



**HAL**  
open science

# Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines

Duc Nguyen Hong

► **To cite this version:**

Duc Nguyen Hong. Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00009985

**HAL Id: tel-00009985**

**<https://theses.hal.science/tel-00009985>**

Submitted on 26 Aug 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre : 352 CD  
Année : 2005

**THESE**

Présentée par **NGUYỄN HỒNG ĐỨC**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Discipline : **Génie des Procédés**

**DISSOCIATION DES BOUCHONS D'HYDRATES DE GAZ  
DANS LES CONDUITES PETROLIERES SOUS-MARINES**

**JURY**

|    |                      |             |
|----|----------------------|-------------|
| M. | <b>B. GUY</b>        | Président   |
| M. | <b>D. RICHON</b>     | Rapporteurs |
| M. | <b>P. GILLARD</b>    |             |
| M. | <b>J.-L. PEYTAVY</b> | Examineurs  |
| M. | <b>J.-M. HERRI</b>   |             |
| M. | <b>F. GRUY</b>       |             |



# REMERCIEMENT

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Cristallisation du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Elle s'est déroulée dans le cadre du projet « UNPLUGGING » associant la société TOTAL.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Monsieur Jean-Michel HERRI, Maître-assistant, et Monsieur Frédéric GRUY, Maître de recherche, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et m'avoir encadré tout au long de ces trois années. La disponibilité dont ils ont toujours fait preuve, pour me conseiller et répondre à mes questions, m'a permis de progresser dans ce travail de recherche.

Je tiens également à faire-part de ma gratitude à Monsieur Michel COURNIL, Directeur du centre SPIN, qui a su me faire profiter de toute son expérience dans le domaine de cristallisation.

Je souhaite remercier Messieurs Allain LALLEMAND, Fabien CHAUVY et Richard DROGO, pour leur aide technique pendant ma thèse. Leur volonté de collaboration et la qualité de leur travail ont considérablement participé à l'avancement de ce travail.

Merci aussi à tous les membres de l'équipe d'Hydrates : Mesdemoiselles Annie FIDEL-DUFOUR, Mylène LUBERT, Marie-Line ZANOTA, Myriam DARBOURET, Monsieur Olivier BONNEFOY et mes amis Mademoiselle Sandra JACQUIER, Monsieur Eric NOVAT, pour leur amicale contribution, directe ou indirecte, à ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Jean-Louis PEYTAVY, Ingénieur de Recherche de la société TOTAL, pour son soutien et ses conseils à l'avancement de mon travail.

Je remercie Monsieur Dominique RICHON, Directeur de recherches à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Responsable du laboratoire de Thermodynamique (TEP), et tous les membres de TEP pour m'avoir chaleureusement accueilli dans leur laboratoire pendant la première période de ma thèse. J'adresse plus particulièrement mon amitié à Monsieur Christophe COQUELET, pour ses conseils précieux sur la façon de faire la recherche.

Que les personnes de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne qui m'ont apporté leur soutien scientifique, technique ou amical pendant ces trois années trouvent en ces quelques lignes toute ma reconnaissance.

Merci Maman et Papa, qui ont toujours confiance en moi et surtout ont sacrifié toute leur vie pour leurs enfants. Merci Ngoc Minh, mon petit frère, qui me pousse indirectement à faire mon mieux.

Je souhaite remercier la famille SAMSON qui me soutient et m'aide de retrouver une ambiance familiale pendant mon séjour en France. Un « grand » merci à Hoàng Anh pour sa présence dans ma vie, pour son partage des moments difficiles et des joies pendant mon travail.





|  |            |
|--|------------|
| 1.4.3. Description de la phase liquide - Solubilité du gaz. ....                         | 58         |
| 1.4.4. Description de la phase solide - Thermodynamique statistique des<br>hydrates..... | 59         |
| <b>CHAPITRE 2 DISPOSITIF &amp; PROTOCOLE EXPERIMENTAL</b> .....                          | <b>67</b>  |
| 2.1. Description de l'installation .....   | 68         |
| 2.1.1. 1 <sup>er</sup> système. ....   | 68         |
| 2.1.2. 2 <sup>ème</sup> système. ....  | 69         |
| 2.2. Instruments de mesure. ....   | 71         |
| 2.2.1. Température. ....   | 71         |
| 2.2.2. Pression. ....  | 71         |
| 2.2.3. Débit. ....   | 71         |
| 2.2.4. Système de mesure de diffusivité thermique. ....                                  | 71         |
| 2.3. Système expérimental. ....  | 72         |
| 2.3.1. Eau. ....   | 72         |
| 2.3.2. Ethane. ....  | 73         |
| 2.3.3. N-dodécane. ....  | 73         |
| 2.4. Protocole opératoire. ....  | 74         |
| 2.4.1. Préparation du mélange. ....  | 74         |
| 2.4.2. Formation d'un bouchon d'hydrates. ....   | 74         |
| 2.4.3. Dissociation d'un bouchon. ....   | 75         |
| 2.4.5. Mesure de diffusivité thermique. ....   | 77         |
| <b>CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX</b> .....  | <b>81</b>  |
| 3.1. Mesure de la diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane. ....                      | 82         |
| 3.2. Etude de la dissociation des hydrates d'éthane. ....                                | 87         |
| 3.2.1. Mesure de pression. ....  | 87         |
| 3.2.2. Mesure de température. ....   | 89         |
| 3.2.3. Mesure de quantité de gaz libéré de la dissociation des hydrates. ....            | 91         |
| 3.2.4. Mesure de porosité d'un bouchon. ....   | 94         |
| 3.2.5. Durée de dissociation des bouchons d'hydrate. ....                                | 95         |
| <b>CHAPITRE 4 MODELISATION</b> .....   | <b>97</b>  |
| 4.1. Mécanisme de la dissociation d'un bouchon. ....                                     | 98         |
| 4.2. Méthode enthalpique. ....   | 101        |
| 4.2. Approximation de quasi-stationnarité. ....  | 105        |
| 4.3. Comparaison entre les deux méthodes .....   | 107        |
| 4.4. Comparaison des deux méthodes avec des données bibliographiques. ....               | 107        |
| 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux. ....                                  | 109        |
| 4.7. Transfert thermique en présence de glace. ....                                      | 113        |
| 4.7.1. Modélisation. ....  | 113        |
| 4.7.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux. ....                                | 116        |
| <b>Conclusions et Perspectives</b> .....   | <b>119</b> |

|   |     |
|---|-----|
| Références .....  | 121 |
| Annexe 1. Résultats des mesures de diffusivité thermique. ....  | 125 |
| Annexe 2. Solutions analytiques pour l'équation de la chaleur. Estimation de la<br>diffusivité thermique par identification. .... | 139 |
| Annexe 3. Logiciel de calcul de temps de dissociation d'un bouchon d'hydrate. ....  | 145 |



# LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure 0.1. Production de Total en offshore profond : réalisation et projets. ....   | 18 |
| Figure 0.2. Part des Grands Fonds dans les découvertes d'huile de l'ensemble de<br>l'industrie pétrolière. ....  | 18 |
| Figure 0.3. Accident de conduite pétrolière causé par un projectile d'hydrates en cours<br>de dissociation. ....   | 20 |
| Figure 1.1. 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).....                                      | 23 |
| Figure 1.2. Géométrie des deux cavités $5^{12}$ et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant<br>une taille suffisamment petite pour s'y incorporer..... | 23 |
| Figure 1.3 Taille de molécules et structures des hydrates.....   | 26 |
| Figure 1.4. Résultats expérimentaux des mesures de capacité calorifique de quelques<br>hydrates (par mole de gaz). ....  | 30 |
| Figure 1.5. Deux types de pores.....   | 32 |
| Figure 1.6. Schéma de l'appareillage de <b>Kamath</b> . ....   | 36 |
| Figure 1.7. Schéma détaillé du réacteur B.....   | 36 |
| Figure 1.8. Appareillage de <b>Stern et al.</b> .....  | 38 |
| Figure 1.9. Carotte utilisée par <b>Stern et al.</b> .....   | 38 |
| Figure 1.10. Protocole opératoire de l'USGS de Menlo Park.....   | 39 |
| Figure 1.11. Schéma de principe de <b>Lysne</b> . ....   | 40 |
| Figure 1.12. Schéma de principe de <b>Kim et al.</b> .....   | 43 |
| Figure 1.13. Schéma du réacteur de <b>Peters</b> . ....  | 45 |
| Figure 1.14. Figure schématique du modèle de dissociation des bouchons d'hydrate. ....   | 46 |
| Figure 1.15. Figure schématique du modèle de dissociation d'un bouchon sans glace.....   | 48 |
| Figure 1.16. Comparaison entre la prédiction du modèle et les résultats expérimentaux.....   | 49 |
| Figure 1.17. Comparaison entre la prédiction de la quantité de gaz libéré et les résultats<br>expérimentaux. ....  | 50 |
| Figure 1.18. Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz.....  | 51 |
| Figure 1.19. Equilibre des phases de quelques hydrates.....  | 52 |
| Figure 2.1. Schéma de principe du 1 <sup>er</sup> système. ....  | 68 |
| Figure 2.2. Schéma de principe du 2 <sup>ème</sup> système.....  | 69 |
| Figure 2.3. Position des sondes Pt100 dans un bouchon.....   | 70 |
| Figure 2.4. Cellule de mesure contenant le bouchon d'hydrate.....  | 72 |
| Figure 2.5. Evolution (P,T) pendant la formation d'hydrates.....   | 74 |
| Figure 2.6. Un bouchon localisé dans la cellule de mesure.....   | 75 |
| Figure 2.7. Evolution de pression et de température du ballast pendant la dissociation.....  | 76 |
| Figure 3.1. Schémas de transfert des hydrates vers la cellule de mesure.....   | 82 |
| Figure 3.2. Comparaison entre la solution analytique et simulation de Femlab.....  | 83 |
| Figure 3.3. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5$ V, $t_c = 700$ s).....   | 84 |
| Figure 3.4. Evolution de la pression pendant le transfert des particules d'hydrates.....   | 85 |
| Figure 3.5. Schéma de principe du contrôle de pression pendant la dissociation.....  | 87 |
| Figure 3.6. Evolution de pression pendant la dissociation d'hydrates.....  | 88 |
| Figure 3.7. Température des 5 sondes Pt100 avant et juste après la dépressurisation.....   | 89 |
| Figure 3.8. Températures des 5 sondes Pt100 du processus global.....   | 90 |
| Figure 3.9. Pression du ballast pendant la dissociation d'un bouchon de diamètre 7cm.....  | 91 |
| Figure 3.10. Pression du ballast pendant la dissociation d'un bouchon de diamètre 10,75cm...   | 92 |
| Figure 3.11. Température dans la conduite pendant la dissociation.....   | 93 |
| Figure 3.12. Détermination de la hauteur d'un bouchon.....   | 94 |
| Figure 4.1. Evolution de la température et de l'enthalpie dans un bouchon en train d'être  |    |

|   |     |
|---|-----|
| dissocié. ....  | 103 |
| Figure 4.2. Comparaison entre la méthode d'enthalpie et les résultats de <b>Peters</b> . ....   | 108 |
| Figure 4.3. Comparaison entre l'approximation quasi-stationnaire et les résultats de <b>Peters</b> . ....   | 109 |
| Figure 4.4. Comparaison entre l'estimation de la méthode d'enthalpie et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 10,75 cm. ....        | 111 |
| Figure 4.5. Comparaison entre l'estimation de la méthode quasi-stationnaire et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 10,75 cm. .... | 111 |
| Figure 4.6. Comparaison entre l'estimation de la méthode d'enthalpie et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 7 cm. ....            | 112 |
| Figure 4.7. Comparaison entre l'estimation de la méthode quasi-stationnaire et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 7 cm. ....     | 112 |
| Figure 4.8. Composition d'un bouchon d'hydrate et evolution de température quand la glace est présente dans ce bouchon. ....                            | 113 |
| Figure 4.9. Relation entre le temps de dissociation et la température de dissociation. ....   | 117 |
| Figure 4.10. Phénomène « blindage » des hydrates. ....  | 118 |
| Figure A1.1.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ , $tc = 700\text{s}$ ) ....  | 127 |
| Figure A1.1.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ , $tc = 800\text{s}$ ) ....  | 128 |
| Figure A1.1.c. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ , $tc = 1100\text{s}$ ) ....   | 129 |
| Figure A1.1.d. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ , $tc = 1200\text{s}$ ) ....   | 131 |
| Figure A1.2.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,15 \text{ V}$ , $tc = 800\text{s}$ ) ....   | 132 |
| Figure A1.2.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,15 \text{ V}$ , $tc = 700\text{s}$ ) ....   | 133 |
| Figure A1.3.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 17,2 \text{ V}$ , $tc = 240\text{s}$ ) ....  | 134 |
| Figure A1.3.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 19,35 \text{ V}$ , $tc = 500\text{s}$ ) ....   | 135 |
| Figure A1.3.c. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 20,21 \text{ V}$ , $tc = 100\text{s}$ ) ....   | 136 |
| Figure A1.3.d. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ , $tc = 600\text{s}$ ) ....  | 137 |
| Figure A2.1. Schéma de principe de la méthode de calcul. ....   | 141 |
| Figure A3.1. Interface du logiciel. ....  | 145 |
| Figure A3.2. Choix de gaz. ....   | 146 |
| Figure A3.3. Fenêtre de caractéristiques de l'hydrate. ....   | 146 |
| Figure A3.4. Choix d'huile. ....  | 147 |
| Figure A3.5. Fenêtre de caractéristiques de l'huile. ....   | 147 |
| Figure A3.6. Menu Option-Propriétés. ....   | 148 |
| Figure A3.7. Choix de mode de calcul. ....  | 149 |
| Figure A3.8. Entrer la valeur de la température de dissociation. ....   | 149 |
| Figure A3.9. Entrer la valeur de la température de dissociation. ....   | 150 |
| Figure A3.10. Fenêtre de résultat de calcul pour une température. ....  | 150 |
| Figure A3.11. Fenêtre de résultat de calcul pour un intervalle de température. ....   | 151 |
| Figure A3.12. Menu Aide du logiciel. ....   | 152 |
| Figure A3.13. Fenêtre de Propriétés thermiques des hydrates. ....   | 153 |
| Figure A3.14. Fenêtre de Equilibre thermodynamique des hydrates. ....   | 155 |

## LISTE DES TABLEAUX

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1.1. Caractéristiques géométriques des cavités .....  | 22  |
| Tableau 1.2. Caractéristiques cristallographiques des structures I et II .....  | 24  |
| Tableau 1.3. Rapport de dimension cellule/cavité de structure I et II.....  | 27  |
| Tableau 1.4. Rapport de dimension cellule/cavité dans la structure H des hydrates<br>d'alcane et de cyclo-alcane en présence de méthane. .... | 28  |
| Tableau 1.5. Chaleur de formation/dissociation des hydrates.....  | 29  |
| Tableau 1.6. Coefficients $a$ , $b$ , $c$ , $d$ de différents gaz pour l'équation 1.2. ....   | 30  |
| Tableau 1.7. Conductivité thermique d'hydrates, de glace et d'eau. ....   | 31  |
| Tableau 1.8. Perméabilité absolue et diamètre moyen de particules de quelques composés.....   | 33  |
| Tableau 1.9. Les données du modèle. ....  | 49  |
| Tableau 1.10. Valeur des coefficients A, B et $\bar{V}$ de quelques gaz pour l'équation 1.43.....   | 59  |
| Tableau 1.11. Propriétés de référence des hydrates. ....  | 62  |
| Tableau 1.12. Expression de calcul de coefficient d'activité de Margules .....  | 62  |
| Tableau 1.13. Valeur de $\varepsilon'$ , $\sigma$ et $a$ des gaz et de l'eau .....  | 64  |
| Tableau 1.14. $R_{cell}$ et $z$ de chaque type de molécule d'eau .....  | 64  |
| Tableau 1.15. Valeur des paramètres $a_0$ et $n$ .....  | 65  |
| Tableau 2.1. Pureté de l'eau. ....  | 73  |
| Tableau 2.2. Propriétés physiques générales de l'eau.....   | 73  |
| Tableau 2.3. Pureté de l'éthane. ....   | 73  |
| Tableau 2.4. Composition du n-dodécane. ....  | 73  |
| Tableau 2.5. Propriétés physiques du n-dodécane. ....   | 73  |
| Tableau 2.6. Position des sondes Pt100 dans la cellule de mesure. ....  | 77  |
| Tableau 3.1. Valeurs de la diffusivité thermique pour le premier bouchon.....   | 84  |
| Tableau 3.2. Valeurs de la diffusivité thermique pour le deuxième bouchon.....  | 85  |
| Tableau 3.3. Valeurs de la diffusivité thermique pour le troisième bouchon. ....  | 86  |
| Tableau 3.4. Diffusivité thermique de l'eau, du n-dodécane et de la glace. ....   | 86  |
| Tableau 3.5. Temps de dissociation des bouchons d'hydrates.....   | 95  |
| Tableau 4.1. Caractéristiques physiques des hydrates, de l'eau et du n-dodécane .....   | 98  |
| Tableau 4.2. Comparaison entre la méthode d'enthalpie et la méthode quasi-stationnaire. ....  | 107 |
| Tableau 4.3. Comparaison entre les deux méthodes et nos résultats expérimentaux.....  | 110 |
| Tableau 4.4. Comparaison entre les trois situations et les résultats expérimentaux. ....  | 116 |



# NOMENCLATURE

## Lettres latines

|               |   |                            |
|---------------|---|----------------------------|
| $\alpha_H$    | : fraction volumique des particules solides d'hydrate dans un bouchon d'hydrate |                            |
| $A$           | : amplitude de la courbe d'évolution de température d'une sonde Pt100           | $\theta$                   |
| $c$           | : capacité calorifique massique   | $L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$   |
| $c_P$         | : capacité calorifique massique isobare   | $L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$   |
| $C_{ij}$      | : constante de Langmuir   | $M.L^2.T^{-2}.\theta^{-1}$ |
| $\mathcal{D}$ | : coefficient de diffusion  | $L^2.T^{-1}$               |
| $F$           | : énergie libre   | $M.L^2.T^{-2}$             |
| $f_g$         | : fugacité du gaz dans la phase gazeuse   | $M.L^{-1}.T^{-2}$          |
| $\bar{g}$     | : accélération créée par la gravité   | $L.T^{-2}$                 |
| $H$           | : constante de Henry  | $M.L^{-1}.T^{-2}$          |
| $H_b$         | : hauteur du bouchon  | $L$                        |
| $h$           | : enthalpie   | $M.L^2.T^{-2}$             |
| $k$           | : constant de Boltzmann   |                            |
| $k_{ij}$      | : paramètre d'interaction binaire   |                            |
| $I$           | : glace   |                            |
| $L$           | : chaleur de formation/dissociation   | $L^2.T^{-2}$               |
| $L_1$         | : eau liquide   |                            |
| $L_2$         | : gaz liquéfié  |                            |
| $m$           | : nombre de faces d'une cavité  |                            |
| $M_0$         | : fonction de Kelvin  |                            |
| $n$           | : nombre de côtés d'une face d'une cavité                                       |                            |
| $n$           | : nombre de moles   | $Mol$                      |
| $P$           | : pression  | $M.L^{-1}.T^{-2}$          |
| $Q$           | : quantité de chaleur   | $M.L^2.T^{-2}$             |
| $Q^*$         | : fonction de correction de la déviation des molécules non-sphériques           |                            |
| $Q_1$         | : point quadruple inférieur   |                            |
| $Q_2$         | : point quadruple supérieur   |                            |
| $Q_{ij}$      | : nombre de molécules de matière  |                            |
| $r$           | : position radiale  | $L$                        |
| $R$           | : interface liquide-hydrate   | $L$                        |
| $R$           | : constante des gaz parfaits  |                            |
| $R_{goutte}$  | : rayon d'une goutte  | $L$                        |
| $r_0$         | : diamètre intérieur de conduite  | $L$                        |
| $R_{cell}$    | : distance entre une molécule d'eau et le centre de cavité                      | $L$                        |
| $r_{F1}$      | : interface eau-glace   | $L$                        |
| $r_{F2}$      | : interface glace-hydrate   | $L$                        |
| $S$           | : surface   | $L^2$                      |
| $t$           | : temps   | $T$                        |
| $t^*$         | : temps adimensionnel   | $T$                        |
| $t_c$         | : période de l'impulsion de température   | $T$                        |
| $t_D$         | : durée de dissociation   | $T$                        |
| $T$           | : température   | $\theta$                   |
| $T_0$         | : amplitude de l'impulsion de température                                       | $\theta$                   |
| $T_{begin}$   | : température avant la dépressurisation   | $\theta$                   |

|            |  |                    |
|------------|--|--------------------|
| $T_{DH}$   | : température de dissociation d'hydrates   | $\theta$           |
| $T_{DI}$   | : température de dissociation de glace   | $\theta$           |
| $T_f$      | : température de fusion  | $\theta$           |
| $\bar{u}$  | : volume de flux passe par une unité de surface du milieu poreux                                       | $L.T^{-1}$         |
| $U$        | : tension  | $L^2.M.T^3.I^{-1}$ |
| $v$        | : volume molaire   | $L^3.Mol^{-1}$     |
| $v_i$      | : rapport entre le nombre de cages de type $i$ et le nombre de molécules d'eau dans la phase d'hydrate |                    |
| $V$        | : volume   | $L^3$              |
| $\bar{V}$  | : volume molaire partiel du gaz  | $L^3.Mol^{-1}$     |
| $V_h$      | : volume total des particules solides d'hydrate dans un bouchon d'hydrate                              | $L^3$              |
| $W(r)$     | : interaction entre une molécule de gaz et le cage   |                    |
| $x_{mol}$  | : fraction molaire   |                    |
| $x_{mass}$ | : fraction massique  |                    |
| $X$        | : solubilité des gaz dans l'eau  |                    |
| $X_g$      | : fraction molaire du gaz dans l'eau liquide   |                    |
| $X_I$      | : fraction molaire d'un inhibiteur   |                    |
| $z$        | : nombre de coordination de la molécule de gaz dans une cavité   |                    |
| $Z$        | : facteur de compressibilité   |                    |

### Lettres grecques

|                |   |                          |
|----------------|---|--------------------------|
| $\alpha$       | : diffusivité thermique   | $L^2.T^{-1}$             |
| $\gamma$       | : coefficient d'activité  |                          |
| $\Gamma$       | : potentiel de Kihara   |                          |
| $\varepsilon$  | : porosité  |                          |
| $\varepsilon'$ | : énergie   | $M.L^2.T^{-2}$           |
| $\eta$         | : viscosité dynamique   | $M.L^{-1}.T^{-1}$        |
| $\theta_0$     | : fonction de Kelvin  |                          |
| $\kappa$       | : perméabilité absolue  | $L^2$                    |
| $\kappa_{ri}$  | : perméabilité relative de phase $i$  |                          |
| $\lambda$      | : conductivité thermique  | $M.L.T^{-3}.\theta^{-1}$ |
| $\mu$          | : potentiel chimique  | $M.L^2.T^{-2}.Mol^{-1}$  |
| $\rho$         | : masse volumique   | $M.L^3$                  |
| $\phi$         | : coefficient de fugacité   |                          |
| $\Phi_{ij}$    | : fraction des cages de type $i$ occupées par des molécules de gaz type $j$ |                          |
| $\tau$         | : temps caractéristique   |                          |
| $\omega$       | : facteur acentrique  |                          |
| $\psi$         | : fraction d'hydrates dissociés   |                          |

$\Delta$  : gradient

## **Indices**

$\beta$  : état de référence

b : bouchon

c : état critique

D : dissociation

eq : état d'équilibre

H : hydrate

I : glace

L : liquide

P : paroi

V : phase gazeuse

W : eau



# INTRODUCTION

Dans les années 30s, Hammerschmidt montra que des conduites de transport pétrolier pouvaient être bloquées après formation d'une trop grande quantité de cristaux d'hydrates de gaz.

Les hydrates de gaz sont des composés solides formés à partir des molécules de gaz engagées par des molécules d'eau en condition de haute pression et de basse température. Ces conditions sont réunies dans certaines conduites pétrolières et peuvent poser un problème de production. En effet, le pétrole brut qui sort d'un puits de production contient toujours une petite partie d'eau et d'hydrocarbures légers (méthane, éthane, propane..) susceptibles de former un hydrate de gaz. Lors du transport dans une conduite, le fluide pétrolier se refroidit, soit parce que la conduite est localisée dans une zone particulièrement froide, soit parce que la conduite est sous-marine, au contact avec de l'eau froide (environ 4°C). Ce refroidissement progressif peut amener le fluide à entrer dans les conditions thermodynamiques de formation de tels cristaux.

Avant même l'apparition d'un bouchon, la cristallisation des hydrates pose un problème de production. La force motrice de l'écoulement dans une conduite est due à la différence de pression entre la sortie du puits d'extraction et la zone de stockage. Lorsque les cristaux apparaissent, ils consomment du méthane et toutes les molécules hydrocarbonées susceptibles d'entrer dans les cavités de la structure en cours de croissance, molécules qui sont principalement les petites molécules hydrocarbonées, c'est-à-dire généralement des composés gazeux. En consommant ces molécules, les cristaux abaissent artificiellement la pression en gaz et réduisent ainsi la force motrice de l'écoulement. D'autre part, la présence de nouvelles particules solides au sein d'un effluent qui au départ est liquide, a pour effet d'augmenter brutalement la viscosité de l'ensemble, ce qui gêne encore le flux dans son écoulement. Au bout du compte, on peut observer un blocage complet de la conduite.

Ce type de situation est apparu en premier dans les conduites localisées sur des zones continentales froides telles l'Alaska, la Sibérie ou la Terre de Feu. Les températures y sont tellement froides qu'il suffit d'une faible pression de gaz pour stabiliser les cristaux d'hydrates.

Aujourd'hui, le problème de bouchage des conduites pétrolières est aussi posé dans le transport sous-marin. En effet, l'impossibilité d'accès ainsi que la difficulté de détection de la position du bouchon ne permettent pas de dissocier le bouchon rapidement en chauffant la paroi au moyen de brûleurs. Dans le cas du transport sous-marin, le bouchage des conduites n'était pas une catastrophe jusqu'à un passé récent. Jusqu'à ces 10 dernières années, les techniques pétrolières n'étaient pas capables de produire des gisements localisés à plus de 500 m de profondeur de colonne d'eau. Dans ces conditions, la pression à l'intérieur de la conduite n'excédait pas 50 bars, ce qui est une pression relativement faible et qui ne provoque pas de cristallisation brutale. Aujourd'hui, les nouvelles technologies de production de très grand fond permettent de travailler avec des gisements de grand fond (plus de 1000 mètres de profondeur de colonne d'eau) (Figure 0.1). Les conditions de température et de pression deviennent donc favorables à la formation des hydrates.

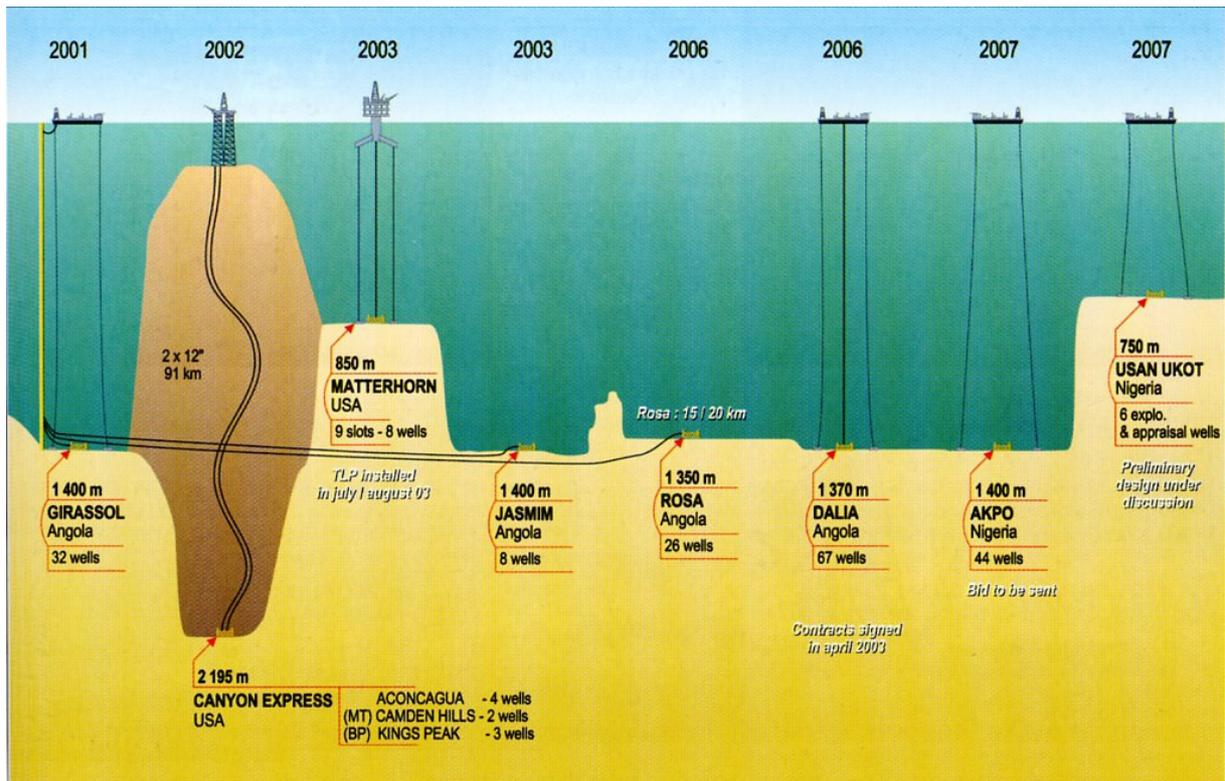


Figure 0.1. Production de Total en offshore profond : réalisation et projets (Source : TechnoScop n°27-Dec 2003).

Entre 1999 et 2002, pour les sept les plus grandes firmes pétrolières (ExxonMobil, Chevron Texaco, BP, Total, Shell, ENI et ConocoPhillips), plus de 50% du renouvellement des réserves par l'exploration ont été assurés par les Grands Fonds (figure 0.2).

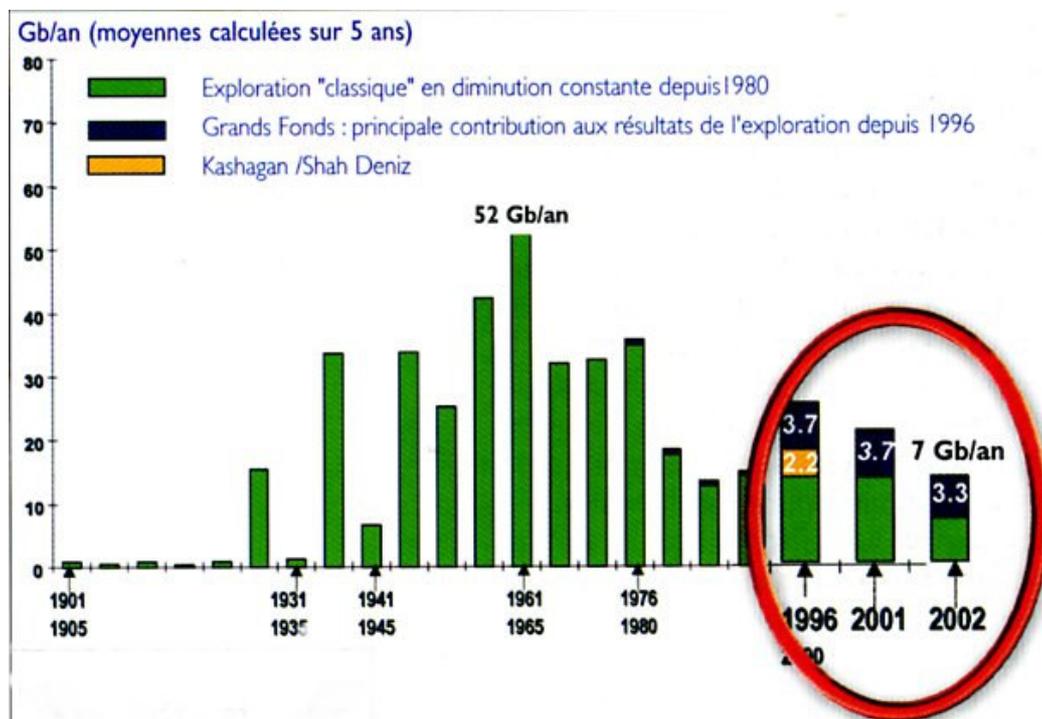


Figure 0.2. Part des Grands Fonds dans les découvertes d'huile de l'ensemble de l'industrie pétrolière (Source : TechnoScop n°27-Dec 2003).

Les conditions opératoires difficiles rendent la « flow assurance », c'est-à-dire la capacité à garantir l'évacuation de la production par le système commun, quoiqu'il puisse arriver sur chacun des puits ou des champs, la préoccupation majeure des producteurs.

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs solutions ont été proposées afin d'éviter la formation des hydrates ou pour remédier au bouchage lorsqu'un bouchon se forme.

- Isolation thermique des conduites. Le but de cette solution est d'éviter que le pétrole ne se refroidisse trop vite. Cette technique consiste à regrouper plusieurs conduites de transport pétrolier avec une conduite de transport d'eau chaude et une conduite de transport d'additifs. Le tout est placé dans une plus grosse canalisation, elle-même isolée. En utilisant cette méthode, on évite plus sûrement la formation des hydrates. Par contre, si un bouchon se forme malgré tout, il sera plus délicat de le dissocier.

- Ajout des additifs cinétiques ou thermodynamiques. Avec les additifs cinétiques, la formation des cristaux reste thermodynamiquement possible, mais la vitesse des processus est tellement ralentie qu'il est impossible de noter leur apparition, tout au moins sur la durée que se donne le producteur pour transporter son pétrole. Mais au cas où le fluide pétrolier reste longtemps dans la conduite (par exemple après un arrêt de production), le problème deviendrait plus sérieux. Les additifs thermodynamiques modifient les propriétés thermodynamiques de l'eau pour que la zone de formation d'hydrates soit plus difficile à atteindre: soit qu'il faut une pression plus importante, soit qu'il faut une température plus faible. Avant que les nouvelles technologies permettent d'exploiter des champs plus profonds, l'utilisation des additifs thermodynamiques était la solution la plus efficace pour résoudre ce grave problème. Mais plus le champ de production est profond, et plus il faut d'additifs (jusqu'à 50% en masse de la phase aqueuse). Ce type d'opération pose des problèmes de coût liés aux procédés de séparation et à la nature toxique des additifs (généralement des glycols).

- Dissociation par dépressurisation. Si malgré les efforts énoncés ci-dessus, un bouchon vient à se former, il faut procéder à sa dissociation. Il faut noter qu'il existe deux zones dans une conduite bouchée. Une partie entre le bouchon et le puits de production est sous haute pression tandis que l'autre côté est à une pression plus faible. Pendant la dissociation, le diamètre du bouchon diminue et ne colle plus à la paroi. S'il y a un écart de pression important entre les deux côtés du bouchon, le déplacement du bouchon devient un véritable projectile qui risque de détruire la conduite à un coude ou un rétrécissement. La figure 0.3 présente un tel accident. Le bouchon a détruit la conduite et a ensuite percuté un véhicule, provoquant deux morts (Société Chevron, Etats-Unis). Pour cette raison, la méthode de dépressurisation symétrique est considérée comme une solution plus sûre.

Actuellement, la tendance est donc de coupler les différents types d'approches : isolation des conduites, injection d'additif lors des phases accidentelles, réchauffement de la conduite par circulation d'eau chaude lors des phases critiques, et enfin modélisation des procédures de débouchage.



Figure 0.3. Accident de conduite pétrolière causé par un projectile d'hydrates en cours de dissociation.

L'objectif de notre étude est de déterminer expérimentalement la cinétique de la dissociation d'un bouchon d'hydrates par la méthode de dépressurisation symétrique afin de proposer un modèle qui nous permet d'estimer le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates.

Le premier chapitre de ce mémoire sera une synthèse bibliographique sur la méthode de formation et de dissociation d'un bouchon d'hydrates de gaz ainsi que les modèles existants. Le dispositif expérimental et le protocole expérimental seront détaillés dans le chapitre suivant. Tous les résultats expérimentaux seront présentés dans le troisième chapitre tandis le dernier porte sur la modélisation et la comparaison avec les résultats expérimentaux.

# **CHAPITRE 1**

## **GENERALITES**

## 1.1. Structure, propriétés thermiques, caractéristiques des bouchons d'hydrates.

### 1.1.1. Structure des hydrates.

#### 1.1.1.1. Géométrie des cavités.

Pour décrire leur géométrie, nous utilisons la nomenclature de **Jeffrey** (1984) : Une cavité étant délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de côtés  $n$  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.

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 notées  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_5$ . **Tabushi et al.** (1981) et **Dyadin et al.** (1991) ont aussi conclu à la présence des cavités  $5^{12}6^3$  et  $4^25^8$  dans certaines structures.

Dans cette analyse bibliographique, nous ne représentons que les 5 premiers types de cavités (Figures 1.1 et 1.2). 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. Le tableau 1.1 regroupe les caractéristiques géométriques de ces cavités suivant qu'elles interviennent dans les trois structures sI, sII ou sH. La plus petite des cavités est la cavité  $5^{12}$  avec un rayon moyen de 3,91 Å. Puis viennent les cavités  $4^35^66^3$  (4,06 Å),  $5^{12}6^2$  (4,33 Å),  $5^{12}6^4$  (4,73 Å) et enfin  $5^{12}6^8$  (4,8 Å).

| Structure                                   | I        |             | II       |             | H        |             |             |
|---|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|-------------|
|   | $C_1$    | $C_2$       | $C_1$    | $C_3$       | $C_1$    | $C_4$       | $C_5$       |
| <b>Cavité</b>                               | $5^{12}$ | $5^{12}6^2$ | $5^{12}$ | $5^{12}6^4$ | $5^{12}$ | $4^35^66^3$ | $5^{12}6^8$ |
| <b>Description</b>                          | $5^{12}$ | $5^{12}6^2$ | $5^{12}$ | $5^{12}6^4$ | $5^{12}$ | $4^35^66^3$ | $5^{12}6^8$ |
| <b>Symétrie</b>                             | $3m$     | $42m$       | $3m$     | $43m$       |          |             |             |
| <b>Nombre de cavité/structure</b>           | 2        | 6           | 16       | 8           | 3        | 2           | 1           |
| <b>Nombre et site des oxygènes</b>          | 8(i)     | 4(i)        | 2(a)     | 4(e)        |          |             |             |
|   | 12(k)    | 8(i)        | 6(e)     | 12(g)       |          |             |             |
|   |          | 12(k)       | 12(g)    | 12(g)       |          |             |             |
|   |          | 4(k)        |          |             |          |             |             |
| <b>Distance au centre, Å</b>                | 3,83     | 4,25        | 3,748    | 4,729       |          |             |             |
|   | 3,96     | 4,47        | 3,845    | 4,715       |          |             |             |
|   |          | 4,06        | 3,956    | 4,635       |          |             |             |
|   |          | 4,65        |          |             |          |             |             |
| <b>Distance moyenne, Å</b>                  | 3,95     | 4,33        | 3,91     | 4,73        | 3,91     | 4,06        | 5,71        |
| <b>Variation du rayon, %<sup>(1)</sup></b>  | 3,4      | 14,4        | 3,9      | 4,68        |          |             |             |
| <b>Nombre de coordination<sup>(2)</sup></b> | 20       | 24          | 20       | 28          | 20       | 20          | 36          |

<sup>(1)</sup> : variation de la distance entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau la plus proche du centre de la cavité et la plus éloignée.

<sup>(2)</sup> : nombre de molécules d'eau qui composent chaque cavité

Tableau 1.1. Caractéristiques géométriques des cavités (**Sloan**, 1990, **Mehta**, 1996, **Davidson**, 1973)

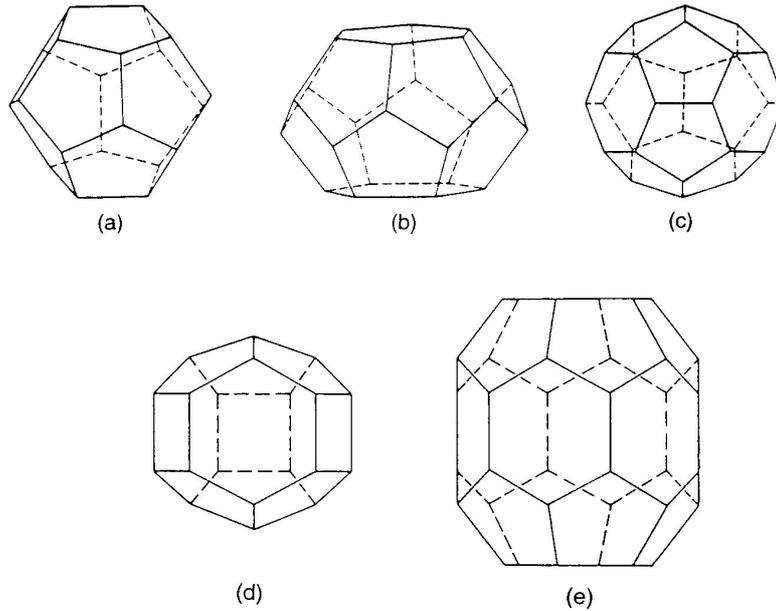


Figure 1.1. Géométrie des cavités  $5^{12}$ (a),  $5^{12}6^2$ (b),  $5^{12}6^4$ (c),  $4^35^66^3$ (d) et  $5^{12}6^8$ (e)

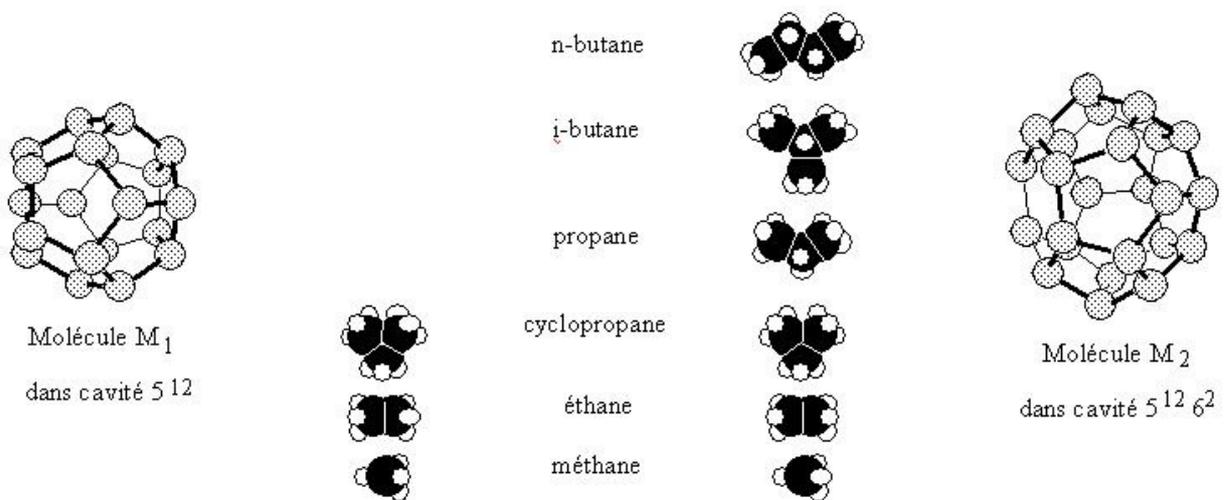


Figure 1.2. Géométrie des deux cavités  $5^{12}$  et  $5^{12}6^2$  avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer.

### 1.1.1.2. Structures d'hydrates.

Trois types de structure ont été clairement identifiés : cubique sI, cubique sII et hexagonale sH. Leur stabilité dépend des conditions de pression et de température et de la composition des gaz.

#### 1.1.1.2.1. Structure sI.

La structure sI est constituée de deux types de cavités :

- Deux cavités constituées de 12 faces pentagonales (référencées  $5^{12}$ ).

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

Cette structure est composée de 46 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante :



$M_1$  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.

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

| (a) Structure I : $2M_1 \ 6M_2 \ 46H_2O$                |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| Réseau cristallin                                       | Cubique     |             |             |
| Groupe d'espace   | Pm3n        |             |             |
| Paramètre de maille, Å                                  | 12,03       |             |             |
| Nombre de molécules d'eau par maille                    | 46          |             |             |
| Nombre et site des atomes d'oxygène                     | 6(c)        | 16(i)       | 24(k)       |
| Symétrie des sites                                      | $\bar{4}2m$ | $3m$        | $m$         |
| Différence de l'angle O-O-O par rapport à $109,5^\circ$ | $1,2^\circ$ | $1,2^\circ$ | $5,1^\circ$ |
| Différence moyenne de O-O-O par rapport à $109,5^\circ$ | $3,7^\circ$ |             |             |
| (b) Structure II : $16M_1 \ 8M_3 \ 136H_2O$             |             |             |             |
| Réseau cristallin                                       | Cubique     |             |             |
| Groupe d'espace   | F3dm        |             |             |
| Paramètre de maille, Å                                  | 17,30       |             |             |
| Nombre de molécules d'eau par maille                    | 46          |             |             |
| Nombre et site des atomes d'oxygène                     | 8(a)        | 32(e)       | 96(g)       |
| Symétrie des sites                                      | $\bar{4}3m$ | $3m$        | $m$         |
| Différence de l'angle O-O-O par rapport à $109,5^\circ$ | $0^\circ$   | $2,1^\circ$ | $3,6^\circ$ |
| Différence moyenne de O-O-O par rapport à $109,5^\circ$ | $3,0^\circ$ |             |             |

Tableau 1.2. Caractéristiques cristallographiques des structures I et II (von Stackelberg, 1954)

#### 1.1.1.2.2. Structure sII.

La structure sII est constituée de deux types de cavités :

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

Cette structure est composée de 136 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante :



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

Exemples de gaz : Propane, butane, iso butane, propylène, iso butylène,  $O_2$ ,  $N_2$  ...

### 1.1.1.2.3. Structure sH.

La structure H est composée de trois types de cavités :

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

Cette structure est composée de 34 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante :



$M_1$  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  $5^{12}6^8$ .

Exemples : Méthylbutane, 2,3, 3,3 diméthyle 1-2 butène...

### 1.1.1.3. Caractéristiques des molécules emprisonnées.

#### 1.1.1.3.1. Caractéristiques chimiques.

**Jeffrey et McMulan** (1967) ont classé les molécules emprisonnées dans des hydrates en 4 groupes :

- composés hydrophobes,
- gaz acides solubles dans l'eau,
- composés polaires solubles dans l'eau,
- sels alkyl-ammonium solubles dans l'eau.

**Jeffrey** (1984) a résumé la classification basée sur la nature chimique des molécules emprisonnées en concluant que pour former des hydrates, une molécule ne doit pas être composée par des groupes présentant de forte liaison hydrogène. Ainsi, les molécules de gaz naturel qui n'ont pas de liaisons de type « hydrogène », peuvent stabiliser des cristaux d'hydrates. La plupart d'entre elles sont hydrophobes (sauf  $H_2S$  et  $CO_2$ ). Avec cette caractéristique, les composés du gaz naturel appartiennent aux deux premières catégories.

Dans le troisième groupe, plusieurs études portent sur la miscibilité totale des éthers cycliques qui favorise la cristallisation d'hydrates, par exemple : l'oxyde d'éthylène (OE) stabilise la structure sI, le tétrahydrofurane (THF) stabilise la structure sII.

#### 1.1.1.3.2. Caractéristiques géométriques.

Les structures sI et sII peuvent être stabilisées par la présence d'un seul composé. L'hydrate est alors dit hydrate simple. On connaît ainsi l'hydrate de méthane (sI), l'hydrate de propane (sII) ou le cyclopropane qui peut cristalliser sous les structures sI ou sII en fonction des conditions de pression et de température. En présence de plusieurs composés gazeux, un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavités contient une molécule différente.

Les hydrates sH sont des hydrates doubles. Ils nécessitent deux espèces différentes pour se former : une grosse molécule telle que le méthyl cyclohexane qui stabilise la plus grande des cavités, et une petite molécule telle que H<sub>2</sub>S pour remplir les deux autres cavités. Enfin, un hydrate est dit mixte lorsque des cavités de même nature sont occupées par des molécules différentes.

Le choix d'une structure pour telle ou telle molécule peut s'expliquer simplement en ce qui concerne les hydrates simples. La figure 1.3 présente les structures stables en fonction de la dimension de la molécule insérée.

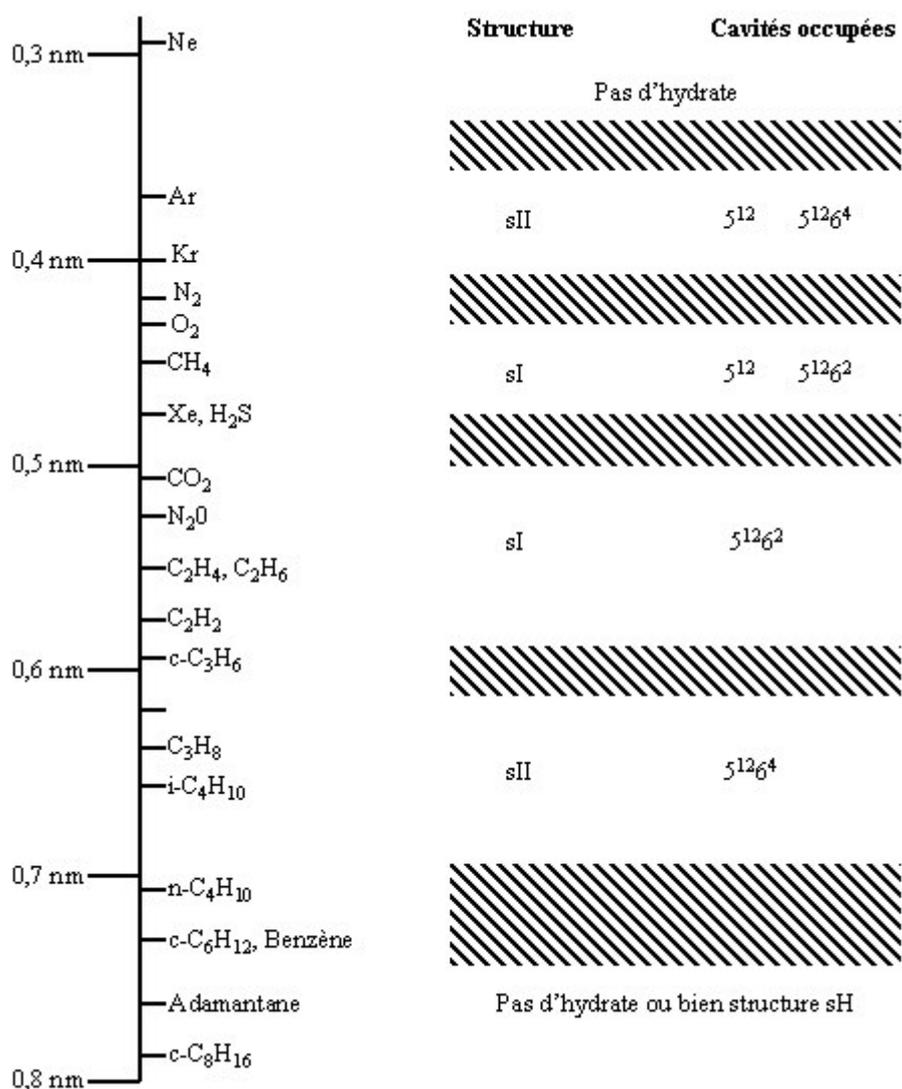


Figure 1.3 Taille de molécules et structures des hydrates (Sloan, 1994)

Sloan (1994) a résumé les contraintes géométriques des molécules qui stabilisent les hydrates :

- Les molécules dont le diamètre est inférieur à 3,5 Å ne peuvent stabiliser aucune des cavités et ne forment pas d'hydrate. Les molécules de diamètre supérieur à 7,5 Å sont trop grandes pour entrer dans les cavités de type 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> et 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>. Elles ne peuvent pas stabiliser les structures sI ou sII. Par contre, elles 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 la 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 1.3 représente le rapport entre le diamètre de molécule et le diamètre des cavités qu'elles stabilisent.

| Molécule                          |                      | Structure I |             | Structure II |             |
|-----------------------------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Nom                               | Diamètre, $\text{Å}$ | $5^{12}$    | $5^{12}6^2$ | $5^{12}$     | $5^{12}6^4$ |
| He                                | 2,28                 | 0,447       | 0,389       | 0,454        | 0,342       |
| H <sub>2</sub>                    | 2,72                 | 0,533       | 0,464       | 0,542        | 0,408       |
| Ne                                | 2,97                 | 0,582       | 0,507       | 0,592        | 0,446       |
| Ar                                | 3,8                  | 0,745       | 0,648       | 0,757        | 0,571       |
| Kr                                | 4,0                  | 0,784       | 0,683       | 0,797        | 0,601       |
| N <sub>2</sub>                    | 4,1                  | 0,804       | 0,700       | 0,817        | 0,616       |
| O <sub>2</sub>                    | 4,2                  | 0,824       | 0,717       | 0,837        | 0,631       |
| CH <sub>4</sub>                   | 4,36                 | 0,855       | 0,744       | 0,868        | 0,655       |
| Xe                                | 4,58                 | 0,898       | 0,782       | 0,912        | 0,687       |
| H <sub>2</sub> S                  | 4,58                 | 0,898       | 0,782       | 0,912        | 0,687       |
| CO <sub>2</sub>                   | 5,12                 | 1,00        | 0,834       | 1,02         | 0,769       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>     | 5,5                  | 1,08        | 0,939       | 1,10         | 0,826       |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | 5,8                  | 1,14        | 0,99        | 1,16         | 0,871       |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O | 6,1                  | 1,20        | 1,04        | 1,22         | 0,916       |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>     | 6,28                 | 1,23        | 1,07        | 1,25         | 0,943       |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 6,5                  | 1,27        | 1,11        | 1,29         | 0,976       |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 7,1                  | 1,39        | 1,21        | 1,41         | 1,07        |

Tableau 1.3. Rapport de dimension cellule/cavité de structure I et II. Les chiffres grisés correspondent aux cavités qui sont occupées par des hydrates simples.

A partir du tableau 1.3, on peut noter qu'un rapport des dimensions molécule/cavité égal à environ 0,75 semble être le rapport idéal de stabilisation. Quand le rapport entre le diamètre d'une molécule et le diamètre d'une cavité est inférieur à 0,75, la molécule peut rentrer dans la cavité. Par contre, elle ne peut pas assurer la stabilité de cette cavité. Si, le rapport dépasse 1, la molécule ne peut pas occuper la cavité.

Lorsque ce rapport est très différent, il est peu probable que la cavité soit stabilisée. Ainsi, la molécule d'éthane est trop grande pour occuper la cavité  $5^{12}$  mais à une taille compatible avec les cavités  $5^{12}6^2$  ou  $5^{12}6^4$ . La structure sI est la plus stable : elle possède en effet 6 cavités  $5^{12}6^2$  occupées pour deux cavités  $5^{12}6^2$  inoccupées alors que la structure sII possède 8 cavités  $5^{12}6^4$  occupées pour 16 cavités  $5^{12}6^2$  inoccupées. Dans le cas de la molécule de méthane, les cavités  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$  et  $5^{12}6^4$  peuvent toutes être occupées.

La différence de stabilité entre les structures sI et sII se fait sur les grandes cavités : les cavités  $5^{12}$  possèdent une taille plus appropriée à la dimension de la molécule de méthane que la cavité  $5^{12}6^2$  : la structure sI est la plus stable. Enfin, si l'on considère les très petites molécules telles

que l'argon, le krypton, l'azote ou l'oxygène, elles peuvent entrer également dans toutes les cavités mais leur taille est mieux adaptée à la dimension de la petite cavité et elles ne peuvent stabiliser les grandes cavités. Ainsi la structure II est plus favorisée car elle possède 16 cavités  $5^{12}$  pour 8 cavités  $5^{12}6^4$  alors que la structure I possède 2 cavités  $5^{12}$  pour 6 cavités  $5^{12}6^2$ .

Ce genre de raisonnement ne peut se faire que dans le cas des hydrates simples. En présence de plusieurs molécules gazeuses, l'occupation se fera de façon plus complexe. Le tableau 1.3 donne un aperçu des cavités que peuvent occuper les molécules en fonction de leur taille.

Le rapport de diamètre de molécule-cavité de quelques hydrates de structure H est présenté dans le tableau 1.4. Tandis qu'il y a beaucoup d'hydrates de type H connus, ce ne sont que des hydrates d'alcanes ou de cycloalcanes qui nous intéressent. Notons que des alcènes et des alcynes peuvent aussi former des hydrates de structures sII.

| Grosse molécule              |                      | Structure H        |                       |             |
|------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|-------------|
| Nom                          | Diamètre, $\text{Å}$ | $5^{12}$ (méthane) | $4^35^66^3$ (méthane) | $5^{12}6^8$ |
| 2-méthylbutane               | 7,98                 | 0,868              | 0,82                  | 0,926       |
| 2,2-Diméthylbutane           | 7,99                 | 0,868              | 0,82                  | 0,927       |
| 2,3-Diméthylbutane           | 7,97                 | 0,868              | 0,82                  | 0,925       |
| 2,2,3-Triméthylbutane        | 8,00                 | 0,868              | 0,82                  | 0,928       |
| 2,2-Diméthylbutane           | 9,25                 | 0,868              | 0,82                  | 1,07        |
| 3,3-Diméthylbutane           | 8,44                 | 0,868              | 0,82                  | 0,979       |
| Méthylcyclopentane           | 7,86                 | 0,868              | 0,82                  | 0,912       |
| Ethylcyclopentane            | 8,98                 | 0,868              | 0,82                  | 1,04        |
| Méthylcyclohexane            | 8,59                 | 0,868              | 0,82                  | 0,997       |
| cis-1,2-Diméthyl-cyclohexane | 8,52                 | 0,868              | 0,82                  | 0,988       |
| 1,1-Diméthyl-cyclohexane     | 8,40                 | 0,868              | 0,82                  | 0,974       |
| Ethylcyclohexane             | 9,77                 | 0,868              | 0,82                  | 1,13        |
| Cycloheptane                 | 7,62                 | 0,868              | 0,82                  | 0,884       |
| Cyclooctane                  | 7,96                 | 0,868              | 0,82                  | 0,923       |
| Adamantane                   | 7,45                 | 0,868              | 0,82                  | 0,864       |

Tableau 1.4. Rapport de dimension cellule/cavité dans la structure H des hydrates d'alcanes et de cyclo-alcanes en présence de méthane ( **Sloan**, 1998).

Dans le tableau 1.4, le rapport de taille pour des cavités type  $5^{12}6^8$  dépasse 1 pour certaines molécules. Les résultats expérimentaux confirment pourtant l'existence des hydrates de structure H pour ces molécules. Ces excès pourraient être expliqués par la surestimation de taille des grosses molécules ou bien par la sous-estimation de taille de la cavité  $5^{12}6^8$  ou bien les deux raisons.

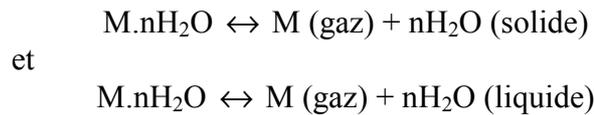
Dans la structure H, la taille des molécules doit être très grande afin d'occuper suffisamment de grandes cavités disponibles. **Ripmeester et Ratcliffe** (1990) ont trouvé qu'au contraire des hydrates type I et II, la condition de taille est nécessaire mais pas suffisante pour former un hydrate type H. Par exemple, le trans-2-butène et le méthyle butène ont une taille raisonnable pour occuper des cavités  $5^{12}6^8$  mais ils ne stabilisent pas d'hydrates. La cavité  $5^{12}6^8$  est la cavité la moins sphérique et la plus tendu parmi les différents types de cavités. **Mehta** (1996) a montré que plus les molécules sont cylindriques, plus facilement elles stabilisent la structure H, et que les molécules non-cylindriques ne peuvent pas stabiliser la structure H.

## 1.1.2. Propriétés thermiques des hydrates.

### 1.1.2.1. Chaleur de dissociation des hydrates.

**Définition.** La chaleur de formation/dissociation d'un hydrate est la quantité de chaleur  $Q$  libérée pour former une unité de cet hydrate ou bien la quantité de chaleur qu'il faut fournir afin de dissocier une unité de cet hydrate. L'unité est J/kg ou J/mol.

Nous pouvons résumer la formation/dissociation d'hydrates par les deux réactions suivantes.



Le tableau 1.5 présente la valeur de chaleur de formation/dissociation de quelques hydrates en fonction de température.

| Hydrate              | Chaleur de formation/dissociation,<br>kJ/mole de gaz |   |
|----------------------|--|---|
|                      | $T < 273 \text{ K}$                                  | $T > 273 \text{ K}$                                 |
|                      | Hydrate $\rightarrow H_2O_{(solide)} + \text{Gaz}$   | Hydrate $\rightarrow H_2O_{(liquide)} + \text{Gaz}$ |
| $CH_4.6H_2O$         | $18.1 \pm 0.3$                                       | $54.2 \pm 0.3$                                      |
| $C_2H_6.7,67H_2O$    | $25.7 \pm 0.3$                                       | $71.8 \pm 0.4$                                      |
| $C_3H_8.17H_2O$      | $27.7 \pm 0.3$                                       | $129.2 \pm 0.4$                                     |
| $i-C_4H_{10}.17H_2O$ | $31.0 \pm 0.2$                                       | $133.2 \pm 0.3$                                     |

Tableau 1.5. Chaleur de formation/dissociation des hydrates (**Handa**, 1986a et b).

Nous pouvons observer que la quantité de chaleur fournie pour dissocier les hydrates en glace et en gaz est beaucoup moins importante que le cas où les hydrates sont dissociés en eau liquide et en gaz. Dans le problème de dissociation de bouchons d'hydrates, cette considération est très importante. Il n'est pas évident que le bouchon sera dissocié plus vite quand la température de dissociation est inférieure à  $0^\circ\text{C}$  car il faut ajouter aussi le temps de fusion de la glace pour que le problème de bouchage soit résolu. Notons que la chaleur latente de la glace est 330 kJ/kg.

### 1.1.2.2. Capacité calorifique.

**Définition.** La capacité calorifique est la quantité de chaleur  $Q$  qu'il faut fournir à une unité de matière pour élever sa température de  $\Delta T = 1 \text{ K}$ . L'unité de la capacité calorifique massique est J/(kg.K), de la capacité calorifique molaire est J/(mole.K).

La capacité calorifique à volume constant est déterminée par l'expression suivante :

$$c = -T \left( \frac{d^2 F}{dT^2} \right)_{V, Q_{ij}} \quad (1.1)$$

avec  $F$  : Energie libre  $T$  : Température  
 $V$  : Volume  $Q_{ij}$  : Nombre de molécules de cette matière.

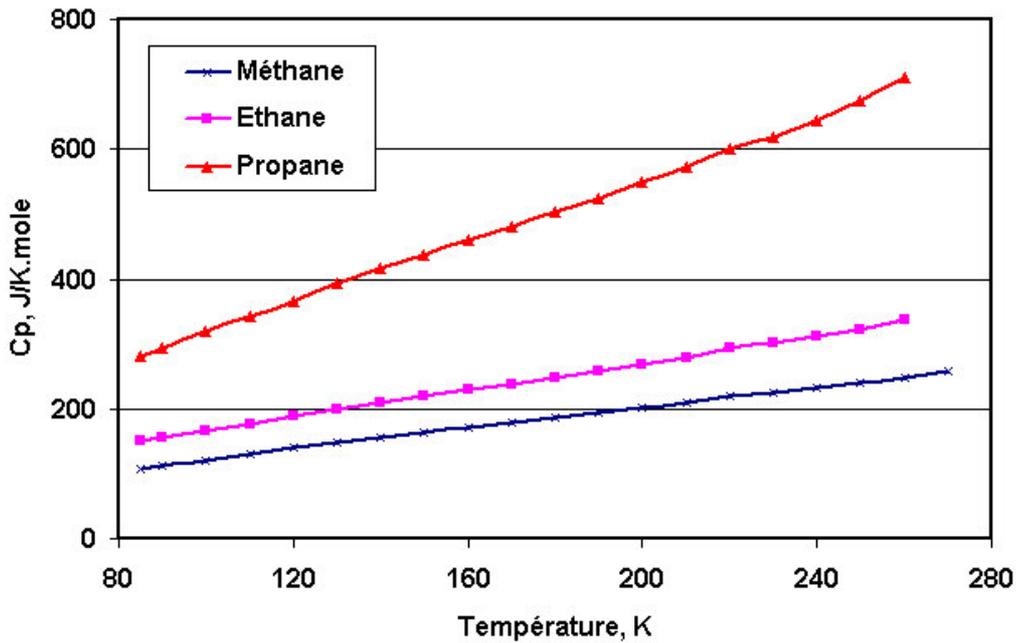


Figure 1.4. Résultats expérimentaux des mesures de capacité calorifique de quelques hydrates (par mole de gaz) (**Handa**, 1986a et b).

**Handa** (1986a) a proposé une formule pour calculer la capacité calorifique molaire à pression constante de quelques hydrocarbures légers :

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{J/mole de gaz.K}) \quad (1.2)$$

avec  $a, b, c, d$  : coefficients déterminés par des résultats expérimentaux (Tableau 1.6).

| Gaz     | $T, K$ | $a$   | $b$   | $100.c$ | $10^5.d$ |
|---------|--------|-------|-------|---------|----------|
| Méthane | 85-270 | 6.6   | 1.454 | -0.364  | 0.631    |
| Ethane  | 85-265 | 22.7  | 1.872 | -0.536  | 1.076    |
| Propane | 85-265 | -37.6 | 4.86  | -1.625  | 3.291    |

Tableau 1.6. Coefficients  $a, b, c, d$  de différents gaz pour l'équation 1.2 (**Handa** (1986a)).

### 1.1.2.3. Conductivité thermique.

**Définition.** La conductivité thermique  $\lambda$  est définie par l'équation de Fourier:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

avec  $Q$  : quantité de chaleur passant par la surface  $S$  en direction  $x$  pendant le temps  $t$   
 $T$  : température  
 $S$  : surface  
 $dT/dx$  : gradient de température  
 $\lambda$  : conductivité thermique du matériau

Le tableau 1.7 présente des valeurs expérimentales de la conductivité thermique des hydrates de méthane et d'autres gaz à des températures différentes de l'équilibre.

|                     | Conductivité thermique, W/(m.K) |
|---------------------|---------------------------------|
| Hydrates de méthane | 0,45 (à 216,20 K)               |
| Hydrates d'éthane   | 0,393 (à 275,15 K)              |
| Eau                 | 0,55 (à 273 K)                  |
| Glace               | 2,23 (à 263 K)                  |

Tableau 1.7. Conductivité thermique d'hydrates, de glace et d'eau (**Sloan**, 1998).

Nous pouvons remarquer que la conductivité thermique des hydrates est très proche de celle de l'eau. **Makogon** (1997) a étudié l'évolution de la conductivité thermique de la glace et des hydrates en fonction de la température. Il a observé que celle de la glace diminue de façon plus significative avec la température que celle des hydrates. La conductivité thermique de la glace à  $T = -80^{\circ}\text{C}$  est 7,5 fois plus importante que celle des hydrates, tandis qu'à  $T = 0^{\circ}\text{C}$ , la conductivité thermique de glace n'est plus que 4 fois plus grande que celle des hydrates.

### 1.1.3. Caractéristiques des bouchons d'hydrates.

#### 1.1.3.1. Porosité.

La porosité « totale » est le rapport du volume occupé par les pores au volume du bouchon des hydrates. Les pores sont les espaces vides entre les particules solides des hydrates constituant la matrice solide du bouchon. La porosité est définie par :

$$\varepsilon = 1 - \alpha_H \quad (1.4)$$

dont  $\alpha_H$  : fraction volumique des particules solides d'hydrate dans un bouchon d'hydrate

La porosité peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_b - V_H}{V_b} \quad (1.5)$$

avec  $V_b$  : volume du bouchon des hydrates

$V_H$  : volume total des particules solides d'hydrate dans un bouchon d'hydrate

La porosité est de deux types : des pores interconnectés et des pores non-interconnectés (Figure 1.5). Les premiers sont ceux qui permettent à un fluide de s'écouler au travers du bouchon, tandis que les deuxièmes piégeront le fluide.

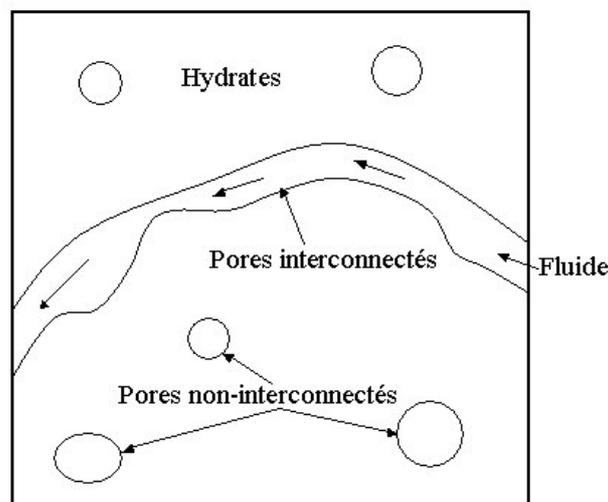


Figure 1.5. Deux types de pores

Les bouchons d'hydrate sont considérés très poreux. **Lysne** (1995) a constaté que la porosité des hydrates était entre 33% et 84%. D'autres travaux mentionnent aussi des bouchons d'hydrates très poreux.

#### 1.1.3.2. La perméabilité.

*La perméabilité absolue.* La perméabilité est une caractéristique d'un milieu poreux qui représente la conductivité hydraulique d'un matériel particulier. La perméabilité est définie par la loi de Darcy :

$$\vec{u} = -\frac{\kappa}{\eta}(\nabla P - \rho \vec{g}) \quad (1.6)$$

dont  $\kappa$  : perméabilité absolue, darcy  
 $\vec{u}$  : volume de fluide passant par une unité de surface du milieu poreux, m<sup>2</sup>/s  
 $\eta$  : viscosité dynamique de fluide, Pa.s  
 $\nabla P$  : gradient de pression, Pa/m  
 $\rho$  : masse volumique de fluide, kg/m<sup>3</sup>  
 $\vec{g}$  : accélération créée par la gravité, m/s<sup>2</sup>

L'unité de perméabilité utilisée le plus souvent dans l'industrie pétrolière est le darcy (0,987.10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>). Elle est définie comme suit :

*La perméabilité d'un milieu poreux est égale à un darcy quand un fluide monophasique ayant une viscosité d'un centipoise (10<sup>-2</sup> Pa.s) remplissant le volume poreux de ce milieu, s'écoulera avec un débit de 1 centimètre cube par seconde par centimètre au carré de surface sous un gradient de pression d'une atmosphère par centimètre.*

Le tableau 1.8 représente quelques données sur la perméabilité absolue et le diamètre moyen des particules d'hydrates de certains composés.

| Composé                            | Diamètre moyen de particule, m | Perméabilité absolue, m <sup>2</sup> |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| CH <sub>2</sub> ClF                | 200.10 <sup>-6</sup>           | 3,1.10 <sup>-10</sup>                |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>      |                                | 5.10 <sup>-12</sup>                  |
| CH <sub>3</sub> Br                 |                                | 2.10 <sup>-11</sup>                  |
| CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl | 60.10 <sup>-6</sup>            | 3.10 <sup>-11</sup>                  |
| CHCl <sub>2</sub> F                | 56.10 <sup>-6</sup>            |                                      |

Tableau 1.8. Perméabilité absolue et diamètre moyen de particules de quelques composés (Lysne, 1995)

*La perméabilité effective et relative.*

Définition de la saturation. Lorsqu'un gaz est en contact avec un liquide, il se produit des échanges gazeux de l'un vers l'autre pour atteindre un état d'équilibre appelé saturation. A saturation, les échanges sont identiques ; c'est-à-dire que le liquide dissout autant de gaz qu'il en perd. A saturation, la pression exercée par le gaz sur le liquide est égale à la pression exercée par le liquide sur le gaz.

Quand un fluide multiphasique passe par un milieu poreux, les notions de perméabilité effective et relative sont introduites dans la loi de Darcy.

La perméabilité relative de chaque phase  $i$  écoulant dans un milieu poreux en présence des autres phases est définie par :

$$\vec{u}_i = -\frac{\kappa \cdot K_{ri}}{\mu_i}(\nabla P - \rho_i \vec{g}) \quad (1.7)$$

dont  $\kappa_{ri}$  : perméabilité relative de phase  $i$   
 $\kappa \cdot \kappa_{ri}$  : perméabilité effective de phase  $i$  ou la conductivité de la phase  $i$  dans un milieu poreux quand ce milieu est saturé par au moins deux phases.

Les volumes poreux interconnectés effectivement disponibles pour chaque phase sont moins importants que si chaque phase était seule. Donc la perméabilité effective est plus faible que la perméabilité absolue d'un milieu poreux. La perméabilité effective est fonction de la saturation du milieu poreux dans chacune des phases. La perméabilité effective est égale à la perméabilité absolue lorsque la porosité est entièrement occupée par une phase pure à 100%.

## 1.2. Etat de l'art sur la formation d'hydrate de gaz.

### 1.2.1. Appareillages et protocoles expérimentaux.

#### 1.2.1.1. Formation d'hydrate de méthane à partir de glace.

La première méthode à avoir été présentée (**Miller**, 1961 reprise par **Cook** et **Leaist**, 1983) portait sur la fabrication d'hydrates à partir de glace finement divisée que l'on portait ensuite à haute pression (2,6 MPa) tout en conservant une température inférieure à 0°C, (ici -30°C).

Cette méthode présente un inconvénient majeur parce que la cinétique de transformation de la glace en hydrate est très lente. En effet, si l'on considère une particule de glace se transformant en hydrate, la réaction  $\text{glace} \rightarrow \text{hydrate}$  se produit d'abord à la surface extérieure glace/méthane, puis une fois que la première couche extérieure d'hydrate est formée, la transformation se produit à l'interface glace/hydrate qui se déplace vers le cœur. Il s'agit donc d'une transformation au cœur de glace rétrécissant au profit de la couche externe d'hydrate grossissant. Or, il s'avère que la vitesse de transformation ralentit très rapidement dès que la première couche d'hydrate est formée, agissant comme une barrière de diffusion au méthane. Pour remédier à ce problème, l'appareillage intègre un disque rotatif de façon à faire rouler les billes de glace les unes sur les autres afin de provoquer leur attrition et de renouveler la surface réactionnelle.

Malgré ces astuces expérimentales, la procédure demeure très longue (plusieurs jours) sans pour autant transformer totalement la glace en hydrate (taux de conversion de 90 % maximum). De plus, l'état granulométrique de l'échantillon n'est pas contrôlé laissant inconnue la texture de l'échantillon.

En 1983, **Kamath** a eu l'idée de fabriquer des bouchons d'hydrates de propane à partir d'un bouchon de glace. Il a utilisé un système expérimental composé de deux réacteurs principaux : le réacteur d'étude, et le réacteur secondaire. (Figure 1.6). Les deux réacteurs (ci-après désignés A pour le réacteur principal et B pour le réacteur secondaire) sont identiques en forme (diamètre interne de 9,5 cm et hauteur de 30 cm). La pression de travail est au maximum de 10,4 MPa.

L'appareillage B contient l'échantillon à tester. Il est muni d'un piston qui permet de tasser l'échantillon et qui est ensuite relevé (Figure 1.7).

Le protocole opératoire qu'il utilise est le suivant :

- Prendre 200 ou 500 g de glace pilée.
- Mettre l'ensemble à très basse température (250 K).
- Compacter l'ensemble de façon à former un bouchon dont le taux de vide est compris entre 0,4 et 0,5.
- Mettre en contact le réacteur avec un réservoir de propane gazeux. Par différence de température, le propane va diffuser et se condenser sur les particules de glace. On obtient ainsi de la glace d'eau dans un bain de propane liquide.
- Porter la température de l'ensemble légèrement au-dessus de 0°C (275 K exactement) pendant 24 heures.
- Distiller le propane restant pour ne conserver que le bouchon d'hydrate.

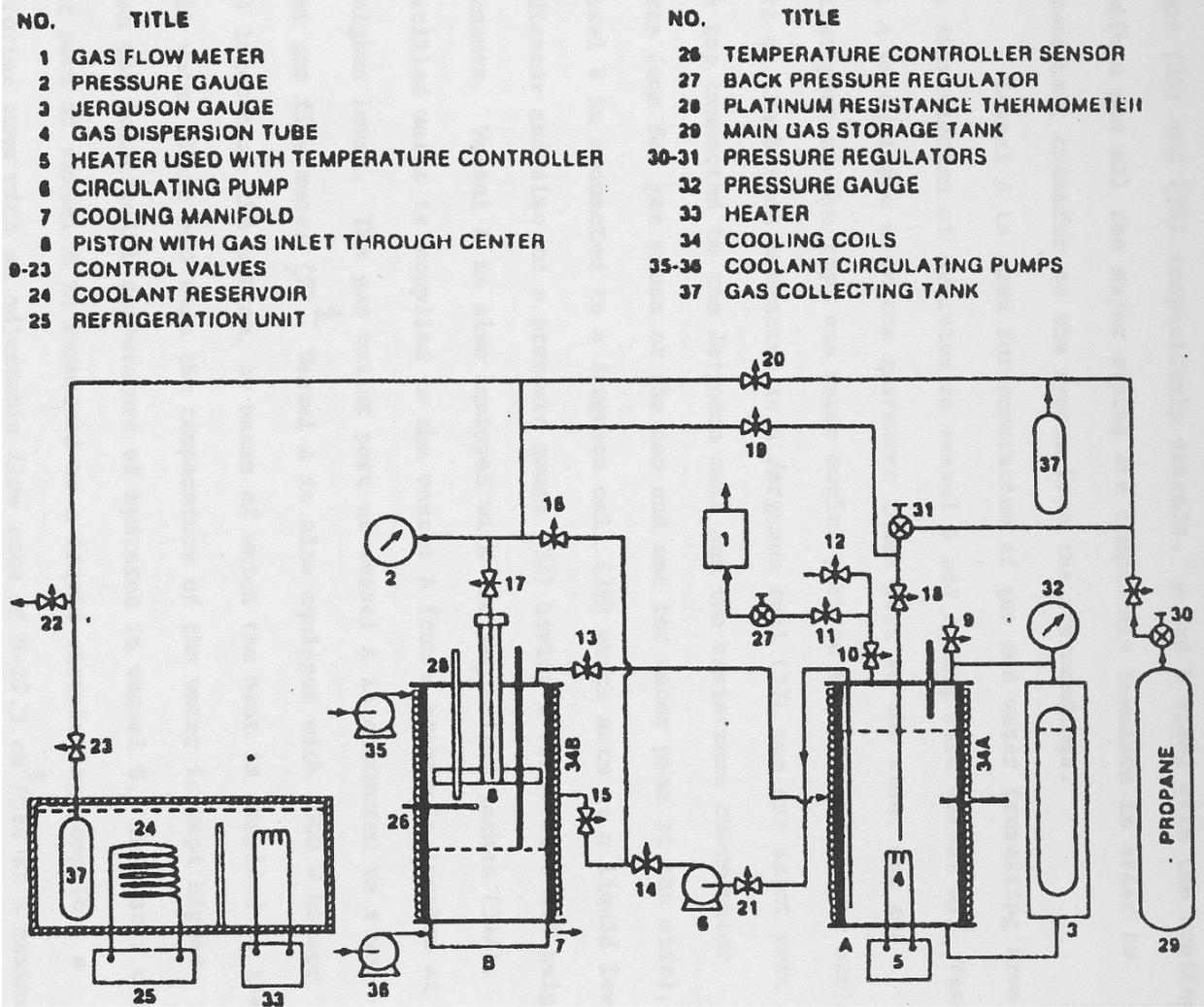


Figure 1.6. Schéma de l'appareillage de Kamath (1983).

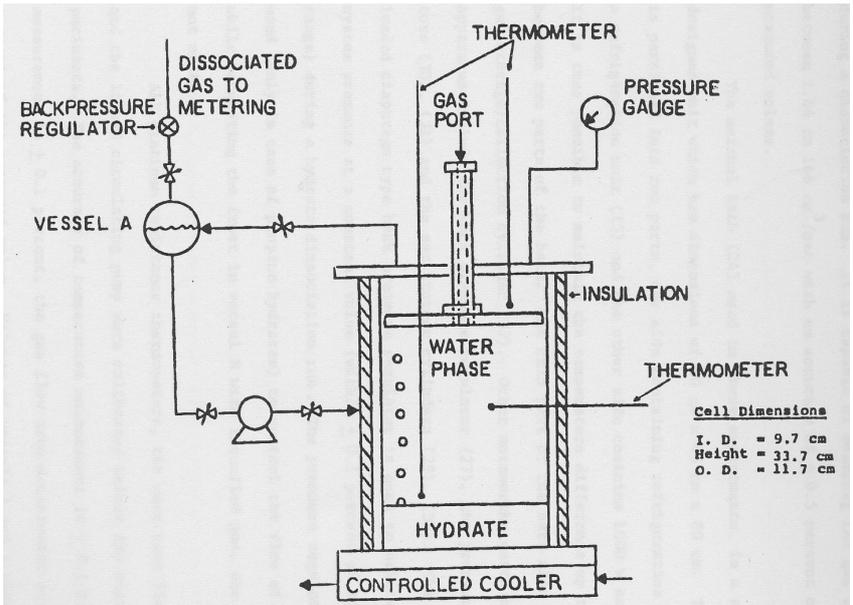


Figure 1.7. Schéma détaillé du réacteur B

Le contrôle de la température est assuré par deux doubles parois qui peuvent être contrôlées séparément. Le système de contrôle de la température du réacteur A est posée sur la paroi latérale (bride du réacteur) tandis que celui du réacteur B est au fond du réacteur. Le réacteur est muni des entrées-sorties suivantes :

- une entrée liquide sur le coté des réacteurs A et B
- une sortie liquide sur la tête du réacteur A
- une entrée/sortie de gaz sur la tête des réacteurs A et B

Le réacteur A est utilisé pour la séparation du liquide et du gaz provenant du réacteur B. Sur la figure 1.6, on voit sur la partie gauche, un système de circulation de liquide provenant du réacteur A, circulant dans le réacteur B, et revenant vers le réacteur A. A l'intérieur du réacteur A est assuré un contact gaz/liquide qui permet, soit de saturer le liquide avec le gaz promoteur de formation (ici du propane) lors des étapes de formation, soit au contraire de dé-saturer la phase liquide lors des étapes de dissociation.

La méthode de fabrication d'hydrate à partir de glace a été considérablement améliorée par **Stern et Stephen H. Kirby** de l'USGS de Menlo Park associés (pour les mesures thermiques) et **Durham** du Lawrence Livermore National Laboratory. Leur protocole opératoire (**Stern et al.**, 1998) permet de fabriquer de façon reproductible des carottes d'hydrates de méthane pur synthétisé à partir d'un agglomérat de « billes » de glace de granulométrie connue, en mélange avec du sable ou tout autre solide sableux. Il s'agit donc, comme dans le cas de la méthode précédente, d'un protocole pour concevoir des échantillons très massifs, au sens où ils ne sont pas très poreux.

*Appareillage de Stern et al. (1998).*

L'appareillage utilisé par de **Stern et al.** consiste en une réserve de méthane (appelée Ballast, 350 bars) et de un ou plusieurs (jusqu'à 4) réacteurs de synthèse (appelés moules). L'ensemble est placé dans un bain thermo-régulé (Figure 1.8). La pressurisation des moules se fait simplement par ouverture de la vanne de jonction avec le ballast. Les auteurs insistent sur le volume du ballast qui doit être suffisant de façon à pressuriser le moule à une pression suffisamment élevée (250 bars) pour éviter la fonte de la glace (rapport des volumes ballast : moule = 2:1).

La carotte initiale a un diamètre de 2.54 cm et une hauteur de 11,5 cm (Figure 1.9). La granulométrie initiale de la glace est de 180-250  $\mu$ m. La porosité initiale de la carotte est de 40%, et finale de 30%. En effet le volume molaire de l'hydrate est plus important que celui de la glace.

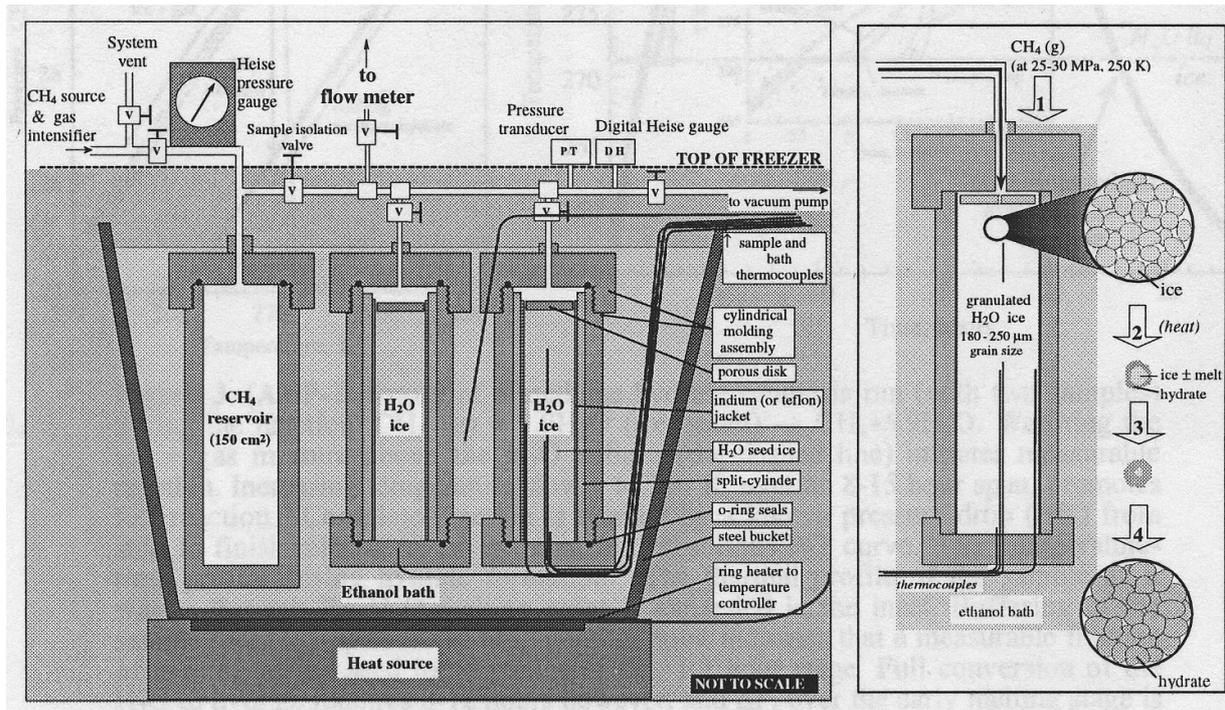


Figure 1.8. Appareillage de *Stern et al.* (1998).



Figure 1.9. Carotte utilisée par *Stern et al.* (1998).

### *Protocole opératoire.*

L'originalité de l'USGS de Menlo Park est d'avoir développé un protocole opératoire pour transformer entièrement de la glace d'eau en hydrate de méthane. Ce protocole opératoire est très semblable à celui de **Kamath** (1983) qui doit donc être considéré comme l'inventeur de cette procédure.

D'un point de vue purement thermodynamique, cette transformation est possible en mettant de la glace d'eau sous pression de méthane. Cependant, la première couche d'hydrate se formant à la surface des grains crée une barrière de diffusion qui bloque instantanément la cinétique du processus et qui rend la méthode de synthèse incompatible avec l'échelle de temps dont dispose l'opérateur.

Le protocole opératoire élaboré par l'USGS de Menlo Park résout ce problème grâce à une astuce expérimentale en mettant la glace d'eau sous pression de méthane puis en la réchauffant de façon à sortir la glace de sa zone de stabilité pour la faire entrer dans celle de l'hydrate de méthane (au-dessus de 0°C environ, suivant la pression). Cette méthode possède l'avantage déterminant de conserver la granulométrie de la glace d'eau initiale.

Trois paramètres opératoires incontournables ont été mis en évidence :

- Il faut que la pression en méthane soit toujours très importante (250-330 bars)
- La rampe de réchauffement de l'échantillon doit être modérée ( de 5 à 12 °C par heure) et un palier final long (15-17°C pendant 8-12 h) doit être respecté de façon à transformer totalement la glace sans pour autant la faire fondre ( la nature de la glace est l'objet de discussion car, à cette température, il ne peut plus s'agir de glace)
- Les particules de glace doivent être suffisamment petites (180-250 μm) de façon à augmenter la surface réactionnelle.

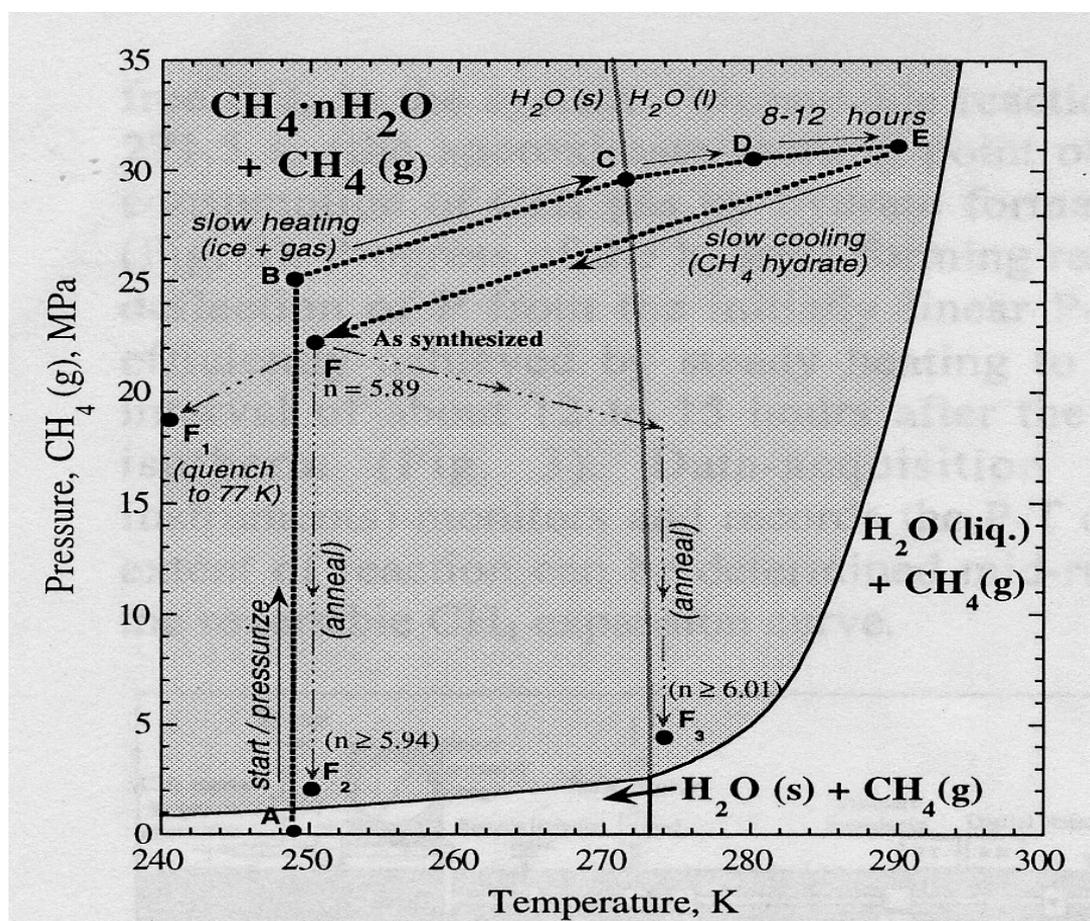


Figure 1.10. Protocole opératoire de l'USGS de Menlo Park.

Les expériences ont montré que si ces trois conditions n'étaient pas observées, alors la glace d'eau fondait avant de se transformer en hydrate de méthane. On sait que l'eau liquide stagnante ne se transforme plus ensuite en hydrate de méthane, du moins à l'échelle de temps de l'opérateur. De plus, la fonte de la glace fait couler l'eau dans le bas de la carotte, ce qui a pour effet de modifier complètement sa granulométrie, et la rend hautement inhomogène.

A titre de comparaison, la transformation eau-glace a un  $\Delta V$  de 9%, et la transformation eau-hydrate a un  $\Delta V$  de 26%.

### 1.2.1.3. Formation d'hydrate à partir de neige.

Cette technique a été utilisée par **Lysne** (1995). Il constate que cette méthode fonctionne mieux qu'avec la glace pilée et explique cela par la surface réactive fractale des flocons de neige qui est largement supérieure à la surface quasi-sphérique des billes de glace pilée. Cette constatation expérimentale rejoint les hypothèses de **Stern et al** (1998) sur la nécessité d'avoir une surface la plus grande possible, et un volume le plus petit possible.

**Lysne** a utilisé le système dans le figure (1.11). C'est un réacteur de 1,5 m de longueur avec un diamètre intérieur de 0,0944 m et une épaisseur de tube de 0,0036 m. Le volume du réacteur est de 0,0105 m<sup>3</sup>. Il est plongé dans un bain thermostaté de 2,0 m de longueur, 0,5 m de hauteur et 0,5 m de large. Tout le système est placé dans un environnement thermo-contrôlé et la température de ce réacteur est maintenue à  $6 \pm 1^\circ\text{C}$  dans tous les processus de dissociation des hydrates.

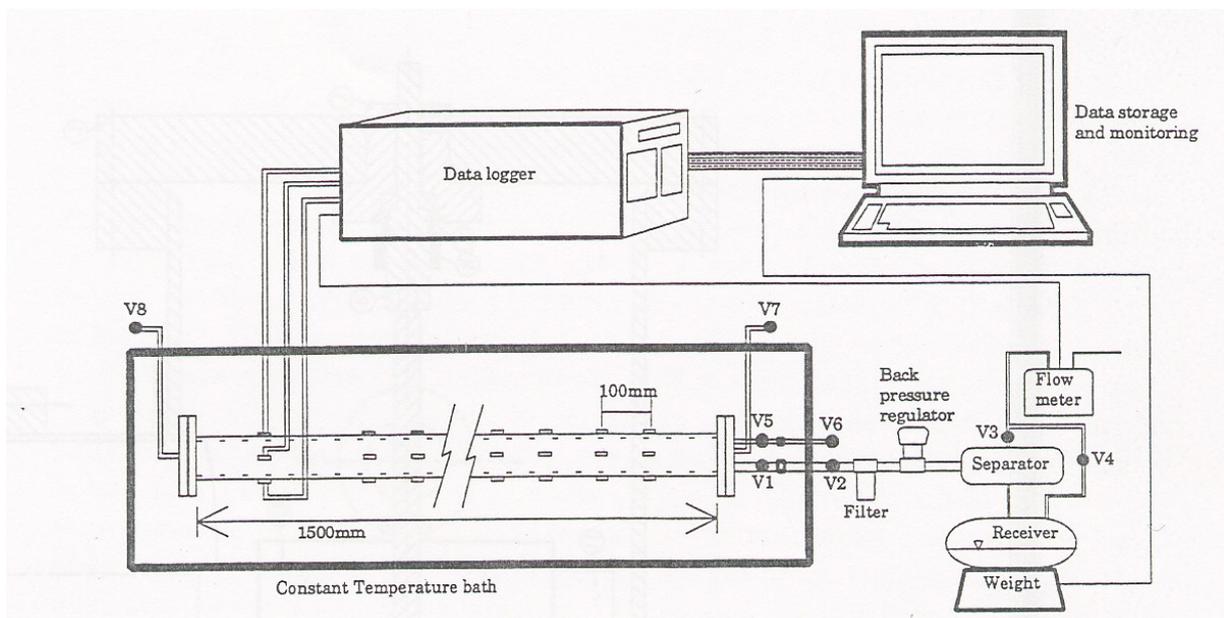


Figure 1.11. Schéma de principe de **Lysne** (1995).

**Lysne** propose le protocole opératoire suivant :

- Remplir le réacteur par de la neige fraîche.
- Porter la neige à  $-0,4^\circ\text{C}$ .
- Faire le vide à 0,0020 bars.
- Pressuriser à 22,0 bars d'éthane.
- Porter la température à  $1^\circ\text{C}$ .
- Laisser reposer pendant 70 heures.
- Remettre régulièrement la pression à 22,0 bars lorsque celle-ci atteint 13 bars.

**Lysne** a essayé de former des bouchons d'hydrates à partir de glace « re-fondue » mais il n'a pas réussi. Il a travaillé à partir de glace pilée (sortie directement de la machine à glace à  $-2^{\circ}\text{C}$ ) qu'il a pressurisé ensuite à 22,7 bars d'éthane. La température était ensuite portée à  $+1^{\circ}\text{C}$ . Ses observations montrent que la conversion glace  $\rightarrow$  hydrate prend bien place mais quelle s'arrête au bout de 3 ou 4 heures. Il explique cela par la formation d'une croûte d'hydrate.

#### *1.2.1.4. Formation d'hydrate de méthane à partir d'eau liquide.*

La transformation d'eau liquide en hydrate nécessite de mettre en contact l'eau et le méthane. A partir de cette considération élémentaire, on peut distinguer trois méthodes.

- Mettre en contact de l'eau et du méthane dans un réacteur agité.
- Faire une pulvérisation d'eau dans le gaz.
- Faire une émulsion d'eau dans une huile fortement sursaturée en méthane.

##### *1.2.1.4.1. Formation d'hydrate à partir d'eau liquide dans un réacteur*

Cette méthode consiste à mettre de l'eau dans un réacteur, puis à la porter dans les conditions de pression et de température permettant la formation d'hydrate. La température doit rester cependant supérieure à  $0^{\circ}\text{C}$  pour éviter la formation de glace.

L'agitation du liquide peut être réalisée mécaniquement ou provoquée par un bullage de gaz.

De très nombreux appareillages entrent dans la catégorie des réacteurs agités, tels que ceux utilisés en France à l'ENSM-SE (**Pic**, 2000), à l'IFP (**Cingotti**, 1999), à l'ENSIACET ex ENSIGC (**Nzihou**, 1994).

**Bishnoï** (1983) a réalisé ses études à l'aide d'un réacteur en acier de 300 ml muni de deux hublots de saphir pour visualiser le système. Dans l'autoclave contenant de l'eau, il injecte du méthane ou de l'éthane (140 bars de pression maximale). Cet appareillage lui permet de maintenir le système à une température comprise entre  $-5$  et  $20^{\circ}\text{C}$  et sous une agitation allant jusqu'à 600 tr/mn. Lors de la formation des hydrates, la pression du système est maintenue constante.

**Nzihou** (1994) a utilisé de l'eau et du cyclopropane pour réaliser les hydrates. Son réacteur contient 700 ml de liquide agité sous 700 tr/mn au maximum. La particularité de ce dispositif est qu'il permet l'injection de gaz par un diffuseur de bulles situé au fond du réacteur. **Nzihou** a basé ces travaux sur l'importance de la vitesse d'agitation sur la cinétique de formation des hydrates.

**Skovborg** (1993) disposait d'un réacteur de 100 ml pour étudier la formation des hydrates de méthane. Son matériel était conçu pour étudier la consommation de méthane durant la formation.

##### *1.2.1.4.2. Formation d'hydrate de méthane à partir d'eau pulvérisée dans du gaz sous pression.*

Cette procédure a été testée par **Lysne** (1995) lors de sa thèse. Elle consiste à nébuliser l'eau dans une enceinte sous pression. Les premières expériences concluantes ont été effectuées dans un réacteur rempli de méthane sous 350 bars et  $22^{\circ}\text{C}$ .

Par contre, la même procédure appliquée à l'éthane (24,4 bars, 1°C) n'a pas permis de convertir complètement l'eau en hydrate d'éthane. Cela montre à l'évidence l'importance de la force motrice et de la température sur les cinétiques de transformation.

#### *1.2.1.4.3. Formation d'hydrate de méthane à partir d'une émulsion eau dans huile.*

Cette méthode consiste à fabriquer une dispersion d'eau liquide dans une huile. Cette huile peut directement participer à la formation de l'hydrate, par exemple du propane à une pression suffisante pour être liquide. L'huile peut également n'être qu'un milieu dispersant de la phase eau et mis sous pression de gaz formateur d'hydrate (méthane par exemple). Dans les deux cas, l'objectif est d'augmenter la surface d'échange des gouttelettes d'eau pour favoriser les transferts et augmenter la vitesse de cristallisation.

**Kamath** (1983) a tenté de fabriquer des hydrates de propane en faisant buller de l'eau liquide directement dans du propane liquide. L'eau liquide, plus dense que le propane liquide, tombe alors sur le fond du réacteur et se transforme partiellement en hydrate lors de sa chute dans le propane liquide. Ensuite, le propane est distillé de façon à ne conserver que l'hydrate solide. Cette méthode n'a pas donné le succès escompté compte tenu, et c'est une interprétation personnelle, que l'eau liquide vient s'accumuler sur le fond du réacteur avant d'avoir été complètement convertie en hydrate. Elle forme donc une nappe d'eau sur le fond qui bloque tous les transferts et empêche la formation d'hydrate.

### 1.3. Etat de l'art sur la dissociation d'hydrate de gaz.

#### 1.3.1. Appareillages et protocoles expérimentaux.

**Kim et al.**(1987) ont été les premiers à étudier la cinétique de dissociation des hydrates de méthane. Pour se faire, ils ont utilisé le protocole expérimental suivant :

- Formation des hydrates à une pression avoisinant 70 bars et une température comprise entre 274 et 283 K dans le réacteur agité R (Figure 1.12).
- Agitation importante du milieu à environ 600 tr/mn.
- Dépressurisation rapide et isotherme jusqu'à 0,5 bars au-dessus de la pression d'équilibre à la température correspondante.
- Homogénéisation du système à cette pression.
- Dépressurisation rapide jusqu'à 1,7 bars au-dessous de la pression d'équilibre.

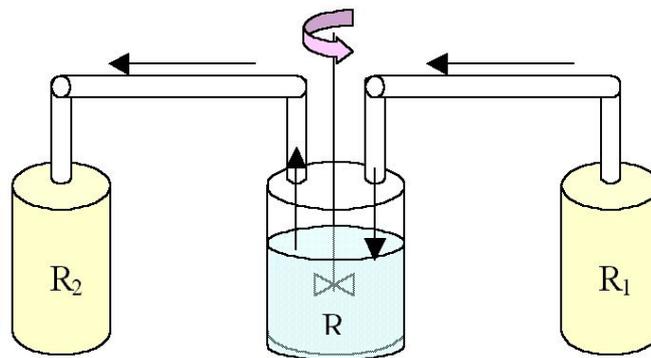


Figure 1.12. Schéma de principe de **Kim et al.**(1987).

**Kim et al.**(1987) ont réalisé le montage représenté sur la figure 1.12 permettant de quantifier le méthane produit par la dissociation des hydrates en calculant la quantité de gaz récupéré dans le réacteur R<sub>2</sub>. Le réacteur R<sub>1</sub> est un réservoir de méthane.

Les hypothèses émises sont les suivantes :

- La température est homogène au voisinage des particules d'hydrates.
- La destruction de la surface des particules est induite par la destruction de la structure de l'hydrate.
- La désorption de la molécule de méthane se fait à partir de la surface.

Ils en déduisent que la vitesse de dissociation est liée au taux de méthane libéré.

*Dissociation des hydrates par chauffage.*

**Kamath** (1983) a étudié la dissociation des hydrates de méthane et de propane par chauffage. Pour former les cristaux, il utilise de la glace qu'il pressurise à 70 bars dans un cylindre.

L'énergie nécessaire à la dissociation est amenée au système par une circulation d'eau chaude autour du bouchon. La différence de température entre l'eau et le bouchon d'hydrates crée un transfert thermique responsable de la dissociation.

*Dissociation par couplage entre chauffage et dépressurisation.*

**Circone et al.** (2000) ont étudié la dissociation d'un bouchon d'hydrates par couplage entre le chauffage et la dépressurisation du système. De même que **Kamath**, ils pressurisent de la glace pilée sous 70 bars de gaz dans un cylindre. Une fois les hydrates formés, ils dépressurisent rapidement le système jusqu'à une pression finale de 1 bar. Leur appareillage est composé de deux cylindres directement reliés entre eux. Un contient les hydrates à dissocier et l'autre permet de recueillir le gaz issu de la dissociation. Ce deuxième réacteur est pesé ce qui permet à **Circone et al.** de quantifier le nombre de molécules de gaz récupéré.

Un des résultats importants de **Circone et al.** est qu'ils remarquent que la formation de glace agit comme inhibiteur de la dissociation.

**Lysne** (1995) a utilisé l'appareillage présenté dans la figure 1.11 pour dissocier des bouchons d'hydrates d'éthane par la dépressurisation des deux côtés. La procédure de formation a été présentée dans la partie précédente. Les hydrates formés ont une porosité entre 33 et 84%. La fraction molaire d'eau convertie en hydrate est de 0,17 à 0,72. **Lysne** a essayé de dissocier les hydrates obtenus en dépressurisant le réacteur jusqu'à 4-6 bars. Pendant les mesures expérimentales, il a été confronté à des problèmes techniques sur le réacteur.

Il confirme le résultat de **Circone et al.** sur le rôle de glace : Il remarque que la formation de glace due à une forte dépressurisation augmente la durée de dissociation de façon importante.

**Peters** (2000) a contredit ces résultats sur le rôle de la formation de glace sur la dissociation de bouchon d'hydrates. Il a conclu que la glace favorise la dissociation des hydrates grâce à sa diffusivité thermique plus grande que celle de l'eau.

Le système expérimental de **Peters** contient un réacteur cylindrique en Inox de 350 ml. Ce réacteur fait 0,2 m de longueur, son diamètre intérieur est de 0,048 m. Il est installé dans un bain thermo-régulé d'éthylène glycol-eau. Toutes les mesures de température et pression sont affichées et connectées au système informatique (Figure 1.13).

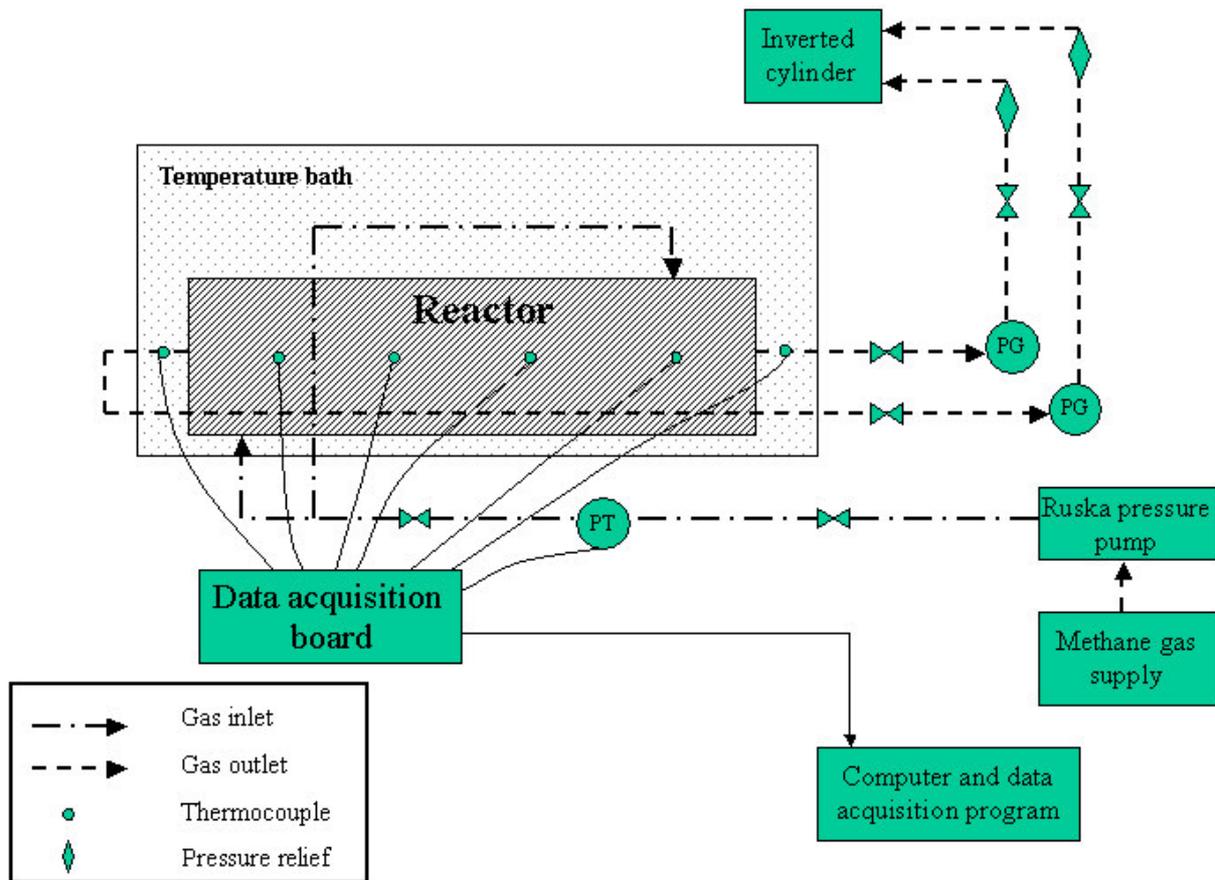


Figure 1.13. Schéma du réacteur de **Peters**.

La procédure de formation des hydrates est de pressuriser des particules de glace de  $850 \mu\text{m}$  par le méthane gazeux jusqu'à 21 MPa. Quand la pression ne diminue plus, la formation des hydrates est terminée. La dissociation du bouchon commence par la diminution de pression des deux côtés du bouchon. Dès que la pression est inférieure à la pression d'équilibre, les hydrates commencent à se dissocier. Dans son travail, la pression de dissociation est entre 2,4 et 5,2 MPa.

### 1.3.2. Discussion sur le rôle de la formation de glace dans le processus de dissociation des hydrates.

Jusqu'aujourd'hui, il existe deux idées contradictoires sur le rôle de glace.

- A la fin des années 80s, **Davidson et al.** (1986) et **Yakushev** (1991) ont découvert le phénomène de blindage des hydrates. L'idée principale de ce phénomène est que les hydrates peuvent subsister hors équilibre, en dessous de  $0^\circ\text{C}$ , lorsqu'une couche de glace vient enrober les particules d'hydrates. Il y a quelques résultats tels ceux de **Circone** et **Lysne** qui valident cette conclusion.

- L'hypothèse défendue par **Peters et al.** (2000) est que l'apparition de la glace favorise la dissociation des hydrates parce que la diffusivité thermique de la glace est supérieure à celle de l'eau. Si l'hydrate, en se dissociant, donne de la glace et du gaz, alors la diffusivité thermique est accrue.

### 1.3.3. Modèles pour la dissociation des hydrates - Modèle de Peters *et al.*

**Peters *et al.*** (2000) ont fabriqué des bouchons de méthane dans un réacteur cylindrique en Inox de 350 ml. Ce réacteur fait 0,2 m de longueur, son diamètre intérieur est de 0,048 m.

Le modèle a été développé à partir du modèle de **Kelkar *et al.*** (1998) et appliqué dans une géométrie semi-infinie suivant le longueur du cylindre en utilisant des coordonnées cylindriques. Les résultats du modèle ont été obtenus grâce à une résolution numérique.

Dans ce modèle, les bouchons d'hydrate sont considérés poreux. **Lysne** (1995) a constaté que la porosité des hydrates était entre 33% et 84%. La pression est donc parfaitement transmise le long des bouchons.

La température de dissociation des hydrates est supposée constante à l'intérieur des bouchons et égale à la température d'équilibre. Si la pression du système est inférieure à 2,7 MPa, la température d'équilibre descendra au-dessous 0°C rendant possible la formation de glace. Dans ce cas-là, l'eau libérée par la dissociation des hydrates sera transformée en glace rapidement.

Dans ce modèle, la pression est diminuée des deux côtés des bouchons. La température d'équilibre est toujours plus faible que celle des parois des conduites. La différence entre les deux températures va créer un transfert de chaleur radialement pour dissocier des hydrates. Dans leur travail, **Peters *et al.*** ont constaté que les bouchons sont dissociés radialement et que la dissociation axiale peut être négligée.

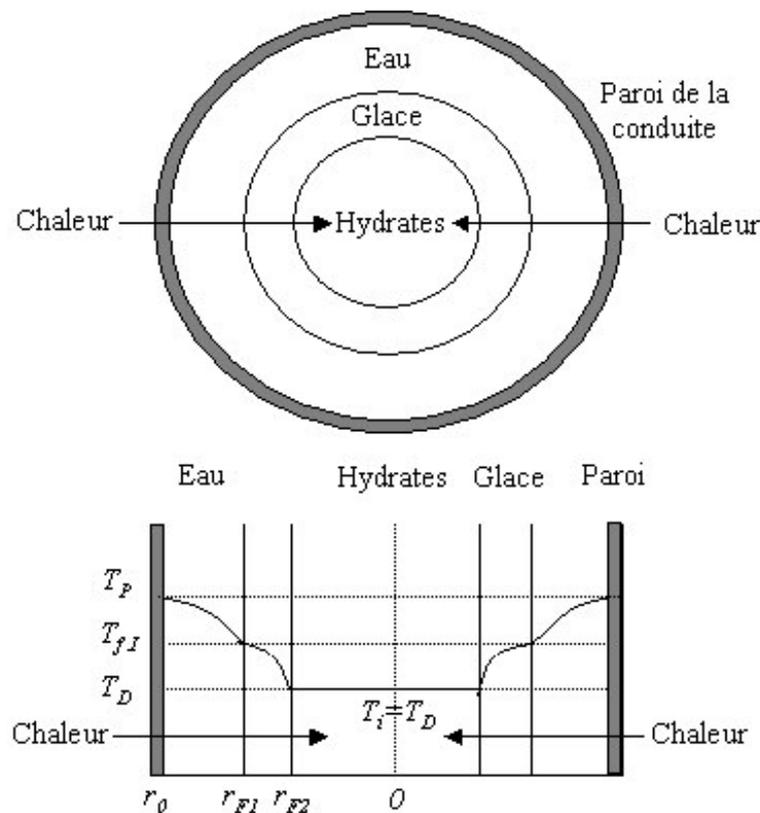


Figure 1.14. Figure schématique du modèle de dissociation des bouchons d'hydrate.

La figure 1.14 nous montre que les hydrates sont entourés par une couche de glace qui est à son tour entourée par une couche d'eau en contact direct avec les conduites. Les caractéristiques géométriques de la couche de glace et des hydrates sont fonction du temps jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de l'eau dans toute la conduite. La figure 1.14 montre le cas où il y a formation de glace. Pour le cas où il n'y a pas de la formation de glace, la figure est presque similaire, sauf qu'il n'y a pas de couche de glace (Figure 1.15).

Cette figure nous représente aussi l'évolution de température de l'eau et de la glace. Les profils de température sont déterminés grâce à la loi de Fourier pour la conduction de chaleur en coordonnées cylindriques.

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \alpha_W \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T_W}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_W}{\partial r^2} \right] \quad r_{F1} < r < r_0, \quad t > 0 \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_I \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T_I}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_I}{\partial r^2} \right] \quad r_{F2} < r < r_{F1}, \quad t > 0 \quad (1.12)$$

avec  $\alpha$  : diffusivité thermique, m<sup>2</sup>/s  
 $\lambda$  : conductivité thermique, W/mK  
 $r$  : position radiale, m  
 $t$  : temps, s  
 $W$  : eau  
 $I$  : glace  
 $r_{F1}$  : interface eau-glace, m  
 $r_{F2}$  : interface glace-hydrate, m  
 $r_0$  : position de la paroi, m

Les conditions aux limites de ce système sont :

$$T_W = T_P, \quad r = r_0, \quad t > 0 \quad (1.13)$$

$$-\lambda_W \frac{\partial T_W}{\partial r} = -\lambda_I \frac{\partial T_I}{\partial r} + (1-\varepsilon)\rho_I L_I \frac{dr_{F1}}{dt}, \quad r = r_{F1}, \quad t > 0 \quad (1.14)$$

$$T_W = T_{fI}, \quad r = r_{F1}, \quad t > 0 \quad (1.15)$$

$$-\lambda_I \frac{\partial T_I}{\partial r} = (1-\varepsilon)\rho_H L_H \frac{dr_{F2}}{dt}, \quad r = r_{F2}, \quad t > 0 \quad (1.16)$$

$$T_I = T_D, \quad r = r_{F2}, \quad t > 0 \quad (1.17)$$

avec  $L_I$  : chaleur de fusion de la glace, J/kg  
 $L_H$  : chaleur de dissociation de l'hydrate, J/kg  
 $T_P$  : température de la paroi, K  
 $T_{fI}$  : température de fusion de la glace, K  
 $T_D$  : température de dissociation de l'hydrate, K

Les conditions (1.13), (1.15) et (1.17) traduisent les conditions de températures constantes, respectivement à la paroi de la conduite, à l'interface eau-glace ( $0^{\circ}\text{C}$ ) et glace-hydrate ( $T_{\text{eq}}(P)$ ). La condition (1.14) vient de l'égalité entre la chaleur traversant la couche d'eau et la somme de celle traversant la couche de glace plus la chaleur de dissociation de la glace. A l'interface glace-hydrates ( $r = r_{F2}$ ), la condition (1.16) indique que la quantité de chaleur traversant la couche de glace est celle qui dissocie les hydrates.

Dans le cas où il n'y a pas de la formation de glace, le système est décrit sur la figure 1.15.

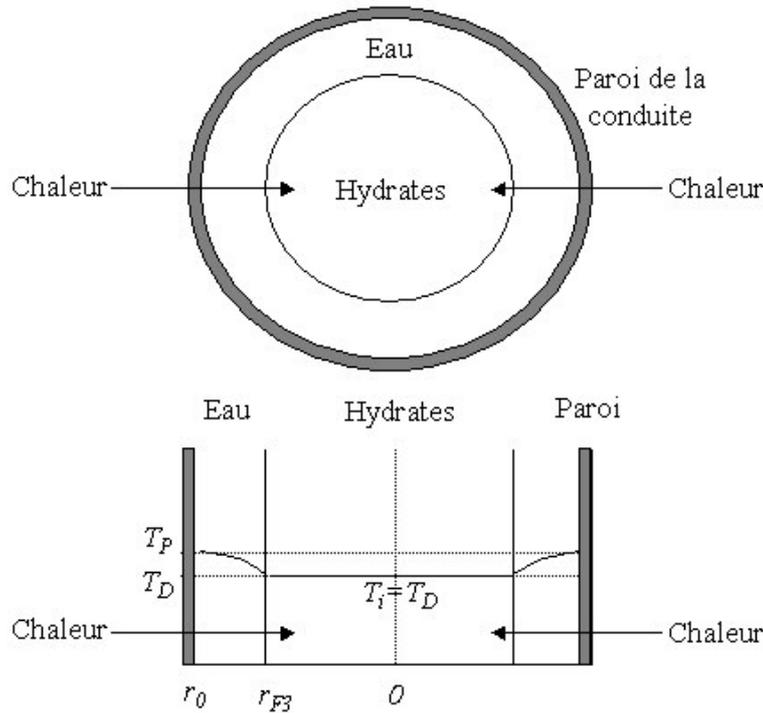


Figure 1.15. Figure schématique du modèle de dissociation d'un bouchon sans glace.

L'équation (1.11) est encore utilisée pour déterminer la température de l'eau.

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \alpha_W \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T_W}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_W}{\partial r^2} \right] \quad r_{F3} < r < r_0, \quad t > 0 \quad (1.18)$$

avec  $r_{F3}$  : interface eau - hydrate

mais les conditions aux bords seront modifiées de la façon suivante :

$$T_W = T_P, \quad r = r_0, \quad t > 0 \quad (1.19)$$

$$-\lambda_W \frac{\partial T_W}{\partial r} = (1-\varepsilon)\rho_H L_H \frac{dr_{F3}}{dt}, \quad r = r_{F3}, \quad t > 0 \quad (1.20)$$

$$T_W = T_D, \quad r = r_{F3}, \quad t > 0 \quad (1.21)$$

Les conditions aux limites (1.19) et (1.21) correspondent à la température constante au bord de la conduite et à l'interface glace-hydrate. A l'interface eau-hydrates ( $r = r_{F3}$ ), la condition (1.20) indique que la quantité de chaleur traversant la couche d'eau est égale à celle qui dissocie les hydrates.

| Caractéristiques                   | Valeur  |
|------------------------------------|---------|
| <i>Hydrates de méthane</i>         |         |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup> | 914     |
| Chaleur de dissociation, kJ/kg     | 527     |
| <i>Glace</i>                       |         |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup> | 917     |
| Conductivité thermique, W/m.K      | 2,33    |
| Chaleur spécifique, kJ/(kg.K)      | 2,51    |
| <i>Eau</i>                         |         |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup> | 1000    |
| Conductivité thermique, W/(mK)     | 0,55    |
| Chaleur spécifique, kJ/(kg.K)      | 4,21    |
| <i>Bouchon d'hydrates</i>          |         |
| Porosité                           | 0,3-0,5 |
| Diamètre, m                        | 0,048   |

Tableau 1.9. Les données du modèle.

Avec ce modèle et les données concernant les propriétés physico-chimiques de l'eau, de la glace et des hydrates ainsi que les caractéristiques géométriques des bouchons (Tableau 1.9), **Peters et al.** ont obtenu la prédiction du temps de dissociation des hydrates. La figure 1.16 représente la comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux. La porosité des bouchons utilisés dans ce modèle est de 0,2 et 0,6 tandis que celle des mesures expérimentales est de 0,3 à 0,5.

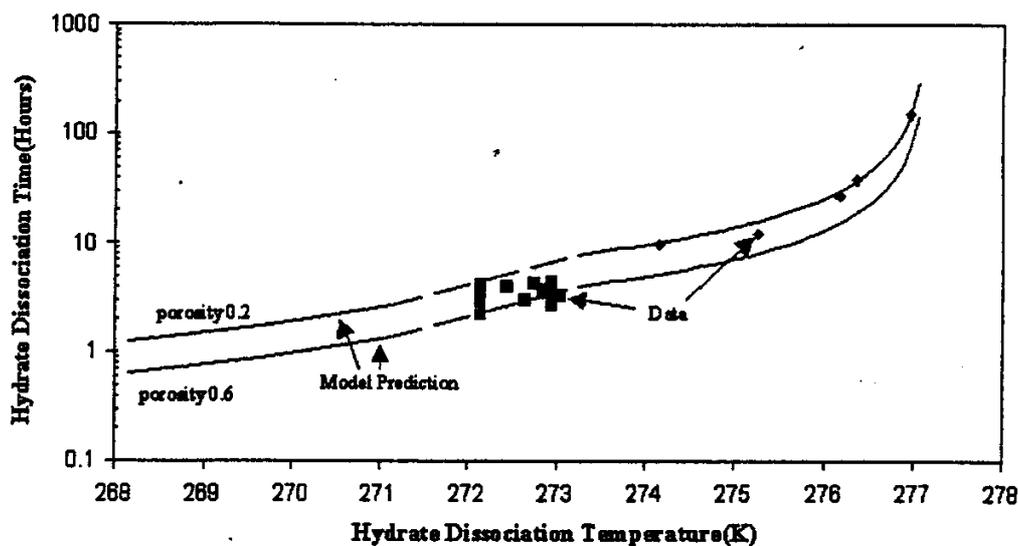


Figure 1.16. Comparaison entre la prédiction du modèle et les résultats expérimentaux.

L'autre but du modèle de **Peters et al.** est de prévoir la quantité de gaz libéré en fonction de temps (Figure 1.17).

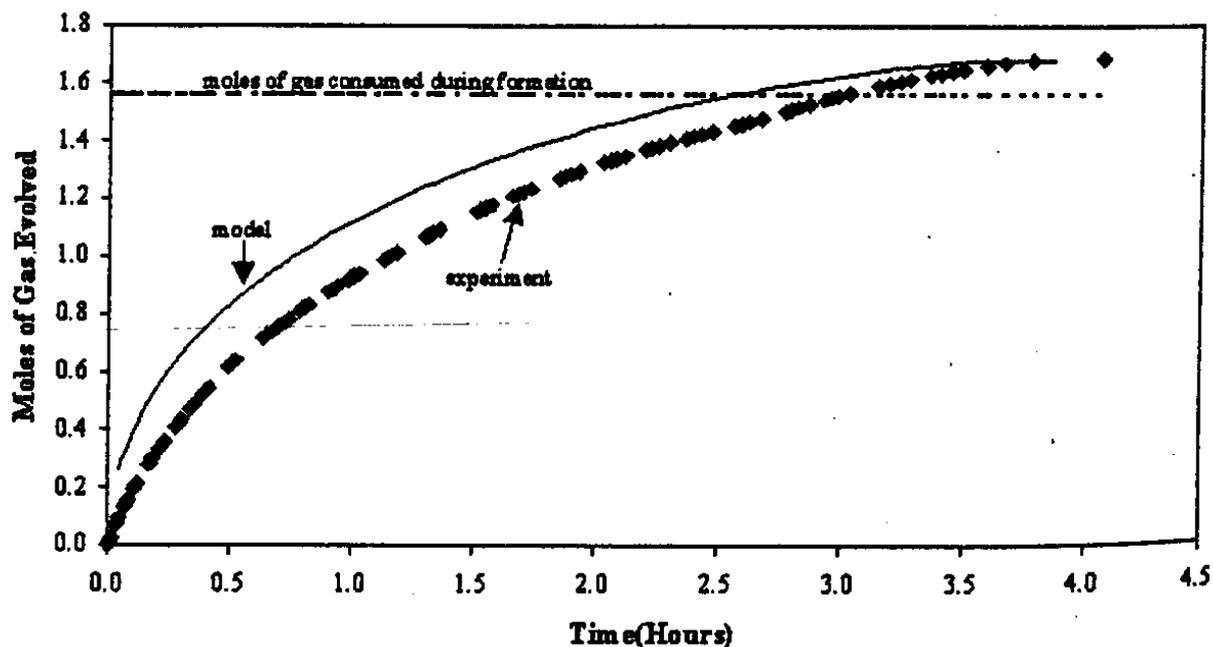


Figure 1.17. Comparaison entre la prédiction de la quantité de gaz libéré et les résultats expérimentaux.

### Conclusions sur le modèle de **Peters et al.**

Ce modèle est le premier à donner une prédiction du temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates dans les conduites. Il est vérifié par des résultats expérimentaux. Cependant, quand la température est au-dessous de  $0^{\circ}\text{C}$ , seul le problème de la dissociation d'hydrates est résolu tandis que le problème de débouchage de la conduite n'est pas encore résolu parce que la dissociation du bouchon de glace formé à partir du bouchon d'hydrates est négligé.

En 2002, **Kofoed et al.** ont proposé le modèle QSS (Quasi Steady-State). En simplifiant la solution numérique, ils considèrent que l'avancée de l'interface des phases est beaucoup plus lente que les transferts thermiques dans la phase liquide ou solide. Le profil de température dans ces phases apparaît alors indépendant du temps, car il s'adapte instantanément aux lentes variations de l'interface. Avec cette hypothèse, ils ont divisé le système des frontières libres en plusieurs systèmes quasi-stationnaires.

Pourtant, il y a quelques limitations de la prédiction du modèle QSS par rapport au modèle de **Peters et al.** (2000) et pour le cas de température au-dessous de  $0^{\circ}\text{C}$ , il y a le même problème qu'avec celui de **Peters et al.**

## 1.4. Description des équilibres

### 1.4.1. 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 1.18 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.

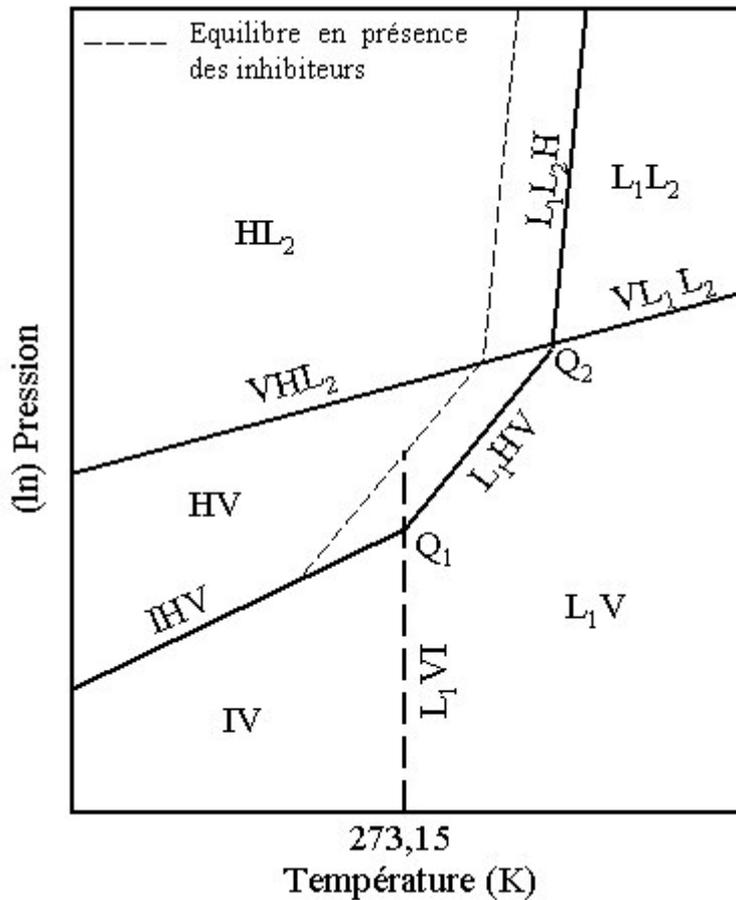


Figure 1.18. Equilibre de phases d'un système contenant de l'eau et du gaz.

Dans la figure 1.18, V désigne la phase gazeuse,  $L_1$  l'eau liquide,  $L_2$  le gaz liquéfié, I la glace, H l'hydrate,  $Q_1$  le point quadruple inférieur,  $Q_2$  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, quand un mélange de gaz et d'eau est comprimé, la pression du système augmente et finalement atteint d'abord une valeur où des particules d'hydrates se forment. Sur la courbe d'équilibre, il existe trois phases : gaz (V), eau liquide ( $L_1$ ) et hydrate (H).

Lorsque l'on augmente la pression, seules les phases V-H sont stables. Si l'on augmente encore la pression, on finit par atteindre l'équilibre liquide-vapeur. A ce moment, les trois phases présentes seront  $L_2$  (gaz liquéfié), V (gaz) et H (hydrate). La condition où le gaz liquéfié et l'hydrate se forment s'appelle le point quadruple supérieur  $L_1$ - $L_2$ -V-H. Si la pression continue à augmenter, la phase V disparaîtra.

De la même façon pour la partie basse de la figure 1.18, nous avons la définition du point quadruple inférieur I-L<sub>1</sub>-V-H. Les différences principales sont que le gaz n'est pas soluble dans la glace et que le point quadruple I-L<sub>2</sub>-V-H n'est pas expérimentalement identifié.

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 1.18, la glace se forme au-dessous de 0°C et par conséquent, le point quadruple inférieur I-L<sub>1</sub>-V-H se trouve aussi 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<sub>1</sub>-V-H et L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>-H (Figure 1.18).

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.

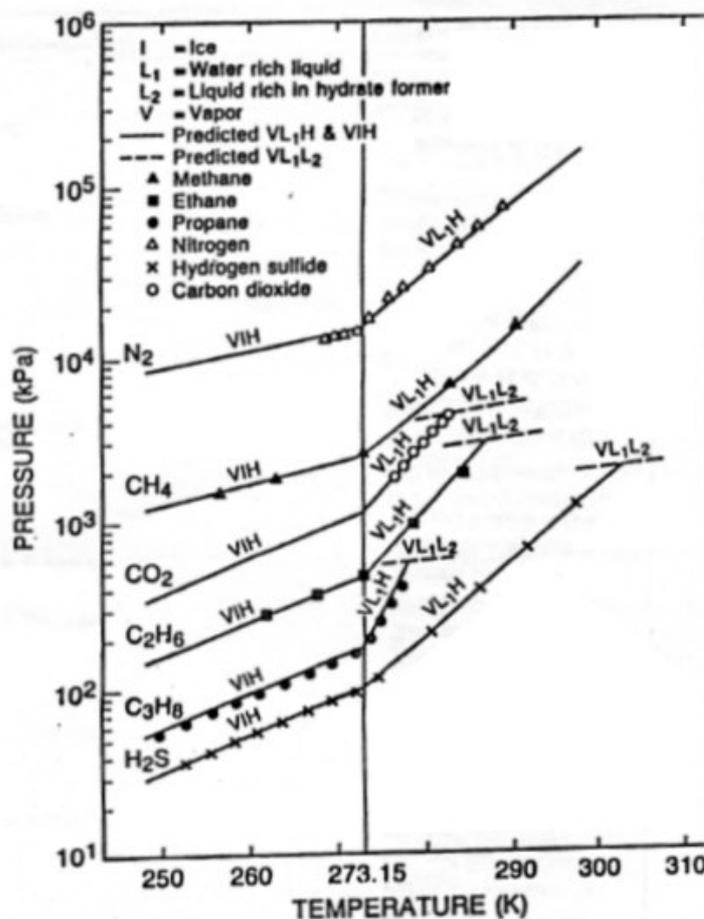


Figure 1.19. Equilibre des phases de quelques hydrates (Makogon, 1997).

Le courbe d'équilibre de quelques hydrates de gaz est présentée dans la figure 1.19. Les hydrates de méthane et d'azote n'ont pas de point quadruple supérieur parce que ces deux gaz

sont à l'état supercritique dans les domaines de température qui nous concernent. Ils ne peuvent donc pas être liquéfiés. A partir de 30°C, la pression d'équilibre de l'hydrate de méthane devient énorme ( $P > 200$  MPa). Ce sont des domaines de pression qui ne nous concernent pas dans le cadre de nos travaux.

### 1.4.2. Description de la phase gazeuse - Comparaison entre les équations d'état.

Il existe plusieurs modèles thermodynamiques pour décrire la phase gazeuse. Le choix du modèle est basé sur les conditions opératoires du système.

Lorsque la pression est modérée (inférieure à 5 atm) et où il n'y a pas d'interaction intermoléculaire, nous pouvons utiliser la loi des gaz parfaits. En 1873, **van der Waals** a introduit pour la première fois une équation d'état cubique pour prévoir le comportement thermodynamique d'un gaz réel.

#### 1.4.2.1. Modèle van der Waals.

**van der Waals** a modifié l'équation des gaz parfaits en introduisant des forces attractives et répulsives intermoléculaires.

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b} \quad (1.26)$$

$\frac{a}{v^2}$  et  $b$  représentent respectivement les forces attractives et répulsives intermoléculaires,  $v$  est le volume molaire. Quand la pression tend vers l'infini,  $v$  devient égale à  $b$ . Donc,  $b$  nommé co-volume est considéré comme le volume des molécules non ponctuelles;  $v$  est toujours supérieur à  $b$ .

La première équation est aussi exprimée sous forme cubique :

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \left(\frac{a}{P}\right)v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (1.27)$$

ou

$$Z^3 - (1+B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (1.28)$$

avec

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$Z$  désigne le facteur de compressibilité.

Bien que le modèle de **van der Waals** ait beaucoup amélioré la description de la phase gazeuse par rapport à la loi des gaz parfaits, il se heurte à la description de la phase liquide, et notamment à la pression du point de rosée. Ce modèle est amélioré en modifiant le terme de force attractive. Toutes les équations cubiques peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uv - w^2} \quad (1.28)$$

Dans une équation cubique à deux paramètres,  $u$  et  $w$  dépendent de  $b$ , tandis dans une équation cubique à trois paramètres,  $u$  et  $w$  dépendent de  $b$  et/ou d'un troisième paramètre  $c$ .

#### 1.4.2.2. Equation d'état à deux paramètres.

##### 1.4.2.2.1. Modèle RK (Redlich-Kwong) (1949)

En 1949, **Redlich** et **Kwong** ont proposé une modification de l'équation de **van der Waals**. Ils ont introduit une valeur plus raisonnable pour le facteur de compressibilité critique de tous les gaz ( $Z_c = 0,333$ ). Le modèle RK est le premier modèle qui a besoin seulement des coordonnées critiques  $T_c$  et  $P_c$  pour estimer le comportement d'un hydrocarbure simple.

L'équation d'état de RK s'exprime suivant :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \alpha &= \frac{1}{\sqrt{T}} \\ a &= \Omega_a R^2 \frac{T_c^{2,5}}{P_c} \\ b &= \Omega_b R \frac{T_c}{P_c} \\ \Omega_a &= 0,42748 \\ \Omega_b &= 0,08664 \end{aligned}$$

Le facteur de compressibilité est calculé à partir de l'expression ci-dessous.

$$Z^3 - Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB = 0 \quad (1.30)$$

$$\text{avec } A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Il y a trois racines à cette équation. La racine la plus petite représente la phase liquide, la plus grande représente la phase gazeuse. La dernière racine n'a pas de sens physique.

Le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans un mélange est déterminé par l'équation suivante.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left( 2\sqrt{\frac{a_i}{a}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1.31)$$

Pour appliquer cette équation à un mélange de gaz, nous utilisons les règles de mélange.

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} & b &= \sum_i y_i b_i \\ A &= \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} & B &= \sum_i y_i B_i \\ a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} & A_{ij} &= \sqrt{A_i A_j} \end{aligned}$$

#### 1.4.2.2.2. Modèle SRK (Soave-Redlich-Kwong) (1972)

**Wilson** (1966) et **Joffe et al.** (1970) ont montré que le modèle RK n'était pas susceptible de calculer précisément la tension de vapeur des différents gaz dans un mélange. En 1972, **Soave** a proposé une forme modifiée de l'équation d'état de RK pour résoudre cet inconvénient.

L'équation d'état de SRK s'exprime suivant :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T, T_c, \omega)}{V(V + b)} \quad (1.32)$$

Le terme  $a$  est introduit pour améliorer le calcul de la tension de vapeur des hydrocarbures en utilisant le facteur acentrique.

Le facteur acentrique  $\omega$  est ajouté dans l'équation d'état pour corriger la déviation de forme des particules par rapport à la sphère. Des molécules quasi-sphériques comme le méthane  $\text{CH}_4$  ou le néopentane  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  ont un facteur acentrique très proche de zéro. Tandis que des molécules longues comme le n-éicosane  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$  ont un facteur acentrique proche de l'unité.

L'équation (1.32) devient comme suit :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha}{V(V + b)} \quad (1.33)$$

$$a_c = \Omega_a R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$$

$$\Omega_a = 0,42748$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + S(1 - T_r^{0,5})$$

$$S = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$$

$$b = \Omega_b R \frac{T_c}{P_c}$$

$$\Omega_b = 0,08664$$

Le facteur de compressibilité est calculé à partir de l'expression ci-dessous.

$$Z^3 - Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB = 0 \quad (1.34)$$

$$\text{avec} \quad A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans un mélange est déterminé par l'équation suivante.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left( \frac{2}{a\alpha} \sum_j z_j (a\alpha)_{ij} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1.35)$$

Pour résoudre cette équation, nous appliquons des règles de mélange en utilisant des paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$ .

$$a\alpha = \sum_i \sum_j z_i z_j (a\alpha)_{ij} \quad (a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

$$A = \sum_i \sum_j z_i z_j A_{ij} \quad A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad B = \sum_i z_i B_i$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad k_{ii} = 0$$

#### 1.4.2.2.3. Modèle PR (Peng-Robinson) (1976).

En 1976, le modèle PR a été proposé afin d'améliorer l'estimation de l'équilibre liquide-vapeur. Dans le modèle RK et SRK, le facteur de compressibilité critique est généralisé pour tous les gaz ( $Z_c = 0,333$ ). Le modèle PR utilise un facteur de compressibilité critique plus modéré ( $Z_c = 0,307$ ). La nouvelle valeur présente l'équilibre L-V des gaz naturels plus précisément que les deux modèles précédents.

L'équation d'état de PR s'exprime suivant :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (1.36)$$

$$\text{avec} \quad a = a_c \alpha$$

$$a_c = 0,45724R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + S(1 - T_r^{0,5})$$

$$S = 0,37464 + 1,5422 \omega - 0,26992 \omega^2$$

$$b = 0,077480R \frac{T_c}{P_c}$$

Le facteur de compressibilité est calculé à partir de l'expression ci-dessous.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + Z(A - 2B - 3B^2) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.37)$$

$$\text{avec } A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans un mélange est déterminé par l'équation suivante.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2}{a\alpha} \sum_j z_j a\alpha_{ij} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{(\sqrt{2} - 1)B} \quad (1.38)$$

La règle de mélange est celle du modèle SRK.

#### 1.4.2.2. Equation d'état à trois paramètres-Modèle Patel-Teja (PT).

Tous les modèles à deux paramètres utilisent une même valeur de facteur de compressibilité critique pour tous les gaz (0,333 et 0,307 pour SRK et PR respectivement), tandis que  $Z_c$  varie réellement entre 0,2 et 0,3 pour les hydrocarbures. En conséquence, ces modèles ne peuvent pas donner des estimations correctes de volume et de pression en même temps. Afin de résoudre cet inconvénient, un troisième paramètre a été introduit dans l'équation d'état. Généralement, ce paramètre est déterminé sur des données volumiques.

**Patel et Teja** (1982) ont proposé l'équation d'état à trois paramètres suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} + \frac{a_c \alpha}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (1.39)$$

$$\text{avec } a_c = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \Omega_{ac} = 3\eta^2 + 3(1 - 2\eta)\Omega_b + \Omega_b^2 + (1 - 3\eta)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + S(1 - T_r^{0,5}) \quad S = 0,452413 + 1,30982 \omega - 0,295937 \omega^2$$

$$\begin{aligned}
b &= \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} & \Omega_b &= 0,32429\eta - 0,022005 \\
c &= \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} & \Omega_c &= 1 - 3\eta \\
\eta &= 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2
\end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer que le modèle PT devient le modèle SRK ou PR en remplaçant  $\eta$  par 0,333 ou 0,307 respectivement. Pour cette raison, le modèle PT est considéré comme la forme générale des modèle SRK et PR.

Le facteur de compressibilité est calculé à partir de l'expression ci-dessous.

$$Z^3 - (C-1)Z^2 + Z(-2BC - B^2 - B - C + A) + (B^2C + BC - AB) = 0 \quad (1.40)$$

$$\text{avec } A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad C = \frac{cP}{RT}$$

Le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans un mélange est déterminé par l'équation suivante.

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (1.41)$$

La règle de mélange est celle du modèle SRK.

$$\begin{aligned}
a_c \alpha &= \sum_i \sum_j z_i z_j (a_c \alpha)_{ij} & (a_c \alpha)_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_c \alpha)_i (a_c \alpha)_j} \\
A &= \sum_i \sum_j z_i z_j A_{ij} & A_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \\
b &= \sum_i z_i b_i & B &= \sum_i z_i B_i \\
c &= \sum_i z_i c_i & C &= \sum_i z_i C_i \\
k_{ij} &= k_{ji} & k_{ii} &= 0
\end{aligned}$$

Malgré l'utilisation des vraies valeurs du facteur de compressibilité critique, ce modèle n'est pas capable d'estimer précisément la masse volumique des hydrocarbures liquides.

### 1.4.3. Description de la phase liquide - Solubilité du gaz.

Les particules d'hydrates se forment et puis croissent à partir du gaz soluble dans l'eau si le système entre dans la zone de stabilité d'hydrates.

Le gaz naturel (méthane, éthane) se dissout dans l'eau même à basse pression et la solubilité augmente avec la masse molaire de gaz. La présence de gaz acides comme CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S

améliore la solubilité du gaz naturel dans l'eau tandis que des gaz comme N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He diminuent la solubilité des hydrocarbures.

En 1935, **Krichevsky** et **Kasarnovsky** ont proposé l'équation suivante pour l'estimation de la solubilité des gaz dans l'eau :

$$X_g = \frac{f_g}{H \exp\left(\frac{P\bar{V}}{RT}\right)} \quad (1.42)$$

avec  $H$  est la constante de Henry du gaz (en atm).

La constante de Henry est donnée par la relation suivante :

$$H = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (1.43)$$

$X_g$  désigne la fraction molaire du gaz dans l'eau liquide,  $f_g$  la fugacité du gaz dans la phase gazeuse (calculée par le modèle PR) (en atm),  $P$  la pression (en atm),  $\bar{V}$  le volume molaire partiel du gaz (en cm<sup>3</sup>/mole),  $T$  la température (en K),  $A$  et  $B$  des constantes déterminées par des résultats expérimentaux pour chaque gaz (Tableau 1.10).

| Gaz              | $A$                                   | $B$      | $\bar{V}$ , cm <sup>3</sup> /mole |
|------------------|---------------------------------------|----------|-----------------------------------|
| Méthane          | 15,83                                 | -1559,06 | 32                                |
| Ethane           | 18,40                                 | -2410,48 | 32                                |
| Propane          | 20,96                                 | -3109,39 | 32                                |
| n-Butane         | 22,15                                 | -3407,22 | 32                                |
| i-Butane         | 20,11                                 | -2739,73 | 32                                |
| Ethylène         | 18,06                                 | -2627,61 | 60                                |
| Cyclopropane     | $H = 60,924 - 9177,534/T - 0,072775T$ |          | 32                                |
| N <sub>2</sub>   | 17,93                                 | -1933,38 | 32                                |
| O <sub>2</sub>   | 17,16                                 | -1914,14 | 32                                |
| H <sub>2</sub> S | 15,10                                 | -2603,98 | 32                                |
| CO <sub>2</sub>  | 14,28                                 | -2050,33 | 32                                |

Tableau 1.10. Valeur des coefficients  $A$ ,  $B$  et  $\bar{V}$  de quelques gaz pour l'équation 1.43 (**Holder et al.** (1988)).

Nous constatons que la solubilité augmente avec la pression et diminue avec la température.

#### 1.4.4. Description de la phase solide - Thermodynamique statistique des hydrates.

Les modèles thermodynamiques qui sont utilisés pour estimer le comportement thermodynamique des hydrates de gaz et la condition (pression, température) de formation sont tous basés sur la thermodynamique statistique classique. **Van der Waals** et **Platteeuw** (1959) ont proposé le premier modèle inspiré de la théorie d'adsorption classique. Ce modèle a été modifié plusieurs fois afin de donner une meilleure estimation de l'équilibre des hydrates. Dans

cette partie, nous présentons le modèle de **John et Holder** (1981, 1982, 1985) et **John et al.** (1985).

Les hypothèses du modèle proposé par **van der Waals et Platteeuw** sont les suivantes :

- Chaque cavité n'est occupée que par une seule molécule de gaz.
- La contribution d'énergie libre des molécules d'eau est indépendante du niveau d'occupation des cavités ( le gaz ne déforme pas les cavités).
- La molécule de gaz peut tourner librement dans la cavité.
- Il n'y a pas d'interaction entre les différentes molécules de gaz dans les différentes cavités, c'est-à-dire que l'énergie d'une molécule encagée est indépendante du nombre et du type des autres molécules dissoutes.
- Les cavités sont considérées parfaitement sphériques.

L'équilibre de phase des hydrates est déterminé en utilisant la critère d'égalité du potentiel chimique entre l'eau dans la phase hydrate et l'eau dans la phase liquide (eau liquide) ou solide (glace) :

$$\mu_H = \mu_W \quad (1.44)$$

La condition d'équilibre peut être réécrite en introduisant le potentiel chimique de l'eau dans les cavités vides (l'état de référence)  $\mu_\beta$ .

$$\Delta\mu_H = \Delta\mu_W \quad (1.45)$$

$$\text{avec } \Delta\mu_H = \mu_\beta - \mu_H$$

$$\Delta\mu_W = \mu_\beta - \mu_W$$

#### 1.4.4.1. Calcul de $\Delta\mu_W$ .

Pour une solution idéale, nous avons une relation entre l'eau et le gaz dissous :

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu'_W (X_W = 1) - RT \ln X_W \quad (1.46)$$

où  $X_W$  est la fraction molaire de l'eau dans la solution aqueuse et  $\Delta\mu'_W$  est une fonction de pression et de température suivante :

$$d\left(\frac{\Delta\mu'_W}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h'_W}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{\Delta V'_W}{RT}\right)dP \quad (1.47)$$

où  $\Delta h'_W$  et  $\Delta V'_W$  sont les différences d'enthalpie et de volume entre l'hydrate (avec les cavités toutes vides) et l'eau pure liquide (pour  $T > 273,15\text{K}$ ) ou la glace (pour  $T < 273,15\text{K}$ ).

L'expression 1.47 peut s'exprimer différemment suivant :

$$\left(\frac{\Delta\mu'_w}{RT}\right) - \left(\frac{\Delta\mu'_w}{RT}\right)_\beta = -\int_{T_\beta}^T \left(\frac{\Delta h'_w}{RT^2}\right) dT + \int_{P_\beta}^P \left(\frac{\Delta V'_w}{RT}\right) \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (1.48)$$

Le sous-indice  $\beta$  représente l'état de référence. Donc,  $\Delta\mu_w$  est calculé par l'équation suivante.

$$\left(\frac{\Delta\mu_w}{RT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu'_w}{RT}\right)_\beta - \int_{T_\beta}^T \left(\frac{\Delta h'_w}{RT^2}\right) dT + \int_{P_\beta}^P \left(\frac{\Delta V'_w}{RT}\right) \left(\frac{dP}{dT}\right) dT - RT \ln X_w \quad (1.49)$$

**Holder, Corbin et Papadopoulos** (1980) ont proposé une autre expression pour  $\Delta\mu_w$  à partir de la température et de la pression :

$$\frac{\Delta\mu_w}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^\beta}{RT_\beta} - \int_{T_\beta}^T \frac{\Delta h'_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V'_w}{RT} dP - \ln \gamma_w X_w \quad (1.50)$$

Le premier terme  $\Delta\mu_w^\beta$  est  $\Delta\mu'_w$  à  $T_\beta = 273,15\text{K}$  et pression nulle (considéré comme le potentiel chimique de référence). Ce paramètre est déterminé expérimentalement. C'est la différence de potentiel chimique entre l'hydrate (avec les cavités toutes vides) et l'eau pure à  $273,15\text{K}$  et pression nulle. Le deuxième terme représente la dépendance de la température à pression nulle. Le troisième terme corrige la pression à la pression d'équilibre finale. Le dernier terme corrige le potentiel chimique de l'eau pure ou la glace à la solution aqueuse réelle. A la température inférieure à  $0^\circ\text{C}$ ,  $X_w$  est unité.

La différence d'enthalpie en fonction de la température est déterminée par la relation suivante.

$$\Delta h'_w = \Delta h_w^\beta + \int_{T_\beta}^T \Delta C p'_w dT \quad (1.51)$$

$\Delta h_w^\beta$  est la différence d'enthalpie de référence entre l'hydrate (avec les cavités vides) et l'eau pure à la température de référence ( $273,15\text{K}$ ) qui est déterminée expérimentalement.  $\Delta C p'_w$  est la différence de capacité calorifique entre l'hydrate (avec les cavités vides) et l'eau pure.  $\Delta C p'_w$  dépend aussi de la température suivant la relation ci-dessous.

$$\Delta C p'_w = \Delta C p_w^\beta + b(T - T_\beta) \quad (1.52)$$

$\Delta C p_w^\beta$  est la différence de capacité calorifique de référence qui est déterminée expérimentalement,  $b$  est une constante.  $\Delta C p_w^\beta$  et  $b$  prennent des valeurs différentes suivant l'état de l'eau (liquide ou solide).

Toutes les propriétés de référence pour calculer  $\Delta\mu_w$  sont données dans le tableau 1.11.

Le coefficient d'activité de l'eau  $\gamma_w$  est l'unité quand il n'y a que l'eau et le gaz naturel dans le système à cause de la faible solubilité de gaz dans l'eau. Si des inhibiteurs (comme les sels ou les alcools) sont présents dans le système, la fraction molaire de l'eau est inférieure à 1. Par conséquent, le coefficient d'activité de l'eau est modifié et nous pouvons utiliser deux termes de Margules pour le calculer (Tableau 1.12).

| Propriété                               | $T_\beta = 273,15 \text{ K}$                   |                                  |
|---|--|----------------------------------|
|   | Structure sI                                   | Structure sII                    |
| $\Delta\mu_w^\beta$ , J/mole            | 1120   | 931                              |
| $\Delta h_w^\beta$ , J/mole *           | 1714   | 140                              |
| $\Delta V_w$ , cm <sup>3</sup> /mole ** | 2,9959   | 3,39644                          |
| $\Delta C_{p_w}$ , J/(mole.K)           | $T > T_\beta$ : $-34,583 + 0,189(T > T_\beta)$ | $-38,8607 + 0,1809(T > T_\beta)$ |
|   | $T < T_\beta$ : $3,315 + 0,121(T > T_\beta)$   | $1,029 + 0,00377(T > T_\beta)$   |

\* Pour l'eau liquide, 6011 J/mole est soustrait de  $\Delta h_w^\beta$  \*\* Pour l'eau liquide, 1,6 cm<sup>3</sup>/mole est ajoutée à  $\Delta V_w$

Tableau 1.11. Propriétés de référence des hydrates.

| Inhibiteur        | Expression $\ln \gamma_w = AX_I^2 + BX_I^3$ |            |
|-------------------|---|------------|
|                   | A   | B          |
| Méthanol          | -0.90634                                    | 1.95522    |
| Ethanol           | 5.77435                                     | 0          |
| Ethylène glycol   | -1.84825                                    | 4.26904    |
| NaCl              | -0.29965                                    | -172.56293 |
| KCl               | -81.03924                                   | 1447.71719 |
| CaCl <sub>2</sub> | -199.63879                                  | 3869.86893 |

Tableau 1.12. Expression de calcul de coefficient d'activité de Margules ( $X_I$  est la fraction molaire de l'inhibiteur).

La méthode de calcul de la solubilité des gaz dans l'eau a été présentée dans la partie précédente.

#### 1.4.4.2. Calcul de $\Delta\mu_H$ .

$\Delta\mu_H$  est calculé à partir de la formule suivante.

$$\Delta\mu_H = -RT \sum_i \nu_i \ln(1 - \sum_j \Phi_{ij}) \quad (1.53)$$

$\nu_i$  est le rapport entre le nombre de cages de type  $i$  et le nombre de molécules d'eau dans la phase d'hydrate. La fraction de cages de type  $i$  occupées par des molécules de gaz de type  $j$   $\Phi_{ij}$  est déterminée par une relation de type Langmuir avec la constante de Langmuir  $C_{ij}$ .

$$\Phi_{ij} = \frac{C_{ij}f_j}{1 + \sum_j C_{ij}f_j} \quad (1.54)$$

dont  $f_j$  est la fugacité du gaz de type  $j$ .

**Constante de Langmuir**  $C_{ij}$  est définie par l'équation suivante :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cell}-a} \exp\left(-\frac{W(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (1.55)$$

$k$  désigne la constante de Boltzmann,  $R_{cell}$  la distance entre la molécule d'eau et le centre de cavité,  $W(r)$  le potentiel de cavité sphérique symétrique,  $a$  est le rayon de noyau.

Une fonction potentiel de Kihara est introduite pour calculer le potentiel d'interaction entre une molécule de gaz et une molécule d'eau à la paroi de cavité.

$$\begin{cases} \Gamma(r) = \infty, & \text{si } r \leq 2a \\ \Gamma(r) = 4\varepsilon'' \left[ \left( \frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right], & \text{si } r > 2a \end{cases} \quad (1.56)$$

dont  $\varepsilon'$  est une énergie,  $\sigma + 2a$  est le diamètre de collision.

$W(r)$  est l'interaction entre une molécule de gaz et la cage entière, donc elle est déterminée par la relation suivante.

$$W(r) = 2z\varepsilon' \left[ \frac{\sigma^{12}}{R_{cell}^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R_{cell}} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_{cell}^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R_{cell}} \delta^5 \right) \right] \quad (1.57)$$

avec

$$\delta^N = \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a}{R_{cell}} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a}{R_{cell}} \right)^{-N} \right] / N \quad (1.58)$$

$z$  est le nombre de coordination de la molécule de gaz dans la cavité.

Les paramètres  $\varepsilon'$ ,  $\sigma$  et  $a$  sont calculés par les équations suivantes.

$$\sigma = \frac{\sigma_V + \sigma_W}{2} \quad \varepsilon' = \sqrt{\varepsilon_V \varepsilon_W} \quad a = \frac{a_V + a_W}{2} \quad (1.59)$$

où  $V$  et  $W$  désignent le gaz et l'eau.

Les valeurs de  $\varepsilon'$ ,  $\sigma$  et  $a$  des gaz et de l'eau sont données dans le tableau 1.13.

| Gaz                              | $\varepsilon'/k$ (K) | $\sigma$ (Å°) | $a$ (Å°) |
|----------------------------------|----------------------|---------------|----------|
| CH <sub>4</sub>                  | 232,2                | 3,505         | 0,28     |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 404,3                | 4,022         | 0,574    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 493,71               | 4,519         | 0,650    |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 628,6                | 4,746         | 0,859    |
| H <sub>2</sub> S                 | 459,6                | 3,607         | 0,3508   |
| N <sub>2</sub>                   | 142,1                | 3,469         | 0,341    |
| CO <sub>2</sub>                  | 513,85               | 3,335         | 0,677    |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 554,4                | 4,185         | 0,653    |
| H <sub>2</sub> O                 | 102,134              | 3,564         | 0,000    |

Tableau 1.13. Valeur de  $\varepsilon'$ ,  $\sigma$  et  $a$  des gaz et de l'eau (**Jeffery et al.**, 2000).

Dans le modèle de **van der Waals** et **Platteeuw**, une hypothèse forte est que seules les molécules d'eau proches des molécules de gaz engagées influencent l'énergie du gaz. En 1982, **John** et **Holder** ont utilisé les données cristallographiques de **von Stackelberg** et **Muller** (1954) pour déterminer la contribution des molécules d'eau plus éloignées sur le potentiel des cavités. Ces molécules sont nommées « premier », « deuxième » et « troisième » correspondant à l'éloignement entre elles et le centre de la cavité.

La relation pour calculer la constante de Langmuir devient :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cell}-a} \exp\left(-\frac{W_1(r) + W_2(r) + W_3(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (1.60)$$

La valeur de  $z$  et  $R_{cell}$  de chaque type de molécule d'eau est donnée dans le tableau 1.14.

|                                 |                       | 1 <sup>er</sup> | 2 <sup>ème</sup> | 3 <sup>ème</sup> |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Structure sI,<br>petite cavité  | $R_{cell}, 10^{12}.m$ | 387,5           | 659,3            | 805,6            |
|                                 | $z$                   | 20              | 20               | 50               |
| Structure sI,<br>grande cavité  | $R_{cell}, 10^{12}.m$ | 415,2           | 707,8            | 828,5            |
|                                 | $z$                   | 21              | 24               | 50               |
| Structure sII,<br>petite cavité | $R_{cell}, 10^{12}.m$ | 387,0           | 666,7            | 807,9            |
|                                 | $z$                   | 20              | 20               | 50               |
| Structure sII,<br>grande cavité | $R_{cell}, 10^{12}.m$ | 470,3           | 746,4            | 878,2            |
|                                 | $z$                   | 28              | 28               | 50               |

Tableau 1.14.  $R_{cell}$  et  $z$  de chaque type de molécule d'eau (**John** et **Holder**, 1982).

Malgré plusieurs modifications, le modèle de **John** et **Holder** ne peut donner une bonne estimation que pour des molécules sphériques comme l'argon, le krypton et le méthane en raison de la zone de validité du potentiel de Kihara. En 1985, **John et al.** (1985) ont introduit une fonction  $Q^*$  qui corrige la constante de Langmuir.

$$C_{ij} = Q^* \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cell}-a} \exp\left(\frac{W_1(r) + W_2(r) + W_3(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (1.61)$$

où  $Q^*$  est fonction des propriétés géométriques des molécules.

$$Q^* = \exp \left[ -a_o \left( \omega \frac{\sigma}{R-a} \frac{\varepsilon'}{kT_0} \right)^n \right] \quad (1.62)$$

$T_0 = 273,15$  K. Les deux paramètres  $a_o$  et  $n$  dépendent du type de cavité (Tableau 1.15).

|       |               | Structure sI | Structure sII |
|-------|---------------|--------------|---------------|
| $a_0$ | Petite cavité | 35,3446      | 35,3446       |
|       | Grande cavité | 14,1161      | 782,8469      |
| $n$   | Petite cavité | 0,973        | 0,973         |
|       | Grande cavité | 0,826        | 2,3129        |

Tableau 1.15. Valeur des paramètres  $a_0$  et  $n$

Généralement, la relation entre  $Q^*$  et les propriétés géométriques des molécules peut être résumée de la façon suivante :

-  $Q^*$  est proche de 1 pour des molécules sphériques.

-  $Q^*$  diminue quand l'asymétrie augmente, c'est-à-dire lorsque le facteur acentrique augmente. Une molécule de gaz asymétrique a un mouvement limité dans la cavité d'hydrate et elle est aussi moins stable que les molécules symétriques ayant les mêmes paramètres de Kihara ( $\varepsilon$  et  $\sigma$ ). Donc  $C_{ij}$  devient plus faible. Pour cette raison, le facteur acentrique  $\omega$  est utilisé comme un paramètre de corrélation.

-  $Q^*$  diminue quand la taille des molécules augmente.  $Q^*$  est inversement proportionnel au rapport entre le diamètre de molécule et le diamètre de cavité. Pour cette raison,  $\frac{\sigma}{R-a}$  est utilisé comme un paramètre de corrélation.

-  $Q^*$  diminue quand l'interaction moléculaire (représentée par le paramètre  $\varepsilon'$ ) augmente.

L'utilisation de  $Q^*$  nous permet aussi d'estimer la pression de dissociation de tous les gaz grâce aux paramètres  $a_o$  et  $n$  universels pour les gaz. Pour cette raison,  $\frac{\varepsilon'}{kT}$  est utilisé comme un paramètre de corrélation.

Connaissant les valeurs de  $\Delta\mu_H$  et de  $\Delta\mu_w$ , nous pouvons déterminer les conditions (pression, température) de formation des hydrates.



# **CHAPITRE 2**

## **DISPOSITIF & PROTOCOLE**

### **EXPERIMENTAL**

## 2.1. Description de l'installation

Cette partie est consacrée à la description des systèmes d'appareillage utilisés dans ce travail. Nous avons utilisé deux appareillages pour étudier la cinétique de dissociation d'un bouchon d'hydrate de gaz.

### 2.1.1. 1<sup>er</sup> système.

**Le premier réacteur** est une cuve cylindrique en verre de 10,75 cm de diamètre interne, de 17,5 cm de hauteur et 0,3 cm d'épaisseur (Figure 2.1). Le fond de la cuve est couvert par une plaque de Téflon de 1 cm d'épaisseur afin d'isoler thermiquement les hydrates de la chaleur venant du fond de la cuve. La cuve est enfermée dans un autoclave muni de hublots de visualisation et de toutes les arrivées et départs de fluides nécessaires. La pression de travail sera fixée à une valeur inférieure à 100 bar pour le domaine de température étudiée (-5 à +15 °C).

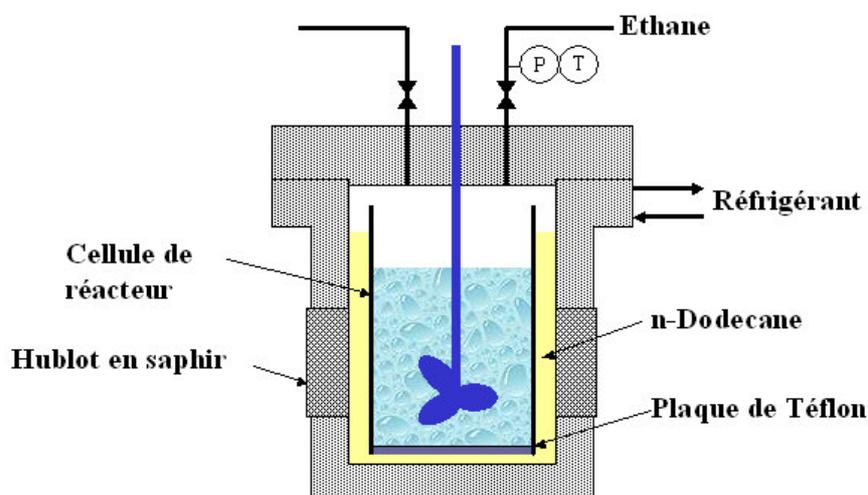


Figure 2.1. Schéma de principe du 1<sup>er</sup> système.

**L'autoclave** est réfrigéré grâce à une double paroi de circulation située sur sa surface extérieure et reliée à un cryostat (LAUDA RML 6 S) (La précision du cryostat est 0,02 K). Le contact thermique entre l'autoclave et la cuve en verre est réalisé en remplissant de n-dodécane le volume mort qui les sépare. Le mélange réfrigérant de circulation est un mélange eau/glycol à 30 % de glycol. Une paire des hublots nous permet de visualiser les cristaux pendant la formation et la dissociation d'hydrates et ainsi que de déterminer la hauteur des bouchons.

**L'agitateur** est une tige plongeante munie de deux pales de diamètre 71,4 mm et de hauteur 10,2 mm. L'agitateur est positionné par défaut à une hauteur de 45 mm du fond de la cuve (cette hauteur peut varier de 45 à 95 mm par pas de 10 mm). Le mobile d'agitation fournit une composante de vitesse à prédominance axiale avec refoulement vers le bas et vers le haut. La tige de l'agitateur est entraînée magnétiquement avec une vitesse de rotation pouvant aller jusqu'à 800 tr/min. La mesure de la vitesse d'agitation se fait à l'aide d'un *tachymètre* optique portatif (LUTRON DT-2236) qui lit directement la vitesse de rotation de l'arbre en tr/min.

### 2.1.2. 2<sup>ème</sup> système.

Le 2<sup>ème</sup> système (Figure 2.2) est constitué de deux réacteurs : des hydrates sont formés dans le réacteur secondaire. Nous transférons ensuite une partie de ces hydrates vers la cellule de mesure où un bouchon se forme.

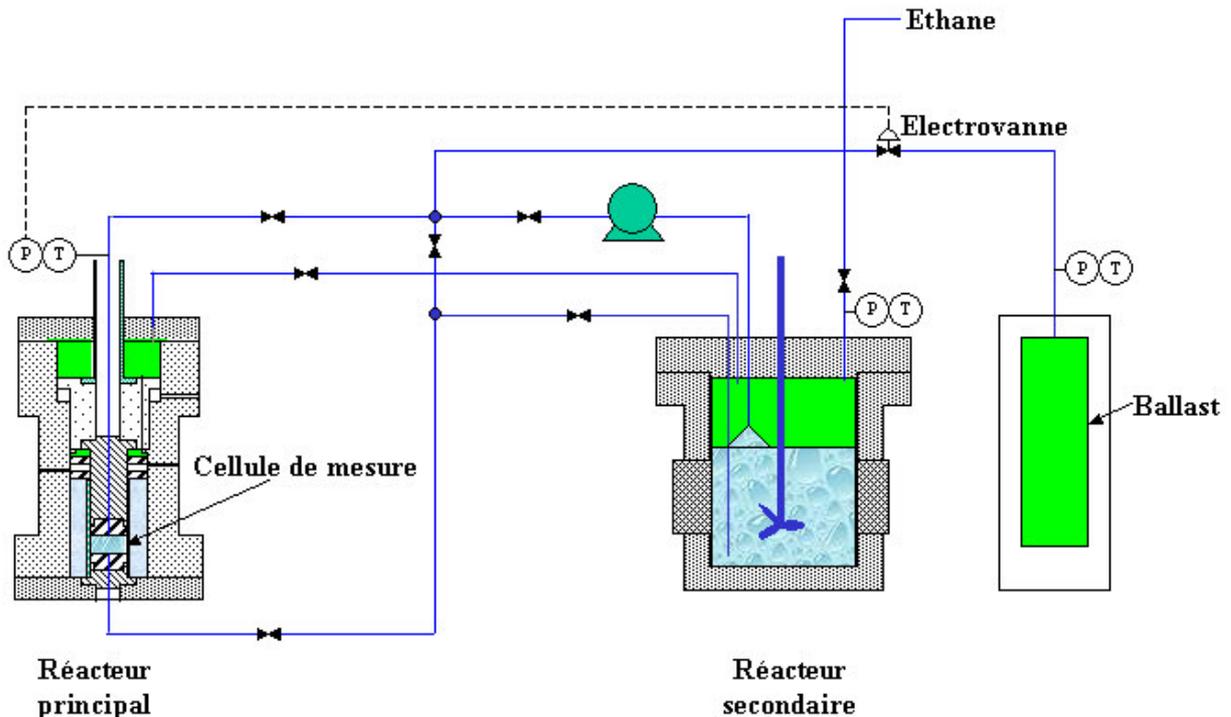
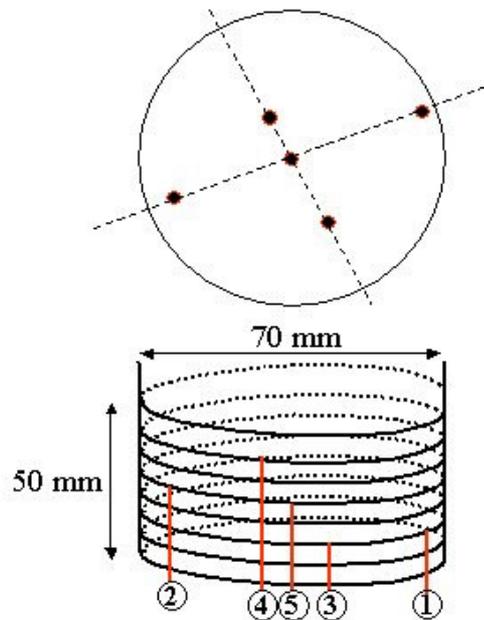


Figure 2.2. Schéma de principe du 2<sup>ème</sup> système.

La cellule de mesure (462 cm<sup>3</sup>) est un tube transparent en polycarbonate de 7 cm de diamètre interne. Cette cellule est représentative d'une petite conduite pétrolière. Elle est localisée dans un réacteur nommé « réacteur principal ». Il y a 5 sondes de température Pt100 localisées en plusieurs points de la cellule de mesure, à des hauteurs différentes, afin d'évaluer les gradients de température longitudinaux et radiaux (Figure 2.3).

Le réacteur principal a un volume de 10 litres et peut travailler dans un intervalle de température (-20°C, +150°C) jusqu'à 280 bars. La température de ce réacteur est contrôlée par un bain thermiquement contrôlé. Directement à l'intérieur du réacteur, il y a circulation d'un flux de refroidissement autour de la cellule de mesure. Une paire des hublots permet de visualiser l'intérieur de cette cellule pendant la formation et la dissociation d'hydrates ainsi que déterminer la hauteur des bouchons.

Cet appareillage est aussi équipé d'une électrovanne, de deux pompes à engrenage, de plusieurs capteurs de pression ainsi que de sondes de température Pt-100. Les mesures de température, de pression et de débit sont affichées sur des indicateurs/régulateurs WEST 8010 et WEST 6100 et enregistrées sur le PC via deux cartes d'acquisition National Instruments (PCI -6023E et Lab1200).



| Distance, m         | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sonde Pt100 → paroi | 0,011 | 0,014 | 0,021 | 0,024 | 0,035 |
| Hauteur             | 0,010 | 0,020 | 0,010 | 0,030 | 0,020 |

Figure 2.3. Position des sondes Pt100 dans un bouchon.

**L'autoclave** (désigné par réacteur secondaire) a un volume de 2,5 litres et peut travailler dans un intervalle de température ( $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $+200^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à 300 bars. Il est réfrigéré grâce à une double paroi de circulation située sur sa surface extérieure et reliée à un cryostat (LAUDA RE 306). Le contact thermique entre l'autoclave et la cuve en verre est réalisé en remplissant de n-dodécane le volume mort qui les sépare. Le mélange réfrigérant de circulation est un mélange eau/glycol à 30 % massique de glycol.

Pratiquement, on impose au cryostat une température de consigne plus basse que la température de fonctionnement désirée (environ  $0^{\circ}\text{C}$ ) pour faire descendre rapidement la température dans le réacteur. Une hélice interne à la double enveloppe permet une meilleure répartition du fluide caloporteur. La double enveloppe est équipée de deux connexions 1/2" NPT femelle, pour l'entrée et la sortie du fluide caloporteur.

**L'agitateur** est équipé d'un arbre plein et d'une hélice marine en 316SS. Il est muni d'un capteur de vitesse à effet REED fourni avec 3 mètres de câbles. La tige de l'agitateur est entraînée magnétiquement avec une vitesse de rotation pouvant aller jusqu'à 3000 tr/min. L'entraînement de l'agitateur est réalisé par moteur électrique triphasé de puissance de 0,37 kW. La mesure de couple est montée sur la tension du moteur avec 1 sortie RS 485 avec protocole ASCII.



**Les pompes à engrenages** sont utilisées pour faire circuler des particules d'hydrates entre les deux réacteurs, ainsi que le fluide de réfrigérant circulant autour de la cellule de mesure. Ce sont des pompes Cole-Parmer équipées d'un variateur de vitesse de 50 à 5000 tr/mn. Le débit de cette pompe est de 2,5 à 5450 ml/mn.

La température dans les deux réacteurs est contrôlée par la circulation des réfrigérants qui viennent des **cryothermostats LAUDA RE 307 et RC6CP**. Le domaine de température de travail des cryothermostats est de  $-35$  à  $200^{\circ}\text{C}$ . La stabilité de température est  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$  pour les LAUDA RE 307 et  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$  pour le LAUDA RC6CP. Le cryothermostat RC6CP est équipé aussi d'un contrôleur de niveau externe afin d'éviter le débordement du liquide dans le bain thermostat. Le débit maximal des cryothermostats est environ 17 litres/min.



## 2.2. Instruments de mesure.

### 2.2.1. Température.

Les mesures de température dans l'ensemble des réacteurs sont assurées par plusieurs sondes Pt100. Ils sont reliés aux boîtiers WEST (8010) qui convertissent le signal de tension en donnée de température exprimée en degrés Celsius.

### 2.2.2. Pression.

Les capteurs de pression piézo-résistifs offrent une gamme de mesure de 0 à 300 bars. Ils se trouvent sur les deux réacteurs, ainsi que sur le ballast. La précision dans cette gamme de mesure est de  $\pm 0,25$  % de la pleine échelle, soit  $\pm 0,75$  bars. L'ensemble (électrovanne + capteur de pression) permet donc une maîtrise de la pression dans le réacteur pendant la dissociation des hydrates.

### 2.2.3. Débit.

Le débitmètre Brooks 5860S a un intervalle de mesure de 3 à 2000 ml/mn. Il est localisé juste après l'électrovanne et est utilisé pour mesurer la quantité du gaz qui est libéré par la dissociation des hydrates. Il est équipé d'un transmetteur électronique qui permet l'acquisition automatique du débit volumique. Ce débitmètre peut travailler jusqu'à 300 bars avec des signaux d'entrée 0-20 mA et des signaux de sorties de 0-5 V. La précision de la mesure est de  $\pm 0,25$  % de l'étendue de mesure.



### 2.2.4. Système de mesure de diffusivité thermique.

Les caractérisations thermiques du bouchon d'hydrate sont effectuées sur une cellule de forme cylindrique de hauteur variable dans laquelle on trouve :

- Un système de caractérisation de la diffusivité thermique. Cette mesure se base sur la technique développée par W. Durham au Lawrence Livermore National Laboratory (Californie). Elle consiste à générer une légère impulsion de température à la périphérie de l'échantillon par des fils chauffant en Kanthal, puis à mesurer son temps de parcours jusqu'au

cœur de l'échantillon. Les signaux de chauffage pour les fils de Kanthal sont programmés et commandés par une carte Lab1200 qui est connectée à un ordinateur pour que nous puissions commander les mesures à partir de cet ordinateur.

- 5 sondes de température Pt100 localisées en plusieurs points de la cellule de mesure, à des hauteurs différentes, pour évaluer les gradients de température longitudinaux et radiaux. Les 5 sondes Pt100 sont connectées à une carte d'acquisition PCI\_6023 afin de récupérer les résultats de mesure directement par l'ordinateur.



La cellule de mesure est transparente. A sa paroi intérieure sont collés deux fils en Kanthal. Les deux fils traversent ensuite ce tube pour sortir enfin du réacteur (Figure 2.4). Nous avons constaté un point de fragilité au niveau de la traversée du tube de poly-carbonate. Les fils en Kanthal ont rompu, peut-être par la corrosion.

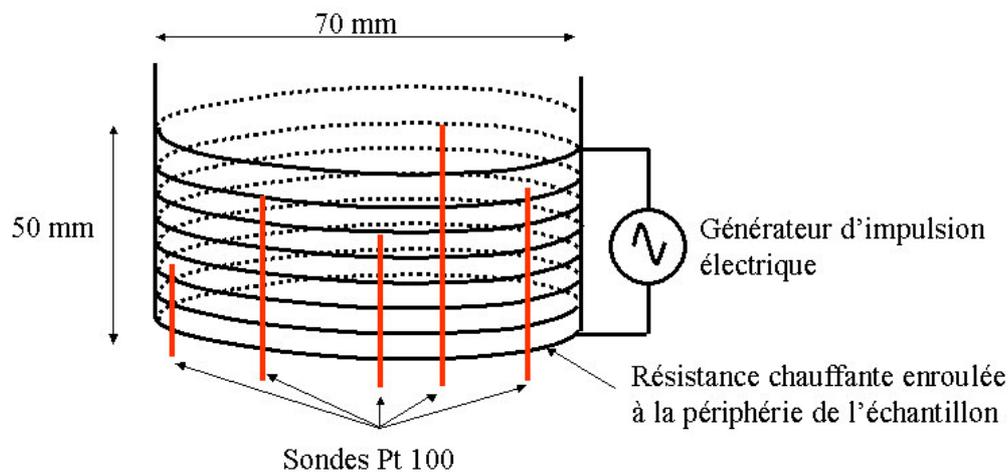


Figure 2.4. Cellule de mesure contenant le bouchon d'hydrate.

**En conclusion**, les deux appareillages nous permettent :

- de fabriquer des bouchons massifs.
- de faire des mesures de diffusivité thermique d'un bouchon d'hydrates (seulement avec le 2<sup>ème</sup> système).
- de faire des mesures de cinétique de dissociation en utilisant une électrovanne et un ballast.
- d'acquérir des signaux par un interfaçage direct sur le PC et programmation avec le logiciel LABVIEW.

## 2.3. Système expérimental.

### 2.3.1. Eau.

L'eau utilisée dans notre travail est produite par un purificateur d'eau **Milli-Q115 Plus** dont la pureté est présentée dans le tableau 2.1.

| Propriété                                    |      |
|--|------|
| Taux de Carbone Organique Total (C.O.T), ppb | < 5  |
| Résistivité, Mégohms-cm                      | 18,2 |

Tableau 2.1. Pureté de l'eau.

Le tableau 2.2 présente quelques propriétés physiques de l'eau.

| Propriété (à 297,7 K)              | H <sub>2</sub> O |
|------------------------------------|------------------|
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup> | 1000             |
| Capacité calorifique, kJ/kg.K      | 4,2              |
| Conductivité thermique, W/mK       | 0,55             |

Tableau 2.2. Propriétés physiques générales de l'eau.

### 2.3.2. Ethane.

L'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est fourni par Air Liquide (France). La pureté de l'éthane est supérieure à 99,95 % massique (voir détail dans le tableau 2.3).

| Impureté         | Concentration, ppm m | Impureté                            | Concentration, ppm m |
|------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> O | < 5                  | N <sub>2</sub>                      | < 40                 |
| O <sub>2</sub>   | < 10                 | CH <sub>4</sub>                     | < 25                 |
| CO <sub>2</sub>  | < 5                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>       | < 350                |
| H <sub>2</sub>   | < 40                 | C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (n>2) | < 25                 |

Tableau 2.3. Pureté de l'éthane.

### 2.3.3. N-dodécane.

Le n-dodécane C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> est fourni par V3-Chimie (France). La pureté du n-dodécane est supérieure à 95 % massique (voir détails dans le tableau 2.4).

| Composant        | Composition, % massique |               |
|------------------|-------------------------|---------------|
|                  | Valeur typique          | Spécification |
| n-dodécane       | 97,0                    | 95,0 min      |
| 3-méthylundécane | 2,4                     |               |
| 5-méthylundécane | 0,6                     |               |

Tableau 2.4. Composition du n-dodécane.

Le tableau 2.5 présente quelques propriétés physiques du n-dodécane.

| Propriété (à 297,7 K)              | Valeur |
|------------------------------------|--------|
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup> | 780    |
| Capacité calorifique, kJ/kg.K      | 2,16   |
| Conductivité thermique, W/mK       | 0,143  |

Tableau 2.5. Propriétés physiques du n-dodécane.

## 2.4. Protocole opératoire.

### 2.4.1. Préparation du mélange.

Dans une cuve en verre, on réalise un mélange de 600 g composé de 66 % poids en eau et de 33 % en n-dodécane ainsi que de 0,5-1 % poids en eau d'émulsifiant E102B (additif fourni par l'IFP) nécessaire à l'obtention d'un mélange homogène. L'utilisation de l'additif a été définie par le stage de DEA de L. Blondeau (2000) réalisé dans notre laboratoire.

### 2.4.2. Formation d'un bouchon d'hydrates.

On dépose la cuve en verre dans l'autoclave agitée (vitesse d'agitation de 200-400 tr/mn) et thermostatée. D'abord, le mélange liquide est refroidi à la pression atmosphérique jusqu'à la température de formation désirée (environ 277 K). Lorsque la température du système est homogène, nous ouvrons des vannes reliant le réacteur et la bouteille d'éthane afin de porter le réacteur à sa pression de travail (dans la zone de formation d'hydrates), tout en conservant l'agitation et la régulation de température.

Dès que la pression désirée est atteinte, nous fermons les vannes et laissons évoluer le système librement. Dans ces conditions, la consommation d'éthane est perceptible au niveau de la pression qui diminue en proportion de la consommation d'éthane par le système : dissolution et/ou cristallisation (Figure 2.5).

Il faut remarquer le comportement très particulier de la pression et de la température en fonction du temps après l'apparition des premiers cristaux. En effet, la cristallisation est exothermique. Quand les premiers cristaux apparaissent, il y a une brutale augmentation de température. Ensuite, on observe une diminution de la température et de pression (Figure 2.5). La température revient vers sa valeur de consigne sous l'effet des échanges de chaleur à la double enveloppe. Quand la pression ne descend plus et que la température devient stable, la cristallisation est terminée.

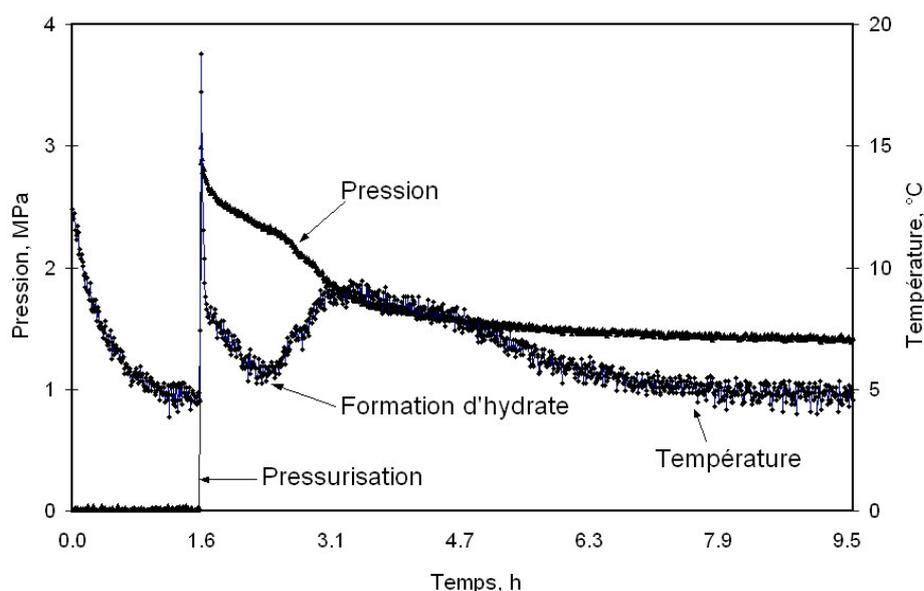


Figure 2.5. Evolution (P,T) pendant la formation d'hydrates.

Pour le 1<sup>er</sup> système, nous arrêtons l'agitation. En effet, les cristaux d'hydrates étant plus lourds que l'huile (n-dodécane), ils décantent et forment un bouchon en bas.

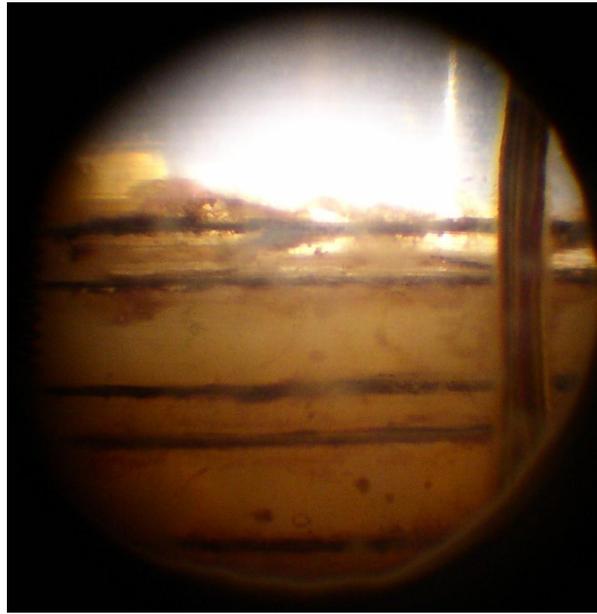


Figure 2.6. Un bouchon localisé dans la cellule de mesure (observé à partir d'un hublot du 2<sup>ème</sup> système).

Pour le 2<sup>ème</sup> réacteur, pour envoyer les cristaux vers la cellule de mesure dans le réacteur principal, nous ouvrons la vanne liant les deux réacteurs. Une partie des hydrates se déplace vers la cellule de mesure grâce à l'écart de pression entre les deux réacteurs. Cette circulation est améliorée en utilisant une pompe à engrenage localisé entre les deux réacteurs. Quand la cellule est remplie par un mélange solide-liquide, nous fermons la vanne. L'accumulation des cristaux d'hydrates au fond de la cellule forme un bouchon massif (Figure 2.6). Sur la figure 2.6, le bouchon a une longueur de 50 mm et un diamètre de 70 mm.

### 2.4.3. Dissociation d'un bouchon.

Avant de dissocier le bouchon localisé dans la cellule de mesure du 2<sup>ème</sup> système, nous réalisons plusieurs mesures de diffusivité thermique (présentées dans la partie 2.4.5). Ensuite, nous dépressurisons doucement les deux systèmes jusqu'à 1 bar au-dessus de la pression d'équilibre. Il faut faire attention à la diminution de pression. Si elle est baissée brutalement, la température dans la cellule descend rapidement, quelquefois en dessous de 0°C. A ce moment, une partie de l'eau se transforme en glace.

Quand le système est stable, nous baissons à nouveau la pression à sa valeur désirée afin de dissocier les hydrates en sortant du gaz à l'atmosphère. Dès que la pression atteint la valeur voulue, nous ouvrons la vanne entre le réacteur et le ballast afin de récupérer du gaz venant de la dissociation d'hydrates.

Pendant la dissociation, la pression du système reste constante grâce à l'utilisation d'un système composé d'une électrovanne et d'un capteur de pression (Figure 2.7).

Le gaz libéré par la dissociation est envoyé vers un ballast dont nous connaissons le volume. En mesurant sa pression et sa température, nous pouvons ensuite déterminer la quantité de gaz

libérée par la dissociation, donc un bilan matière est établi. Le calcul de la quantité de gaz libéré lors de la dissociation et l'observation de la hauteur des bouchons (Figure 2.6) nous permettent de déterminer la porosité des bouchons d'hydrates.

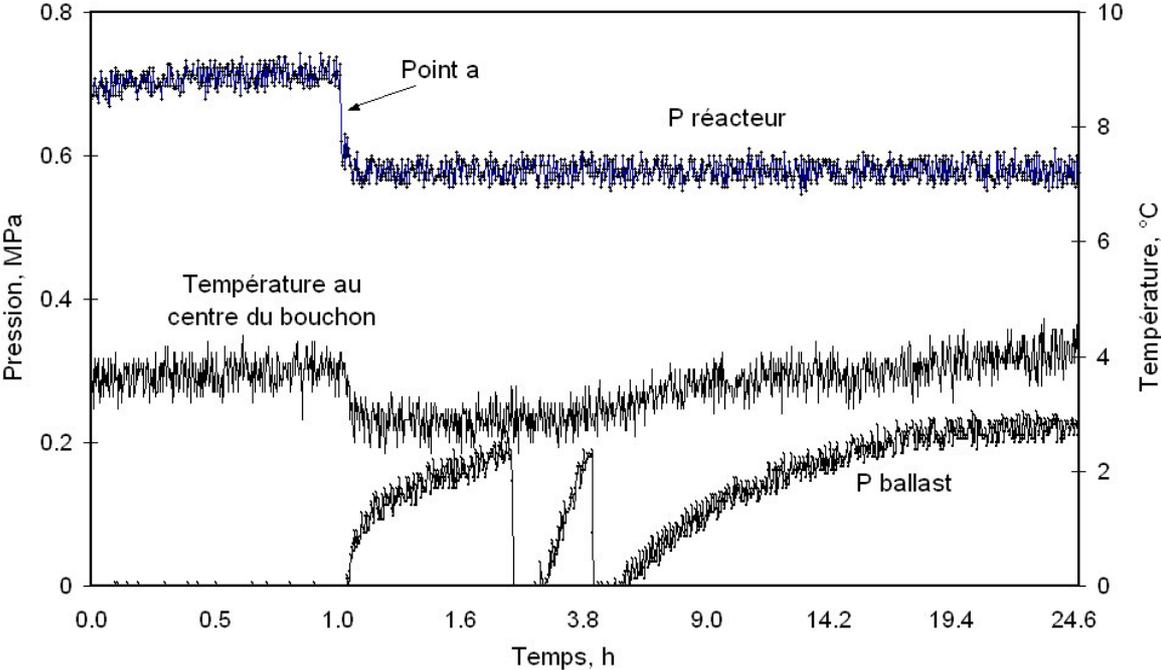


Figure 2.7. Evolution de pression et de température du ballast pendant la dissociation.

### 2.4.5. Mesure de diffusivité thermique.

Quand le bouchon est formé et devient stable dans le tube, nous réalisons des mesures de la diffusivité thermique par la méthode du chauffage périodique.

Avant de chauffer un bouchon et afin d'éviter de le faire fondre, nous refroidissons le bouchon jusqu'à environ 1°C et attendons la stabilité du système. Ensuite nous envoyons une impulsion de température à la périphérie de l'échantillon ayant la température initiale  $T_i$ . La température de la surface de l'échantillon sera :

$$T(r, t) = T_i + T_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

et la température à la position  $r$  du cylindre en fonction du temps est :

$$T(r, t) = T_i + T_0 \frac{M_0(\omega' r)}{M_0(\omega' r_0)} \sin\left\{ \omega t + \theta_0(\omega' r) - \theta_0(\omega' r_0) \right\} \quad (2.2)$$

avec  $\omega = \frac{2\pi}{t_c}$  dont  $t_c$  est la période de l'impulsion de température

$$\omega' = \sqrt{\frac{1}{\alpha} \frac{2\pi}{t_c}}$$

$\alpha$  désigne la diffusivité thermique,  $a$  le rayon du cylindre,  $T_0$  l'amplitude de l'impulsion de température,  $M_0$  et  $\theta_0$  sont le module et la phase des fonctions de Bessel.

$M_0$  et  $\theta_0$  sont définis par les équations suivantes :

$$M_0 = \sqrt{ber_0^2 x + bei_0^2 x} \quad \text{et} \quad \theta_0 = \arctan(bei_0 x / ber_0 x)$$

*ber* et *bei* : fonctions de Kelvin

Loin du bord du bouchon, la quantité de chaleur transférée est faible à cause de la perte de chaleur par chauffage des hydrates. A partir de cette caractéristique, nous pouvons déterminer la valeur de la diffusivité thermique d'un bouchon à l'état stationnaire. Nous avons utilisé les cinq sondes Pt100 (Figure 2.3) pour mesurer l'évolution de température dans un bouchon d'hydrates (Figure 2.8). La position et la hauteur des cinq sondes sont précisées dans le tableau 2.6. La sonde numéro 5 se situe au centre du bouchon. La sonde numéro 1 est la plus proche de la paroi du tube.

|                            | Sonde 1 | Sonde 2 | Sonde 3 | Sonde 4 | Sonde 5 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Hauteur, mm                | 10      | 20      | 10      | 30      | 20      |
| Distance sonde – paroi, mm | 11      | 14      | 21      | 24      | 35      |

Tableau 2.6. Position des sondes Pt100 dans la cellule de mesure.

L'équation (2.2) peut être réécrite sous la forme :

$$T(r, t) = T_1 + A \sin\{\omega t + B\} \quad (2.3)$$

$$\text{avec } A = T_0 \frac{M_0(\omega' r)}{M_0(\omega' r_0)}$$

$$B = \theta_0(\omega' r) - \theta_0(\omega' r_0)$$

Il faut mesurer la température au moins en deux points du bouchon pour calculer la diffusivité thermique. Par exemple, nous utilisons la température des sondes 1 et 2.

Nous avons

$$T(r_1, t) = T_1 + A_1 \sin\{\omega t + B_1\} \quad (2.4)$$

$$T(r_2, t) = T_1 + A_2 \sin\{\omega t + B_2\} \quad (2.5)$$

A partir de (2.4) et (2.5), nous pouvons obtenir

$$M = \frac{A_1}{A_2} = \frac{M_0(\omega' r_1)}{M_0(\omega' r_2)} \quad (2.6)$$

$$\text{avec } \omega' = \sqrt{\frac{1}{\alpha} \frac{2\pi}{t_c}}$$

Avec  $M$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  et  $t_c$  connus, nous déterminons la valeur de la diffusivité thermique  $\alpha$  du bouchon.

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, nous réalisons les mesures avec des puissances de chauffage différentes ( la tension des fils chauffants est comprise entre 17,2 à 21,5 V) et différentes périodes de chauffage ( $t_c$  de 100s à 1200s).

La figure 2.8 présente l'évolution de la température des 5 sondes Pt100 pendant le chauffage pour la mesure de la diffusivité thermique (tension = 21,5 V,  $t_c = 800$ s).

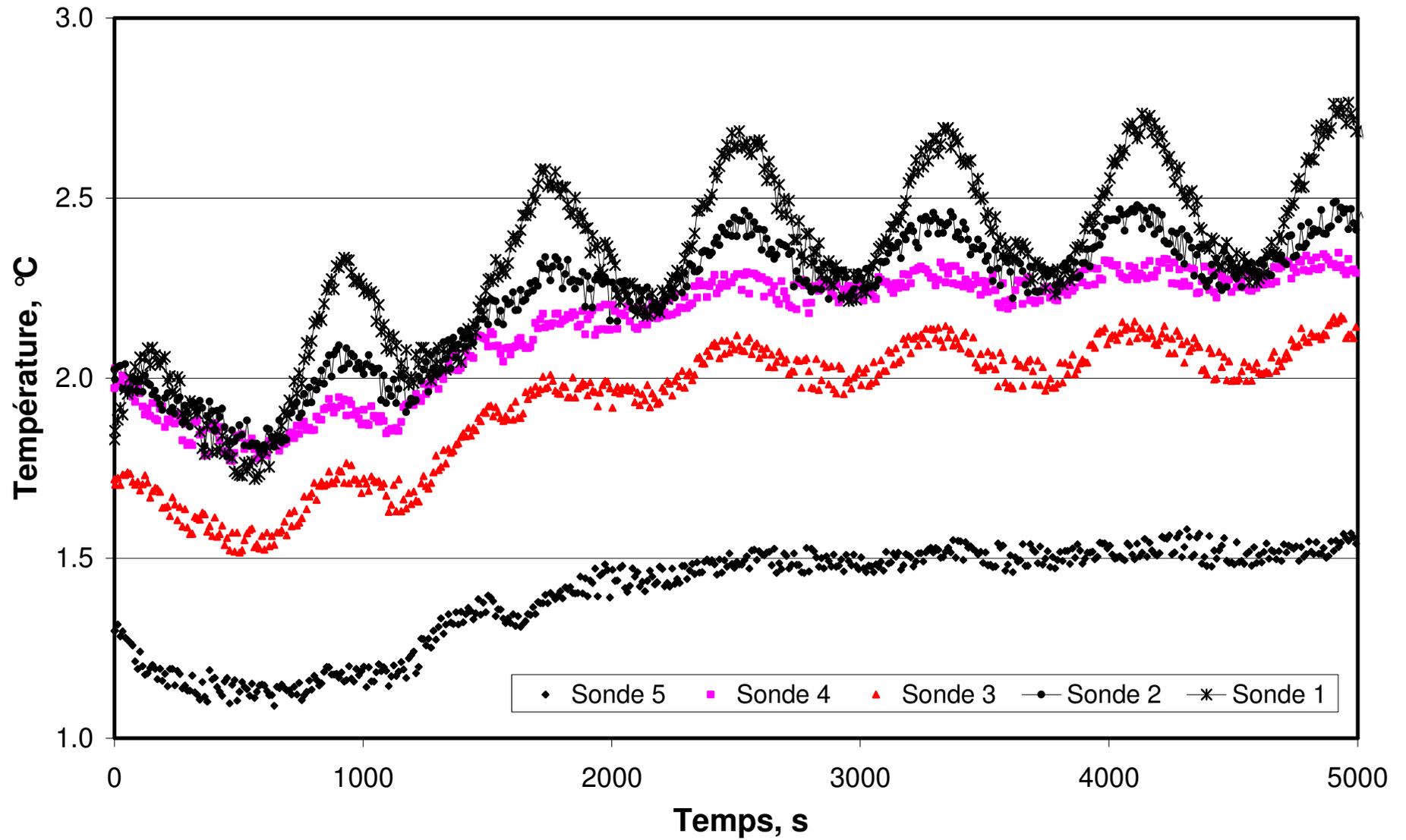


Figure 2.8. Evolution de la température des 5 sondes Pt100.



## **CHAPITRE 3**

# **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Le chapitre 3 est divisé en plusieurs parties décrivant les résultats de chaque type des mesures. La partie 3.1 présente les résultats de la mesure de la diffusivité thermique des bouchons d'hydrates. La partie 3.2 présente toutes les mesures pendant la dissociation des bouchons. La mesure de pression dans la section 3.2.1 nous permet de contrôler le processus correctement et ainsi de déterminer la fin de la dissociation d'un bouchon d'hydrates. Dans la section 3.2.2, la mesure de température en plusieurs points d'un bouchon pendant la dissociation donne l'évolution de température des particules d'hydrates en fonction du temps et de leurs positions. Ces résultats nous permettent de proposer des hypothèses pour le modèle qui sera présenté dans le chapitre 4. Puis, la partie 3.2.3 présente la mesure de la quantité de gaz libéré par la dissociation des hydrates. Grâce à cela, nous pouvons estimer la porosité des bouchons dont les résultats seront détaillés dans la section 3.2.4. Enfin, nous présentons les durées de dissociation des bouchons d'hydrates dans la partie 3.2.5.

### 3.1. Mesure de la diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane.

Nous avons réalisé des mesures sur trois bouchons du deuxième système d'appareillage. Ces bouchons sont obtenus à partir des hydrates formés dans le réacteur secondaire. Quand la vanne liant le réacteur secondaire et le réacteur principal s'ouvre, grâce à l'écart de pression entre les deux réacteurs, les particules d'hydrates sont aspirées vers la cellule de mesure située dans le réacteur principal. En effet, les cristaux d'hydrates étant plus lourds que le n-dodécane, ils décantent et forment un bouchon en bas

Pour fabriquer les deux premiers bouchons, nous avons utilisé un mélange 20% huile – 80% eau (en masse). Les porosités calculées des deux bouchons sont voisines de 0,92. Ce sont donc des bouchons très poreux. Cette valeur importante est expliquée par le fait qu'il n'y a pas assez d'hydrates formés à cause de la quantité importante d'eau dans le mélange liquide initial. En plus, les hydrates formés sont plus légers que l'eau et ils flottent donc entre l'huile et l'eau. Pour cette raison, quand la vanne entre les deux réacteurs s'ouvre, les hydrates sont peu transférés vers la cellule de mesure (Figure 3.1).

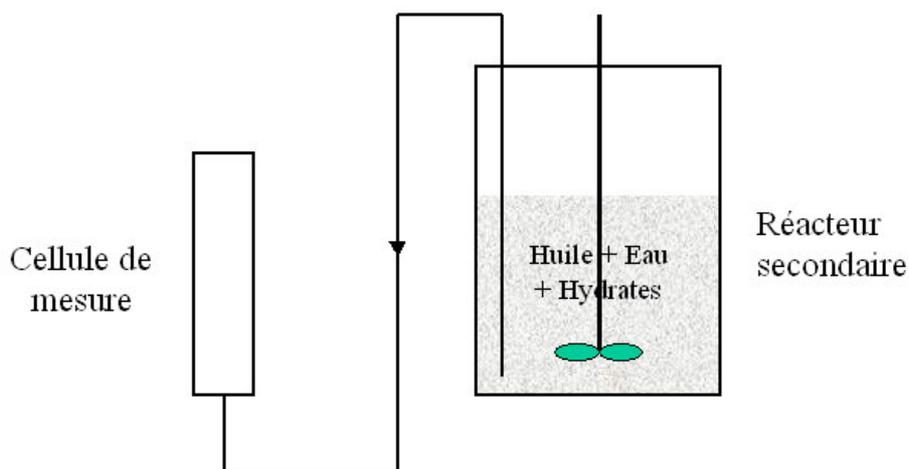


Figure 3.1. Schémas de transfert des hydrates vers la cellule de mesure.

Les trois bouchons ont les mêmes caractéristiques géométriques. Le diamètre des bouchons est de 7 cm. Ils ont une longueur de 15 cm, composés en deux parties : la partie constituée

d'hydrates (avec les pores contenant le liquide) a une longueur de 8 cm, le reste est le liquide (eau et n-dodécane).

Nous avons estimé la diffusivité thermique de trois bouchons d'hydrates à partir d'une solution analytique de l'équation de la chaleur présentée dans l'annexe 2. Deux cas ont été envisagés :

- le bouchon est considéré comme un milieu infini, homogène (1<sup>ère</sup> méthode).
- le bouchon est considéré comme un milieu fini, homogène (2<sup>ème</sup> méthode).

La méthode de calcul sera présentée dans l'annexe 2. La solution analytique a été comparée aux simulations réalisées à l'aide de Femlab. Dans la figure 3.2, nous présentons la relation entre

$\omega' = \frac{2\pi R^2}{tc \alpha}$  et le rapport des amplitudes  $\frac{A_i}{A_j}$  des couples de sondes 1-4, 1-3 et 2-4 :

$\frac{A_i}{A_j} = f(\omega')$ .  $tc$  désigne la période de chauffage,  $R$  le rayon du bouchon d'hydrates,  $\alpha$  la

diffusivité thermique,  $A_i$  l'amplitude de la courbe d'évolution de température de la sonde  $i$  (Figure 2.8). Les résultats sont en bon accord quand le bouchon est considéré comme fini. Il en est de même quand il est considéré infini (Figure 3.2).

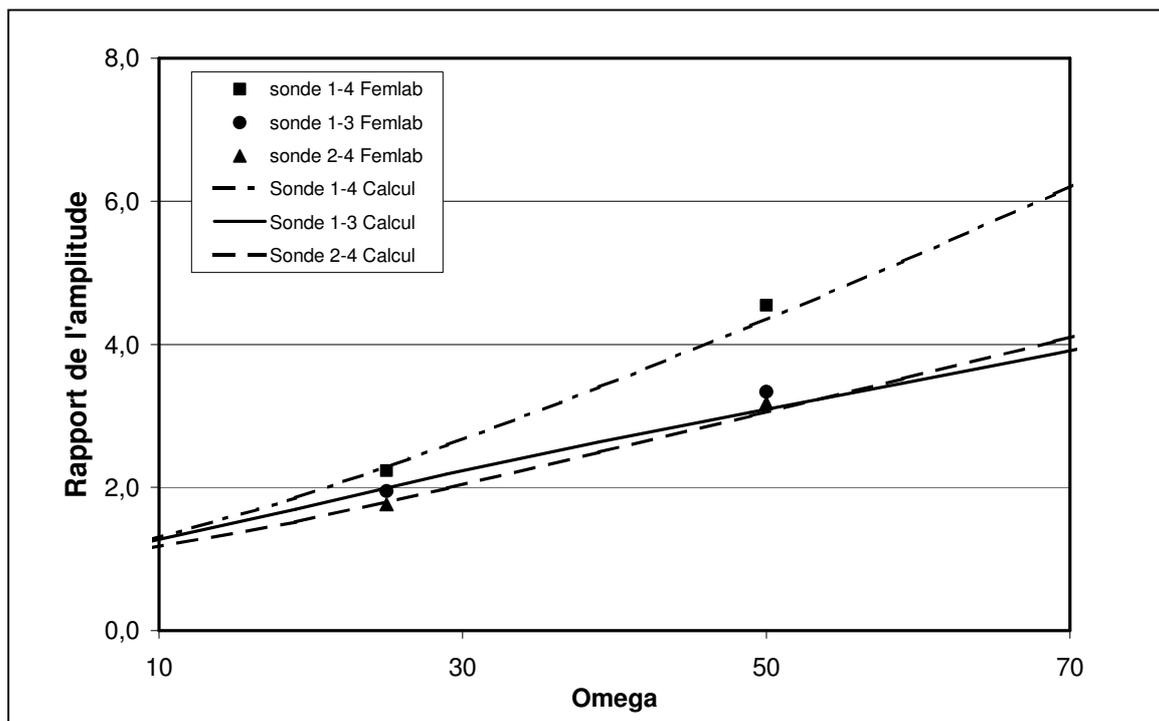


Figure 3.2. Comparaison entre la solution analytique et simulation de Femlab.

Afin de diminuer l'erreur de mesure due à l'imprécision sur la position des sondes Pt100, nous avons choisi les trois couples de sondes 1-4, 1-3 et 2-4 pour estimer la diffusivité thermique de chaque bouchon.

Nous avons chauffé le premier bouchon périodiquement avec des périodes de chauffage  $tc$  comprises entre 700 secondes et 1200 secondes (tension 21,5V) (Annexe 1). L'évolution de la température des 5 sondes Pt100 est présentée dans la figure 3.3.

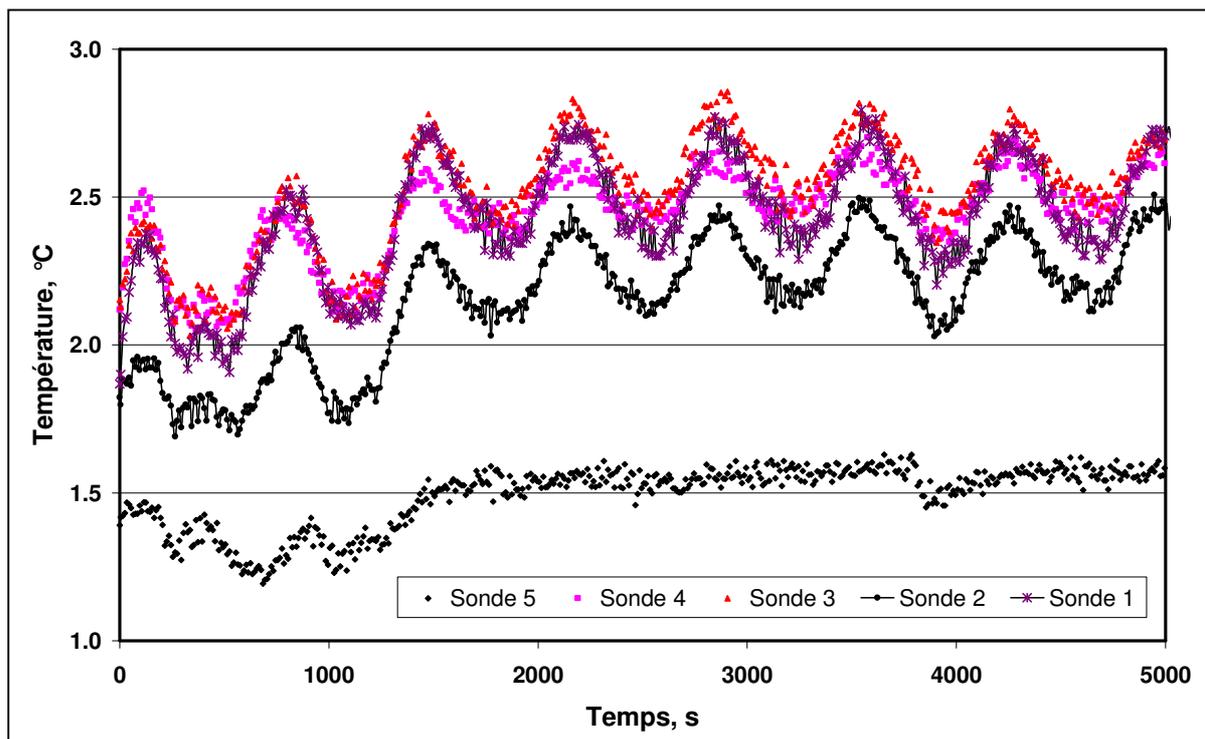


Figure 3.3. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 700\text{s}$ )

Les résultats du calcul de la diffusivité thermique sont présentés dans le tableau 3.1. Ils sont déterminés à partir des valeurs moyennes de  $t_c$  et  $\frac{A_i}{A_j}$  :

$$\alpha = \frac{2\pi R^2}{t_c \cdot f\left(\frac{A_i}{A_j}\right)}$$

|           | 1 <sup>ère</sup> méthode | 2 <sup>ème</sup> méthode |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Sonde 1-4 | 2,36E-07                 | 2,38E-07                 |
| Sonde 1-3 | 2,86E-07                 | 2,84E-07                 |
| Sonde 2-4 | 4,10E-07                 | 4,10E-07                 |
| Moyenne   | 3,11E-07                 | 3,11E-07                 |

Tableau 3.1. Valeurs de la diffusivité thermique pour le premier bouchon.

Nous remarquons que les résultats des deux méthodes sont très proches l'un de l'autre. Cette exploitation des résultats sera commentée ultérieurement.

Nous avons réalisé la même procédure avec le deuxième bouchon. Le résultat est présenté dans le tableau 3.2.

|           | 1 <sup>ère</sup> méthode | 2 <sup>ème</sup> méthode |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Sonde 1-4 | 7.70E-07                 | 8.00E-07                 |
| Sonde 1-3 | 3.80E-07                 | 3.75E-07                 |
| Sonde 2-4 | 1.10E-06                 | 1.05E-06                 |
| Moyenne   | 7.50E-07                 | 7.42E-07                 |

Tableau 3.2. Valeurs de la diffusivité thermique pour le deuxième bouchon.

Espérant obtenir un bouchon massif, nous avons formé un troisième bouchon à partir d'eau pure. Pendant le transfert des hydrates vers la cellule de mesure et à cause de la chute brutale de pression (avant le transfert, le réacteur principal est à pression atmosphérique alors que le réacteur secondaire est sous pression), le mélange eau-hydrates a été refroidi par effet Joule-Thomson mais aussi par dissociation d'une partie des hydrates (le système est entré temporairement dans la zone d'instabilité des hydrates et une partie des hydrates s'est dissociée). Pour cette raison, la température de l'eau est descendue au-dessous de 0°C, entraînant la transformation d'une partie de l'eau en glace (Figure 3.4).

Pour mesurer la diffusivité thermique de ce bouchon glace-hydrates, nous l'avons aussi chauffé périodiquement mais en changeant la tension du courant ( U de 17,2 à 21,5 V) ainsi que la fréquence de chauffage (*tc* de 100s à 600s) (Annexe 1).

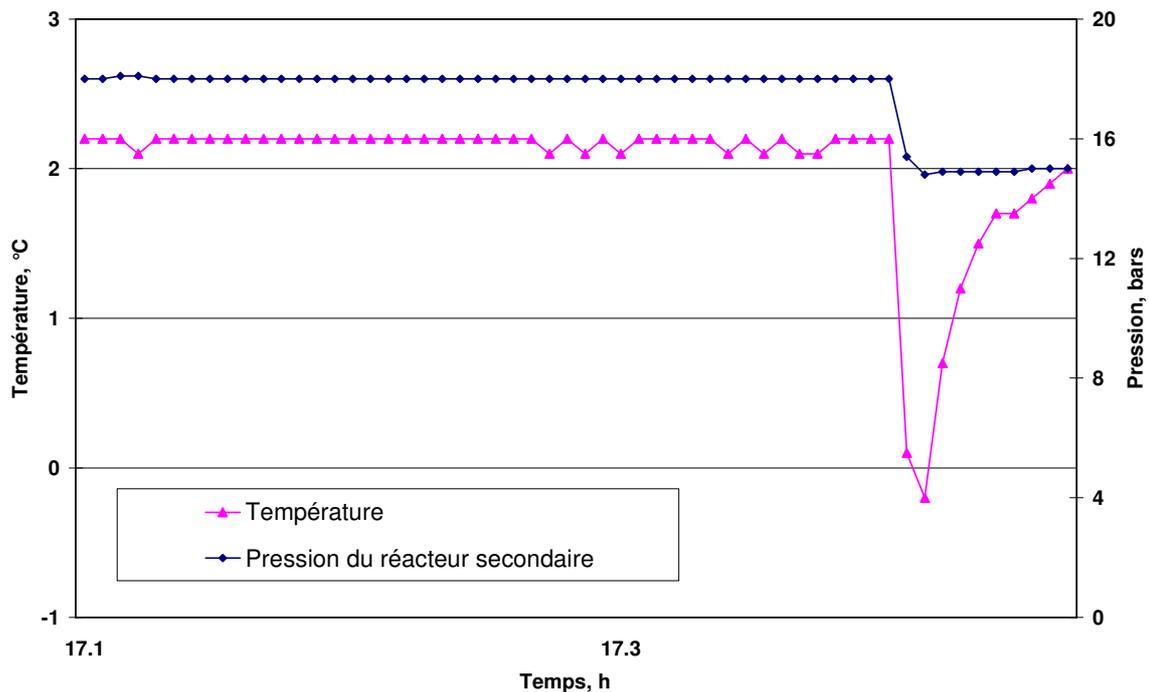


Figure 3.4. Evolution de la pression pendant le transfert des particules d'hydrates

La porosité du bouchon est aussi égale à 0,92. Les valeurs calculées de la diffusivité thermique du bouchon hydrates-glace pour trois couples de sondes Pt100 sont présentées dans le tableau 3.3.

|           | 1 <sup>ère</sup> méthode | 2 <sup>ème</sup> méthode |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Sonde 1-4 | 1,31E-06                 | 1,32E-06                 |
| Sonde 1-3 | 2,26E-06                 | 2,21E-06                 |
| Sonde 2-4 | 1,11E-06                 | 1,11E-06                 |
| Moyenne   | 1,56E-06                 | 1,55E-06                 |

Tableau 3.3. Valeurs de la diffusivité thermique pour le troisième bouchon.

La diffusivité thermique du troisième bouchon est proche de la diffusivité thermique de la glace. Cette comparaison nous confirme la présence de glace dans le bouchon.

Dans les deux premiers bouchons (porosité 0,92), les pores contiennent une quantité importante d'eau et de n-dodécane. Le fait que la diffusivité thermique de ces deux bouchons soit plus grande que celle de l'eau et du n-dodécane montre que la diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane est plus grande que celle de l'eau et celle du n-dodécane. La diffusivité de l'eau, du n-dodécane et de la glace sont présentées dans le tableau 3.4.

|            | Diffusivité thermique, m <sup>2</sup> /s |
|------------|--|
| Eau        | $1,31 \cdot 10^{-7}$                     |
| n-Dodécane | $8 \cdot 10^{-8}$                        |
| Glace      | $1,3 \cdot 10^{-6}$                      |

Tableau 3.4. Diffusivité thermique de l'eau, du n-dodécane et de la glace.

La glace est présente dans le troisième bouchon. La diffusivité thermique du bouchon est plus faible que celle de la glace. La diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane est donc plus petite que celle de la glace.

### **Conclusions**

La diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane est plus grande que celle de l'eau ( $1,31 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s) et plus faible que celle de la glace ( $1,3 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s). Le fait que les bouchons d'hydrates formés soient très poreux ne nous permet pas d'estimer la diffusivité thermique de l'hydrate d'éthane. Le dispositif expérimental a besoins de quelques modifications (par exemple : assurer l'isolation thermique du haut des bouchons) afin d'avoir des conditions opératoires correctes de la méthode de calcul de la diffusivité thermique basée sur le chauffage périodique.

## 3.2. Etude de la dissociation des hydrates d'éthane.

### 3.2.1. Mesure de pression.

Les deux appareillages sont équipés de plusieurs capteurs de pression afin d'acquérir des mesures de pression, mais aussi de contrôler la dissociation d'un bouchon (Figure 3.5).

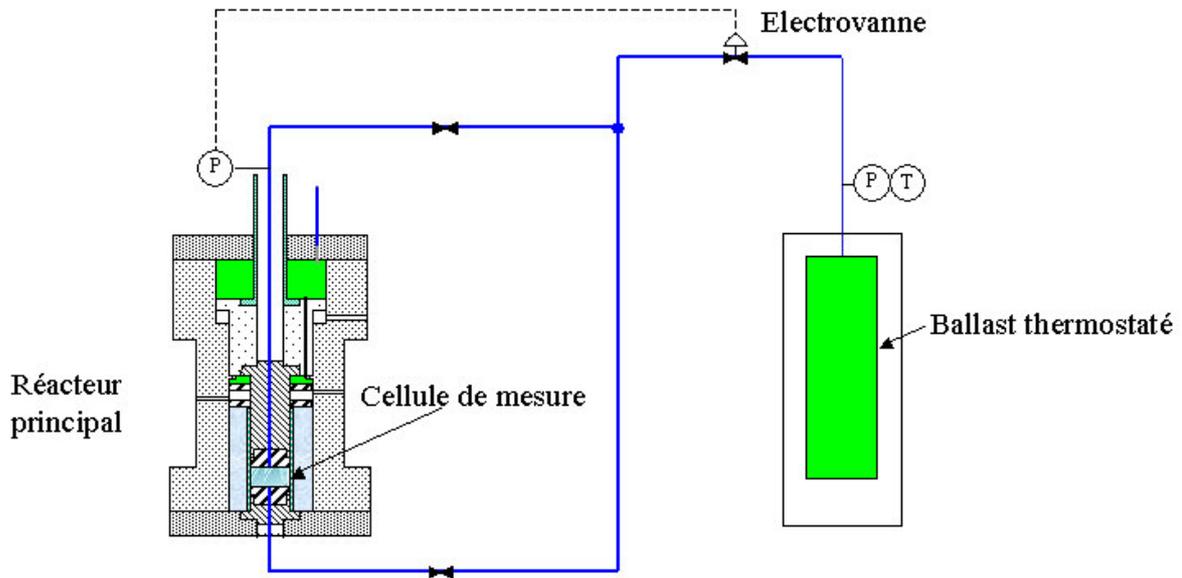


Figure 3.5. Schéma de principe du contrôle de pression pendant la dissociation.

Pendant la dissociation, la pression du bouchon reste constante grâce à l'utilisation d'un système composé d'une électrovanne et d'un capteur de pression tandis que la pression du ballast augmente en proportion à la quantité du gaz récupéré lors de la dissociation des hydrates (Figure 3.6).

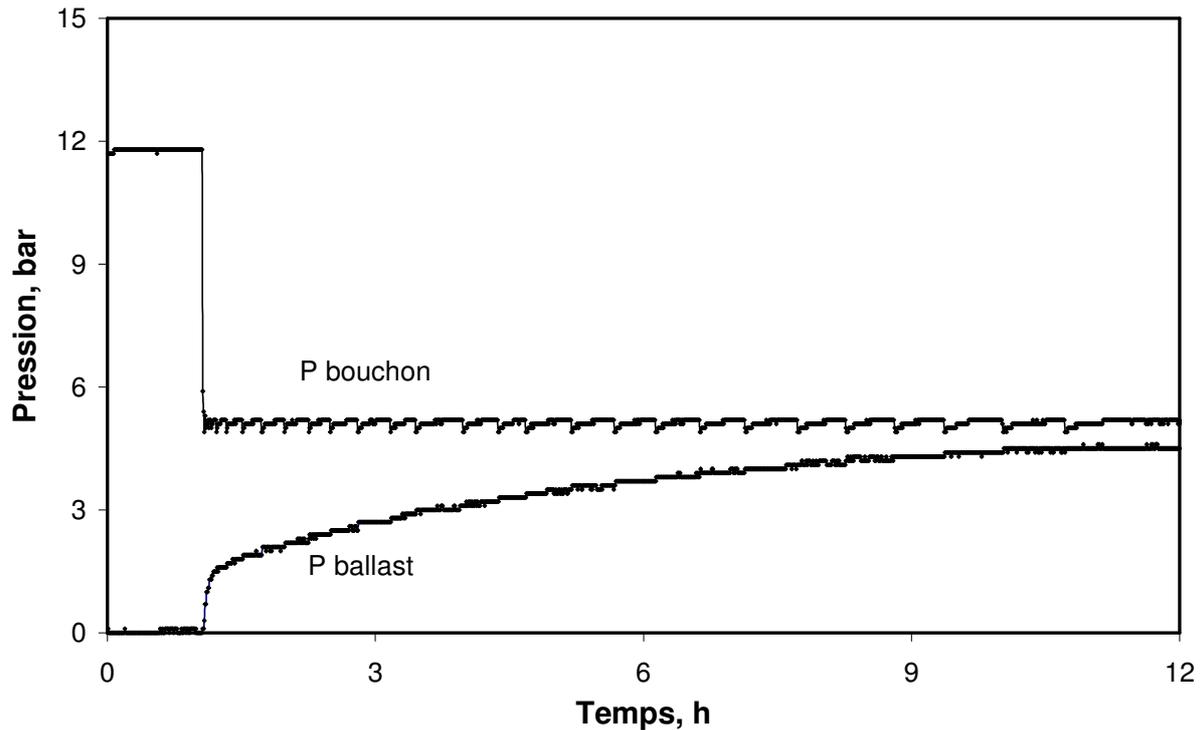


Figure 3.6. Evolution de pression pendant la dissociation d'hydrates.

Dès la dépressurisation (vers l'atmosphère), la pression descend rapidement dans la zone d'instabilité des hydrates. Le bouchon commence à se dissocier. Quand la pression du bouchon est inférieure à la valeur de consigne, l'électrovanne se ferme tandis que la dissociation continue. Donc, le gaz qui est libéré par ce processus va faire augmenter la pression dans la cellule. Si la pression dépasse la valeur de consigne, la vanne s'ouvre automatiquement et il y a une nouvelle baisse de pression. Nous observons ce comportement dans pratiquement toutes les expériences. Quand la dissociation se termine, il n'y a plus d'augmentation de pression.

La fréquence ouverture/fermeture de la vanne est donc directement proportionnelle à la vitesse de dissociation. Sur la figure 3.6, on observe qu'au début, la fréquence ouverture/fermeture de la vanne est importante et que la pression du ballast augmente brutalement. Puis, la vanne s'ouvre ou se ferme moins souvent et la pression du ballast augmente beaucoup moins vite. La vitesse de dissociation baisse avec le temps.

### 3.2.2. Mesure de température.

Pendant la dissociation, nous avons mesuré la température du bouchon en utilisant les cinq sondes Pt100 (Figure 2.3). Le sonde 5 est au centre du bouchon tandis que le sonde 1 est la plus proche de la paroi du tube. Les figures 3.7 et 3.8 présentent le rapport entre la température aux cinq positions pendant la dissociation et la température initiale  $T_{begin}$  (avant la dépressurisation). La figure 3.7 est relative aux premiers instants, alors que la figure 3.8 est relative au processus global.

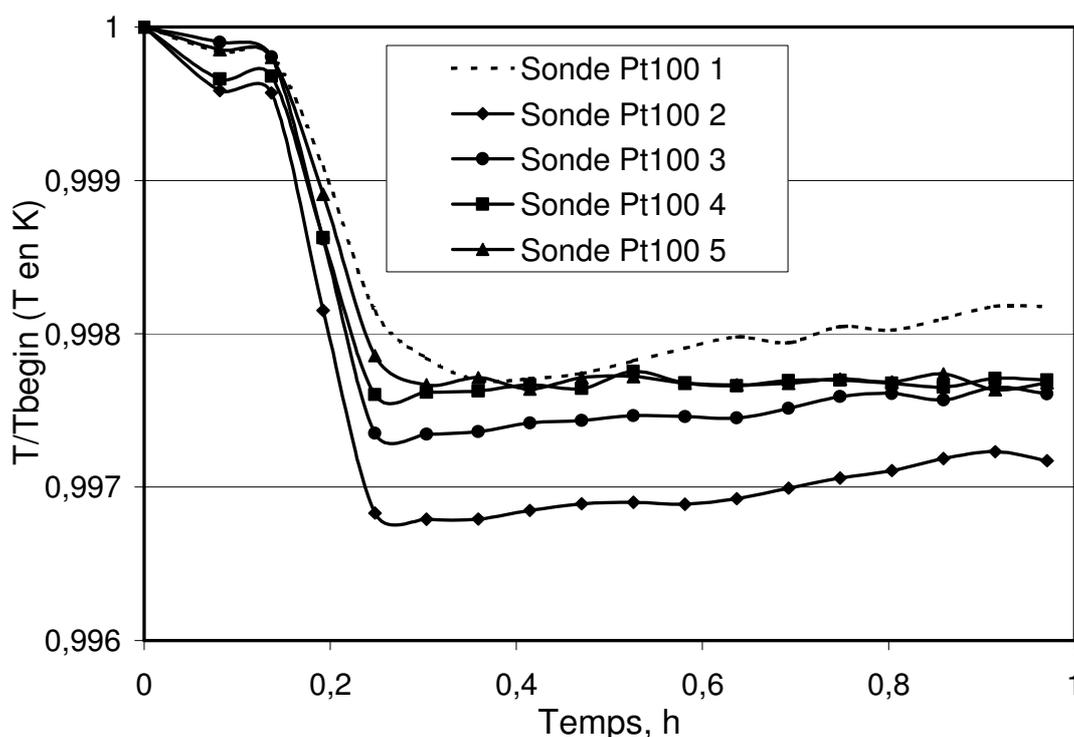


Figure 3.7. Température des 5 sondes Pt100 avant et juste après la dépressurisation.

Avant la dépressurisation, nous observons que la température est homogène partout dans le bouchon et que cette valeur est égale à celle de la surface intérieure de la conduite. Ensuite, la pression est baissée manuellement à la valeur choisie et nous avons observé que la température du bouchon diminue aussi jusqu'à une valeur constante (en équilibre thermodynamique avec la pression opératoire) et homogène pour toutes les sondes. Ce comportement est expliqué par le fait que la dissociation commence et consomme de l'énergie à cause de son caractère endothermique et que le système a tendance à revenir à l'état le plus stable (c'est-à-dire à l'équilibre).

Ce phénomène nous permet d'émettre une hypothèse de base pour le modèle numérique qui sera présenté dans le chapitre 4. Nous considérons que juste après la dépressurisation, le bouchon est à la même température partout. Puis, la température n'est plus uniforme car la dissociation se fera du bord extérieur vers le cœur.

Dans la figure 3.8, nous pouvons observer le comportement des 5 positions. Si une couche d'hydrate reçoit une quantité de chaleur suffisante (égale à la chaleur latente) venant de son environnement, elle se dissociera en liquide et gaz. La zone où se trouve le sonde 1 est la plus

proche de la paroi du tube, elle reçoit donc plus rapidement de la chaleur que les autres. Pour cette raison, la température de cette zone augmente plus vite comparée aux quatre autres. Ensuite, ce sont les sondes 2, 3, 4 et 5 qui nous signalent l'augmentation de température. Le centre du bouchon reçoit la chaleur le plus tardivement. C'est pourquoi la température de la sonde 5 reste constante longtemps avant qu'une quantité chaleur suffisante l'atteigne pour dissocier les particules d'hydrates.

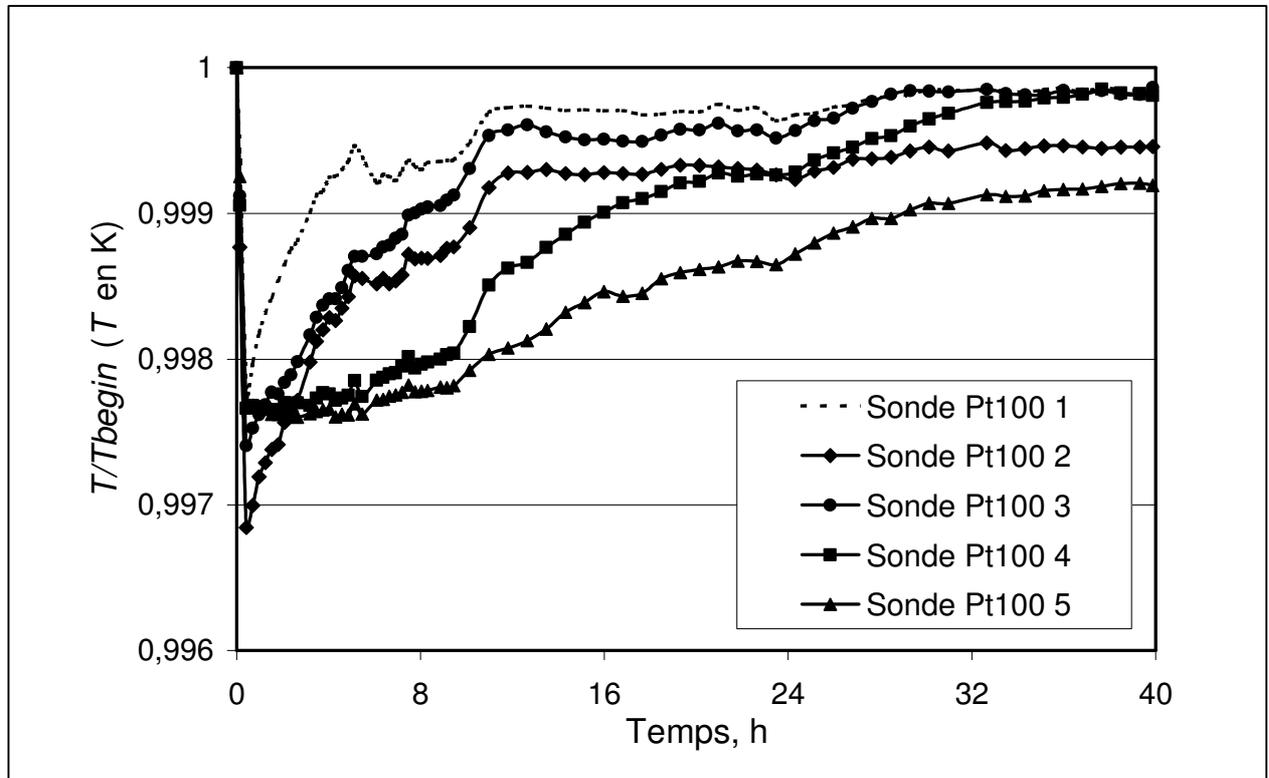


Figure 3.8. Températures des 5 sondes Pt100 du processus global.

Les mesures de température pendant la dissociation nous montrent qu'un bouchon d'hydrates dans une conduite est dissocié radialement. La couche d'hydrates la plus proche de la source de chaleur (la paroi de la conduite) est fondue plus tôt que les autres couches du bouchon.

### 3.2.3. Mesure de quantité de gaz libéré de la dissociation des hydrates.

La mesure de la quantité de gaz libéré à partir de la dissociation des hydrates joue un rôle essentiel dans la détermination du temps de dissociation, de la vitesse de dissociation des hydrates et aussi du calcul de la porosité des bouchons.

Le gaz libéré par la dissociation est envoyé vers un ballast dont nous connaissons le volume. En mesurant sa pression et sa température, nous pouvons déterminer la quantité de gaz libérée par la dissociation.

Le nombre de moles de gaz récupéré dans le ballast obéit à l'équation :

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (3.1)$$

$n$  désigne le nombre de moles,  $P$  la pression du ballast,  $T$  la température du ballast,  $Z$  le coefficient de compressibilité et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Les figures 3.9 et 3.10 représentent l'évolution de la pression du ballast pendant la dissociation des deux bouchons de différents diamètres (7 et 10,75 cm). Les deux bouchons ont quasiment la même porosité (0,61 et 0,64 respectivement).

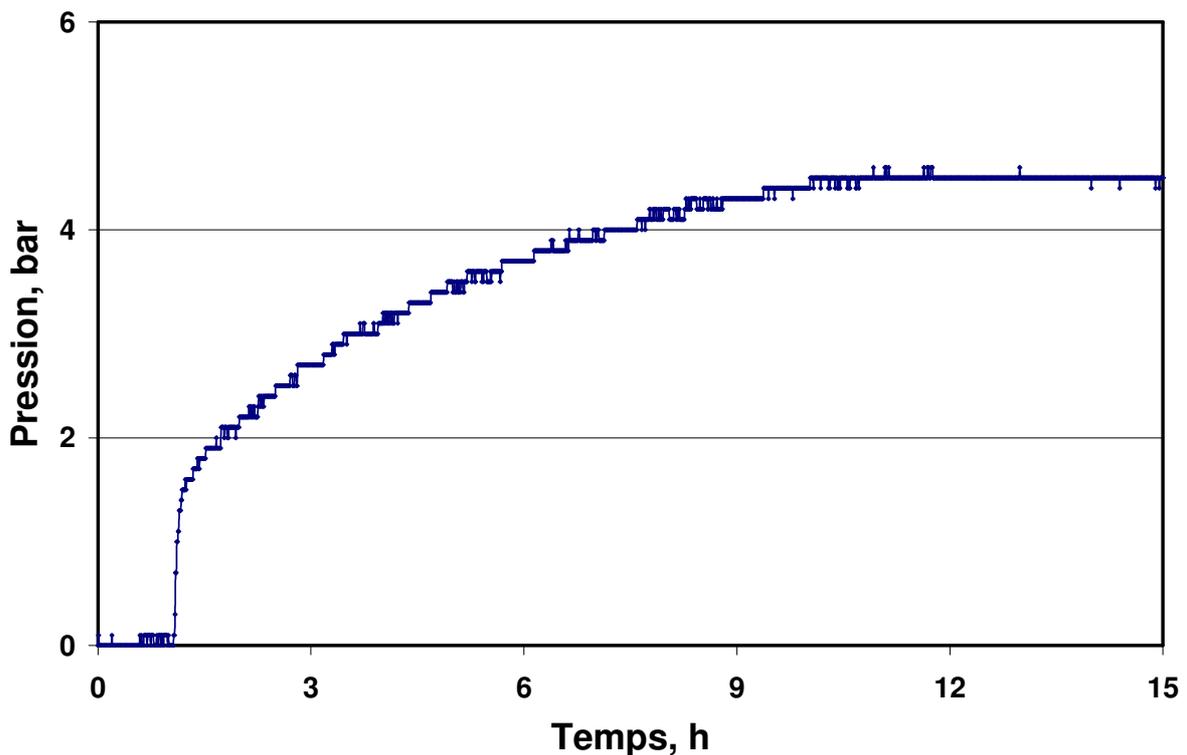


Figure 3.9. Pression du ballast pendant la dissociation d'un bouchon de diamètre 7cm.

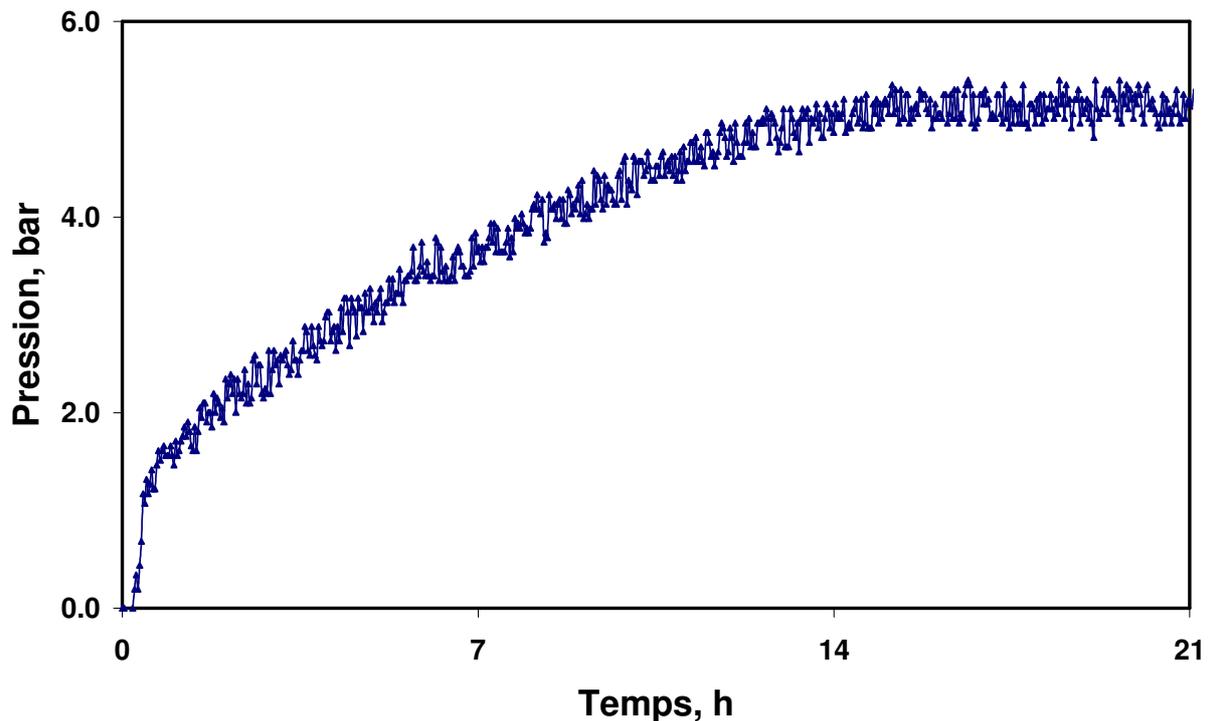


Figure 3.10. Pression du ballast pendant la dissociation d'un bouchon de diamètre 10,75cm.

Nous pouvons constater que les deux courbes ont qualitativement la même forme. Dès que la dépressurisation commence, la vitesse de dissociation est importante, une quantité importante de gaz venant de la dissociation entre dans le ballast. La pression augmente brutalement. Ensuite, les particules d'hydrates sont dissociées de moins en moins vite, l'augmentation de pression est de plus en plus douce. Quand le bouchon est totalement fondu, il n'y a plus d'hydrates dans le système, la source de gaz a disparu. La pression du ballast devient stable. C'est le signe de la fin de la dissociation du bouchon.

Le changement de vitesse de dissociation peut être expliqué par plusieurs raisons :

- Une partie du gaz soluble dans le n-dodécane ne peut pas sortir tout de suite quand nous dépressurisons le système (vers l'atmosphère) (c.f. 2.4.3). Donc, nous les récupérons dans le ballast.
- Dès la dépressurisation, le bon contact entre le bouchon et la surface intérieure de la conduite (ils se collent l'un à l'autre) favorise le transfert de chaleur venant de la paroi afin de faire fondre le bouchon. Ensuite, avec la dissociation radiale, le bouchon et la paroi s'éloignent l'un de l'autre et sont séparés par le fluide liquide ( mélange eau – n-dodécane) produit par la dissociation. La capacité de transfert thermique de cette phase liquide est moins bonne que la phase solide (les hydrates).
- La force motrice de la dissociation est le gradient de température entre le bouchon et son environnement. Ce gradient diminue avec le temps puisque la distance entre la paroi du tube et la surface du bouchon augmente.

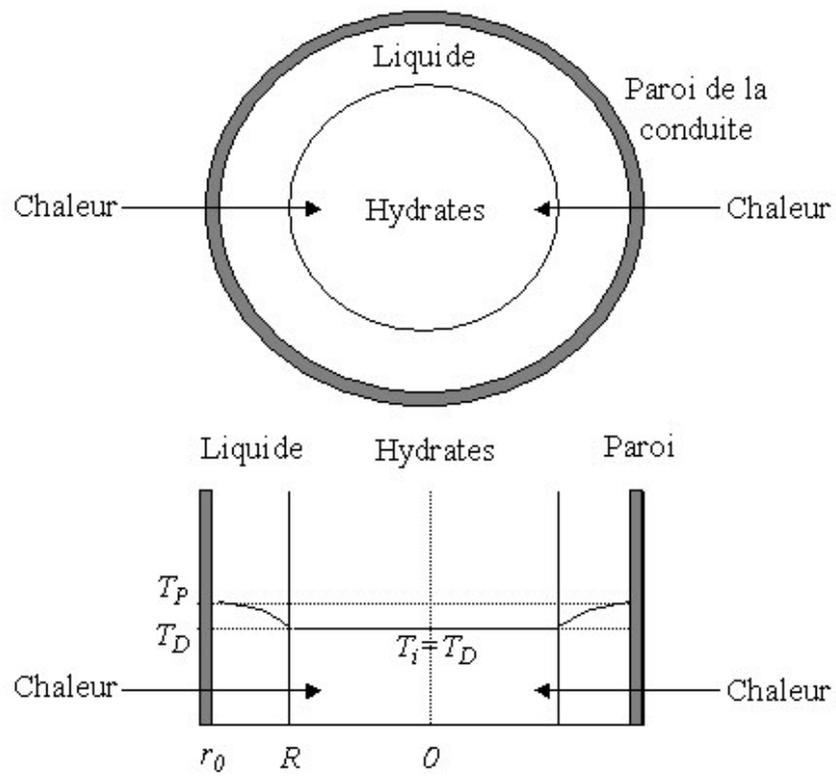


Figure 3.11. Température dans la conduite pendant la dissociation.

### 3.2.4. Mesure de porosité d'un bouchon.

La porosité ( $\varepsilon$ ) est un paramètre important qui influence beaucoup la valeur du temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates dans les conduites. Dans notre étude, la combinaison des mesures de pression et de température du ballast et la visualisation nous permettent de déterminer cette valeur.

La figure 3.12 nous explique comment estimer la hauteur d'un bouchon. Dans la figure 3.12, nous pouvons distinguer la frontière entre la phase solide (hydrates) (en bas) et la phase gazeuse (transparent, en haut). Nos appareillages sont équipés de paire de hublots en saphir à différents niveaux permettant de déterminer la hauteur du bouchon. Grâce à cette valeur, nous pouvons calculer le volume du bouchon  $V_b$ .

A partir du nombre de moles calculé dans la partie précédente et la masse volumique de l'hydrate, nous connaissons le volume total de particules d'hydrates présentes dans le bouchon  $V_H$ .

La porosité d'un bouchon est alors calculée par l'équation suivante.

$$\varepsilon = \frac{V_b - V_H}{V_b}$$

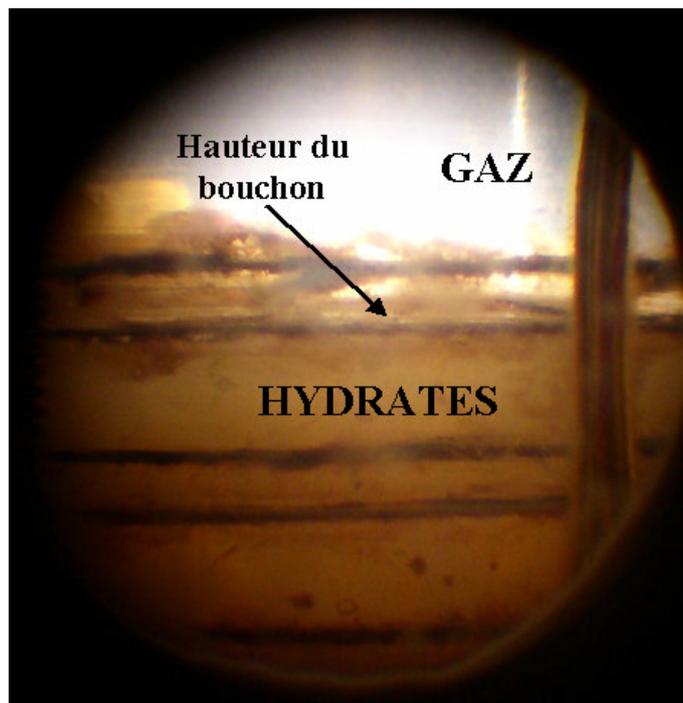


Figure 3.12. Détermination de la hauteur d'un bouchon.

Tous les bouchons que nous avons obtenus ont une porosité entre 0,27 et 0,92 (Tableau 3.8). Ces résultats sont cohérents avec ce que Lysne a constaté. Il a trouvé que les bouchons d'hydrates sont poreux et que leur porosité varie de 0,33 à 0,84.

### 3.2.5. Durée de dissociation des bouchons d'hydrate.

A partir des mesures de pression et de température du ballast, nous pouvons estimer le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates. La fin de la dissociation est marquée par la constance de la pression du ballast. Le tableau 3.5 résume les résultats expérimentaux obtenus quand nous dissociions les deux différents types de bouchons correspondant aux diamètres 7 cm et 10,75 cm.

| Bouchon     | Diamètre<br>cm | Porosité | $(T_{paroi} - T_{diss}), ^\circ\text{C}$ | Temps de<br>dissociation, h |
|-------------|----------------|----------|--|-----------------------------|
| 06-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 2,0                                      | Pas de résultat             |
| 10-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 2,6                                      | 10                          |
| 17-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 3,0                                      | 24 (*)                      |
| 05-Jan-2004 | 7              | 0,61     | 2,9                                      | 18                          |
| 12-Jan-2004 | 7              | 0,86     | 1,1                                      | 29                          |
| 10-Fév-2004 | 7              | 0,64     | 2,0                                      | 21                          |
| 11-Fév-2004 | 7              | 0,77     | 1,8                                      | 24                          |
| 17-Fév-2004 | 7              | 0,72     | 2,0                                      | 20                          |
| 01-Mar-2004 | 7              | 0,76     | 1,1                                      | 30                          |
| 25-Mar-2004 | 10,75          | 0,86     | 1,7                                      | 30                          |
| 29-Mar-2004 | 10,75          | 0,57     | 2  | 47                          |
| 01-Avr-2004 | 10,75          | 0,27     | 0,9                                      | 163                         |
| 19-Avr-2004 | 10,75          | 0,76     | 1,4                                      | 54                          |
| 23-Avr-2004 | 10,75          | 0,65     | 1,0                                      | 99                          |
| 03-Mai-2004 | 10,75          | 0,65     | 2,2                                      | Pas de résultat             |
| 05-Mai-2004 | 10,75          | 0,89     | 0,9                                      | 56                          |
| 10-Mai-2004 | 10,75          | 0,83     | 2,1                                      | 40                          |

(\*) : le bouchon est partiellement rempli par de la glace

Tableau 3.5. Temps de dissociation des bouchons d'hydrates.

La porosité des bouchons de 7 cm de diamètre varie entre 0,61 et 0,92 tandis que celle des bouchons de 10,75 cm de diamètre est entre 0,27 et 0,89. L'écart entre la température de dissociation imposée par la pression opératoire et la température de la paroi du cylindre varie entre 0,9 et 3°C (la température des bouchons reste toujours au-dessus de 0°C sauf le troisième bouchon).

Nous pouvons voir que le temps de dissociation est plus long quand la température de dissociation est plus importante, le bouchon plus compact ou le bouchon plus grand. Ces phénomènes sont reproductibles pour les bouchons d'hydrates d'éthane de différents diamètres et aussi pour les bouchons d'hydrates d'autres gaz (méthane – étude de **Peters**).

Le fait qu'il faut plus de temps pour dissocier un bouchon quand la température de dissociation augmente est expliqué par la force motrice du processus. La chaleur nécessaire pour faire fondre un bouchon vient de la différence de température entre la paroi de conduite et celle du bouchon lui-même. Nous considérons que la température de la paroi reste constante pendant la dissociation. Ainsi, si la température des hydrates diminue, l'écart de température entre elle et la paroi devient plus grand, la quantité de chaleur est plus importante. Donc, le temps de dissociation est plus court. Dans le tableau 3.5, nous pouvons remarquer que les bouchons du 11 février et du 1 mars ont la même taille (diamètre 7 cm) et la même porosité ( $\varepsilon = 0,76$ ). Par

contre, le bouchon du 1 mars a été dissocié plus lentement (30h) que l'autre (24h) parce que son écart de température ( $\Delta T = 1,1^\circ\text{C}$ ) était plus faible que celui du bouchon du 11 février ( $\Delta T = 1,8^\circ\text{C}$ ). Nous avons le même phénomène pour ceux du 25 mars et du 5 mai. Dans le cas où la pression de dépressurisation imposerait une température de dissociation proche de la température de la conduite, la durée de dissociation devient infinie. Le bouchon du 1 avril a été dissocié avec un écart de température assez faible ( $0,9^\circ\text{C}$ ) et il a fallu 163 heures pour le dissocier.

La deuxième remarque concernant la relation entre la porosité d'un bouchon et le temps de dissociation est expliqué par la quantité d'hydrates présents dans le bouchon. Quand la porosité est plus faible, il y a moins de pores dans les bouchons, c'est-à-dire il y a plus d'hydrates. Donc il faut plus de temps pour les dissocier. Les expériences du 1 avril, du 23 avril et du 5 mai confirment cette idée. Les trois bouchons de même taille (diamètre 10,75 cm) sont dissociés avec le même écart (environ  $0,9^\circ\text{C}$ ) entre la température de la paroi et celle de dissociation. Par contre ils ont des porosités différentes. Le bouchon le plus compact (porosité 0,27) a besoin de plus de temps pour se dissocier (163 heures). Il faut moins de temps (environ 99h) pour faire fondre le bouchon ayant la porosité intermédiaire ( $\varepsilon = 0,65$ ). Enfin, le temps de dissociation est le plus court (56h) pour dissocier le bouchon le plus poreux ( $\varepsilon = 0,89$ ).

La dernière remarque concernant la relation entre le diamètre d'un bouchon et le temps de dissociation est expliqué aussi par la quantité d'hydrates présents dans le bouchon. Dans un grand bouchon, il y a plus d'hydrates que dans un bouchon plus petit ayant la même porosité. Pour cette raison, il faut plus de temps pour dissocier le bouchon le plus grand. Les bouchons du 1 mars et du 19 avril ont la même porosité ( $\varepsilon = 0,76$ ) mais il faut 54h pour dissocier le deuxième tandis qu'il ne faut que 30h pour faire fondre le premier, car le deuxième bouchon est plus grand que l'autre (10,75 cm contre 7 cm) malgré un écart de température plus important ( $1,4^\circ\text{C}$  contre  $1,1^\circ\text{C}$ ).

# **CHAPITRE 4**

## **MODELISATION**

Dans ce chapitre, nous présenterons un modèle afin d'estimer la durée de dissociation d'un bouchon d'hydrates de gaz à partir des conditions opératoires et des caractéristiques physiques des composants existant dans le système expérimental (Tableau 4.1).

| Caractéristiques                          | Valeur |
|---|--------|
| <u>Hydrates de méthane</u>                |        |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>        | 914    |
| Chaleur de dissociation, kJ/kg            | 527    |
| <u>Hydrates d'éthane</u>                  |        |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>        | 959    |
| Chaleur de dissociation (en eau), kJ/kg   | 515    |
| Chaleur de dissociation (en glace), kJ/kg | 188    |
| Chaleur spécifique, kJ/kg.K               | 2,0    |
| <u>Eau</u>                                |        |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>        | 1000   |
| Conductivité thermique, W/mK              | 0,55   |
| Chaleur spécifique, kJ/kg.K               | 4,2    |
| <u>Glace</u>                              |        |
| Chaleur spécifique, kJ/kg.K               | 2,5    |
| Conductivité thermique, W/mK              | 2,33   |
| <u>n-Dodécane</u>                         |        |
| Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>        | 748    |
| Conductivité thermique, W/mK              | 0,143  |
| Chaleur spécifique, kJ/kg.K               | 2,16   |

Tableau 4.1. Caractéristiques physiques des hydrates, de l'eau et du n-dodécane

Nous proposons, d'abord dans la section 4.1, d'examiner le mécanisme de la dissociation d'un bouchon d'hydrates de gaz. Puis, dans la partie 4.2, nous présentons un modèle qui résout le problème à frontière mobile par la méthode d'enthalpie basée sur la conduction de chaleur dans le bouchon d'hydrates. Ensuite, pour éviter la complexité de la résolution numérique de la méthode précédente, nous présentons la méthode quasi-stationnaire dans la partie 4.3. Afin d'examiner la différence entre les deux méthodes, nous les comparons. Dans la section 4.6, nous validons notre modélisation en la comparant avec les données bibliographiques et nos résultats expérimentaux. Finalement, nous présentons une interprétation du transfert thermique quand de la glace est présente dans le bouchon.

#### 4.1. Mécanisme de la dissociation d'un bouchon.

Avant la dépressurisation, le système est stable. La pression est juste au-dessus de la pression d'équilibre. La température est homogène dans le bouchon et égale à la température de la paroi.

Dès qu'on dépressurise, la pression et la température de bouchon commencent à descendre. Nous avons remarqué qu'il faut quelques minutes pour que la température baisse à sa valeur minimale et qu'il faut environ la moitié de cette période pour que la pression puisse atteindre la valeur désirée (Figure 4.1).

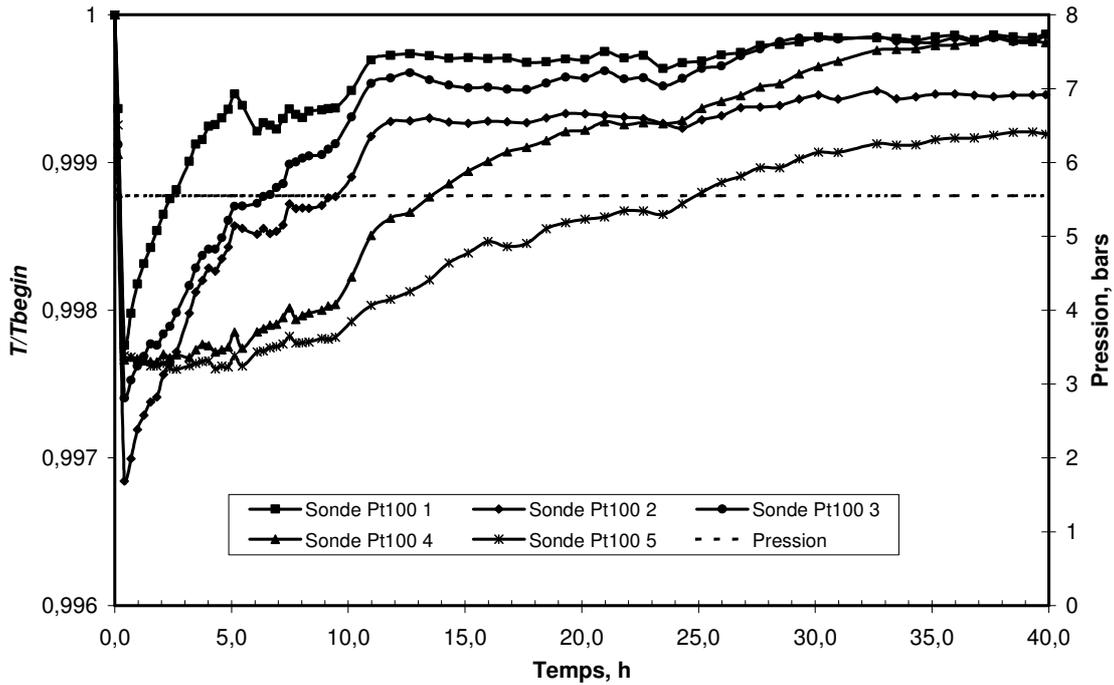


Figure 4.1. Evolution de la température et de la pression du bouchon pendant la dissociation

Il existe plusieurs processus pour libérer du gaz quand on dépressurise le système. Le gaz peut sortir du réacteur soit par diffusion moléculaire dans le liquide, soit après germination de bulles de gaz et transport de celles-ci vers le ciel gazeux.

Supposons que la diffusion soit le processus limitant, nous pouvons estimer l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que le gaz sorte du bouchon par l'équation suivante :

$$t = \frac{H_b^2}{\mathcal{D}}$$

où  $H_b$  est la hauteur du bouchon,  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion de l'éthane dans le dodécane. En absence de données concernant la diffusion de l'éthane dans le dodécane, nous avons pris la valeur du coefficient de diffusion de l'éthane dans l'heptane comme la valeur de référence ( $5,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Pour un bouchon d'une hauteur de 10 cm, il faut donc 500 heures pour que le gaz puisse sortir de la phase liquide. Cette estimation nous permet de conclure que le gaz ne sort pas du système par diffusion dans le dodécane. Le fait que le bouchon ait besoin d'aussi peu de temps pour évacuer le gaz conforte l'hypothèse de germination des bulles de gaz (Figure 4.2).

Entre le moment de la dépressurisation et le moment où la température revient à l'équilibre correspondant à la nouvelle pression de dissociation, le bouchon d'hydrates reste dans la zone d'instabilité des hydrates. Pour cette raison, une partie des hydrates va se dissocier en eau ou en glace et gaz. Les transferts de matière (éthane) se font ainsi à l'échelle du cristal et de la goutte de dodécane : le temps caractéristique est alors  $t' = \frac{R_{goutte}^2}{\mathcal{D}}$  où  $R_{goutte}$  est le rayon de la goutte (typiquement  $100 \mu\text{m}$ ) soit 2 secondes. Nous pouvons estimer la quantité d'hydrates dissociés dans cette période par un simple bilan thermique, en supposant le système adiabatique.

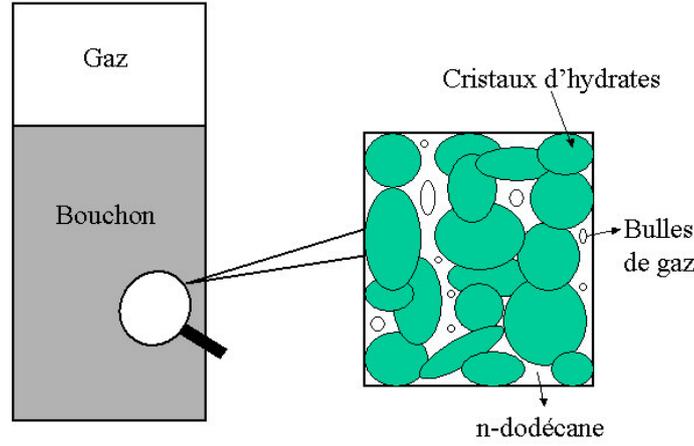


Figure 4.2. Le dégazage dans le bouchon pendant la dépressurisation.

Nous établissons le bilan thermique pour une unité de masse en négligeant les variations de volume après changement de phase.

$$\psi(1-\varepsilon)\rho_H L_{H \rightarrow W} = \Delta T \left[ (1-\varepsilon)(1-\psi)c_H \rho_H + \varepsilon c_L \rho_L + \psi(1-\varepsilon)c_W \rho_W \right] \quad \text{si } T_{\text{équilibre}} > 0^\circ\text{C} \quad (4.1)$$

$$\psi(1-\varepsilon)\rho_H L_{H \rightarrow G} = \Delta T \left[ (1-\varepsilon)(1-\psi)c_H \rho_H + \varepsilon c_L \rho_L + \psi(1-\varepsilon)c_G \rho_G \right] \quad \text{si } T_{\text{équilibre}} \leq 0^\circ\text{C} \quad (4.2)$$

$\psi$  désigne la fraction d'hydrates dissociés en eau (ou en glace) et en gaz à partir du début de la dépressurisation jusqu'au moment où l'état d'équilibre est établi,  $c$  la capacité calorifique massique,  $\varepsilon$  la porosité du bouchon,  $L$  la chaleur latente,  $\Delta T$  l'écart entre la température avant dépressurisation et la température de dissociation. Les indices  $H$ ,  $W$ ,  $G$  désignent respectivement l'hydrate, l'eau liquide et la glace.

Au cas où la température de dissociation est supérieure à  $0^\circ\text{C}$ , la quantité d'hydrates dissociés sera

$$\psi = \frac{\Delta T((1-\varepsilon)\rho_H c_H + \varepsilon \rho_L c_L)}{(1-\varepsilon) \left[ \rho_H L_{H \rightarrow W} + \Delta T(c_H \rho_H - c_W \rho_W) \right]} \quad (4.3)$$

La porosité d'un bouchon d'hydrates varie entre 0,2 et 0,95. Pour estimer la quantité maximale d'hydrates dissociés, on prend l'écart de température maximal ( $4^\circ\text{C}$ ).

Avec une porosité de 0,2 à 0,95, nous obtenons une fraction d'hydrates dissociés  $\psi$  dans l'intervalle de 0,018 à 0,20. Cette quantité est faible par rapport à la quantité totale d'hydrates. Quand la température de dissociation est inférieure à  $0^\circ\text{C}$ , la quantité d'hydrates dissociés en glace est calculée par l'équation (4.4).

$$\psi = \frac{\Delta T((1-\varepsilon)\rho_H c_H + \varepsilon \rho_L c_L)}{(1-\varepsilon)(\rho_H L_{H \rightarrow G} + \Delta T(c_H \rho_H - c_G \rho_G))} \quad (4.4)$$

Pour estimer la quantité d'hydrates dissociés, on prend une valeur moyenne de l'écart de température dans nos expériences  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ . Avec une porosité de 0,2 à 0,95, nous obtenons une fraction d'hydrates dissociés  $\psi$  dans l'intervalle de 0,20 à 1, c'est-à-dire qu'il y a environ de 20 à 100 % d'hydrates dissociés. Cette quantité devient importante par rapport à la quantité totale d'hydrates. Avant d'être chauffés par la paroi, une partie importante des hydrates est donc déjà dissociée en glace.

En résumé, lors de la dépressurisation, le bouchon est d'abord refroidi par l'effet Joule-Thomson. Puis, la dissociation d'une partie des hydrates refroidit une nouvelle fois le bouchon. La courte durée entre la dépressurisation et le minimum de température s'explique par la libération du gaz après germination des bulles de gaz à l'intérieur du bouchon. Ceci constituera l'état initial du système avant transfert de chaleur entre la paroi et le bouchon. Le système est alors constitué de n-dodécane, d'hydrate d'éthane, d'eau ou de glace. Il est supposé homogène. L'écart de température entre le bouchon et la paroi du tube conduira à un flux de chaleur de la paroi vers le bouchon. La dissociation se fera radialement à partir de la paroi. Dès qu'une couche d'hydrates (en fait un mélange) reçoit une quantité de chaleur suffisante (correspondant à la chaleur latente), elle sera dissociée.

Quand la température de dissociation est supérieure à  $0^\circ\text{C}$ , la couche d'hydrate est constituée essentiellement d'hydrate (et de dodécane). Quand la température de dissociation, est inférieure à  $0^\circ\text{C}$ , la couche d'hydrate est composée d'hydrate d'éthane et de glace (et de dodécane).

## 4.2. Méthode enthalpique.

Dans ce modèle, les bouchons d'hydrate sont considérés suffisamment poreux. La pression est donc homogène le long du bouchon. Pour dissocier un bouchon d'hydrates, la pression est abaissée suffisamment lentement des deux côtés du bouchon (mais rapidement devant le temps de dissociation) pour que la température du bouchon soit toujours au-dessus de  $0^\circ\text{C}$ . Au début, la température du bouchon est égale à la température d'équilibre pour la pression d'exercice considérée. Elle est toujours plus faible que celle de la paroi de la conduite et l'écart entre ces deux températures va créer un flux de chaleur qui, transféré radialement vers le bouchon d'hydrate, va le dissocier. Dans ce modèle, la dissociation suivant la direction axiale peut être négligée.

Nous ne présentons ici que le modèle correspondant au cas où la température dans la conduite est toujours supérieure au point de formation de la glace (273,15 K). L'équation de la conduction de chaleur (loi de Fourier) dans la phase liquide donne :

$$\rho_L c_L \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_L \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

$\lambda_L$  désigne la conductivité thermique de la phase liquide,  $\rho_L$  la masse volumique de la phase liquide,  $T$  la température,  $c_L$  la chaleur calorifique massique de la phase liquide et  $r$  la position radiale.

Pour calculer les propriétés physiques de la phase liquide, nous considérons que l'eau est totalement transformée en hydrate et que tous les pores d'un bouchon sont totalement remplis par le n-dodécane. Avec cette hypothèse, la fraction volumique du n-dodécane dans un bouchon

d'hydrates est la même que la porosité  $\varepsilon$  du bouchon. Quand le bouchon commence à se dissocier, l'eau libérée par la dissociation occupe l'espace entre le bouchon et la paroi. La fraction volumique de l'eau dans la phase liquide à la périphérie du bouchon est donc  $(1-\varepsilon)$ . Nous calculons les propriétés physiques du mélange liquide eau-dodécane par les formules suivantes.

$$x_{mol\_i} = \frac{x_{vol\_i} \frac{\rho_i}{M_i}}{\sum_i (x_{vol\_i} \frac{\rho_i}{M_i})} \quad x_{mass\_i} = \frac{x_{vol\_i} \rho_i}{\sum_i (x_{vol\_i} \rho_i)}$$

$$\rho_L = \frac{1}{\sum_i \left( \frac{x_{mass\_i}}{\rho_i} \right)} \quad \lambda_L = \frac{1}{\sqrt{\sum_i \left( \frac{x_{mol\_i}}{\lambda_i^2} \right)}} \quad c_L = \sum_i x_{mass\_i} c_i$$

Nous considérons que les propriétés thermiques de la phase liquide ne dépendent pas de la température. Nous supposons aussi que la température de la surface intérieure du tube est égale à celle du liquide réfrigérant autour du tube.

La condition initiale du système est :

$$T = T_D, \quad t = 0 \quad (4.2)$$

et les conditions aux bords de ce système sont :

$$T = T_P, \quad r = r_0, \quad t > 0 \quad (4.3)$$

$$-\lambda_L \frac{\partial T}{\partial r} = (1-\varepsilon) \rho_H L_H \frac{dR}{dt}, \quad r = R \quad (0 \leq R \leq r_0), \quad t > 0 \quad (4.4)$$

$$T = T_D, \quad r = R \quad (0 \leq R \leq r_0), \quad t > 0 \quad (4.5)$$

$T_D$  désigne la température de dissociation (à l'équilibre à la pression de dissociation),  $T_P$  la température de la paroi,  $r_0$  le rayon initial du bouchon,  $L_H$  la chaleur de dissociation d'hydrates,  $\rho_H$  la masse volumique des hydrates,  $R$  la position de l'interface hydrates-liquide.

La deuxième condition au bord (4.4) est relative au transfert de chaleur à l'interface hydrates-liquide  $R$ . Nous supposons que la région  $r < R(t)$  contient des hydrates et que la région  $r > R(t)$  contient du liquide et du gaz dissous. Pour que l'interface se déplace d'une distance  $dR$ , une quantité de chaleur  $L_H(1-\varepsilon) \rho_H dR$  par une unité de surface doit être absorbée et cette chaleur sera transférée par conduction. Les deux conditions aux bords supplémentaires (4.3)(4.5) représentent la constance de la température à la surface intérieure de la conduite et à l'interface hydrates-liquide.

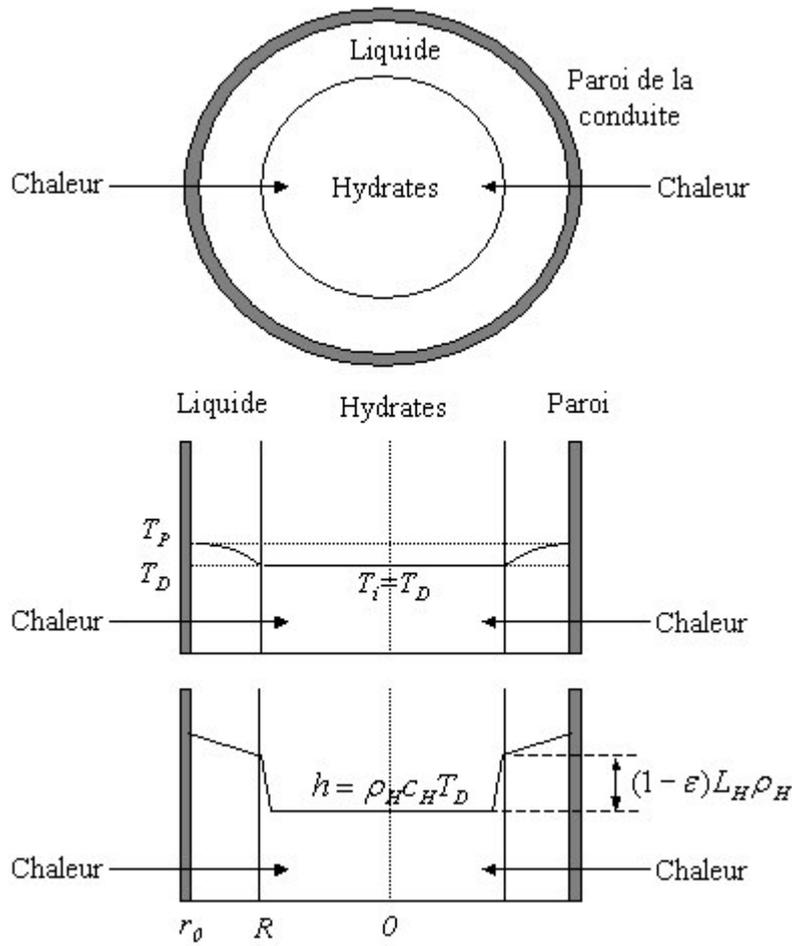


Figure 4.1. Evolution de la température et de l'enthalpie dans un bouchon en train d'être dissocié.

Le problème de conduction de chaleur accompagnée par un changement de phase est souvent résolu par des méthodes numériques. La difficulté majeure des méthodes numériques est qu'il y a une discontinuité du gradient de température à la frontière des phases. Nous avons introduit une fonction enthalpie qui nous permet de surmonter cette difficulté (Voller et Cross, 1981). La fonction enthalpie est définie par :

$$h = \int \rho c dT + (1 - \varepsilon)L_H \rho_H f(T) \quad (4.6)$$

$$\text{avec } f(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_D \\ 1 & \text{si } T \geq T_D \end{cases}$$

Nous avons donc :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \rho_L c_L \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.7)$$

L'évolution de l'enthalpie  $h$  est identique à celle de la température sauf au moment où il y a le changement de phase. Dans ce cas-là, les particules d'hydrates reçoivent une quantité de

chaleur suffisante ( $L_H \rho_H (1-\varepsilon)$ ) pour être dissociées et il y a un saut de la valeur d'enthalpie de  $\rho_H c_H T_D$  à  $\rho_H c_H T_D + L_H \rho_H (1-\varepsilon)$ .  $c_H$  est la chaleur calorifique massique de l'hydrate. Grâce à ce saut, nous pouvons connaître la position de l'interface hydrates-eau (Figure 4.1).

En remplaçant  $h$  dans l'équation de la conduction de chaleur (4.1), nous avons obtenu l'équation suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \lambda_L \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\} \quad (4.8)$$

L'équation (4.8) est valable entre  $r = 0$  et  $r = r_0$ .

Les conditions initiales et les conditions aux bords deviennent :

$$h = c_H \rho_H T_D, \quad t = 0 \quad (4.9)$$

$$h = c_L \rho_L T_P, \quad r = r_0, \quad t > 0 \quad (4.10)$$

$$c_H \rho_H T_D < h \leq c_H \rho_H T_D + L_H \rho_H (1-\varepsilon), \quad r = R \quad (0 \leq R \leq r_0), \quad t > 0 \quad (4.11)$$

Nous pouvons déterminer la température par la relation entre l'enthalpie  $h$  et  $T$  :

- si les particules d'hydrates en un point ne sont pas encore dissociées, la valeur de l'enthalpie en ce point est telle que  $h < \rho_H c_H T_D + L_H \rho_H (1-\varepsilon)$ , donc  $T = T_D$

- si les particules d'hydrates en un point sont dissociées en liquide et gaz, la valeur de l'enthalpie en ce point est telle que  $h \geq \rho_H c_H T_D + L_H \rho_H (1-\varepsilon)$  :

$$T = \frac{h - L_H \rho_H (1-\varepsilon) - \rho_H c_H T_D}{c_L \rho_L} + T_D \quad (4.12)$$

En appliquant la méthode de différences finies, nous pouvons avoir la forme explicite de l'équation (4.8) pour calculer l'enthalpie en un point  $r$  au moment  $(t + \Delta t)$ :

$$h_i^{j+1} = h_i^j + \frac{\lambda_L \Delta t}{(\Delta r)^2} \left[ \left(1 - \frac{1}{2i}\right) T_{i-1}^j - 2T_i^j + \left(1 + \frac{1}{2i}\right) T_{i+1}^j \right] \quad (4.13)$$

$\Delta t$  est le pas de temps,  $\Delta r$  le pas d'espace,  $T_i^j$  et  $h_i^j$  la température et l'enthalpie respectivement à la position  $r = i \Delta r$  et au moment  $t = j \Delta t$ . Au point  $r = 0$  ( $i = 0$ ) (Smith, 1965), nous avons:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_{r=0} \quad (4.14)$$

Donc l'équation (4.8) sera :

$$h_0^{j+1} = h_0^j + 4 \frac{\lambda_L \Delta t}{(\Delta r)^2} (T_1^j - T_0^j) \quad (4.15)$$

L'intérêt de cette méthode est de déterminer l'interface hydrates-liquide en calculant l'enthalpie de tous les points dans le bouchon. Quand l'interface passe par un point, il y aura un saut d'enthalpie à cette position. Dès que l'enthalpie d'un point atteint la valeur  $[\rho_H c_H T_D + L_H \rho_H (1 - \varepsilon)]$ , la phase solide à cette position est totalement dissociée. Nous pouvons donc estimer le temps nécessaire pour dissocier un bouchon d'hydrates en déterminant le moment où les particules solides à la position  $r = 0$ , c'est-à-dire au centre du bouchon, sont totalement dissociées.

## 4.2. Approximation de quasi-stationnarité.

Nous supposons que l'avancée de l'interface hydrate-liquide est beaucoup plus lente que les transferts thermiques dans la phase liquide. Le profil température dans la phase liquide apparaît alors indépendant du temps, car il s'adapte instantanément aux lentes variations de l'interface. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{\lambda_L}{\rho_L c_L} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.16)$$

$$\Rightarrow T = A \ln r + B \quad (4.17)$$

$A$  et  $B$  sont des constantes d'intégration.

Appliquant l'équation (4.17) aux (4.3) et (4.5), nous avons :

$$T_D = A \ln R + B \quad (4.18)$$

$$T_P = A \ln r_0 + B \quad (4.19)$$

A partir de (4.18) et (4.19), nous en déduisons la valeur de  $A$ .

$$A = \frac{T_D - T_P}{\ln \frac{R}{r_0}} \quad (4.20)$$

Remplaçant (4.20) dans (4.16), nous obtenons :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{T_D - T_P}{\ln \frac{R}{r_0}} \quad (4.21)$$

Remplaçant (4.21) dans la condition à l'interface hydrates-liquide, nous avons :

$$-\lambda_L \frac{1}{R} \frac{T_D - T_P}{\ln \frac{R}{r_0}} = (1 - \varepsilon) L_H \rho_H \frac{dR}{dt} \quad (4.22)$$

En adimensionnant les longueurs par le rayon du cylindre :

$$\lambda_L \frac{r_0}{R} \frac{T_D - T_P}{\ln \frac{R}{r_0}} + (1 - \varepsilon) L_H \rho_H r_0^2 \frac{d\left(\frac{R}{r_0}\right)}{dt} = 0 \quad (4.23)$$

$$\text{soit } \frac{1}{\frac{R}{r_0} \ln \frac{R}{r_0}} - \frac{(1 - \varepsilon) L_H \rho_H r_0^2}{\lambda_L (T_P - T_D)} \frac{d\left(\frac{R}{r_0}\right)}{dt} = 0 \quad (4.24)$$

Nous définissons un temps caractéristique  $\tau = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_H L_H r_0^2}{\lambda_L (T_P - T_D)}$  qui nous permet d'écrire une équation différentielle ordinaire adimensionnée :

$$\frac{1}{u \ln u} - \frac{du}{dt'} = 0 \quad (4.25)$$

$$\text{avec } u = \frac{R}{r_0} \text{ et } t' = \frac{t}{\tau}.$$

$$\text{soit : } u \ln u \cdot du = dt' \quad (4.26)$$

$$\frac{1}{4} \ln u^2 du^2 = dt' \quad (4.27)$$

Après intégration sur toute la période de dissociation :

$$\int_1^0 \frac{1}{4} \ln u^2 du^2 = \int_0^{t^*} dt' \quad (4.28)$$

$$\text{soit : } u^2 \ln u^2 - u^2 \Big|_1^0 = 4t^* \quad (4.29)$$

$t^*$  est le temps adimensionnel correspondant à l'instant où le bouchon est totalement dissocié.

Sachant que  $\lim_{u^2 \rightarrow 0} u^2 \ln u^2 = 0$ , nous obtenons  $t^* = \frac{1}{4}$ .

$$\text{soit } \frac{t_D}{\tau} = \frac{1}{4} \Rightarrow t_D = \frac{1}{4} \tau$$

$$\text{ou } t_D = \frac{1}{4} \frac{(1 - \varepsilon) \rho_H L_H r_0^2}{\lambda_L (T_P - T_D)} \quad (4.30)$$

$t_D$  est la durée de dissociation.

L'équation (4.30) est utilisée pour calculer le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates à partir des caractéristiques physico-chimiques des hydrates et de la phase liquide ainsi que des propriétés géométriques du bouchon.

### 4.3. Comparaison entre les deux méthodes

Nous avons comparé les résultats des deux méthodes. Le tableau 4.2 résume les estimations de temps de dissociation des bouchons d'hydrates de diamètre 10,75 cm. Ce sont les bouchons ayant la porosité de 0,3; 0,6 et 0,9. L'écart entre la température de dissociation et la température de la paroi varie entre 0,35 et 3,5°C.

Nous remarquons que les deux méthodes donnent quasiment le même résultat. L'écart moyen entre elles est 2,7 %. Il est autant plus grand que la porosité et la force motrice sont élevées.

| $\Delta(T_P - T_D), ^\circ C$ | Temps de dissociation, h |           |          |              |           |          |              |           |          |
|-------------------------------|--------------------------|-----------|----------|--------------|-----------|----------|--------------|-----------|----------|
|                               | Porosité 0,3             |           |          | Porosité 0,6 |           |          | Porosité 0,9 |           |          |
|                               | QS                       | Enthalpie | Ecart, % | QS           | Enthalpie | Ecart, % | QS           | Enthalpie | Ecart, % |
| 3,50                          | 45,60                    | 44,51     | 2,45     | 34,26        | 33,18     | 3,26     | 14,91        | 13,73     | 8,57     |
| 3,35                          | 47,60                    | 46,51     | 2,35     | 35,75        | 34,66     | 3,13     | 15,53        | 14,35     | 8,23     |
| 3,20                          | 49,78                    | 48,69     | 2,25     | 37,38        | 36,29     | 3,00     | 16,21        | 15,02     | 7,89     |
| 3,05                          | 52,18                    | 51,08     | 2,15     | 39,16        | 38,07     | 2,87     | 16,95        | 15,76     | 7,55     |
| 2,90                          | 54,82                    | 53,72     | 2,05     | 41,14        | 40,04     | 2,73     | 17,77        | 16,58     | 7,21     |
| 2,75                          | 57,76                    | 56,65     | 1,95     | 43,32        | 42,23     | 2,60     | 18,68        | 17,48     | 6,86     |
| 2,60                          | 61,03                    | 59,92     | 1,85     | 45,76        | 44,66     | 2,46     | 19,69        | 18,49     | 6,52     |
| 2,45                          | 64,70                    | 63,59     | 1,75     | 48,50        | 47,40     | 2,33     | 20,83        | 19,62     | 6,17     |
| 2,30                          | 68,85                    | 67,74     | 1,65     | 51,60        | 50,49     | 2,19     | 22,12        | 20,90     | 5,82     |
| 2,15                          | 73,58                    | 72,46     | 1,54     | 55,12        | 54,01     | 2,06     | 23,58        | 22,36     | 5,46     |
| 2,00                          | 79,02                    | 77,90     | 1,44     | 59,18        | 58,06     | 1,92     | 25,26        | 24,04     | 5,11     |
| 1,85                          | 85,34                    | 84,21     | 1,34     | 63,89        | 62,77     | 1,79     | 27,22        | 25,98     | 4,75     |
| 1,70                          | 92,77                    | 91,64     | 1,23     | 69,43        | 68,31     | 1,65     | 29,52        | 28,28     | 4,39     |
| 1,55                          | 101,65                   | 100,51    | 1,13     | 76,05        | 74,92     | 1,51     | 32,26        | 31,01     | 4,03     |
| 1,40                          | 112,42                   | 111,28    | 1,03     | 84,08        | 82,94     | 1,37     | 35,59        | 34,34     | 3,66     |
| 1,25                          | 125,78                   | 124,63    | 0,92     | 94,04        | 92,90     | 1,23     | 39,72        | 38,46     | 3,29     |
| 1,10                          | 142,78                   | 141,63    | 0,81     | 106,71       | 105,56    | 1,09     | 44,98        | 43,70     | 2,92     |
| 0,95                          | 165,15                   | 163,99    | 0,71     | 123,39       | 122,23    | 0,95     | 51,89        | 50,60     | 2,54     |
| 0,80                          | 195,91                   | 194,74    | 0,60     | 146,31       | 145,15    | 0,80     | 61,39        | 60,09     | 2,16     |
| 0,65                          | 240,86                   | 239,68    | 0,49     | 179,82       | 178,65    | 0,66     | 75,27        | 73,96     | 1,77     |
| 0,50                          | 312,77                   | 311,58    | 0,38     | 233,43       | 232,24    | 0,51     | 97,47        | 96,14     | 1,38     |
| 0,35                          | 446,32                   | 445,12    | 0,27     | 332,97       | 331,77    | 0,36     | 138,70       | 137,35    | 0,98     |

Tableau 4.2. Comparaison entre la méthode d'enthalpie et la méthode quasi-stationnaire (QS).

Cette comparaison nous permet donc d'utiliser l'équation 4.30 pour estimer la durée de dissociation d'un bouchon plus rapidement mais aussi exactement par rapport à la méthode d'enthalpie.

### 4.4. Comparaison des deux méthodes avec des données bibliographiques.

La seule source de données expérimentales disponibles concernant la dissociation d'un bouchon d'hydrates de gaz est fournie par **Peters et al.** (2000).

**Peters** a formé des bouchons d'hydrates à partir de la glace pressurisée par le méthane dans un réacteur de 0,2 m de longueur et 0,048 m de diamètre. La porosité de tous les bouchons varie entre 0,3 et 0,5. Parallèlement aux mesures expérimentales, **Peters et al.** ont proposé aussi un modèle mathématique d'estimation du temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates de gaz

(c.f. 1.3.3.1). Ils ont utilisé les deux courbes d'estimation correspondant à la porosité 0,2 et 0,6 pour encadrer les points expérimentaux (Figure 1.16).

Afin d'utiliser notre modèle, nous n'exploitons que les points expérimentaux au-dessus de 0°C pour les comparer avec notre modèle (Figure 4.2, 4.3).

Dans les figures 4.2 et 4.3, nous présentons la relation entre le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates et l'écart entre la température de la paroi de conduite et la température de dissociation. Les points ronds sont les points expérimentalement obtenus par **Peters et al.** Les courbes continues sont les estimations données par notre modélisation.

A partir de cette comparaison, nous constatons un bon accord entre les données de **Peters** et les deux méthodes (quasi-stationnaire et enthalpie). Le modèle donne la durée de dissociation en fonction de la température dans la conduite qui est imposée par la température d'équilibre de l'hydrate à la pression opératoire considérée. La température de la surface de la conduite est constante pendant la dissociation. La durée de dissociation devient infinie lorsque la pression de dépressurisation impose une température de dissociation proche de la température de la paroi.

Le paramètre ajustable du modèle est la porosité. Nous constatons que notre modèle encadre les points expérimentaux de **Peters**(2000) avec les deux courbes calculées pour les porosités 0,25 et 0,5. Le modèle de **Peters** auquel nous nous comparons encadrerait les points expérimentaux par deux courbes correspondant aux porosités de 0,2 et 0,6. Nous apportons donc une amélioration puisque les porosités théoriques que nous trouvons (0,25 à 0,5) correspondent plus précisément aux porosités expérimentales. En plus, la simplicité de l'approximation quasi-stationnaire permet de faciliter la résolution du problème de bouchage de la conduite.

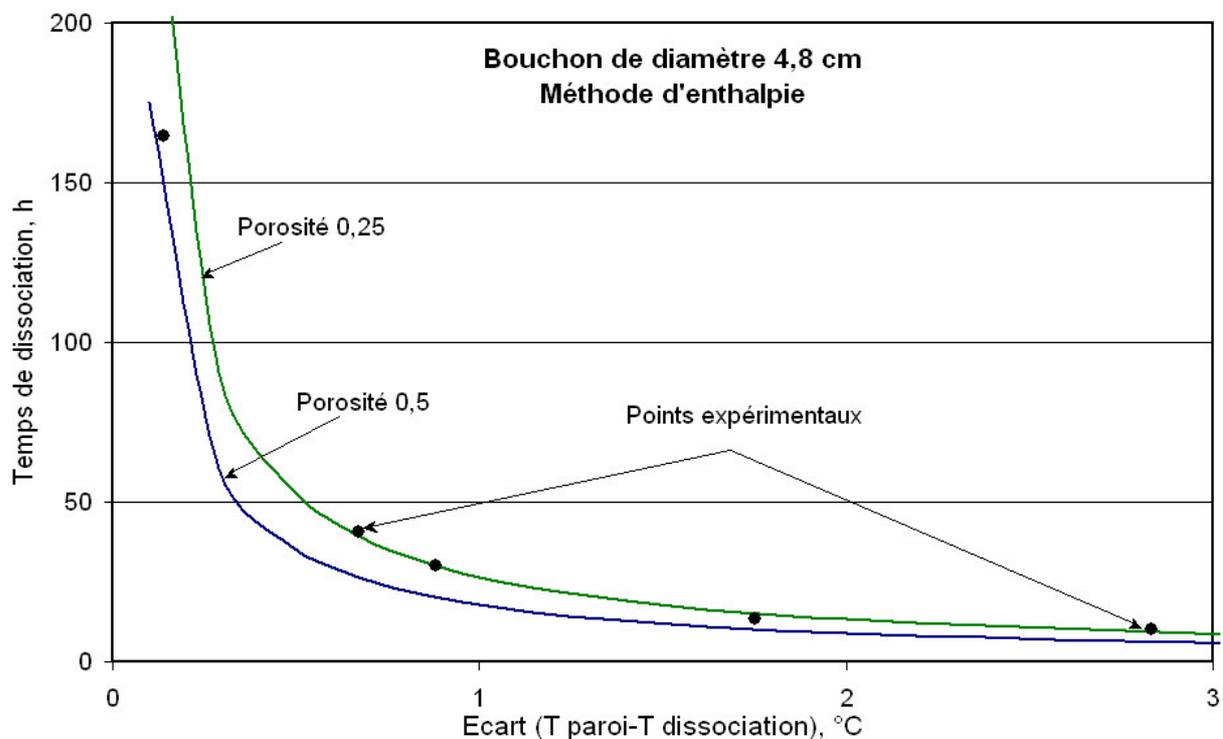


Figure 4.2. Comparaison entre la méthode d'enthalpie et les résultats expérimentaux de **Peters**.

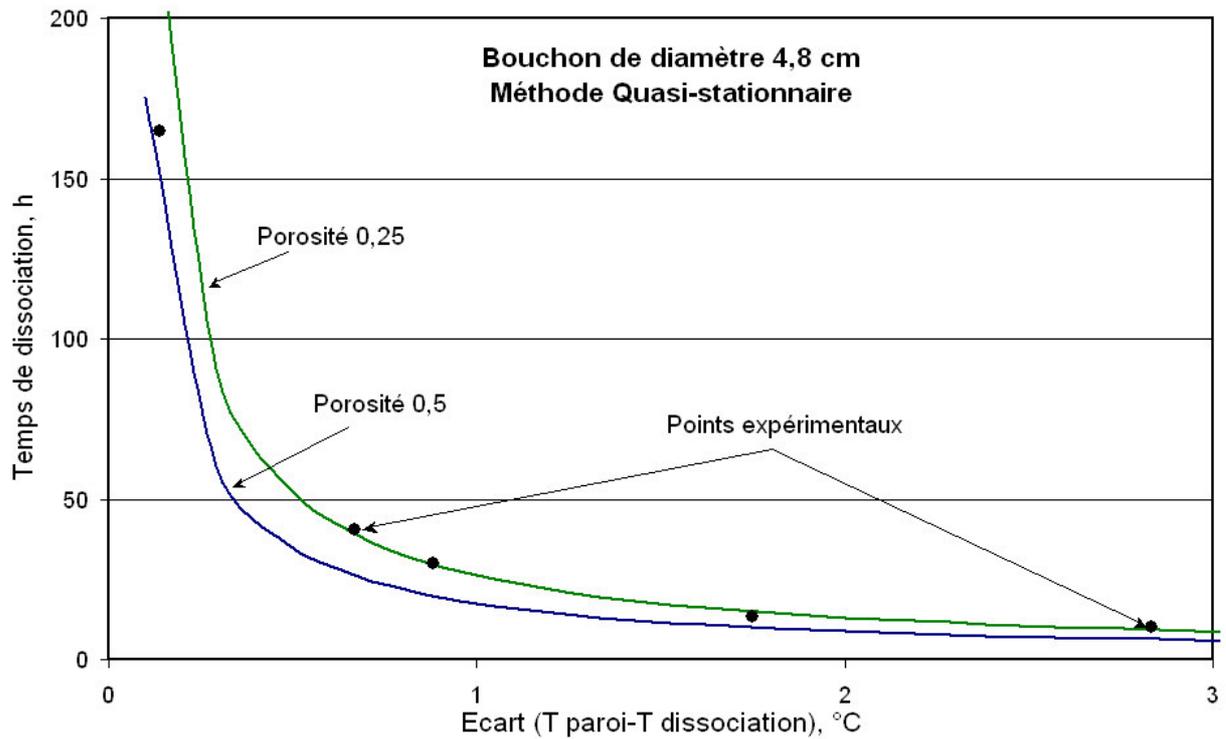


Figure 4.3. Comparaison entre l'approximation quasi-stationnaire et les résultats expérimentaux de Peters.

#### 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Afin de valider les deux méthodes d'estimation de temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates par dépressurisation symétrique, nous les comparons avec les résultats obtenus de nos mesures expérimentales. Le tableau 4.3 présente les détails de toutes les expériences que nous avons réalisées ainsi que les estimations des deux méthodes pour chaque bouchon. La comparaison est présentée aussi sous forme graphique dans les figures 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7.

| Bouchon     | Diamètre<br>cm | Porosité | $\Delta(T_{paroi} - T_{diss})$<br>°C | Temps de<br>dissociation, h | Estimation du modèle   |                        |
|-------------|----------------|----------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|
|             |                |          |                                      |                             | Quasi-<br>stationnaire | Méthode<br>d'enthalpie |
| 06-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 2,0                                  | Pas de résultat             |                        |                        |
| 10-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 2,6                                  | 10                          | 7,17                   | 6,65                   |
| 17-Oct-2003 | 7              | 0,92     | 3,0                                  | 24 <sup>(*)</sup>           | 6,27                   | 5,76                   |
| 05-Jan-2004 | 7              | 0,61     | 2,9                                  | 18                          | 17,2                   | 16,74                  |
| 12-Jan-2004 | 7              | 0,86     | 1,1                                  | 29                          | 23,98                  | 23,46                  |
| 10-Fév-2004 | 7              | 0,64     | 2,0                                  | 21                          | 23,68                  | 23,2                   |
| 11-Fév-2004 | 7              | 0,77     | 1,8                                  | 24                          | 20,3                   | 19,8                   |
| 17-Fév-2004 | 7              | 0,72     | 2,0                                  | 20                          | 20,53                  | 20,05                  |
| 01-Mar-2004 | 7              | 0,76     | 1,1                                  | 30                          | 33,72                  | 33,22                  |
| 25-Mar-2004 | 10,75          | 0,86     | 1,7                                  | 30                          | 37,01                  | 35,8                   |
| 29-Mar-2004 | 10,75          | 0,57     | 2                                    | 47                          | 61,54                  | 60,42                  |
| 01-Avr-2004 | 10,75          | 0,27     | 0,9                                  | 163                         | 177,87                 | 176,71                 |
| 19-Avr-2004 | 10,75          | 0,76     | 1,4                                  | 54                          | 62,72                  | 61,56                  |
| 23-Avr-2004 | 10,75          | 0,65     | 1,0                                  | 99                          | 108,87                 | 107,71                 |
| 03-Mai-2004 | 10,75          | 0,65     | 2,2                                  | Pas de résultat             |                        |                        |
| 05-Mai-2004 | 10,75          | 0,89     | 0,9                                  | 56                          | 58,47                  | 57,19                  |
| 10-Mai-2004 | 10,75          | 0,83     | 2,1                                  | 40                          | 34,16                  | 32,99                  |

(\*) : le bouchon est partiellement rempli par de la glace

Tableau 4.3. Comparaison entre les deux méthodes et nos résultats expérimentaux.

Dans les figures 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7, nous présentons la relation entre le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates et l'écart entre la température de la paroi de conduite et la température de dissociation. Les points ronds sont nos résultats expérimentaux. Les courbes continues sont les estimations par la modélisation.

Pour les bouchons de 10,75 cm de diamètre, dans les figures 4.4 et 4.5, nous utilisons les trois courbes obtenues à partir de la modélisation correspondant aux porosités de 0,3; 0,6 et 0,9. Il faut rappeler que tous ces bouchons ont une porosité de 0,61 à 0,92 sauf un bouchon de porosité 0,27. Nous constatons que la courbe correspondant à la porosité 0,3 est très proche du point de ce bouchon tandis que les deux courbes de porosité 0,6 et 0,9 encadrent tous les autres points.

Les bouchons de 7 cm de diamètre ont aussi des porosités entre 0,6 et 0,9. Dans les figures 4.6 et 4.7, nous utilisons les deux courbes obtenues à partir de la modélisation correspondant aux porosités de 0,6 et 0,9 pour encadrer les points expérimentaux. Nous remarquons qu'il y a un point à droite de la figure qui n'est pas dans l'espace délimité par les deux courbes. En effet, ce point représente la dissociation du bouchon partiellement rempli par de la glace (c.f.3.2.5). Nous constatons qu'il faut plus de temps pour dissocier ce bouchon du à la présence de la glace dans le système.

En conclusion, nous pouvons constater que les points expérimentaux et les estimations données par les deux méthodes (enthalpie et approximation quasi-stationnarité) sont en accord.

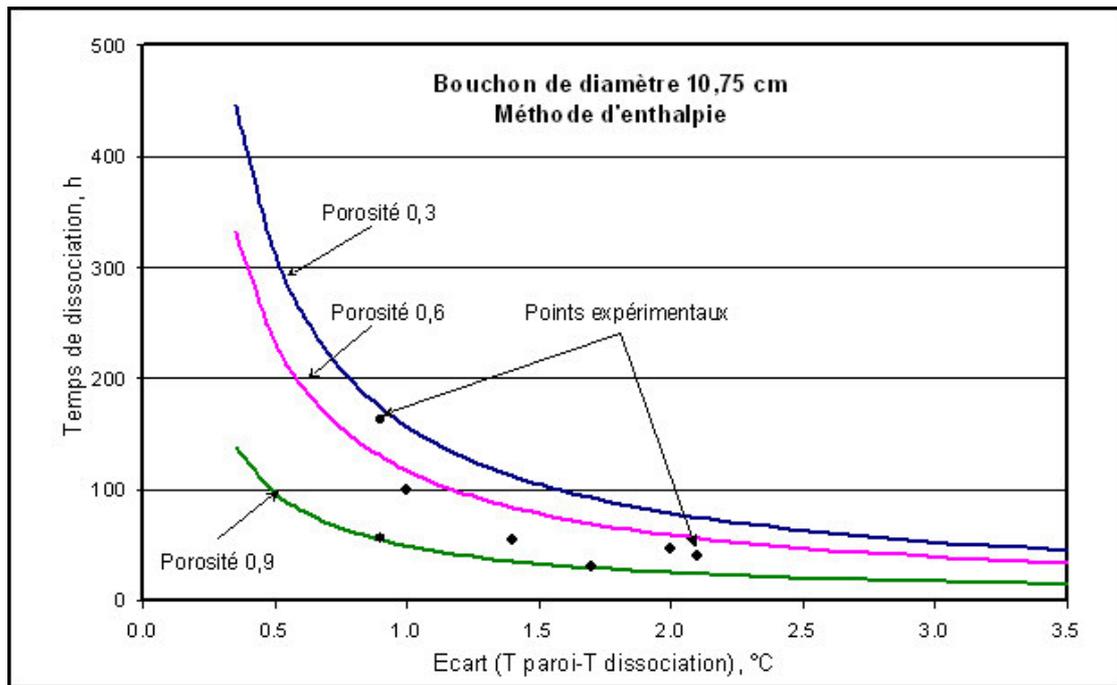


Figure 4.4. Comparaison entre l'estimation de la méthode d'enthalpie et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 10,75 cm.

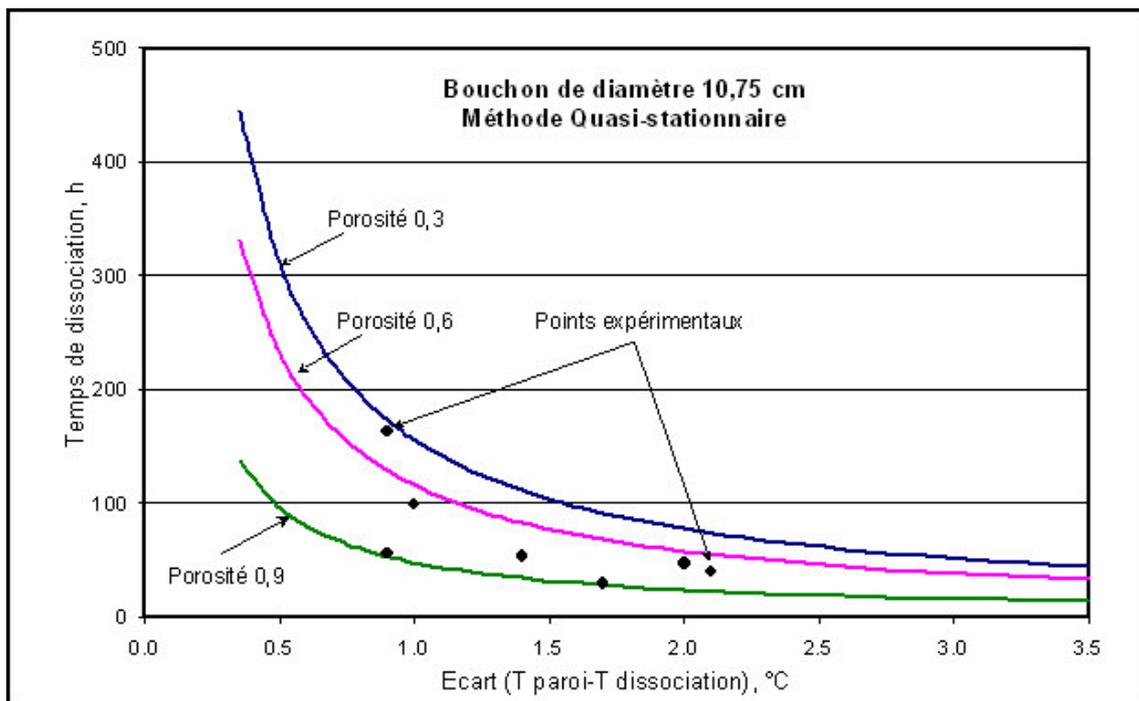


Figure 4.5. Comparaison entre l'estimation de la méthode quasi-stationnaire et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 10,75 cm.

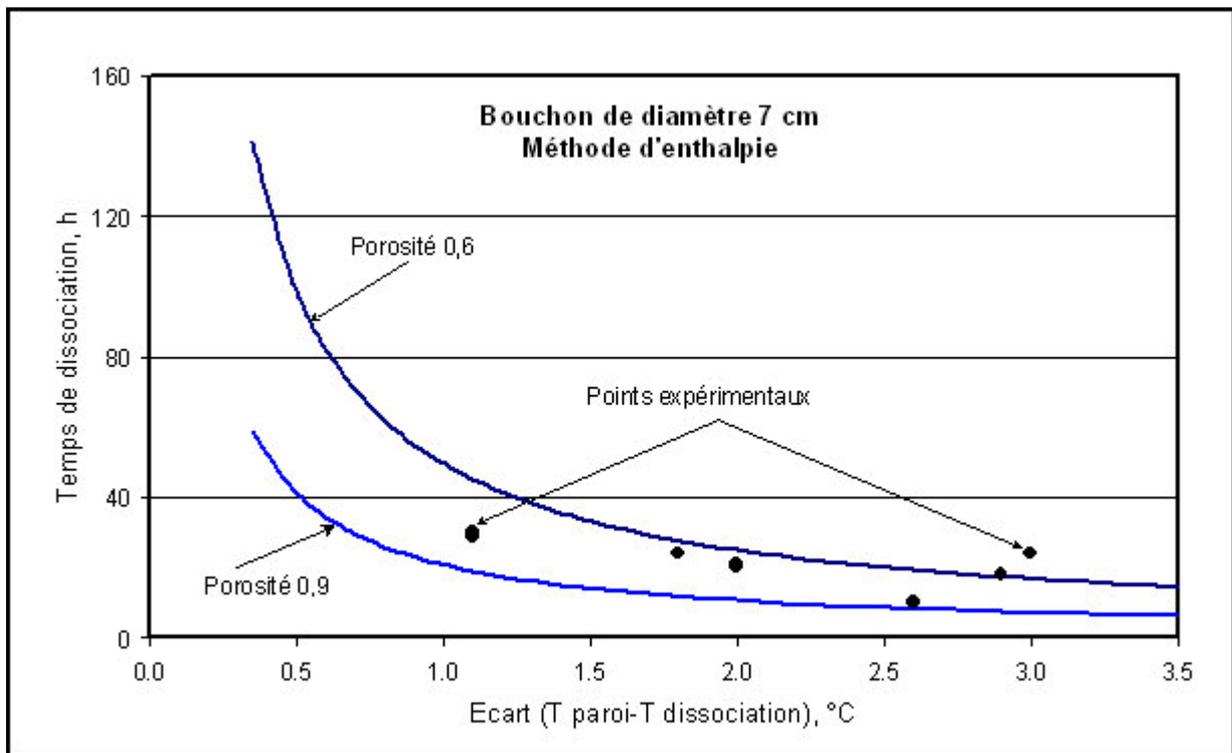


Figure 4.6. Comparaison entre l'estimation de la méthode d'enthalpie et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 7 cm.

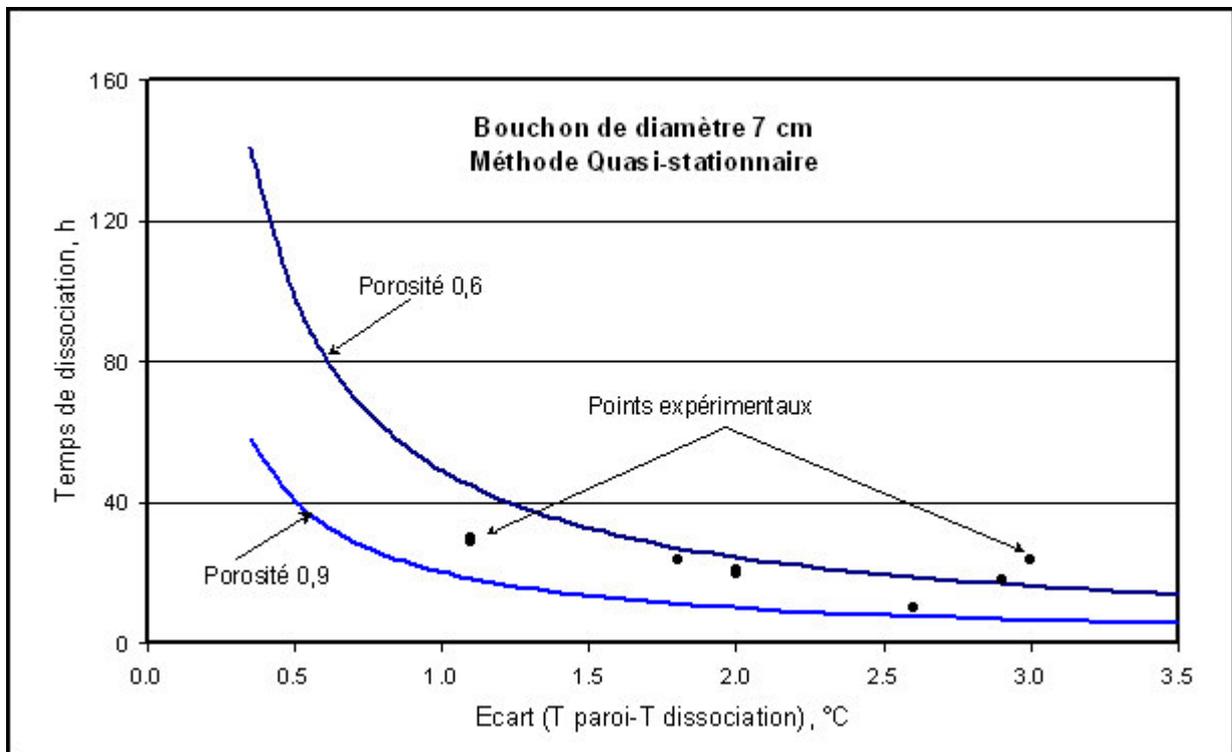


Figure 4.7. Comparaison entre l'estimation de la méthode quasi-stationnaire et nos résultats expérimentaux pour les bouchons de diamètre 7 cm.

## 4.7. Transfert thermique en présence de glace.

### 4.7.1. Modélisation.

Quand la dépressurisation est trop importante, de la glace peut se former dans le bouchon. La quantité de glace est donnée par un bilan d'énergie (c.f. 4.1). Nous supposons que sa répartition est homogène dans le bouchon. Lors du transfert de chaleur de la paroi au centre du bouchon, trois zones concentriques se forment : au contact de la paroi une phase liquide (eau+dodécane), puis s'éloignant de la paroi, une zone constituée de la glace et de dodécane et enfin une zone constituée des hydrates d'éthane, de glace et de dodécane (figure 4.8).

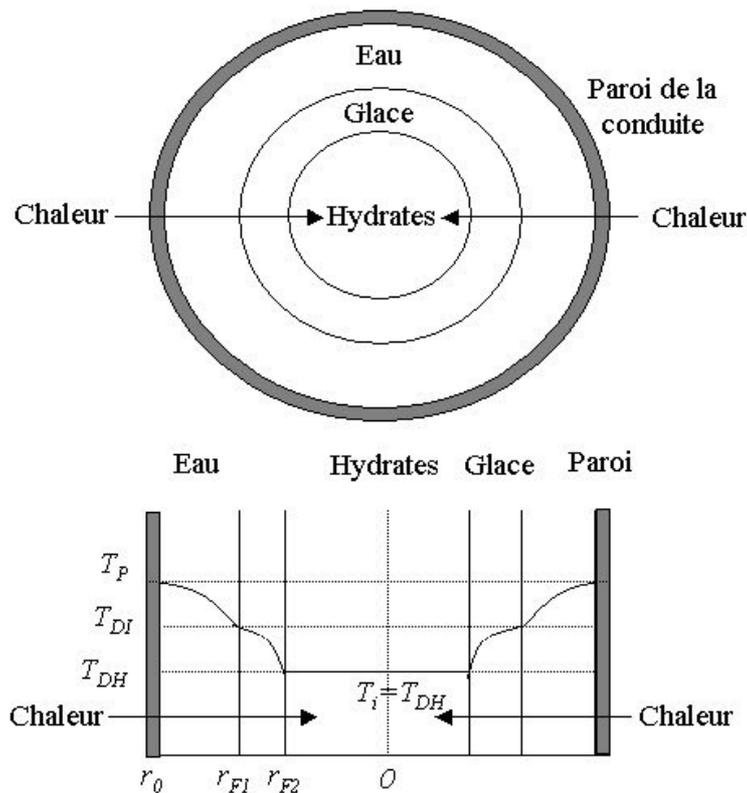


Figure 4.8. Composition d'un bouchon d'hydrate et évolution de température quand la glace est présente dans ce bouchon.

Nous modélisons le transfert thermique dans ce système en s'inspirant de ce qui a été fait dans le paragraphe 4.2.

En supposant un état quasi-stationnaire dans les couches liquide ( $L$ ) et de glace ( $I$ ) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_L}{\partial r} \right) = 0, \quad r_{F1} < r < r_0 \quad (4.31)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_I}{\partial r} \right) = 0, \quad r_{F2} < r < r_{F1} \quad (4.32)$$

Les solutions générales de ces équations sont :

$$T_L = A_L \ln r + B_L, \quad r_{F1} \leq r \leq r_0 \quad (4.33)$$

$$T_I = A_I \ln r + B_I, \quad r_{F2} \leq r \leq r_{F1} \quad (4.34)$$

avec  $A$  et  $B$  sont des constantes d'intégration.

Les conditions aux bords sont :

$$T = T_P, \quad r = r_0, \quad t > 0 \quad (4.35)$$

$$-\lambda_L \frac{\partial T}{\partial r} = -\lambda_I \frac{\partial T}{\partial r} + (1-\varepsilon)\rho_I L_I \frac{dr_{F1}}{dt}, \quad r = r_{F1} (0 \leq r_{F1} \leq r_0), \quad t > 0 \quad (4.36)$$

$$T = T_{DI}, \quad r = r_{F1}, \quad t > 0 \quad (4.37)$$

$$-\lambda_I \frac{\partial T}{\partial r} = (1-\varepsilon)\rho_H L_H \frac{dr_{F2}}{dt}, \quad r = r_{F2} (0 \leq r_{F2} \leq r_{F1}), \quad t > 0 \quad (4.38)$$

$$T = T_{DH}, \quad r = r_{F2} \quad (4.39)$$

Appliquant (4.32) aux conditions aux bords (4.34)(4.36), nous avons :

$$T_{DI} = A_L \ln(r_{F1}) + B_L \quad (4.40)$$

$$T_P = A_L \ln r_0 + B_L \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow A_L = \frac{T_P - T_{DI}}{\ln \frac{r_0}{r_{F1}}} \quad (4.42)$$

A partir des équations (4.33) et (4.41), nous obtenons :

$$T_L - T_P = \frac{T_P - T_{DI}}{\ln \frac{r_0}{r_{F1}}} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \quad (4.43)$$

De la même façon, nous avons :

$$T_I - T_{DI} = \frac{T_{DI} - T_{DH}}{\ln \frac{r_{F1}}{r_{F2}}} \ln \left( \frac{r}{r_{F1}} \right) \quad (4.44)$$

Remplaçant (4.43)(4.44) dans (4.36)(4.38), nous obtenons :

$$-\lambda_L \frac{T_P - T_{DI}}{\ln \frac{r_0}{r_{F1}}} \frac{1}{r_{F1}} = -\lambda_I \frac{T_{DI} - T_{DH}}{\ln \frac{r_{F1}}{r_{F2}}} \frac{1}{r_{F2}} + (1-\varepsilon)\rho_I L_I \frac{dr_{F1}}{dt} \quad (4.45)$$

$$\lambda_I \frac{T_{DI} - T_{DH}}{\ln \frac{r_{F1}}{r_{F2}}} \frac{1}{r_{F2}} = (1-\varepsilon)\rho_H L_H \frac{dr_{F2}}{dt} \quad (4.46)$$

Introduisant les variables et les paramètres sans dimension :

$$r_1 = \frac{r_{F1}}{r_0} \qquad r_2 = \frac{r_{F2}}{r_0}$$

$$\tau = \frac{(1-\varepsilon)\rho_H L_H r_0^2}{\lambda_l (T_{DI} - T_{DH})} \qquad t^* = \frac{t}{\tau}$$

$$A = \frac{\rho_l L_l}{\rho_H L_H} \qquad B = \frac{\lambda_w (T_P - T_{DI})}{\lambda_l (T_{DI} - T_{DH})}$$

Les équations (4.45)(4.46) deviennent :

$$\frac{B}{\ln r_1} = -\frac{1}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} + A r_1 \frac{dr_1}{dt^*} \qquad (4.47)$$

$$-\frac{1}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} = r_2 \frac{dr_2}{dt^*} \qquad (4.48)$$

An posant  $u_1 = r_1^2$  et  $u_2 = r_2^2$ , les équations (4.47) et (4.48) se transforment en (4.49) et (4.50).

$$\frac{du_2}{dt^*} = -\frac{4}{\ln u_1 - \ln u_2} \qquad (4.49)$$

$$\frac{du_2}{dt^*} + A \frac{du_1}{dt^*} = \frac{4B}{\ln u_1} \qquad (4.50)$$

d'où :

$$\ln u_2 du_2 + A \ln u_1 du_1 = 4(1+B)dt^* \qquad (4.51)$$

Sachant qu'à  $t = 0$ , on a  $u_1 = u_2 = 1$ , nous avons à résoudre le système :

$$u_2 \ln u_2 - u_2 + A(u_1 \ln u_1 - u_1) = 4(B+1)t - (1+A) \qquad (4.52)$$

$$\frac{du_2}{dt} = -\frac{4}{\ln u_1 - \ln u_2} \qquad (4.53)$$

### Remarques

La résolution numérique de ce système pose un problème quant aux conditions initiales. Il convient de faire un développement limité autour de  $u_1 = u_2 = 1$ . On obtient alors un nouveau système (valable seulement quand  $t$  tend vers 0). Ceci permet de surmonter la variation temporelle de  $u_2$  initiale, qui semble infinie.

#### 4.7.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Nous avons réalisé des calculs correspondant à trois hypothèses possibles de la dissociation d'un bouchon d'hydrate en présence de la glace.

- 1<sup>ère</sup> hypothèse : Le milieu est considéré homogène : en tous points, il y a de l'hydrate, de la glace et du n-dodécane. La frontière mobile est le lieu où hydrate et glace se dissocient (en même temps). La température de la frontière est prise à  $T_D = \frac{T_{DH} + T_{DI}}{2}$ . Il s'agit d'une approximation qui permet d'utiliser l'équation simple (4.30).

- 2<sup>ème</sup> hypothèse : Le milieu est considéré initialement sans glace ( $\psi = 0$ ). Le réchauffement induit d'abord une transition hydrate -> glace, puis une autre transition glace -> eau. Il y a deux frontières mobiles correspondant à chaque transition.

- 3<sup>ème</sup> hypothèse : Le milieu est considéré initialement avec glace ( $\psi \neq 0$ ). Le changement de phase est le même que pour la 2<sup>ème</sup> situation.

Les hypothèses 2 et 3 diffèrent essentiellement par l'état initial du système. La situation 3 est supposée plus réaliste que la situation 2.

Quand la pression de dissociation est inférieure à 3,5 bars, l'hydrate s'est initialement complètement transformé en glace. Le temps de dissociation correspondant est alors minimal. La modélisation correspondant à la situation 3 est la seule à donner le même résultat. Nous écartons la situation 1, car l'augmentation de temps de dissociation avec la pression de dissociation est trop élevée et la définition de la température à la frontière unique peu réaliste. La situation 2 donne un résultat proche de celui de la situation 3 dans les ordres de grandeur, mais l'état initial et l'allure de la courbe  $t_D = f(P_{diss})$  ne sont pas conformes à la réalité.

| N° expérience                                    | 1             | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rayon, cm  | 6             | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
| Porosité   | Pas de calcul | 0,879 | 0,87  | 0,870 | 0,856 | 0,842 | 0.826 |
| $\psi$   | 1             | 1     | 1     | 1     | 0,642 | 0,286 | 0     |
| $T_{paroi}$ , K                                  | 276,4         | 276,4 | 276,4 | 276,4 | 276,4 | 276,4 | 276.4 |
| $P_{diss}$ , bars                                | 1             | 2,5   | 3     | 3,5   | 4     | 4,5   | 5     |
| $T_{diss}$ , K                                   | 240           | 258   | 262   | 265   | 268   | 272   | 273.3 |
| $t_D$ exp., h                                    | 10            | 8,5   | 8,3   | 7     | 9     | 9,8   | 11    |
| $t_D$ calculé, h<br>(1 <sup>ère</sup> situation) |               | 5,8   | 7,75  | 7,75  | 10,7  | 17,7  |       |
| $t_D$ calculé, h<br>(2 <sup>ème</sup> situation) |               | 12,5  | 13,3  | 13,5  | 15,3  | 19    |       |
| $t_D$ calculé, h<br>(3 <sup>ème</sup> situation) |               | 14,1  | 15,2  | 12,5  | 13,8  | 16,5  |       |

Tableau 4.4. Comparaison entre les trois situations et les résultats expérimentaux.

Le tableau 4.4 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de calcul correspondant aux trois hypothèses. L'hypothèse 3 décrit le mieux la situation expérimentale. Le temps de dissociation d'un bouchon d'hydrates en présence de la glace est défini comme la durée entre le moment de la dépressurisation et le moment où il n'y a plus de glace dans le bouchon. Autrement dit, c'est le temps de débouchage total. Le temps de dissociation calculé est cependant plus grand que le temps expérimental. Le rapport est quasiment constant et égal à 1,7.

La différence entre les résultats expérimentaux et de la modélisation peut être expliquée par le phénomène « percolation ». La chaleur n'est pas conduite radialement comme le cas théorique de la modélisation. En réalité, elle est passée par le chemin où elle est conduite le plus rapidement. Dans le bouchon, il y a des particules de glace, des hydrates et du n-dodécane. Dans les trois types de molécule, la glace a une conductivité thermique la plus importante (Tableau 4.1). La chaleur est donc conduite par les particules de glace. Grâce à cette voie de conduction de chaleur, le centre du bouchon reçoit la chaleur plus vite que le cas théorique. Donc, le temps de dissociation est plus court.

En comparant l'expérience n° 7 et les autres expériences, nous pouvons remarquer le rôle de la glace. Le bouchon de l'expérience n° 7 a été dissocié à  $T_D = 273,3$  K, donc il n'y avait pas de glace dans le bouchon. Les autres bouchons ont toujours de la glace dès la dépressurisation. Tous les bouchons dans le tableau ont quasiment la même porosité. Les bouchons avec des températures de dissociation au-dessous et proche de 273,15 K sont dissociés plus vite que le cas où  $T_D$  supérieure à 273,15 K parce que la glace favorise la conduction de chaleur dans le bouchon. Quand la température de dissociation est plus basse, l'écart entre la température de la paroi et du bouchon devient plus grand, donc il y a plus de chaleur qui passe par le bouchon. Pour cette raison, le temps de dissociation est plus faible.

Par contre, quand  $T_D$  descend au-dessous de 262 K, le temps de dissociation d'un bouchon devient plus long si  $T_D$  est plus petite (Figure 4.9).

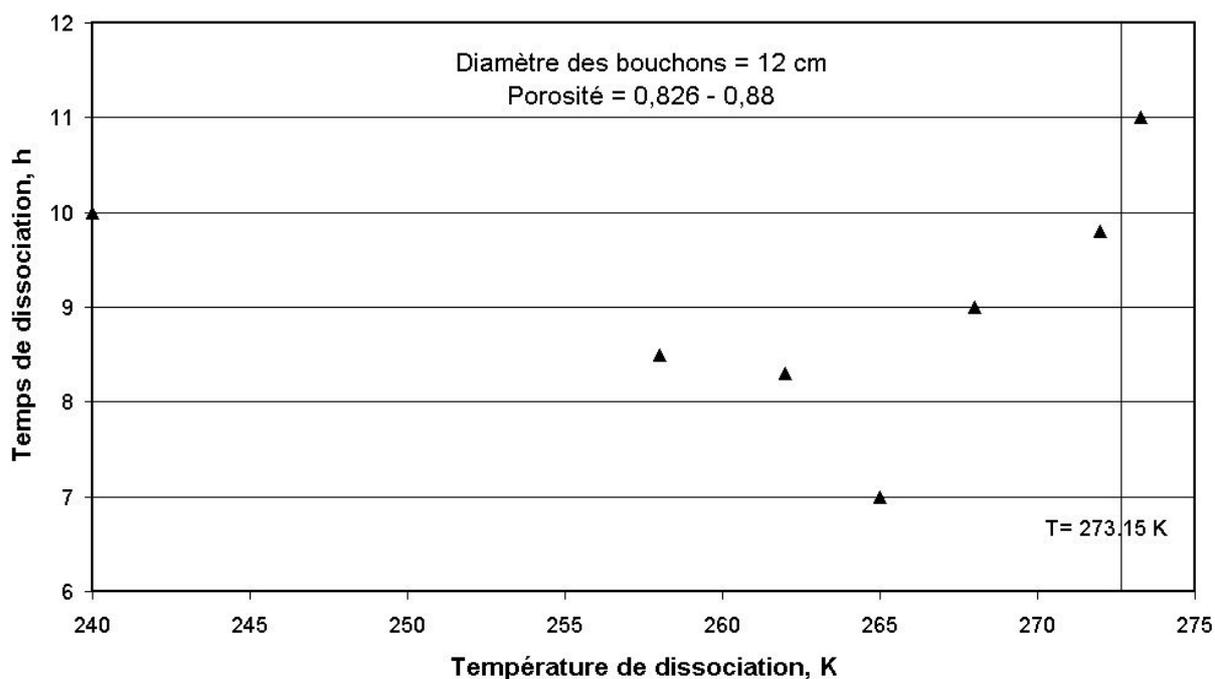


Figure 4.9. Relation entre le temps de dissociation et la température de dissociation.

Le changement de comportement de la dissociation des hydrates aux basses températures a été remarqué dans plusieurs études comme **Handa (1992)**, **Stern (2001)** et **Takao Ebinuma *et al.* (2002)**. Tous ces auteurs ont étudié la dissociation de l'hydrate de méthane à la pression atmosphérique. Ils ont conclu que le temps de dissociation des hydrates de méthane devient plus long si la température est inférieure à 262,75 K (**Takao Ebinuma *et al.*, 2002**). C'est la conséquence du blindage des hydrates à basse température (« self-preservation » en anglais). Dès la dépressurisation, une dissociation rapide des hydrates accompagnée par une formation d'une couche de glace autour chaque particule d'hydrate a été observée par ces auteurs. Ensuite, la couche de glace considérée imperméable empêche la libération du gaz venant de la dissociation d'hydrate (Figure 4.10).

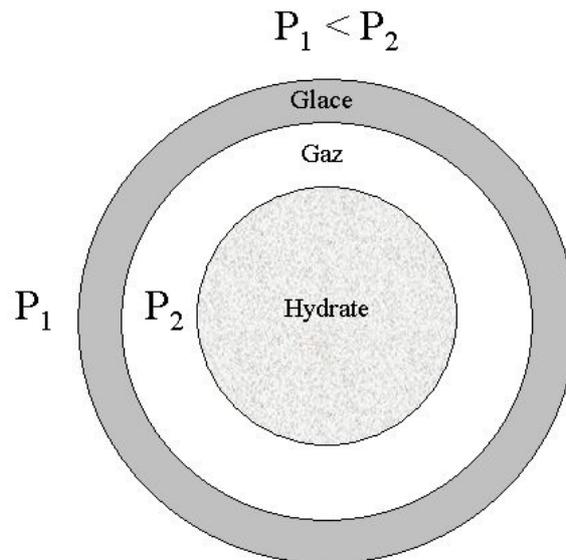


Figure 4.10. Phénomène « blindage » des hydrates.

L'emprisonnement du gaz autour d'un cristal fait augmenter la pression locale ( $P_2$ ). Cette pression est plus grande que la pression exerçant à l'extérieur (la pression de dissociation du bouchon). Pour cette raison, la température de dissociation locale devient plus grande, le cristal a besoin de plus de chaleur pour se dissocier. Donc, le temps de dissociation est plus long.

### **Conclusion**

La présence de la glace favorise la dissociation des hydrates grâce à son importante conductivité thermique. Mais à partir de 262 K, cet avantage n'a plus d'effet à cause du blindage des hydrates. Le temps de dissociation des hydrates devient plus long lorsque la température de dissociation est plus basse. La modélisation basée sur la conduction radiale de chaleur n'est plus valable dans le cas où la présence de la glace dans le système n'est pas l'effet de la conduction de chaleur venant de la paroi de la conduite. Le transfert de chaleur dans le bouchon est réalisé par la percolation.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans les conduites pétrolières sous-marines ou dans celles de gaz, la formation des hydrates de gaz est un problème majeur. La présence de nouvelles particules solides au sein d'un effluent qui au départ est liquide, a pour effet d'augmenter brutalement la viscosité de l'ensemble, ce qui gêne encore le flux dans son écoulement. Au bout du compte on peut observer un blocage complet de la conduite. Pour les éliminer après leur formation, on peut avoir recours à un procédé de dépressurisation symétrique.

Pour étudier ce problème, nous avons utilisé deux appareillages. Dans le premier système, nous avons réalisé la formation des hydrates ainsi que la dissociation du bouchon. Dans le deuxième système, la formation et la dissociation sont faites dans deux réacteurs différents.

Avec ces systèmes, nous avons obtenu des bouchons de différentes tailles (7 cm, 10,75 cm et 12 cm de diamètre). Ils ont une porosité entre 0,25 et 0,9.

Nous avons dissocié ces bouchons à pression constante grâce à une électrovanne et à un capteur de pression. Pour dissocier un bouchon d'hydrates, la pression est abaissée des deux côtés du bouchon. La force motrice de la décomposition du bouchon est l'écart entre la température du bouchon et la température de la paroi de conduite. Au début, la température du bouchon est égale à la température d'équilibre à la pression opératoire. Elle est toujours plus faible que celle de la paroi qui est considérée constante et égale à la température de l'eau de mer. L'écart entre elles va créer un flux de chaleur qui est transféré radialement vers le bouchon d'hydrate pour le dissocier. Dans cette étude, la dissociation suivant la direction axiale est négligée. En mesurant la quantité de gaz libéré du bouchon dissocié, nous pouvons déterminer le temps nécessaire pour dissocier totalement un bouchon d'hydrates en fonction des caractéristiques du bouchon (porosité, diamètre) ainsi que les conditions de dissociation (température de l'environnement autour de la conduite, pression de dissociation). Nous pouvons les résumer de la façon suivante :

- Plus le bouchon est poreux, moins il y a des particules d'hydrates dans le bouchon, et il faut moins de temps pour le dissocier.
- Plus le diamètre du bouchon est grand, plus il faut de temps pour le faire fondre.
- Plus l'écart entre la température du bouchon et la température de la paroi de la conduite (imposé par la température de l'environnement autour de la conduite et la pression de dissociation) est important, moins de temps il faut pour le dissocier.

Nous avons proposé un modèle numérique qui est basé sur la méthode d'enthalpie en milieu infini selon l'axe de symétrie radiale et pour des coordonnées cylindriques. Le modèle utilise une équation de la loi de Fourier modifiée afin de déterminer l'enthalpie en toutes positions de la phase liquide. Ce modèle intègre la porosité du bouchon, la structure des hydrates ainsi que la géométrie de la conduite. Ce modèle est validé par les données expérimentales présentes dans la littérature et nos résultats expérimentaux.

Une méthode quasi-stationnaire est aussi proposée permettant de simplifier l'estimation de la durée de dissociation. L'erreur moyenne du temps de dissociation obtenu entre les deux méthodes est environ de 2,7 % pour une température comprise dans l'intervalle [273,15 K ; 277,15 K] et une porosité entre 0,3 et 0,9.

Nous avons aussi étudié le rôle de la glace pendant la dissociation des bouchons d'hydrates d'éthane. Les bouchons avec des températures de dissociation juste au-dessous de 273,15 K sont dissociés plus vite que le cas où la température de dissociation est juste supérieure à 273,15 K. La première raison est d'ordre thermodynamique car au-dessous de 0°C, l'hydrate se dissocie pour former de la glace. Or, le changement de phase Hydrate → Glace est peu endothermique au regard du changement de phase Hydrate → Eau. Donc à un apport d'énergie constant, la quantité d'hydrate se convertissant en glace est plus importante que la quantité d'hydrate se convertissant en eau. La deuxième raison est d'ordre cinétique parce que la glace a une conductivité thermique plus importante que celles de l'eau et du n-dodécane. Elle favorise la conduction de chaleur dans le bouchon.

Lorsque l'on abaisse encore ensuite la température de dissociation bien en dessous de 0°C, on observe deux comportements :

- Le premier comportement est lié encore à la conductivité thermique de la glace, plus importante que celles de l'eau et du n-dodécane.
- Le deuxième comportement est observé ici en dessous de 262 K. Ce phénomène de blindage, rencontré par de nombreux autres auteurs, n'est pas expliqué autrement que qualitativement. Il s'expliquerait par une limitation diffusionnelle imposée par une couche de glace compacte entourant les particules d'hydrates.

Avec nos systèmes, nous n'avons pu former que des bouchons ayant un petit rapport entre le diamètre et la longueur. Pour cette raison, l'hypothèse que la pression est uniforme dans tout le bouchon est valable. En réalité, un bouchon d'hydrates peut avoir une longueur beaucoup plus importante que le diamètre. Dans ce cas, cette hypothèse pourrait ne plus être correcte. Autrement dit, dans notre étude, nous négligeons les transferts de matière pendant la dissociation. Un couplage entre le transfert de matière et le transfert thermique permettrait de modéliser des bouchons de taille plus importante.

La deuxième perspective que nous pouvons donner à ce travail concerne la mesure de diffusivité thermique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une technique correcte. Il faut cependant modifier légèrement l'appareillage pour que le sommet du bouchon soit isolé thermiquement comme c'est actuellement le bas du bouchon. Dans ces conditions, les outils mathématiques développés dans la thèse devraient être complètement utilisables.

La troisième perspective est liée à la confrontation entre notre travail et la prise en compte du développement des technologies. La technologie des conduites pétrolières sous-marines évolue de jour par jour. Les nouvelles conduites d'aujourd'hui ne sont plus en contact directement avec l'eau de mer. Elles sont toutes thermiquement isolées. Il faudrait donc prendre en compte dans les futures modélisations l'existence de cette couche isolante. En effet, nous avons traité notre problème avec une hypothèse de Dirichet considérant une conduite dont la paroi à une température imposée par l'eau de mer. Il faudrait aussi examiner les conséquences d'un point chaud se déplaçant sur la conduite. Une nouvelle technologie actuellement envisagée par certains opérateurs est de déplacer un robot manipulant un élément chauffant collé à la paroi et se déplaçant sur celle-ci. En terme de modélisation, cela introduit un point singulier qui risque d'être, d'un point de vue numérique, difficile à traiter, qui imposera localement une condition de Neumann (flux thermique imposé).

## REFERENCES

**Bishnoi**, P.R., Vysniauskas, A., *A Kinetic Study of Methane Hydrate Formation*, Chemical Engineering Science, Vol.38, n°7, p.1061-1072, (1983).

**Cingotti**, B., *Etude du mécanisme d'action d'une famille de copolymères inhibiteurs cinétiques susceptibles de modifier la cristallisation des hydrates de méthane*, Thèse, IFP, (1999).

**Circone**, S., Stern, L. A., Kirby, S. H., Pinkston, J. C., Durham, W. B., *Methane Hydrate Dissociation rates at 0.1 MPa and temperatures above 272 K*, Gas Hydrates Challenges for the Future, Annals of the New York Academy of Sciences, (2000).

**Cook**, J.G., Leaist, D.G., *An Exploratory Study of the Thermal Conductivity of Methane Hydrate*, Geological Research Letters, Vol.10, n° 5, p.397, (1983).

**Davidson**, D.W., "Clathrate Hydrates" in *Water: A comprehensive treatise*, Vol. 2., p.115, (1973).

**Davidson**, D.W., Handa, Y.P., Ripmeester, J.A., *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, p.6549, (1986).

**Dyadin**, Y., Bondaryuk, I.V., Zhurko, F.V., *Inclusion Compounds*, Vol. 5, Inorganics and Physical Aspects of Inclusion, p.213, (1991).

**Fidel-Dufour**, A., Nguyen Hong D., Herri J.-M., *Formation and Dissociation of Hydrate Plugs in Oil Emulsion*, Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrates, Vol. 2, p.938-941, (2002).

**Handa**, Y.P., *J. Chem. Thermo.*, 18, p.891, (1986a).

**Handa**, Y.P., *Calorimetric Studies of Laboratory synthesized and naturally occurring Gas Hydrates*, AIChE 1986 Annual Meeting Miami Beach, (1986b).

**Handa**, Y.P., Stupin, D., *Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of Methane and Propane Hydrates in 70 Å-Radius Silica Gel Pores*, *J. Phys. Chem.* 96, (1992).

**Holder**, G.D., Corbin, G., Papadopoulos, K.D., *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, 19, p.282-286, (1980).

Holder, G.D., Zetts, S.P., Pradhan, N., *Phase behavior in systems containing clathrate hydrates*, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 5, (1988).

**Jeffery**, B. Klauda, Stanley, I. Sandler, *A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, p.3377-3386, (2000).

**Jeffery**, G.A., *Inclusion Compounds*, Vol. 1, Acad. Press., p.135, (1984).

**Jeffrey**, G.A., McMullan, R.K., *Prog. Inorg. Chem.*, 8, p.43, (1967).

- Joffe**, Schroeder and Zudkevitch, AIChE, 16, (1970).
- John**, V.T., Holder, G.D., Journal of Phys. Chem., 85, 13, p.1811-1814, (1981).
- John**, V.T., Holder, G.D., Journal of Phys. Chem., 86, 4, p.455-459, (1982).
- John**, V.T., Holder, G.D., Journal of Phys. Chem., 89, p.3279-3285, (1985).
- John**, V.T., Holder, G.D., Papadopoulos, K.D., AIChE Journal, 31, 2, p.252-259, (1985).
- Kamath**, V.A., *Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media*, Ph.D. Thesis, University of Pittsburg, (1983).
- Kelkar**, S.K., Sami Selim M., Dendy Sloan E., *Hydrate Dissociation Rate in Pipelines*, Fluid Phase Equilibria, p.371-382,(1988).
- Kim**, H.C., Bishnoi, P.R., Heidemann, R.A., Rizvi, S.S.H., Chemical Engineering Science, Vol.42, p.1645-1653, (1987).
- Kofoed**, Kasper K. Ostergaard, Bahman Tohidi, *A Quasi Steady - State Model for the Dissociation of Gas Hydrates in Pipelines*, Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrates, Vol. 2, p.958-962, (2002).
- Krichevsky**, I.R., Kasarnovsky, J.S., J. Am. Chem. Soc., Vol.57, p.2168, (1935).
- Lysne**, D., *An Experimental study of Hydrate Plug Dissociation by Pressure reduction*, Ph.D. Thesis, Unisersitetet I Trondheim Norges Tekniske kogskole, Norvège,(1995).
- Makogon**, Y.F., *Hydrates of Hydrocarbons*, PennWell Publishing Company, p.113, (1997).
- Mehta**, A.P., *A thermodynamic investigation of structure H clathrate hydrates*, Ph. D. Thesis, Colorado School of Mines, (1996).
- Mehta**, A.P., Sloan, E.D., *A Thermodynamic Model for Structure H Hydrates*, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 40, p.312-320, (1994).
- Miller**, S.L., *The occurence of gas hydrate in the solar system*, Proc. Nat. Acad. Sci. US, Vol. 47, p.1798, (1961).
- Nzihou**, A., *Cinétique de cristallisation de l'hydrate de cyclopropane : méthodes expérimentales et modélisation de la croissance*, Thèse, ENSIACET, (1994).
- Patel**, N.C., Teja, A.S., *A new cubic equation of state for fluids and fluids mixtures*, Chemical Engineering Science, 77(3), p.463-476, (1982).
- Peng**, Y.D., Robinson, D.B., *A new two-constant equation of state*, I.E.C. Fundam. 15, 1, p.59-64, (1976).

**Peters, D.**, Sami Selim M., Dendy Sloan E., *Hydrate Dissociation in Pipelines by Two-sided Depressurization : Experiment and Model*, Gas Hydrates Challenges for the future, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol.912, (2000).

**Pic, J.-S.**, *Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane*, Thèse, EMSE, (2000).

**Redlich, O.**, Kwong, J.N.S., *On the thermodynamics of solutions. V-An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*, Chem. Rev., Vol.44, p.233-244, (1949).

**Ripmeester, J.A.**, Ratcliffe, C.I., J., Phys.Chem., 94, p.8477, (1990).

**Skovborg, P.**, *Gas hydrate kinetics*, Ph.D. Thesis, Institut for Kemitectnik, Danmark Tekniske Hijcole (1993).

**Sloan, E.D.**, *Clathrate hydrates of natural gases*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Decker, New York, (1998).

**Sloan, E.D.**, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Decker, New York, (1990).

**Sloan, E.D.**, Happel, J., Hnatow, A., International Conference on Natural Gas Hydrates, p.715, (1994).

**Smith, G.D.**, *Numerical Solutions of Partial Differential Equation*, Oxford University Press, (1965).

**Soave, G.**, *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, C.E.S., 27, 6, p.1197-1203, (1972).

**Stern, L.A.**, Kirby, S.H., Durham, W.B., *Polycrystalline Methane Hydrate : synthesis from superheated ice and low-temperature mechanical properties*, Energy & Fuel, Vol. 12, p.201-211, (1998).

**Stern, L.A.**, Kirby, S.H., Circone, S., *Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm*, J., Phys.Chem., 105, p.1756-1762, (2001).

**Tabushi, T.**, Kiyosuke, Y., Yamamura, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 2260, (1981).

**Takao Ebinuma**, Satoshi Takeya, Evgeny M. Chuvilin, Yasushi Kamata, Tsutomu Uchida, Jiro Nagao, Hideo Narita, *Dissociation Behaviors of Gas Hydrates at Low Temperature*, Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrates, Vol. 2, (2002).

**Wilson**, Adv. Cryogenic Eng., 9,p. 392, (1966).

**Van der Waals**, J.H., Platteuw, J.C., Adv. In Chem. Phys., 2, p.1-57, (1959).

**Voller, V.R.**, Cross M., *Estimating the Solidification/Melting times of Cylindrically Symmetric Regions*, Int. J. Heat Mass Transfer. Vol.24, n°.9, p.1457-1462, (1981).

**von Stackelberg** , M., Muller, H.R., Zeit Electrochemistry, 28, p.25-49, (1954).

**von Stackelberg**, M., Muller, H.P., *Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie*, Zeitschrift für Elektrochemie, Vol. 58, p.25-39, (1954).

**Yakushev**, V.S.; Istomin, V.A., *Gas-hydrates self-preservation effect*, IPC-91 Symposium, Japan, (1991).

## **Annexe 1. Résultats des mesures de diffusivité thermique.**

Dans cette partie, nous présentons des courbes d'évolution de température en 5 positions d'un bouchon pendant les mesures de diffusivité thermique.

Les trois figures A1.1, A1.2 et A1.3 présentent les courbes obtenues à partir des mesures des bouchons de porosité 0,92. Dans la dernière figure (A1.3), c'est un bouchon rempli partiellement par de la glace formée pendant le transfert des hydrates du réacteur secondaire vers le réacteur principal.



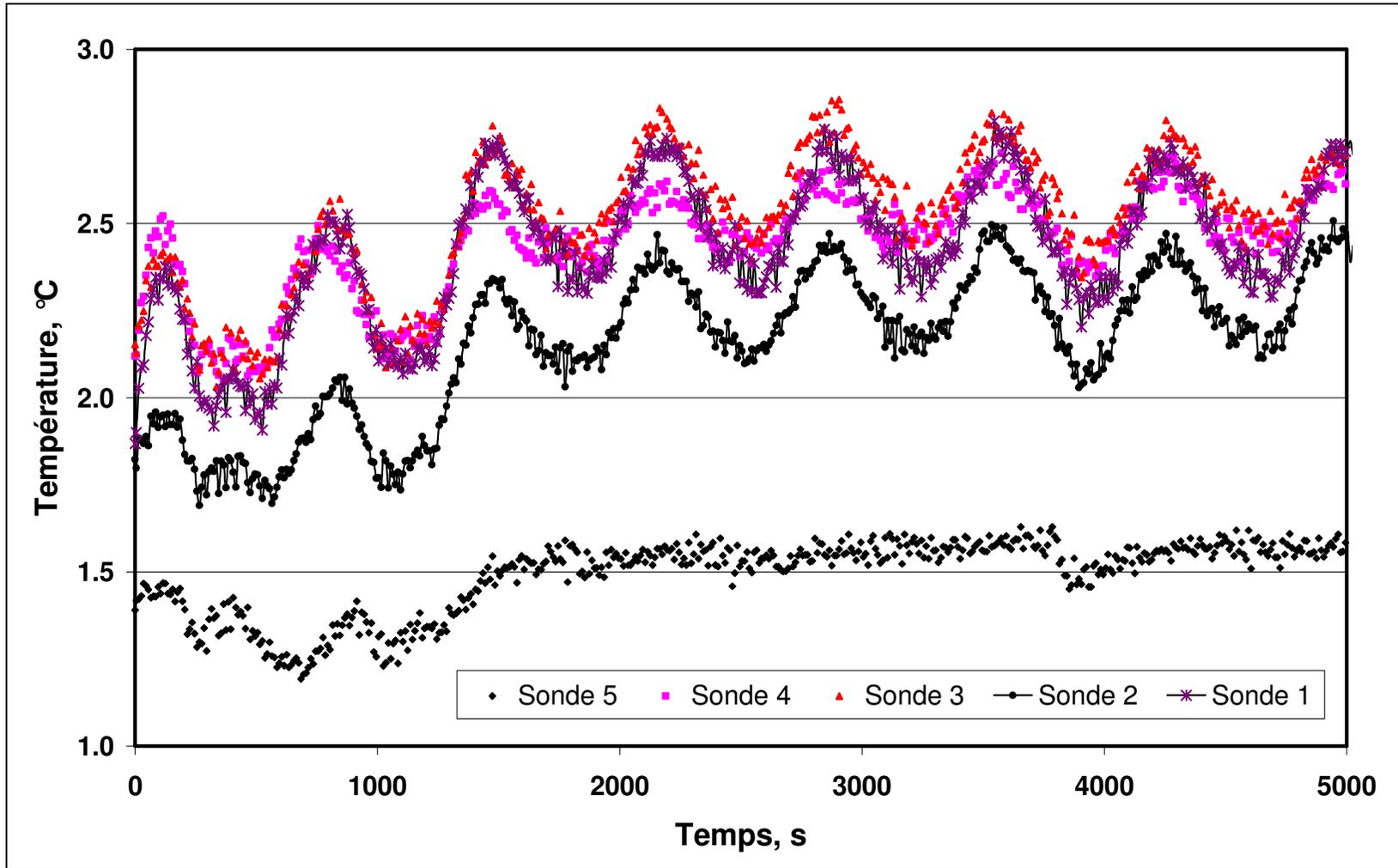


Figure A1.1.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 700\text{s}$ )

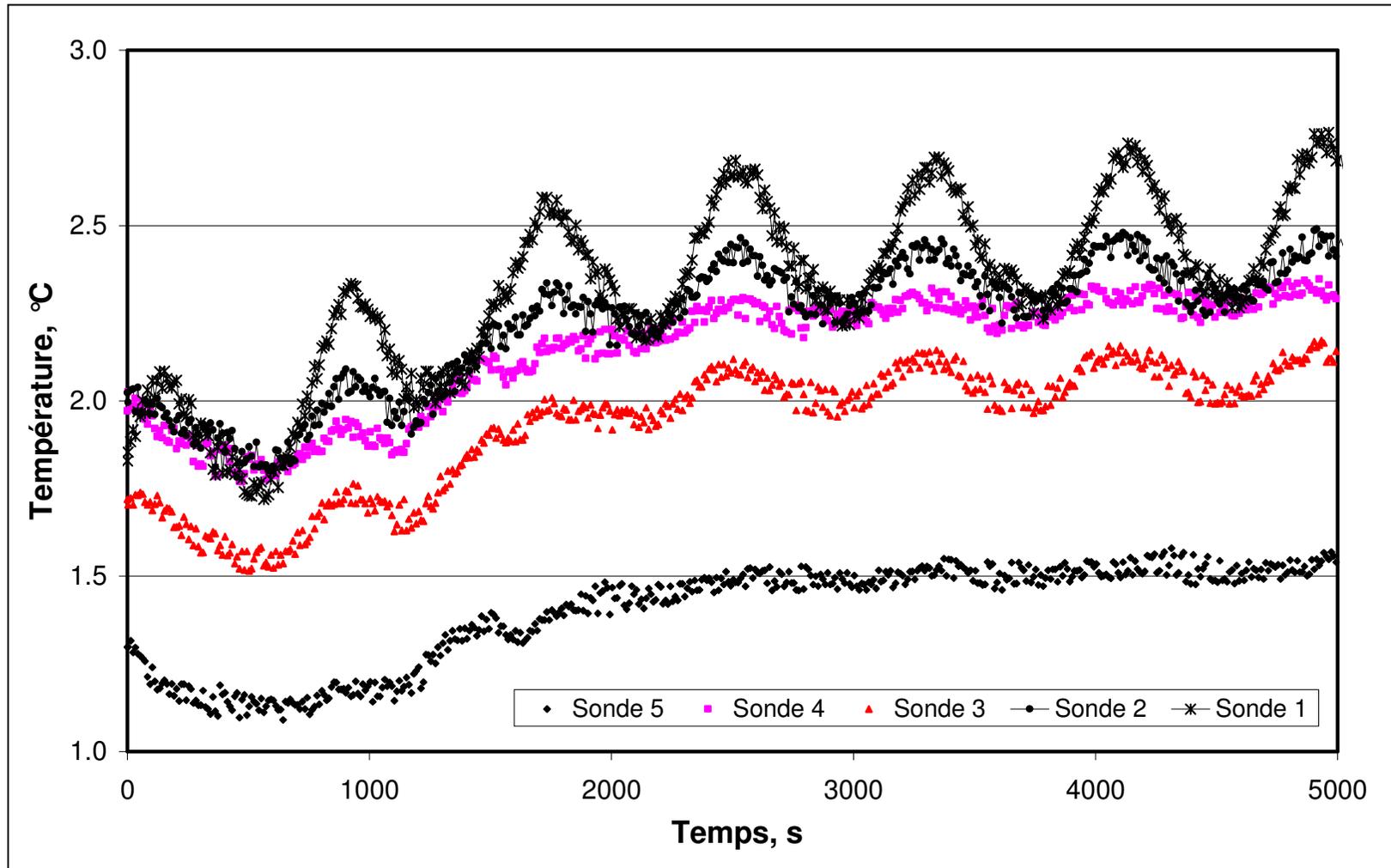


Figure A1.1.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 800\text{s}$ )

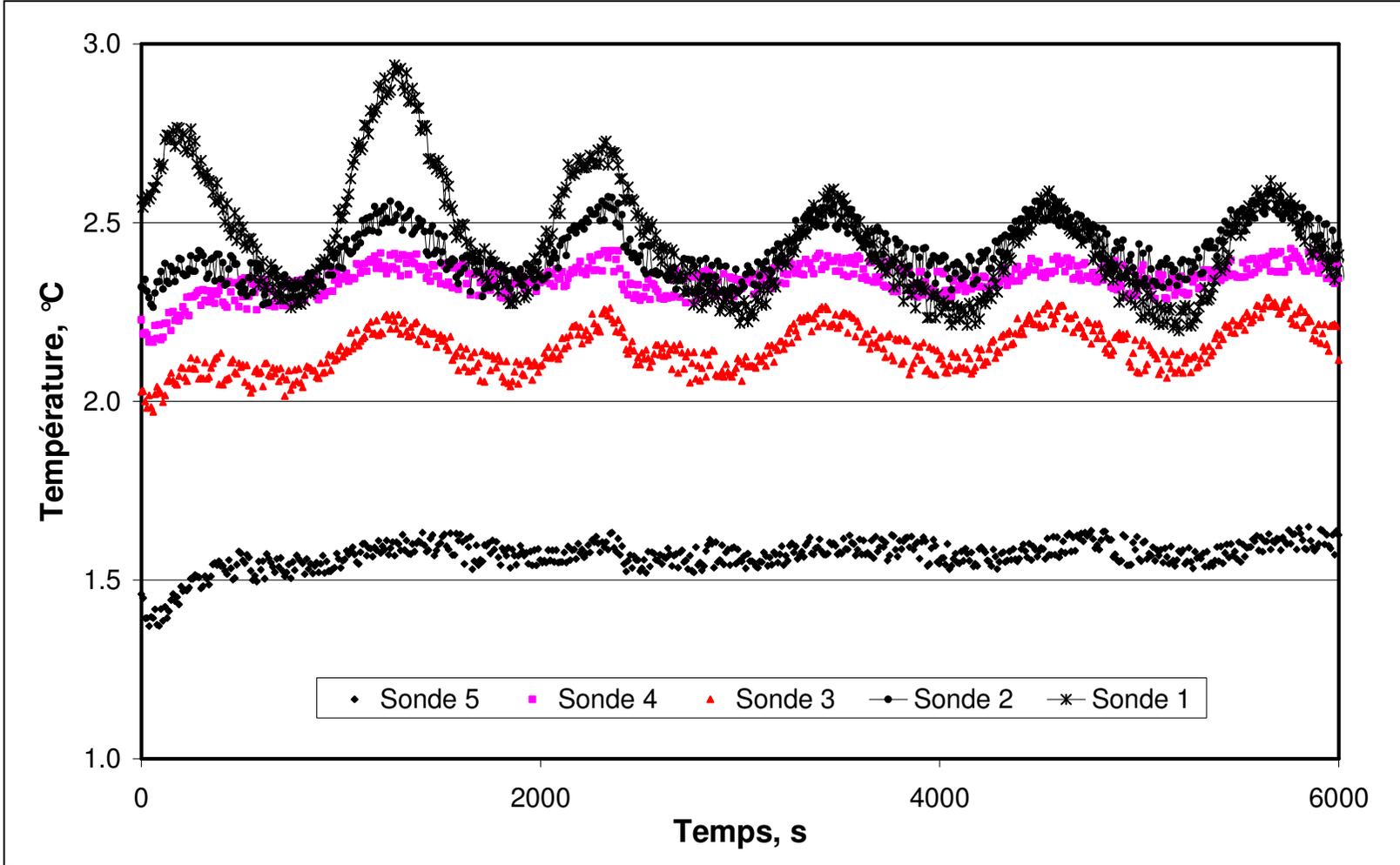


Figure A1.1.c. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 1100\text{s}$ )



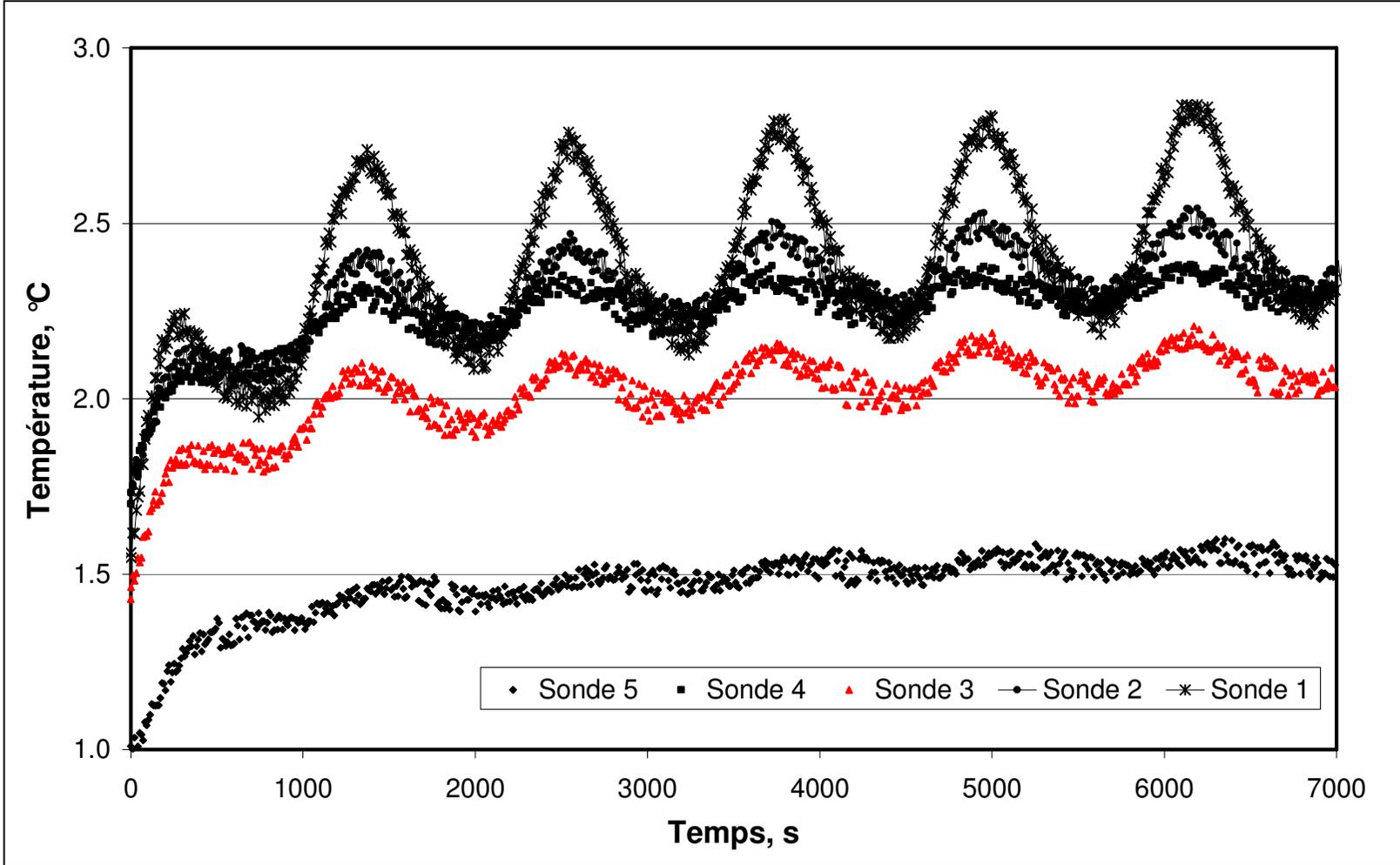


Figure A1.1.d. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 1200\text{s}$ )

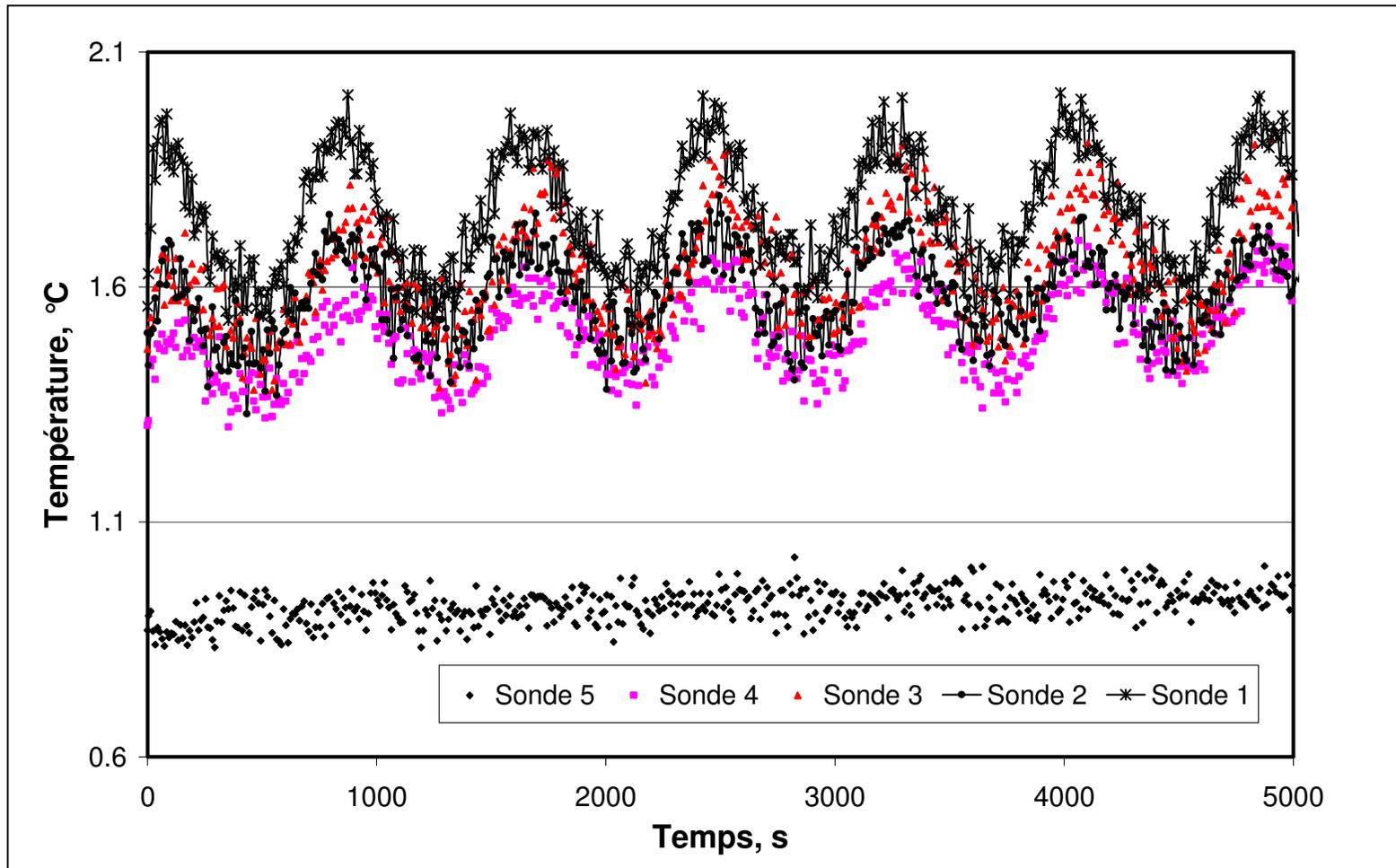


Figure A1.2.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,15 \text{ V}$ ,  $t_c = 800\text{s}$ )

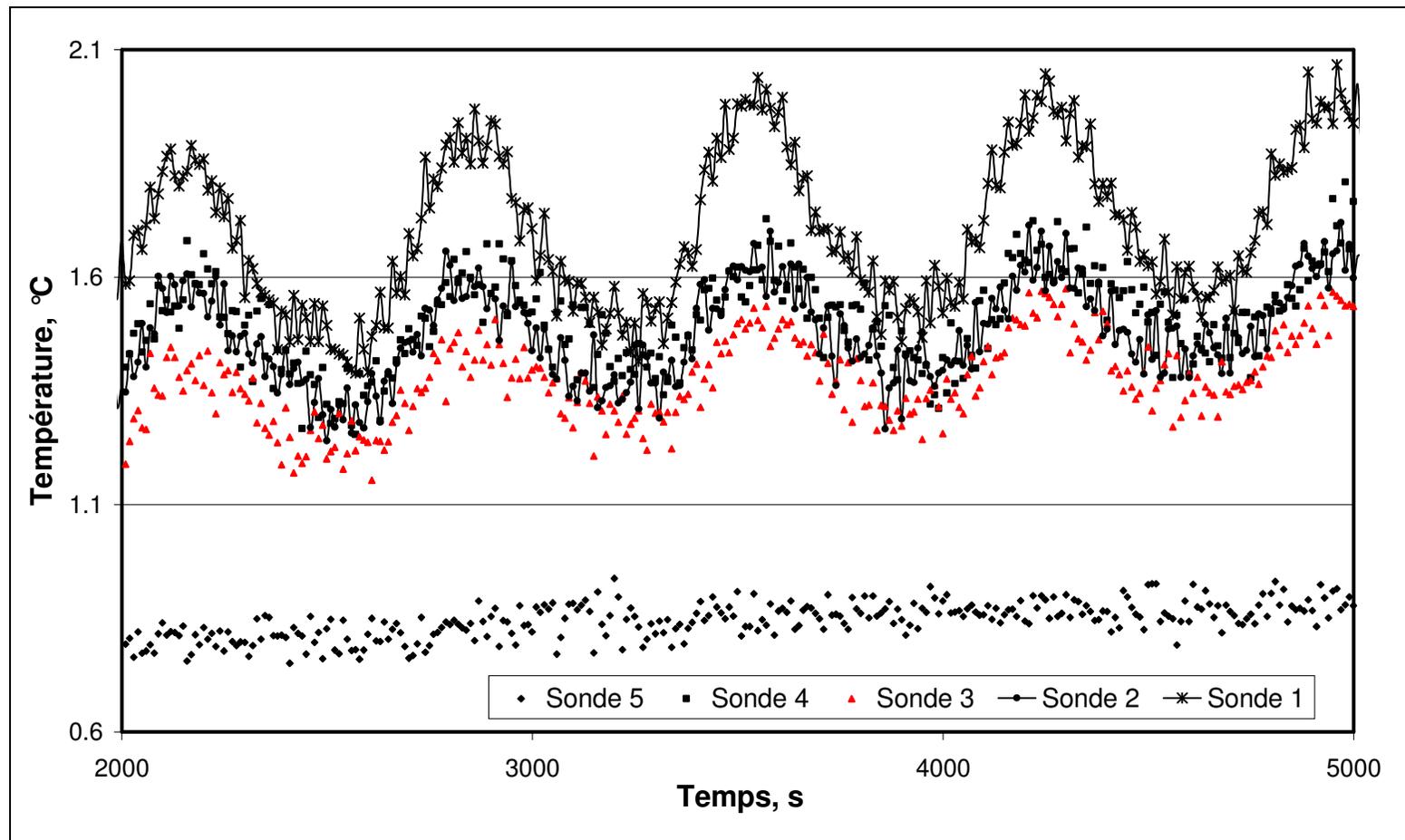


Figure A1.2.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,15 \text{ V}$ ,  $t_c = 700\text{s}$ )

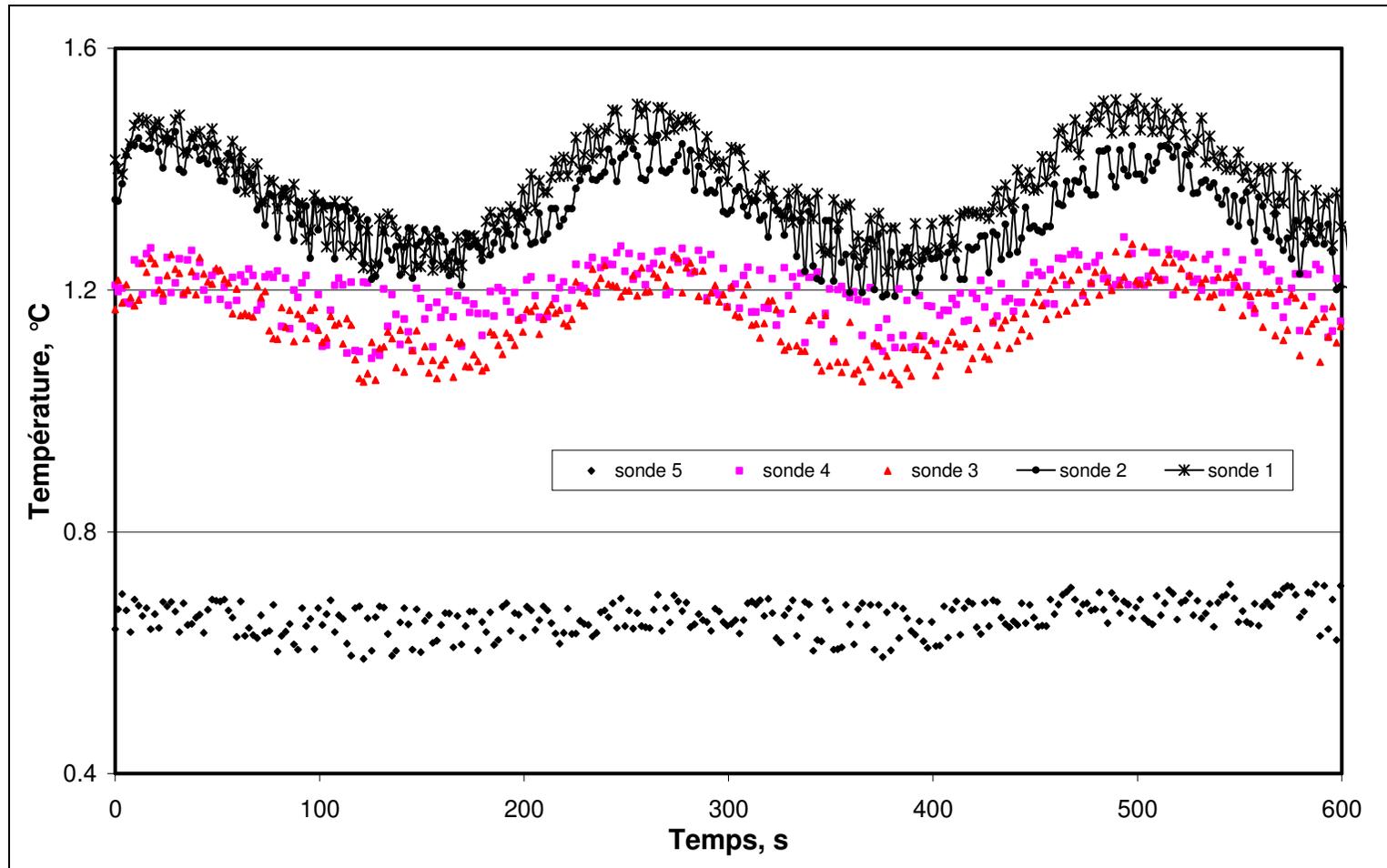


Figure A1.3.a. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 17,2$  V,  $t_c = 240$ s)

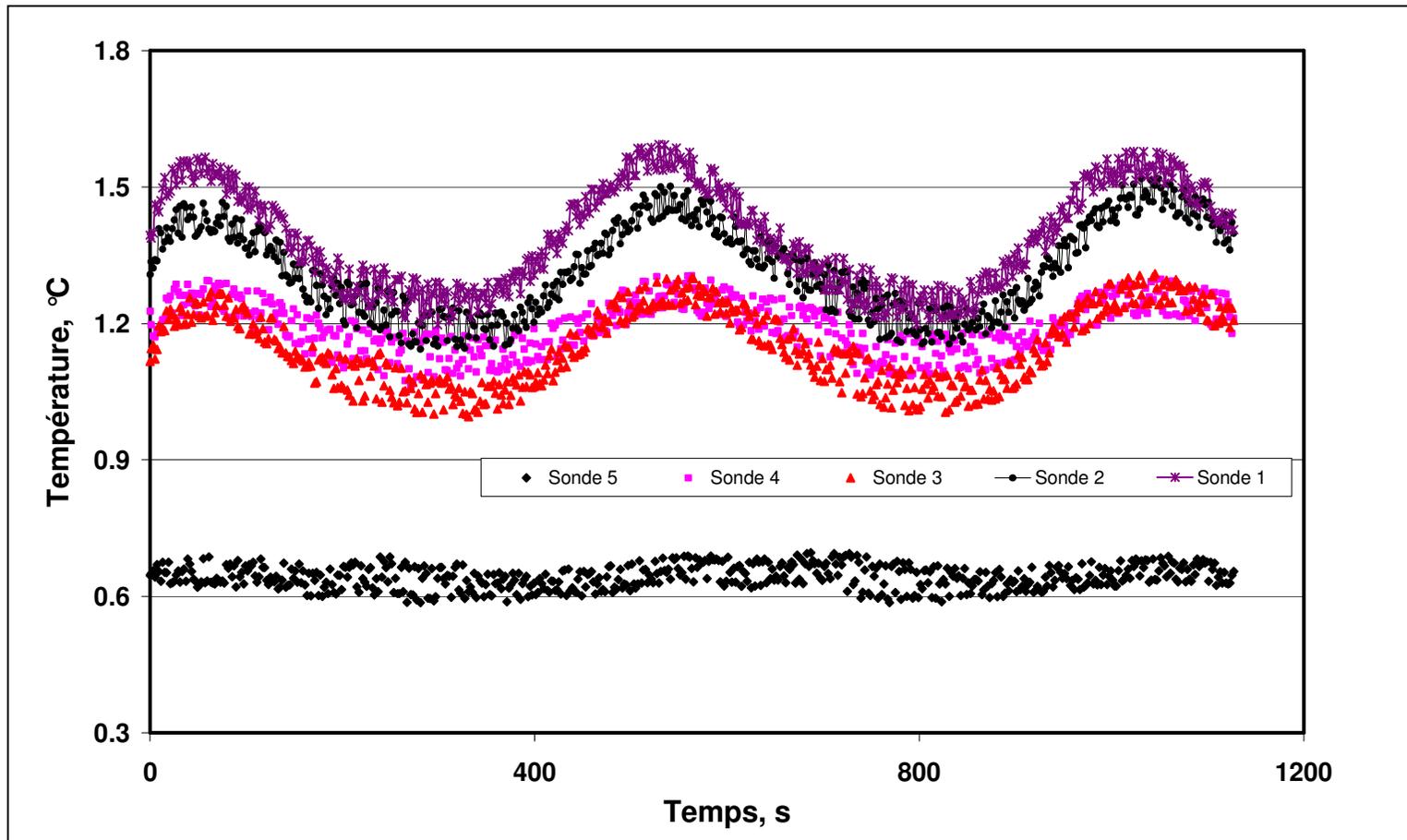
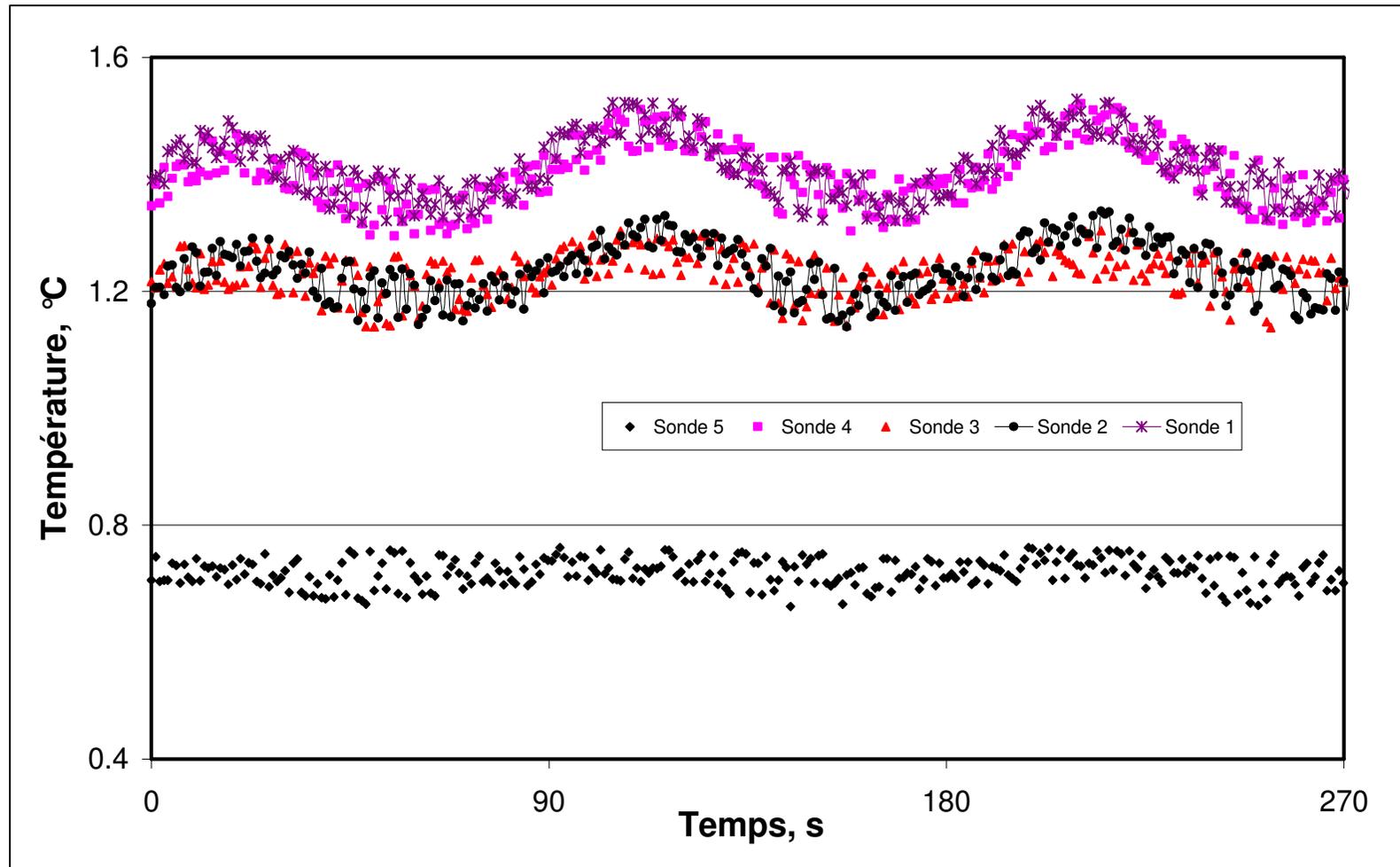


Figure A1.3.b. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 19,35 \text{ V}$ ,  $t_c = 500\text{s}$ )



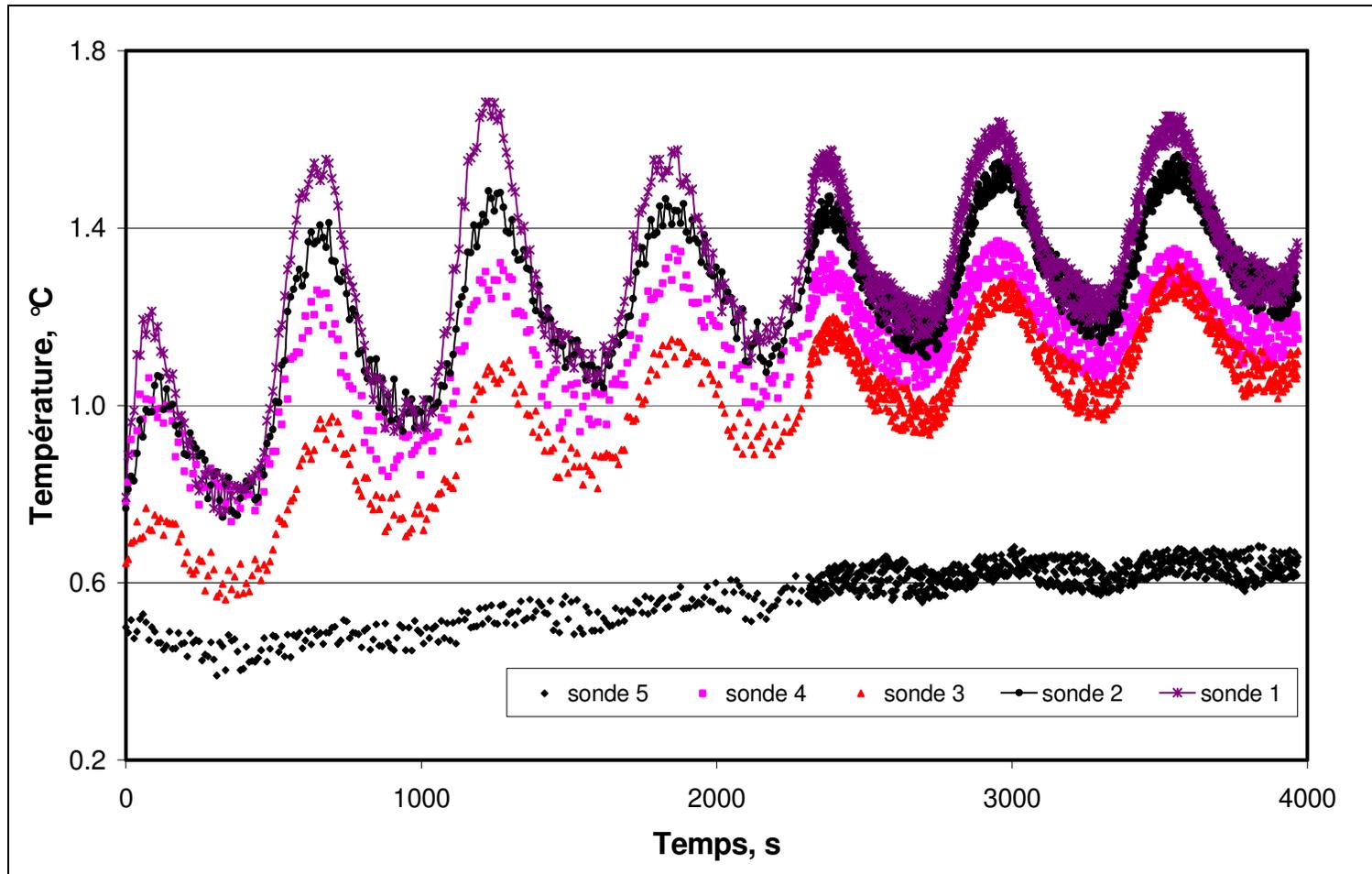


Figure A1.3.d. Evolution de la température des sondes Pt100 ( $U = 21,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 600\text{s}$ )



## Annexe 2. Solutions analytiques pour l'équation de la chaleur. Estimation de la diffusivité thermique par identification.

### 1<sup>ère</sup> méthode.

Le bouchon sera considéré comme un milieu cylindrique infini et homogène.

Nous utilisons l'équation de la chaleur dans un cylindre pour déterminer le champ de température dans le bouchon.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{A2-1})$$

$\alpha$  désigne la diffusivité thermique,  $T$  la température,  $r$  la position radiale et  $t$  le temps.

Nous introduisons les variables adimensionnées  $T'$ ,  $r'$  et  $t'$ .

$$\text{Avec } T' = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} \quad r' = \frac{r}{R} \quad \tau = \frac{R^2}{\alpha} \quad t' = \frac{t}{\tau}$$

$T_0$  est la température initiale dans le cylindre,  $T_1$  est la température (supposée constante dans un premier temps) à la surface du cylindre.

L'équation (1) devient

$$\frac{\partial T'}{\partial t'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) \quad (\text{A2-2})$$

Nous préférons la température adimensionnée  $T'' = 1 - T'$ .

$$\frac{\partial T''}{\partial t'} = -\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T''}{\partial r'} \right) \quad (\text{A2-1 bis})$$

$$\text{La condition initiale : } t = 0, T = T_0 \Rightarrow t' = 0, T'' = 1 \quad (\text{A2-3})$$

Les conditions aux bords :

$$r = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 : r' = 0, \frac{\partial T''}{\partial r'} = 0 \quad (\text{A2-4})$$

$$r = R, T = T_1 : r' = 1, T'' = 0 \quad (\text{A2-5})$$

En appliquant la transformation de Hankel, nous avons :

$$\frac{\partial \Gamma^*}{\partial t'} = -\beta_m^2 \Gamma^*, \quad J_0(\beta_m) = 0 \quad (\text{A2-6})$$

$\beta_m$  sont les zéros de la fonction de Bessel de 1<sup>ère</sup> espèce d'ordre 0.

$$\text{soit} \quad T^* = A e^{-\beta_m^2 t'} \quad (\text{A2-7})$$

En appliquant la transformation inverse, nous obtenons :

$$T'' = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} J_0(\beta_m r') A_m e^{-\beta_m^2 t'} \quad (\text{A2-8})$$

L'utilisation de la condition initiale permet la détermination des  $A_m$  ( $m > 1$ ). On en déduit :

$$T' = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \frac{2}{J_1(\beta_m)} J_0(\beta_m r) e^{-\beta_m^2 t'} \quad (\text{A2-9})$$

Supposons maintenant que la température de la surface du cylindre est  $T_1 = A + B \sin \omega t$

En appliquant la méthode de Duhamel, la température en un point ( $r$ ) au moment  $t$  devient :

$$T_s = \int_0^{t'} (A + B \sin \omega \lambda) \frac{\partial T'}{\partial t}(r, t' - \lambda) d\lambda \quad (\text{A2-10})$$

$$T_s = \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \frac{2}{J_1(\beta_m)} J_0(\beta_m r) \int_0^{t'} (A + B \sin \omega \lambda) \beta_m^2 (t' - \lambda) d\lambda \quad (\text{A2-11})$$

Pour des temps suffisamment grands, la partie sinusoïdale en un point donné ( $r$ ) sera telle que :

$$T_s = \left[ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{J_1(\beta_m)} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{\beta_m^4}} J_0(\beta_m r) \right] B \sin \omega t' - \left[ \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \frac{2}{J_1(\beta_m)} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{\beta_m^4}} \frac{\omega}{\beta_m^2} J_0(\beta_m r) \right] B \cos \omega t' \quad (\text{A2-13})$$

Nous avons la température au point ( $r$ ) au moment  $t$  sous la forme :

$$T_s = A^s B \sin \omega t + A^c B \cos \omega t \quad (\text{A2-14})$$

L'amplitude relative sera :  $\frac{A}{B} = \sqrt{A^{s2} + A^{c2}}$

Nous avons choisi un couple de sondes Pt100 ( $i, j$ ) pour calculer la diffusivité thermique en utilisant la relation entre le rapport des amplitudes  $\frac{A_i}{A_j}$  et  $\omega$ .

### 2<sup>ème</sup> méthode.

Le bouchon sera considéré maintenant comme un milieu cylindrique fini et homogène. La démarche est la même que précédemment.

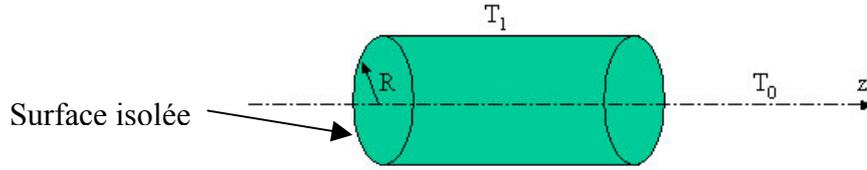


Figure A2.1. Schéma de principe de la méthode de calcul.

Nous utilisons l'équation de la chaleur dans un cylindre pour déterminer le champ de température dans le bouchon (Figure A2-1).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} \quad (\text{A2-15})$$

L'adimensionnement suivant sera réalisé.

$$T' = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} \quad r' = \frac{r}{R} \quad \tau = \frac{R^2}{\alpha} \quad t' = \frac{t}{\tau} \quad z' = \frac{z}{R}$$

L'équation (A2-15) devient

$$\frac{\partial T'}{\partial t'} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) + \frac{\partial^2 T'}{\partial z'^2} \quad (\text{A2-15 bis})$$

Nous préférons la température adimensionnée  $T'' = 1 - T'$

$$\frac{\partial T''}{\partial t'} = - \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T''}{\partial r'} \right) + \frac{\partial^2 T''}{\partial z'^2} \quad (\text{A2-16})$$

avec la condition initiale :  $t = 0, T = T_0 \Rightarrow t' = 0, T'' = 1$

Les conditions aux bords :

$$\begin{aligned} r = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 & \quad : r' = 0, \frac{\partial T''}{\partial r} = 0 \\ r = R, T = T_1 & \quad : r' = 1, T'' = 0 \\ z = l, T = T_0 & \quad : z' = l' = l/R, T'' = 1 \\ z = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 & \quad : z' = l' = 0, \frac{\partial T''}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

En appliquant la transformation de Fourier (cosinus), nous avons :

$$\left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)^* = (-1)^k \alpha_k - \alpha_k^2 T^*, \quad \cos(\alpha_k l') = 0, \quad \alpha_k l' = (2k + 1) \frac{\pi}{2} \quad (\text{A2-17})$$

Puis, en appliquant la transformation de Hankel :

$$\frac{\partial T^{**}}{\partial t} = -(\alpha_k^2 + \beta_m^2)T^{**} + (-1)^k \alpha_k \frac{J_1(\beta_m)}{\beta_m}, \quad J_0(\beta_m) = 0 \quad (\text{A2-18})$$

Nous avons donc : 
$$T^{**} = A_{km} e^{-(\alpha_k^2 + \beta_m^2)t} + \frac{(-1)^k \alpha_k}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} \frac{J_1(\beta_m)}{\beta_m} \quad (\text{A2-19})$$

En utilisant la transformation inverse de Hankel, nous obtenons :

$$T^* = \sum_{m=1}^{\infty} T^{**} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} J_0(\beta_m r) \quad (\text{A2-20})$$

Après transformation inverse de Fourier, la solution de l'équation de la chaleur est :

$$T'' = \frac{2}{l'} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} T^{**} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} J_0(\beta_m r) \cos(\alpha_k z) \quad (\text{A2-21})$$

$$T' = 1 - \frac{2}{l'} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} T^{**} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} J_0(\beta_m r) \cos(\alpha_k z) \quad (\text{A2-22})$$

L'utilisation de la condition initiale permet la détermination des coefficients

$$A_{km} = (-1)^k \left[ \frac{1}{\alpha_k} - \frac{\alpha_k}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} \right] \frac{J_1(\beta_m)}{\beta_m}$$

Si la température de la surface du cylindre est sinusoïdale  $T_1 = A + B \sin \omega t$

En appliquant la méthode de Duhamel, nous avons la température en un point  $(r', z')$  au moment  $t'$  :

$$Ts = \int_0^{t'} (A + B \sin \omega \lambda) \frac{\partial T'}{\partial t'}(r', z', t' - \lambda) d\lambda$$

$$Ts = -\frac{2}{l'} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} J_0(\beta_m r) \cos(\alpha_k z) \int_0^{t'} (A + B \sin \omega \lambda) \frac{\partial T^{**}}{\partial t} \Big|_{t' - \lambda} d\lambda$$

avec

$$\int_0^{t'} (A + B \sin \omega \lambda) \frac{\partial T^{**}}{\partial t} \Big|_{t' - \lambda} d\lambda = -A_{km} \left[ A(1 - e^{-(\alpha_k^2 + \beta_m^2)t'}) + \frac{B}{1 + \frac{\omega^2}{(\alpha_k^2 + \beta_m^2)^2}} \left( \sin \omega t' - \frac{\omega}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} (\cos \omega t' - e^{-(\alpha_k^2 + \beta_m^2)t'}) \right) \right]$$

Pour des temps suffisamment grands, la partie sinusoïdale en un point donné  $(r)$  sera telle que :

$$Ts = \left[ \frac{2}{l'} \sum_{k,m=1}^{\infty} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} (-1)^k \left[ \frac{1}{\alpha_k} - \frac{\alpha_k}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} \right] \frac{J_1(\beta_m)}{\beta_m} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{(\alpha_k^2 + \beta_m^2)^2}} J_0(\beta_m r') \cos(\alpha_k z') \right] B \sin \omega t'$$

$$-\frac{2}{t'} \left[ \sum_{k,m=1}^{\infty} \frac{2}{J_1^2(\beta_m)} (-1)^k \left[ \frac{1}{\alpha_k} - \frac{\alpha_k}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} \right] \frac{J_1(\beta_m)}{\beta_m} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{(\alpha_k^2 + \beta_m^2)^2}} \frac{\omega}{\alpha_k^2 + \beta_m^2} J_0(\beta_m r') \cos(\alpha_k z') \right] B \cos \omega t'$$

La température du point  $(r', z')$  au moment  $t'$  se met sous la forme :

$$Ts = A^s B \sin \omega t' + A^c B \cos \omega t'$$

L'amplitude relative sera :

$$\frac{A}{B} = \sqrt{A^{s2} + A^{c2}}$$

Nous avons choisi un couple de sondes Pt100  $(i, j)$  pour calculer la diffusivité thermique en utilisant la relation entre le rapport des amplitudes  $\frac{A_i}{A_j}$  et  $\omega$ .



### Annexe 3. Logiciel de calcul de temps de dissociation d'un bouchon d'hydrate.

Le but de ce logiciel est d'estimer le temps pour dissocier totalement un bouchon d'hydrate par dépressurisation symétrique. Les données nécessaires pour le calcul sont :

- Composition de l'hydrate : gaz, liquide.
- Conditions opératoires : température de la paroi de conduite, température de dissociation.
- Caractéristiques du bouchon : diamètre, porosité.

L'interface du logiciel est comme dans Figure A3.1.

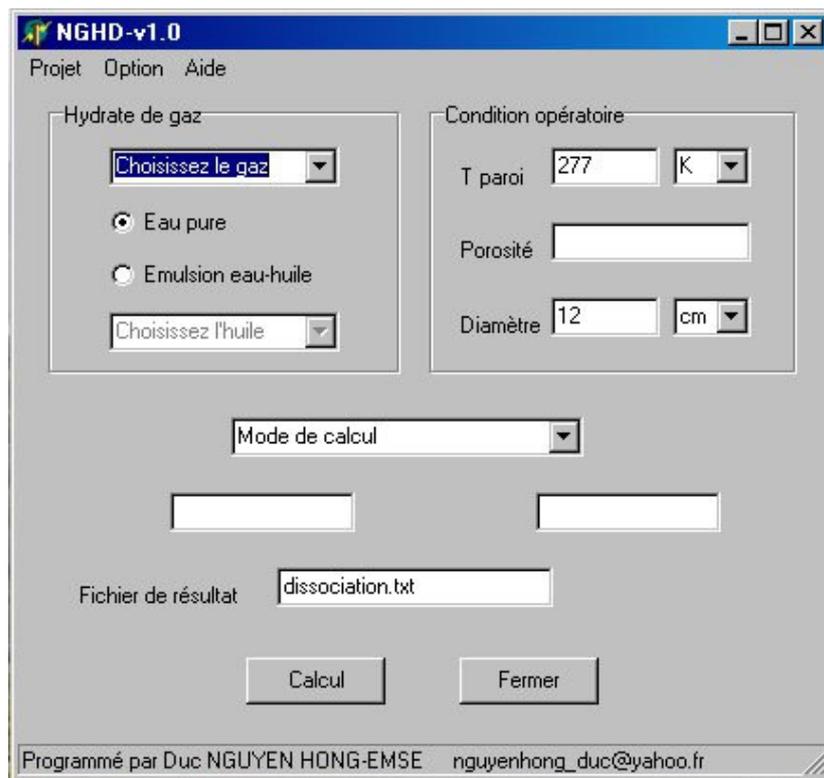


Figure A3.1. Interface du logiciel.

D'abord, il faut choisir le gaz qui forme l'hydrate (Figure A3.2). Dans cette tâche, il y a trois choix : soit le méthane, soit l'éthane, soit un autre gaz. Pour les deux premiers gaz, les caractéristiques des hydrates formés à partir d'elles sont déjà mémorisées dans la programmation. Tandis, si l'hydrate est formée d'un autre gaz, l'utilisateur sera invité de remplir les données nécessaires pour le calcul (Figure A3.3). Ce sont la masse volumique, la chaleur de dissociation et la capacité thermique de l'hydrate.

Il y a un choix de l'unité entre l'unité SI ou l'unité thermicienne.

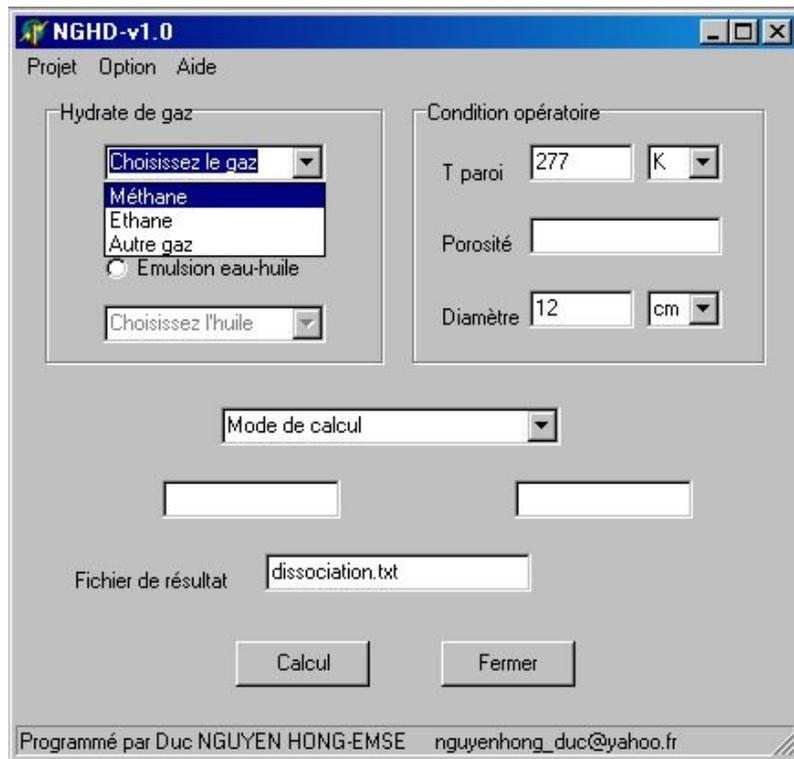


Figure A3.2. Choix de gaz.

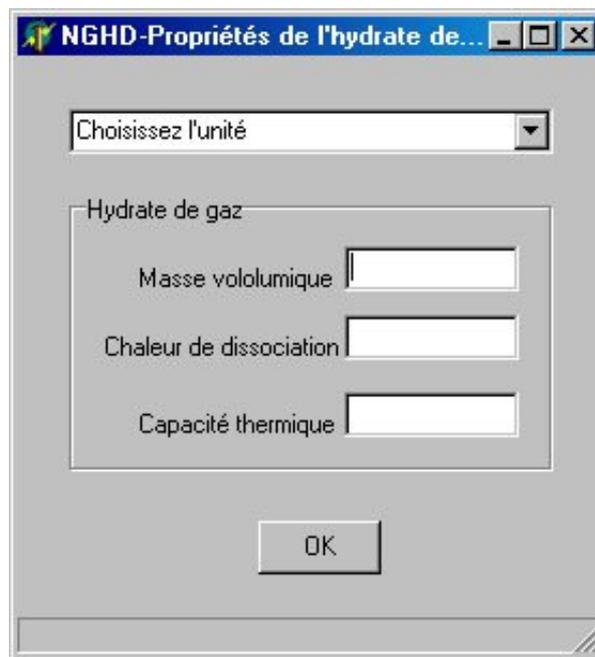


Figure A3.3. Fenêtre de caractéristiques de l'hydrate.

Ensuite, il faut préciser si l'hydrate se forme dans l'eau pure ou dans une émulsion eau-huile (Figure A3.4). Si c'est le deuxième cas, l'utilisateur doit choisir l'huile. Le n-dodécane est l'huile de défaut, sinon, les propriétés physiques de l'huile (la masse volumique, la conductivité thermique, la capacité thermique et la masse molaire) sont demandées (Figure A3.5).

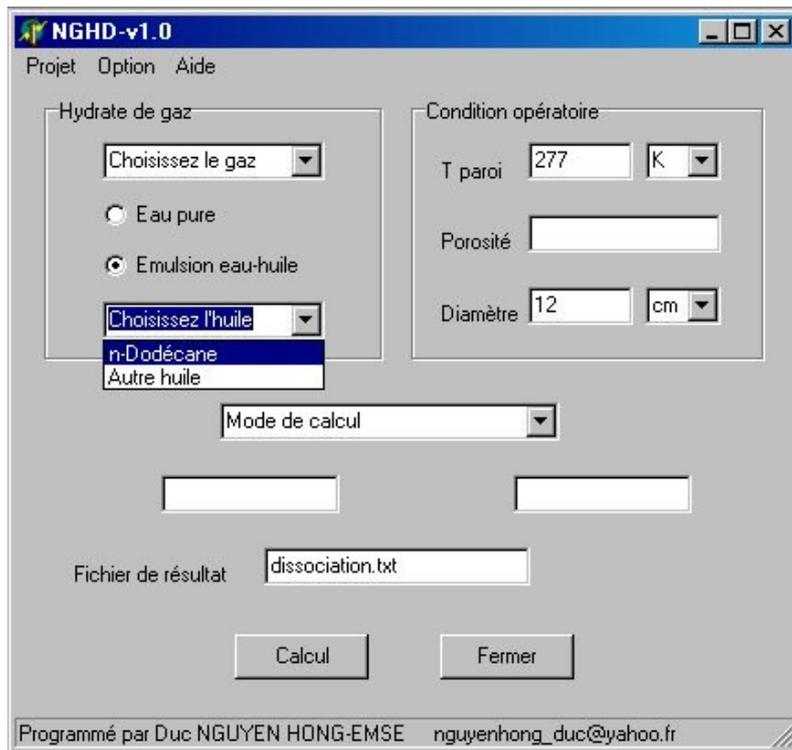


Figure A3.4. Choix d'huile.

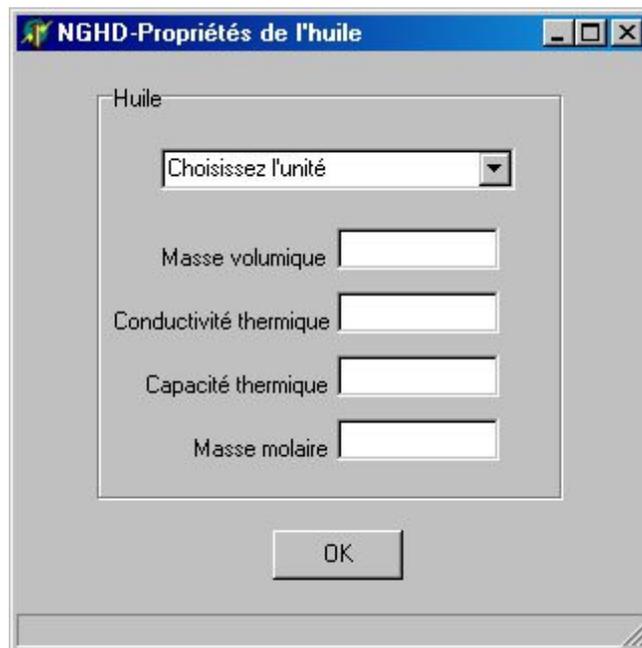


Figure A3.5. Fenêtre de caractéristiques de l'huile.

Nous pouvons aussi accéder aux fenêtres de caractéristiques de l'huile et de l'hydrate à partir du menu Option – Propriétés (Figure A3.6). En choisissant l'hydrate ou l'huile, une boîte de dialogue permet de remplir les propriétés du composant.

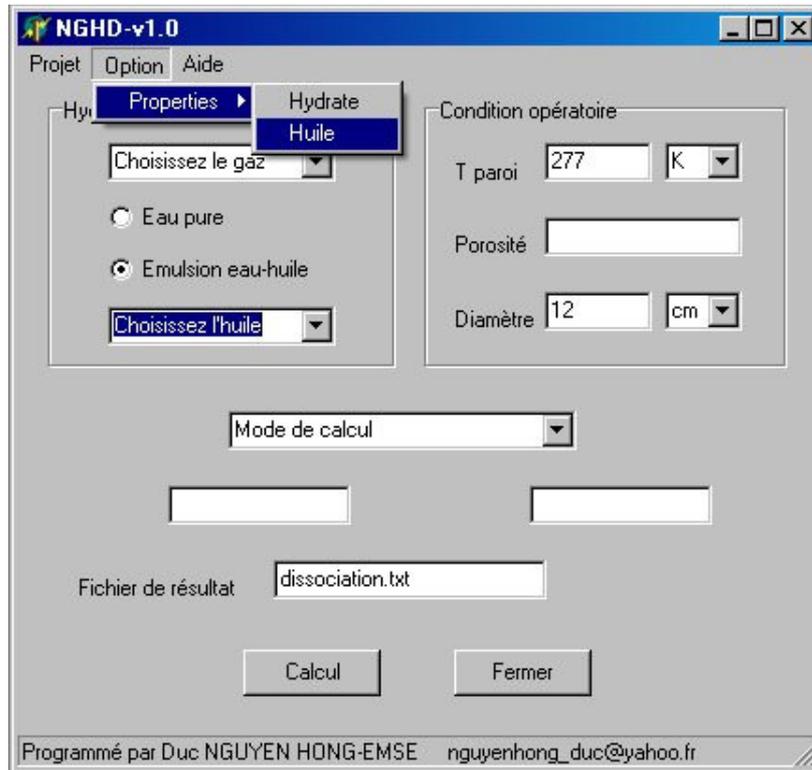


Figure A3.6. Menu Option-Propriétés.

Et puis, dans la boîte de condition opératoire, entrer la température de la paroi de conduite, la porosité du bouchon et le diamètre de la conduite.

Le logiciel permet de calculer le temps de dissociation correspondant soit à une température précise, soit dans un intervalle de température (Figure A3.7, A3.8 et A3.9).

Après avoir entré les données, une fenêtre de résultat apparaît. Dans cette fenêtre, à côté du temps estimé, il y a aussi un diagramme qui exprime la position de l'interface hydrate-liquide en fonction du temps (au cas de calcul pour une température) ou le temps de dissociation en fonction de la température de dissociation (au cas de calcul pour un intervalle de température). (Figure A3.11, 12).

Entrer un nom de fichier dans la boîte « Fichier de résultats » pour sauvegarder le résultat, le fichier se trouvera dans le même dossier du logiciel sous forme un fichier de texte.

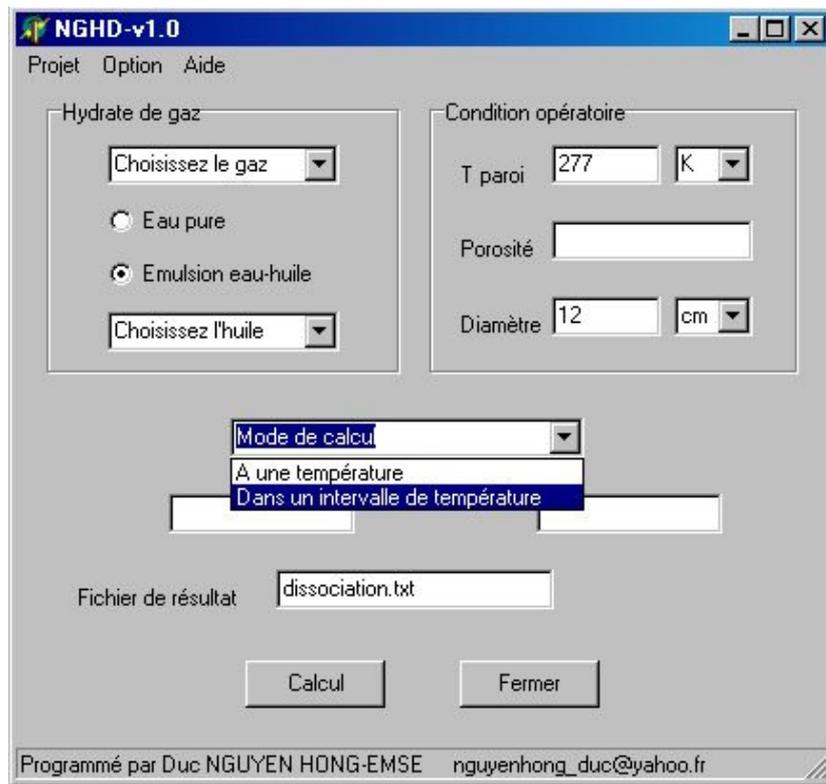


Figure A3.7. Choix de mode de calcul.

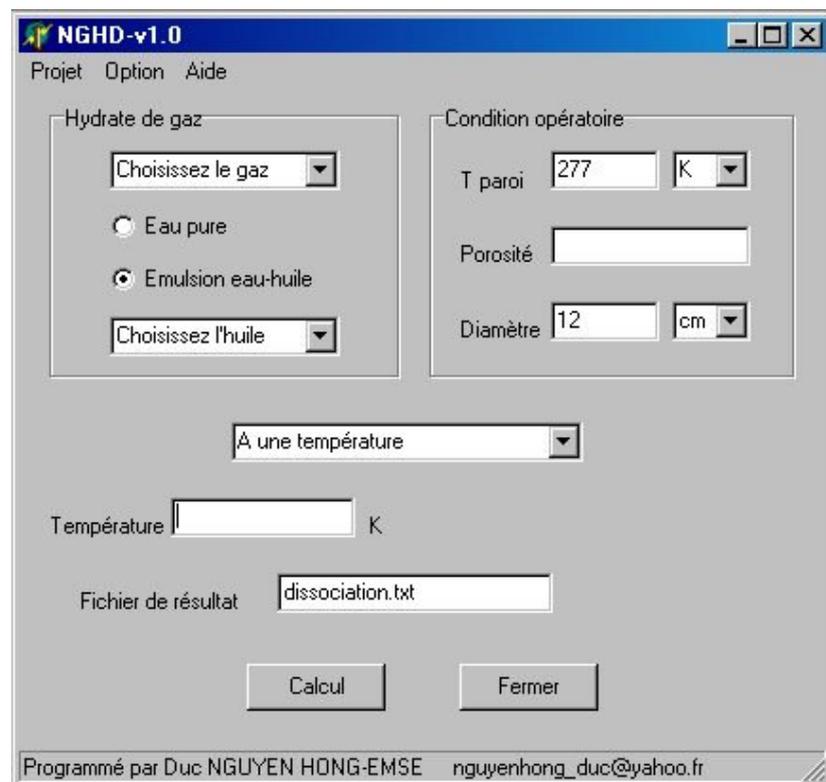


Figure A3.8. Entrer la valeur de la température de dissociation.

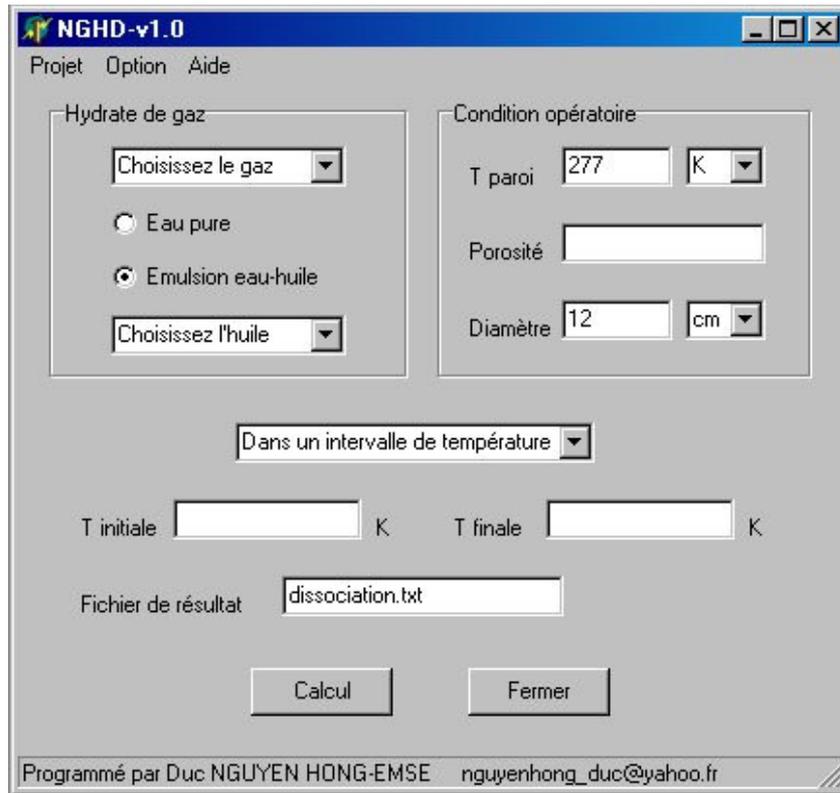


Figure A3.9. Entrer la valeur de la température de dissociation.

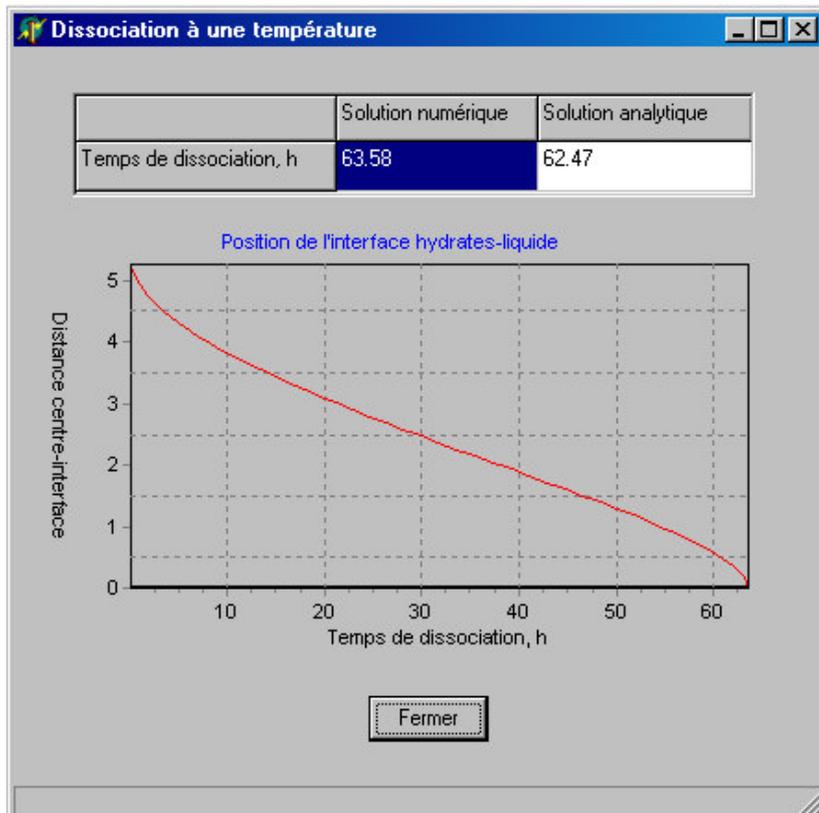


Figure A3.10. Fenêtre de résultat de calcul pour une température.

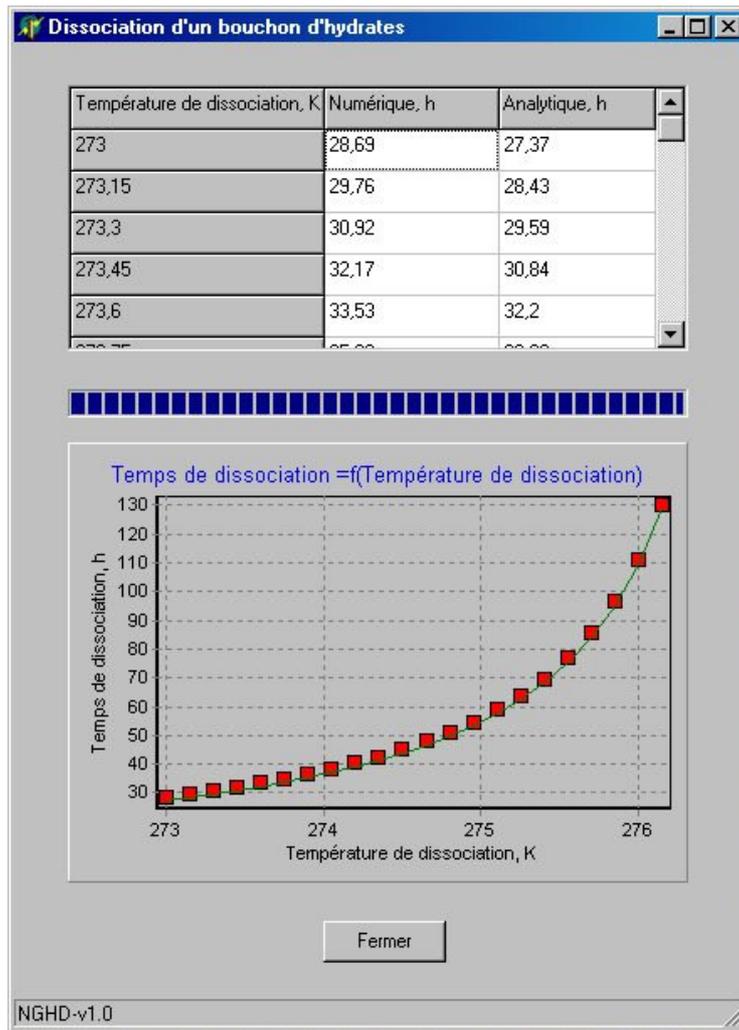


Figure A3.11. Fenêtre de résultat de calcul pour un intervalle de température.

L'utilisateur peut consulter les caractéristiques thermiques et thermodynamiques des hydrates dans le menu Aide – Banque des données des hydrates (Figure A3.12).

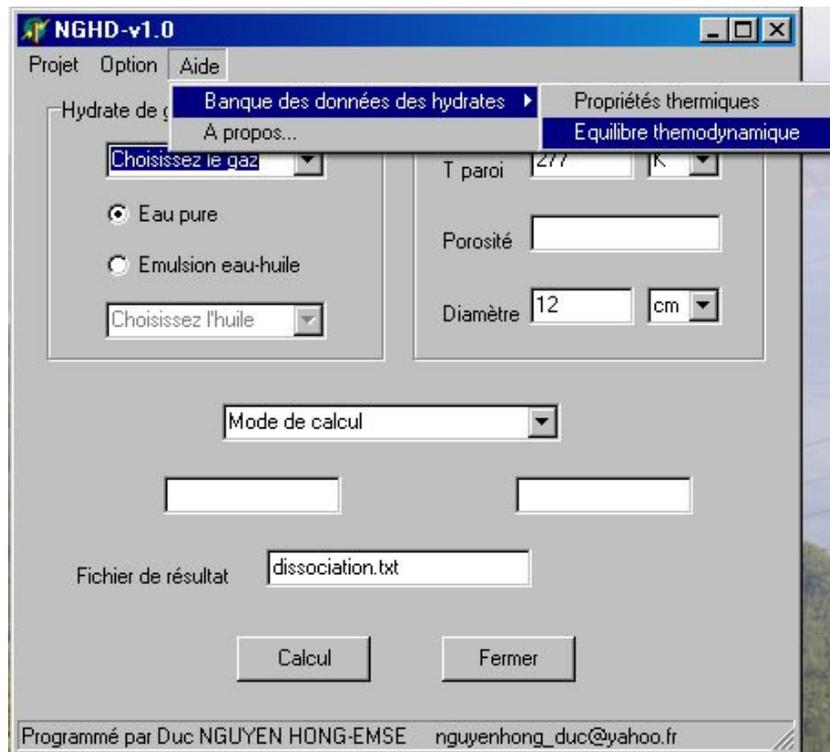
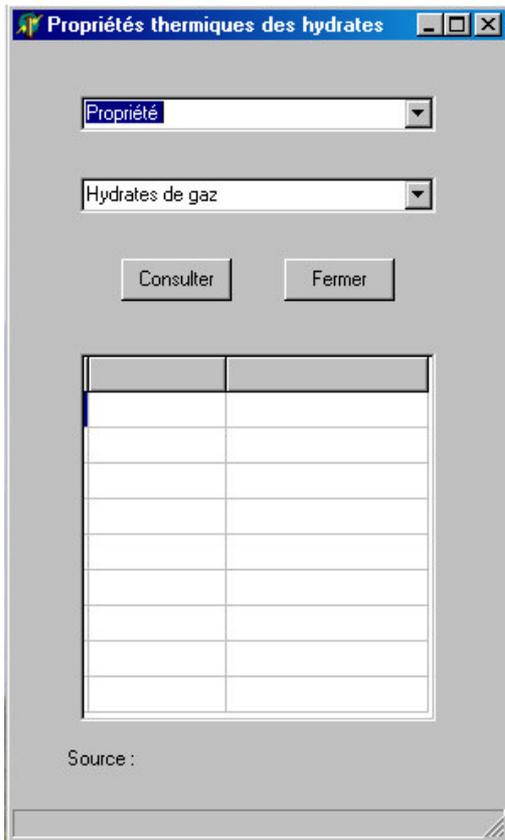


Figure A3.12. Menu Aide du logiciel.

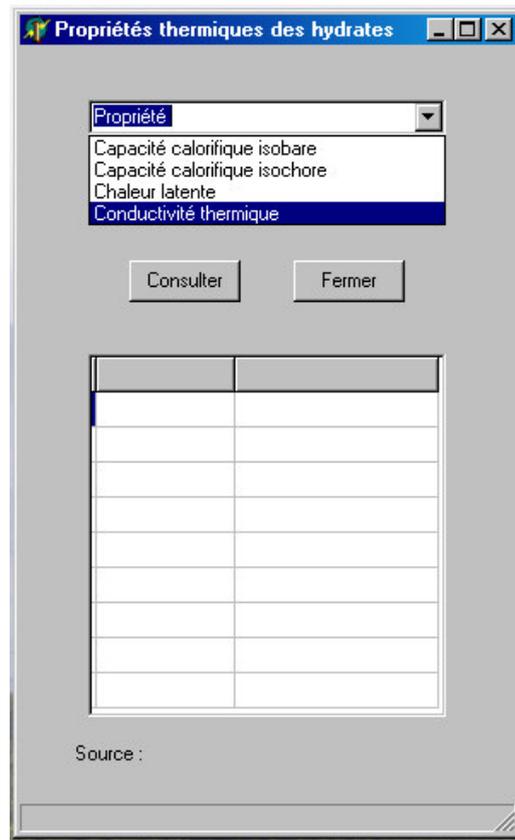
Pour consulter les propriétés thermiques des hydrates, cliquer sur le menu Aide-Banque des données des hydrates-Propriétés thermiques. Une fenêtre de Propriétés thermiques des hydrates apparaît (Figure A3.13a). Nous pouvons consulter quatre propriétés des hydrates (Figure A3.13b):

- Capacité calorifique isobare.
- Capacité calorifique isochore.
- Chaleur latente.
- Conductivité thermique.

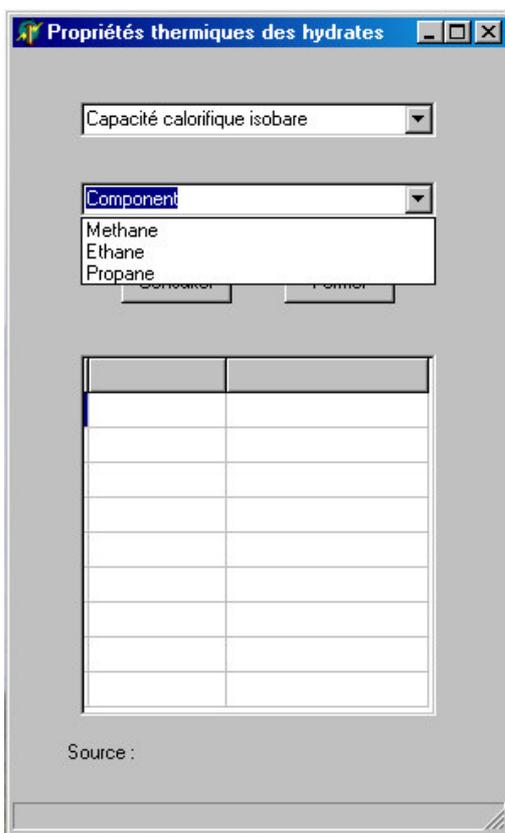
Après, il faut choisir l'hydrate de gaz (Figure A3.13c). Quand nous cliquons sur le bouton Consulter, les valeurs de la propriété seront affichées dans le tableau en bas. Au-dessous du tableau, nous voyons le référence de cette donnée (Figure A3.13d).



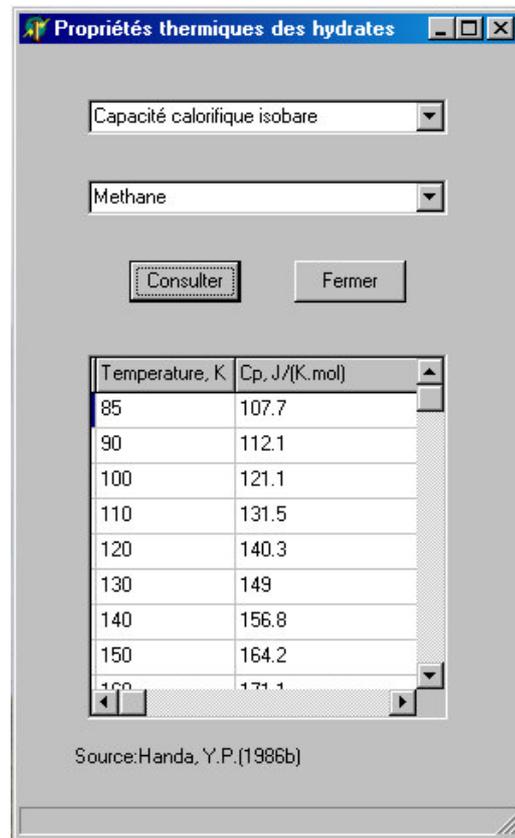
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure A3.13. Fenêtre de Propriétés thermiques des hydrates.

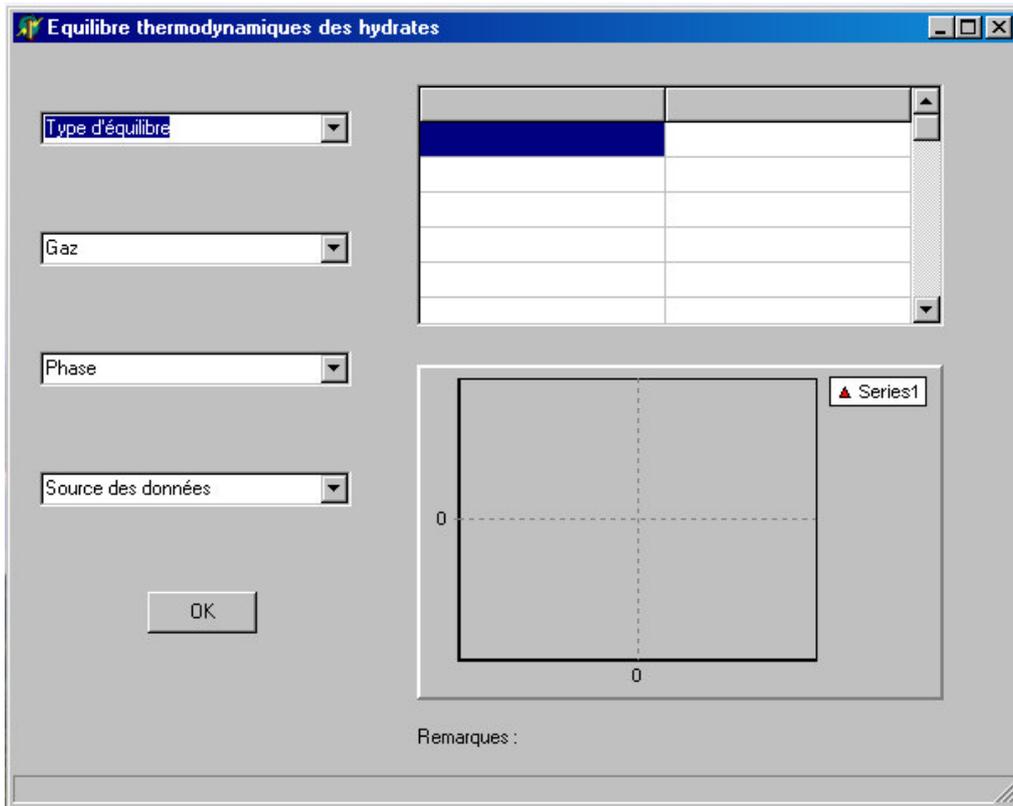
Pour consulter les équilibres de phase des hydrates, cliquer sur le menu Aide-Banque des données des hydrates-Equilibre thermodynamique. Une fenêtre de Equilibre thermodynamique des hydrates apparaît (Figure A3.14a). Nous pouvons consulter quatre types des hydrates (Figure A3.14b):

- Hydrates se forme à partir d'un seul gaz.
- Hydrates se forme à partir de deux gaz.
- Hydrates se forme à partir de trois gaz.
- Hydrates en présence d'un inhibiteur.

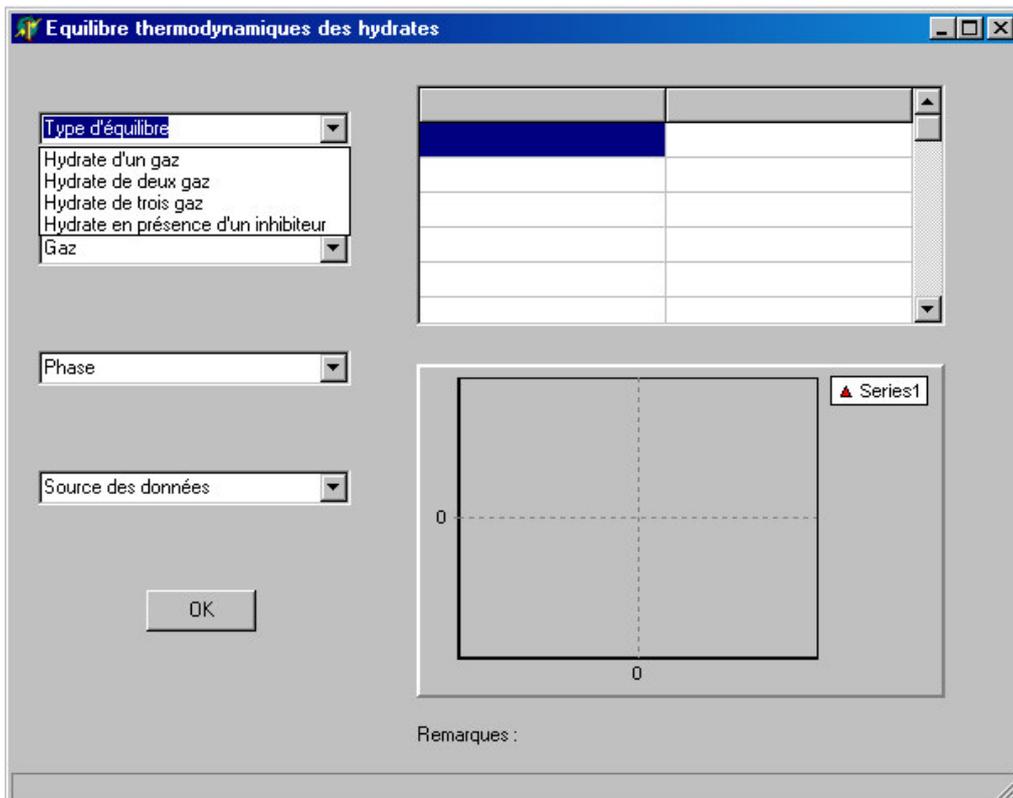
Ensuite, nous choisissons l'hydrate à consulter dans la boîte « Gaz » (Figure A3.14c), le type d'équilibre de phase dans la boîte « Phase » (Figure A3.14d). Il y a plusieurs types de phase possible à consulter.

- Eau liquide-Hydrate-Vapeur (Lw-H-V)
- Glace-Hydrate-Vapeur (I-H-V)
- Hydrate-Vapeur (H-V)
- Hydrocarbure liquide-Hydrate-Vapeur ( Lhc-H-V)
- Eau liquide –Hydrate-Vapeur-Hydrocarbure liquide (Lw-H-V-Lhc)
- Eau liquide -Hydrate-Hydrocarbure liquide (Lw-V-Lhc)
- Glace-Hydrate-Vapeur-Hydrocarbure liquide (I-H-V-Lhc)

Il existe plusieurs sources de données pour chaque hydrate. Pour cette raison, l'utilisateur a des choix de sources des données dans la boîte « Source » (Figure A3.14e). Quand toutes les informations demandées sont faites, cliquer sur le bouton OK. Les données seront affichées dans le tableau à droit en haut de la fenêtre et dans une diagramme à droit en bas de la fenêtre. Au-dessous de la diagramme, c'est des remarques de la digramme ou des données s'il y en a (Figure A3.14f).

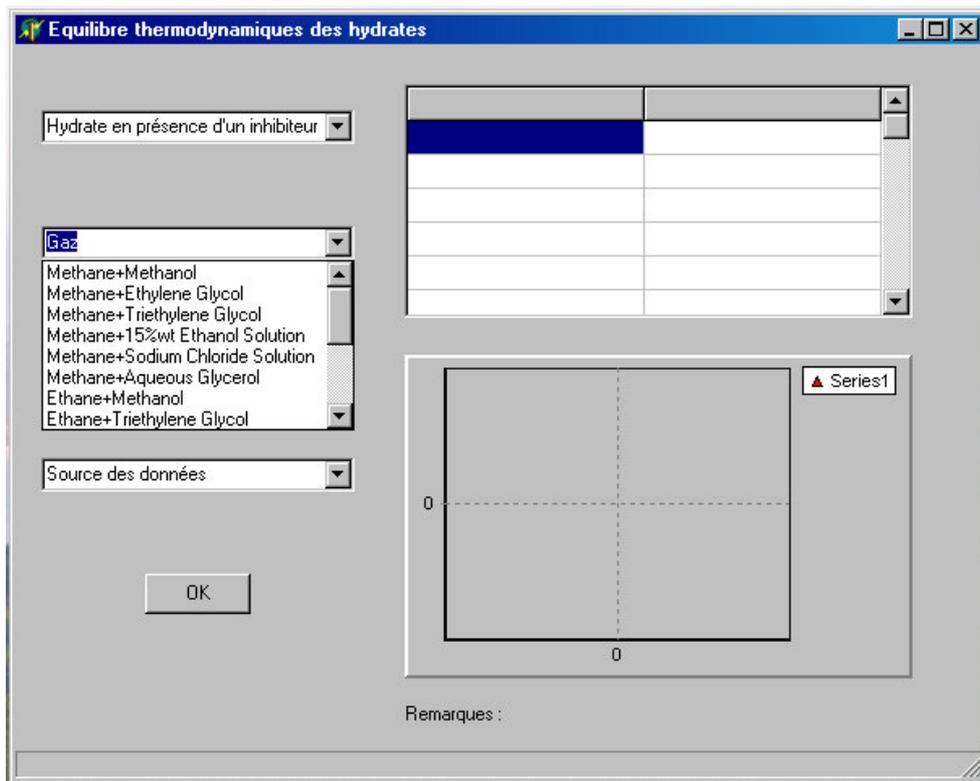


(a)

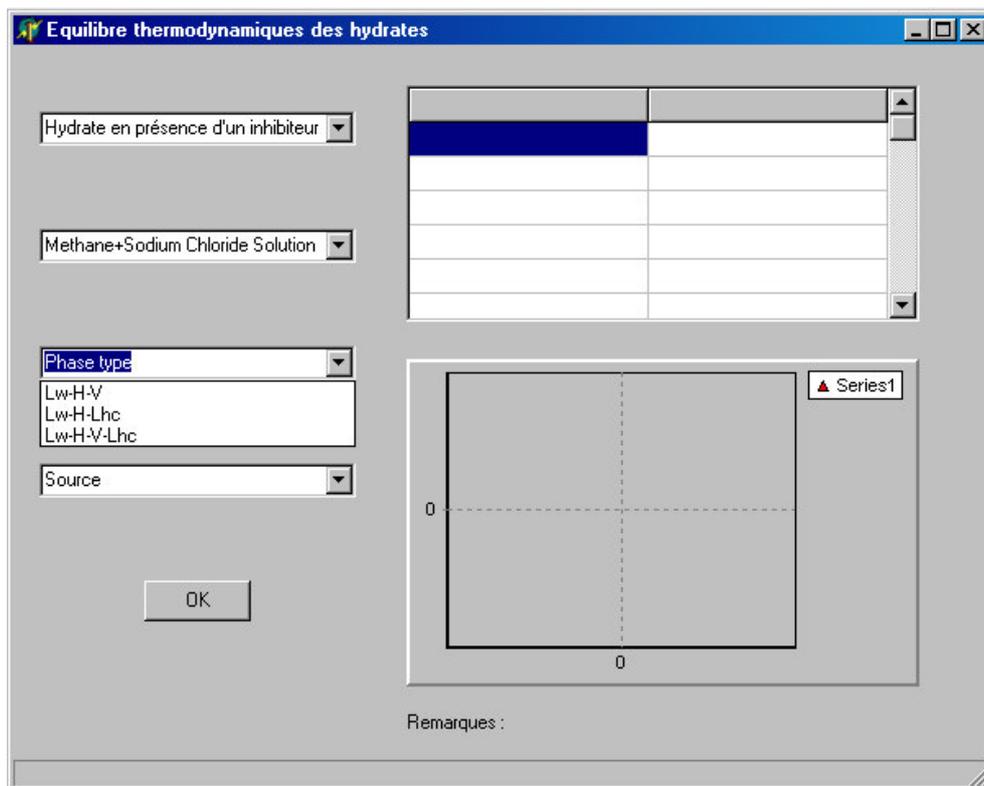


(b)

Figure A3.14. Fenêtre de Equilibre thermodynamique des hydrates.

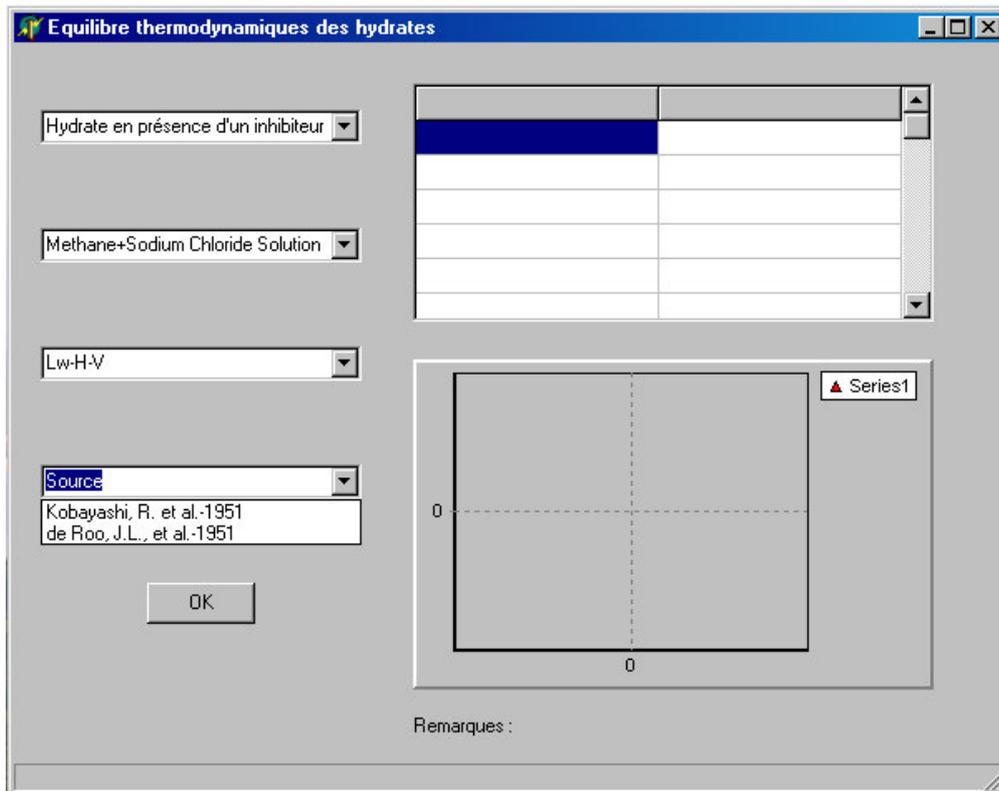


(c)

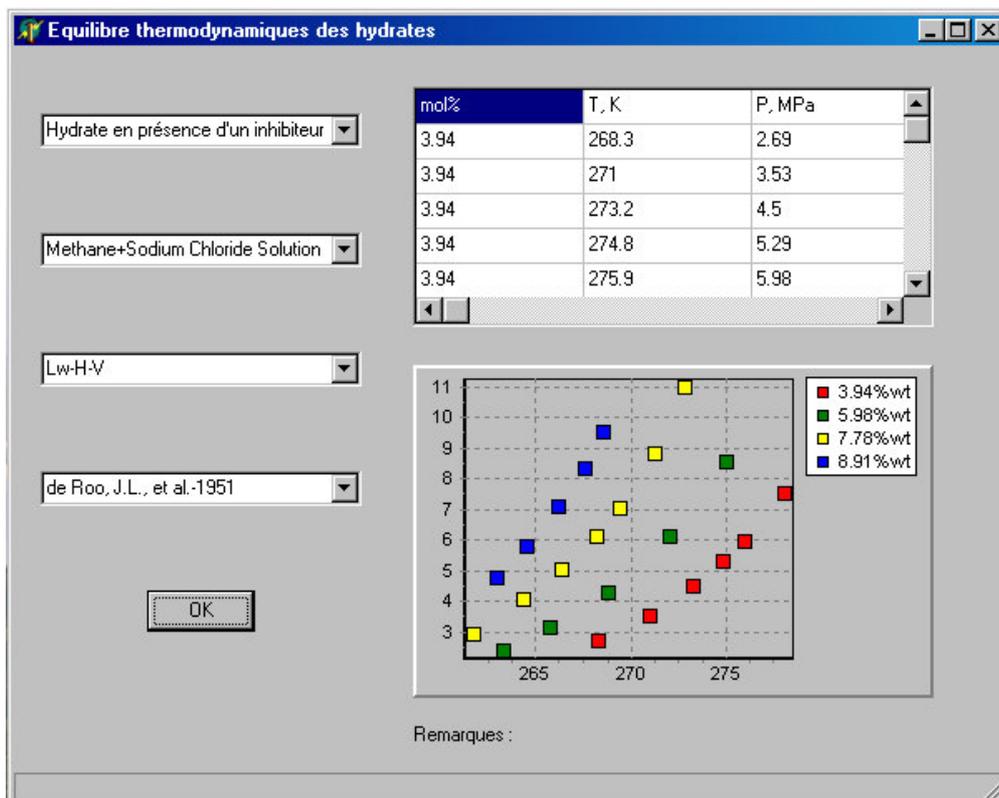


(d)

Figure A3.14. Fenêtre de Equilibre thermodynamique des hydrates.



(e)



(f)

Figure A3.14. Fenêtre de Equilibre thermodynamique des hydrates.