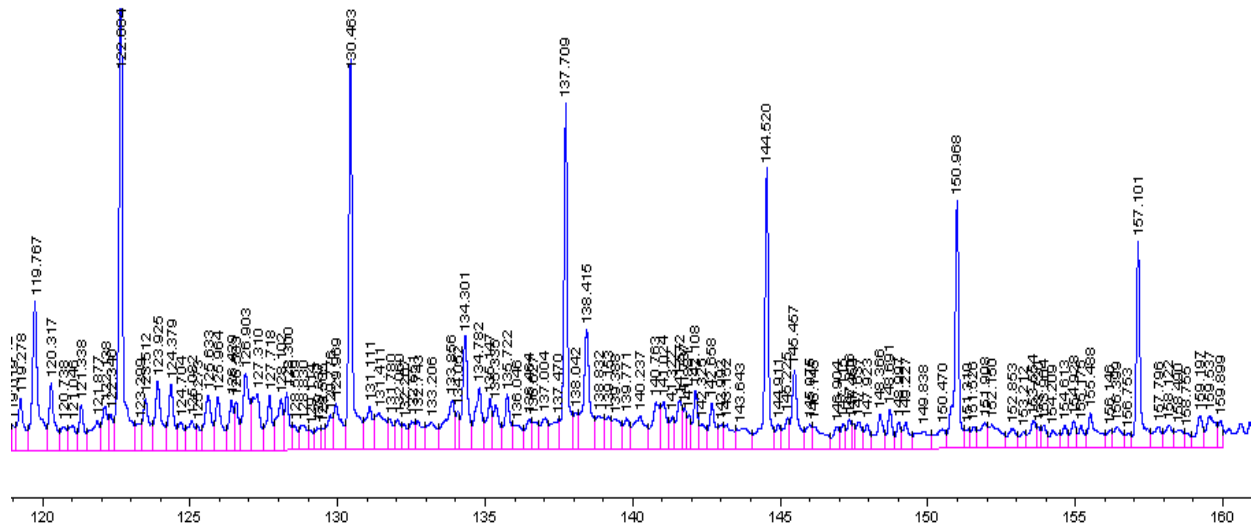


Figure-8 : Chromatogramme du liquide flash voie FID (4/4).