REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme Master Académique en Génie Mécanique

Option : Energétique.

Intitulé du sujet

Prédiction et Prévenion de la Formation d'Hydrates dans les Gazoducs. Etude de cas.

Proposé par **SONELGAZ**

Dirigé par :

M^r^ MOHELLBI Hakim

Réalisé par:

M^elle^ MOALI Nora

Soutenue en novembre 2012

Remerciements

Cette affirmation passe sous silence, l'importance de l'encadreur de recherche avant même l'intérêt pour un sujet bien précis. L'aventure commence avant tout par la rencontre avec un personnage qui réussit à vous motiver, à vous transmettre son enthousiasme, à écouter les autres pour les laisser libre de leurs choix et les accompagner selon leurs désirs au cours de ce laps de temps. Un immense merci à vous Monsieur MOHELLBI, pour tout ce que vous avez pu m'apporter scientifiquement et humainement.

Je tien également à remercier Monsieur MEDJBBAR directeur de la Direction Distribution du gaz naturel, pour les conseils qu'il à pu me donner, et dont je me suis abreuver de son expérience. Je tien également à faire-part de ma gratitude à Monsieur KASSI.

Un grand merci aux membres du jury pour avoir accepté cette tache et d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit ainsi qu'a tout le corps enseignant du département de Génie Mécanique de l'université TiziOuzou, je leurs dit merci.

Novice a mon arrivée dans l'art de penser une expérience, de la monter et de la mener correctement, j'ai dû en embêter plus d'un pour mener à bien toutes ces étapes.

On passe énormément de temps dans les salles de lecture pendant une recherche et heureusement nombreuses et nombreux ont été la pour agrémenter tous ces instants de petit moments de détente et de farouche rigolade. Merci beaucoup a Doria, Lisa, Ahmed, Samir, Djouher, Akila, Brahim, M'hena, Nacira, Linda pour tout ces moments passés avec vous, pour tous ces petits plats qu'en a partager, sans oublier samir CHALAH mon chauffeur préféré.

Je terminerai par ceux sans qui la rédaction n'aurait pas était aussi sympa, sans qui la motivation n'aurait pas été aussi importante, sans qui la volonté de continuer cette aventure n'aurait pas été aussi forte, à vous mes parents chérie, Vava et Yema, qui ont toujours confiance en moi et surtout ont sacrifié toutes leurs vie pour leurs enfants. A mon petit frère Hamza, ma sœur Naima, mes très chères cousines Safia, Kenza, Sonia, leurs maman Aziza ainsi que leurs regretter père Dada AbdNacer, pais a son âme. A mon petit Bou chou Dady et mes deux tatas Farida et Kahina ainsi que leurs maries Da Amer et Brahim. A mes très chère amis Gaya et Ghiles. Je n'oublie pas d'exprimer ma sympathie à tout se qui ont contribué de prés ou de loin au bon déroulement de mon modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

mes très chers parents.

A

Sommaire

Introduction générale 1

Première partie : Recherche bibliographique.

Recherche bibliographique .....

I.1. Introduction .....

I.2. Historique 10

I.3. Genèse du gaz naturel 11

I.4. Resource de gaz naturel 11

I.5. Traitement du gaz naturel 13

I.5.1 Définition 13

I.5.2 Séparation des condensats 14

I.5.3 Déshydratation 14

I.6. Les réserves en gaz naturel 15

I.7. La production de gaz naturel 17

I.8. La consommation de gaz naturel 17

I.9. Description & caractéristiques technique du gaz naturel 18

I.10. Propriétés physico-chimiques du gaz naturel 19

I.10.1. Nature et caractérisation des différents types de gaz 19

I.10.1.1. Gaz sec et gaz humide 21

I.10.1.2. Gaz à condensat 23

I.10.2. Nature des constituants présents dans le gaz 24

I.10.3. Propriétés volumiques de gaz naturel 25

I.11 Approvisionnement en gaz naturel en Algérie 28

I.12 Transport du gaz par la GRTG 28

I.13 Réseau de distribution publique 29

I.14 Le Givrage des postes de détente 29

I.14.1 Givrage externe 29

I.14.2 Givrage interne 30

I.15 Conclusion 31

Chapitre II : Généralités sur les hydrates de gaz.

II.1 Introduction....32
II.2 Histoire succincte des gaz hydrates depuis leur découverte....32
II.3 Définition des hydrates....33
II.4 Structure des hydrates....33
II.4.1. Clathrates et hydrates....35
II.4.2. Les cavités des hydrates....36
II.4.3. Les structures....38
II.4.4. Caractéristiques des molécules emprisonnées....40
II.5 Propriétés thermodynamiques....40
II.5.1. Masse volumique de l'hydrate....43
II.5.2. Diagramme d'équilibre des phases....44
II.5.3. Propriétés thermique des hydrates....50
II.5.3.1. Conductivité thermique....50
II.5.3.2. Capacité calorifique....51
II.5.3.3. Chaleur de dissociation des hydrates....52
II.5.3.4. Détection de l'hydrate....53
II.5.4 Hydrates dans les canalisations....53
II.6 Conclusion....54

Deuxième partie : prévention de la formation des hydrates de gaz.

Chapitre III : Techniques de prévention des hydrates.

III.1. Introduction....55
III.2. Différentes techniques de prévention d'hydrates....55
III.2.1. Utilisation d'inhibiteurs....56
III.2.2. Déshydratation....58
III.2.3. Chauffage....60
III.2.4. Réduction de pression....62
III.2.5. Isolation....63
III.3. Profil de température à la profondeur d'enterrement des conduites....66
III.3.1 Profondeur de fouilles pour les conduites de gaz naturel....66
III.3.2 Détermination de la distribution du champ de température dans le sol....66

III.4. Conclusion 70

Chapitre IV : Prévention par réduction de pression.

IV.1. Introduction 71
IV.2. Donnés de base pour un écoulement de gaz naturel 71
IV.2.1. Propriétés physique du gaz naturel 71
IV.2.2. Diagramme d'équilibre de formation des hydrates de gaz HASSI R'MEL .. 74
IV.3. Pertes de charge reparties 75
IV.4. Effet Venturi 79
IV.5. Modélisation de l'Effet venturi sur une conduite d'écoulement de gaz 80
IV.5.1 Modèle pour un tronçon de pipeline en amont du post détente 80
IV.5.2 Résolution du problème de formation d'hydrate 83
IV.6. Conclusion 87
Conclusion générale 88

Liste des figures

Introduction générale :

Figure1-1 : Situation géographique des gazoducs chargé d'alimenter L'Algérie en gaz nature.....2
Figure 1-2 : Diagramme de principe de stabilité des hydrates de gaz naturels. [1, 8] 3
Figure 1-3 : Bouchon d'hydrates formé dans la conduite (EMK -34).....4
Figure 1-4 : Dissociation du bouchon d'hydrate dans la conduite (EMK -34).....4
Figure 1-5 : Destruction de la conduite (EMK -34).....5
Figure 1-6 : Conduite détruite (EMK -34).....5

Chapitre I :

Figure 1-7 : Les différentes sources de gaz naturel. [2, 3].....12
Figure 1-8 : les différentes étapes de traitement du gaz naturel. [1,8].....13
Figure 1-9 : Diagramme général du procédé de traitement du gaz naturel. [1, 8].....15
Figure 1-10: Répartition des réserves de gaz naturelen 2009. [2, 3, 4] 16
Figure 1-11 : Répartition de la taille des gisements de gaz naturel en dehors de l'Amérique du Nord. [3, 4, 8] 16
Figure 1-12 : Production de gaz naturel en millions de tonnes équivalent pétrole sur la période 1970-2009. [8].....17
Figure 1-13 : Consommation de gaz naturel en million de tonnes équivalent pétrole de 1965 à 2009. [8] 18
Figue 1-14 : Diagramme de phase. [1, 8] 19
Figure 1-15 : Condensation rétrograde.[1, 8].....21
Figure 1-16 : Diagramme de phases d'un gaz sec.[1, 8].....22
Figure 1-17 : Diagramme de phases d'un gaz humide. [1, 8].....23
Figure 1-18 : Diagramme de phase d'un gaz à condensat. [1, 8].....24

Figure 1.19 : Coupe schématique d'un gisement d'huile et de gaz associé. [1, 8] ...24
Figure 1-20 : Givrage du pilote du poste et de la partie aval du régulateur.....30

Chapitre II :

Figure 2-1 : Structure cristalline de l'hydrate. [8] 35
Figure 2-2 : Taille des molécules d'hydrates. [17] 36
Figure 2-3 : Différentes structures des hydrates. [14].....36
Figure 2-4 : 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). [8] 37
Figure 2-5 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille petite pour s'y incorporer. [12].....37
Figure 2-6 : Cavités constituants les structures sI, sII et sH. [8].....39
Figure 2-7 : Diagramme de phase pour les composés non condensable. [14].....41
Figure 2-8 : Diagramme de phase de l'hydrate de méthane. [14] 43
Figure 2-9 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau dans lequel l'eau est en large excès. [5].....45
Figure 2-10 : Diagramme de phases d'un mélange hydrocarbure léger (éthane, propane) – eau (eau en large excès). [5] 46
Figure 2-11 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau, avec une très faible teneur en eau. [5].....47
Figure 2-12 : Equilibre de phases d'un système contenant du gaz et de l'eau (faible teneur) en présence d'inhibiteur. [8, 12].....48
Figure 2-13 : Diagramme de phases du mélange CH4 (59,96 %)-C2H6 (10,01 %)-CO2 (30,03 %)-H2O (0,019 %). [5] 50
Figure 2-14 : Résultats expérimentaux des mesures de capacité calorifique de quelques hydrates. (Par mole de gaz) [12].....52

Chapitre III :

Figure 3-1 : Technique de chauffage des pipes. [8].....61
Figure 3-2 : Principe de dissociation sur la courbe d'équilibre de l'hydrate de méthane. [14]. 63

Figure 3-3: Profil de températures moyennes quotidiennes, en surface du sol. [20] 67
Figure 3-4: Evolution de la température moyenne quotidienne avec la profondeur (21 décembre). [20] 67
Figure 3-5 : Evolution de la température dans le sol pour différentes profondeurs (21 décembre). [20]..... 68
Figure 3-6: Evolution de la température moyenne quotidienne en profondeur du sol pour différentes journées de l'année. [20] 69

Chapitre IV :

Figure 4-1 : Courbe de formation des hydrates de gaz HASSI R'MEL75
Figure 4-2 : flux stationnaire dans la conduite. [23] 76
Figure 4-3 : Schématisation de l'effet Venturi 80
Figure 4-4 : Diagramme pour le point sortie post détente 81
Figure 4-5 : Carte de dimensionnement des conduites de gaz pour la région de Tizi-Ouzou. 83
Figure 4-6 : Diagramme point sortie poste détente avec un venturi en amont 86
Figure 4-7 : Diagramme point sortie poste détente venturis en amont 86

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1.1 : Composition types d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensat. [1] 25

Tableau 1.2 : Caractéristiques de quelques gisements de gaz naturel: les compositions %. 27

Chapitre II :

Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates. [14] 39

Tableau 2.2 : Coordonnées des points quadruples. [14] 41

Tableau 2.3 : Paramètres pour la corrélation de (Kamath et al. ,1984). [14].....42

Tableau 2.4 : Constantes pour le calcul de la densité d'un hydrate. [14].....44

Tableau 2.5: Masse de quelques molécules et atomes. [14] 44

Tableau 2.6 : conductivités thermiques expérimentale.[14,8].....51

Tableau2.7: Chaleur de formation / dissociation des hydrates. [8, 12, 14] 53

Chapitre III :

Tableau 3.1 : profondeur des fouilles 60

Tableau 3.2 : Comparaison des teneurs en eau mesurées par lecoulomètre Karl Fischer avec celles fournies par les fabricants. [5] 66

Chapitre IV

Tableau 4.1 : Masse molaire et viscosité des différents constituants du gaz naturel 71

Nomenclature

G : Densité du gaz.

$\boldsymbol{\rho_g}$: Masse volumique du gaz. [Kg.m^{-3}]

$\boldsymbol{\rho_a}$: Masse volumique de l'air.[Kg.m^{-3}]

Q : Quantité de chaleur [J]

S : Surface [m²].

$\mathbf{W_i}$: Concentration en pourcentage massique d'inhibiteur [%]

$\mathbf{M_i}$: Masse molaire de l'inhibiteur.[g/mole]

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

$\Delta\mathbf{T_i}$: Fraction molaire de solvant en phase aqueuse[%]

P : Pression [bar]

$\Delta\boldsymbol{P}$: Différence de pression sur une section de longueur déterminée L [bar]

$\boldsymbol{f}$: Facteur de friction

$\boldsymbol{g}$: Accélération de la pesanteur[m/s^2]

V : Vitesse moyenne du fluide dans une section droite de la canalisation.[m/s]

D : Diamètre de la canalisation[m]

S : Masse spécifique

Q : Représentera le débit en volume[m^3/s]

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Rugosité de la paroi de canalisation[m]

$\boldsymbol{\vartheta}$: Viscosité cinématique[m^2/s]

Cp : Chaleur Massique à Pression constante[kJ/mole.K]

Cv : Chaleur Massique à Volume Constant [kJ/mole.K]

$\mathbf{M_g}$: Masses Molaires équivalente du gaz[g/mole]

$\boldsymbol{m_g}$ **:** Masse du gaz [Kg]

R : Constantes Molaires des gaz parfaits en R=8.314 [J/mole.K]

r= R/M : Constante Massique des gaz parfaits en $r_{méthane} = 518.3[J/Kg.K]$

$$\boldsymbol{n_g} = \frac{\boldsymbol{m_g}}{\boldsymbol{M_g}} : nombredemole$$

$$\boldsymbol{V_g} = \frac{\boldsymbol{m_g}}{\boldsymbol{\rho_g}} volumedugaz$$

$\boldsymbol{\rho}$: Masse Volumique du gaz en [kg/m^3]

a : Vitesse du son en [m/s]

M = u/a : Nombre De Mach

Z : Facteur de compressibilité

μ : Viscosité dynamique du mélange du gaz en [Kg/m.s]

$\mathbf{y_i}$: Fraction molaire du composent gaz pur i en [%]

$\boldsymbol{\mu_i}$: Viscositédynamique du composent gaz pur i ;[Kg/m.s]

$\mathbf{M_i}$: Masse moléculaire du composant gaz pur i.[g/mole]

$\boldsymbol{n}$: Nombre de moles du gaz. [mole]

$\boldsymbol{P_m}$:Pression moyenne du gaz en [bar]

$\boldsymbol{T_f}$: Température moyenne du gaz en[°K]

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La majorité des projets de recherches qui revêtent le plus d'importance sont ceux qui s'orientent vers un domaine industriel. Dans ce domaine on affronte des problèmes réels denature complexes et pluridisciplinaires. Sans l'industrie, la recherche scientifique ne peut guère survivre. Notre étude est orientée vers un sujet d'actualité et d'un grand intérêt industriel, la présence indiscrète des hydrates de gaz (hydrate de méthane entre autres) dans les canalisations de gaz naturel.

La commercialisation du gaz naturel consiste dons son acheminement des lieux de production jusqu'au consommateur, elle englobe un enjeu économique, industriels et environnemental. Pour le transport du gaz naturel par canalisation, c'est une prouesse technique qui demande la mise en place d'une surveillance et maintenance récurrente. Cela n'empêchera pas que des problèmes tels que la formation des hydrates de gaz surviennent.

Le colmatage des conduites par des hydrates de gaz apparaît dans les gazoducs de transport et fréquemment les postes de détentes. Ceci est dû à la détente importante imposée au gaz au vu de son utilisation ultérieure.

SONALGAZ, entreprise Algérienne de l'électricité et du gaz est l'operateur historique dans le domaine de la fourniture des énergies électrique et gazière en Algérie. Ses missions principales sont la production, le transport et la distribution de l'électricité ainsi que le transport et la distribution du gaz par canalisation.

Consciente de l'enjeu majeur que représente l'énergie, SONELGAZ, acteur essentiel du paysage énergétique national, a intégré, dans le cadre de la mise en œuvre de sa stratégie de développement comme préoccupation première, la mise a disposition de ses clients a des servisses énergétiques a moindre cout économique et environnemental. A cet effet SONELGAZ, s'investie dans plusieurs programmes et actions dons un impact positif pour l'environnement et démontre sa contribution.

Dans ce cadre, la loi stipule que la distribution de l'électricité et du gaz est une activité de service public en précisant les objectifs, les opérateurs et les modalités de

son financement. Les mesures qui sont édictées visent la sécurité, la continuité et la qualité de la fourniture, la politique tarifaire ainsi que la protection de l'environnement.

La production du gaz ou bien l'extraction sont réalisés par SONATRACH qui met a disposition deux gazoduc qui partent du gisement HassiR'Mel vers le nord du pays **(Figure1-1**), sur les quels SONELGAZ ou plus exactement le groupe GRTG (Gestionnaire du réseau Transport Gaz) fait le picage d'une ramification de conduite de distribution sur l'étendue du territoire nord Algérien.

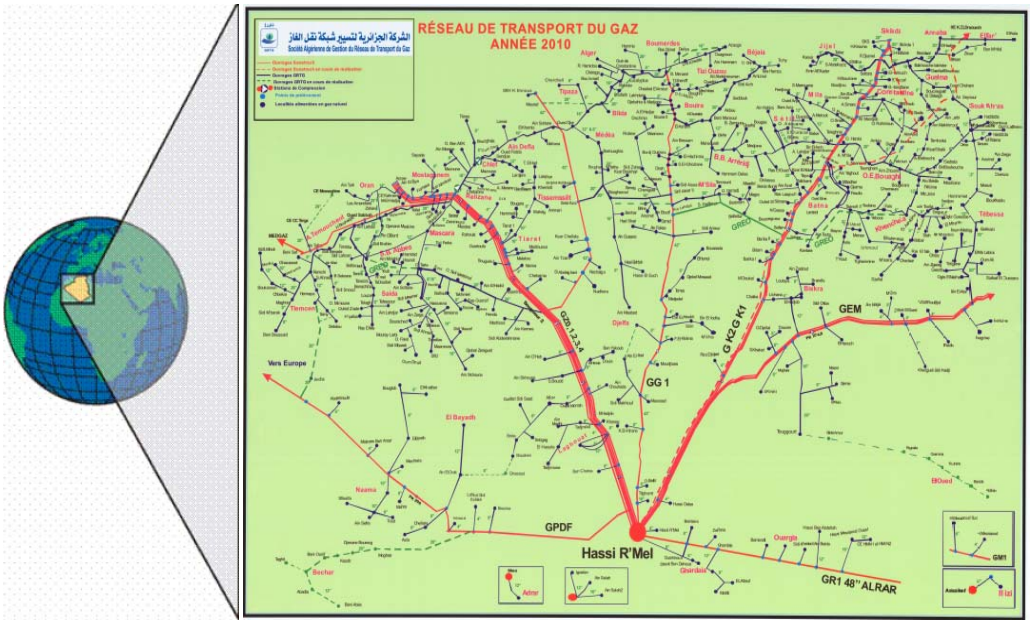


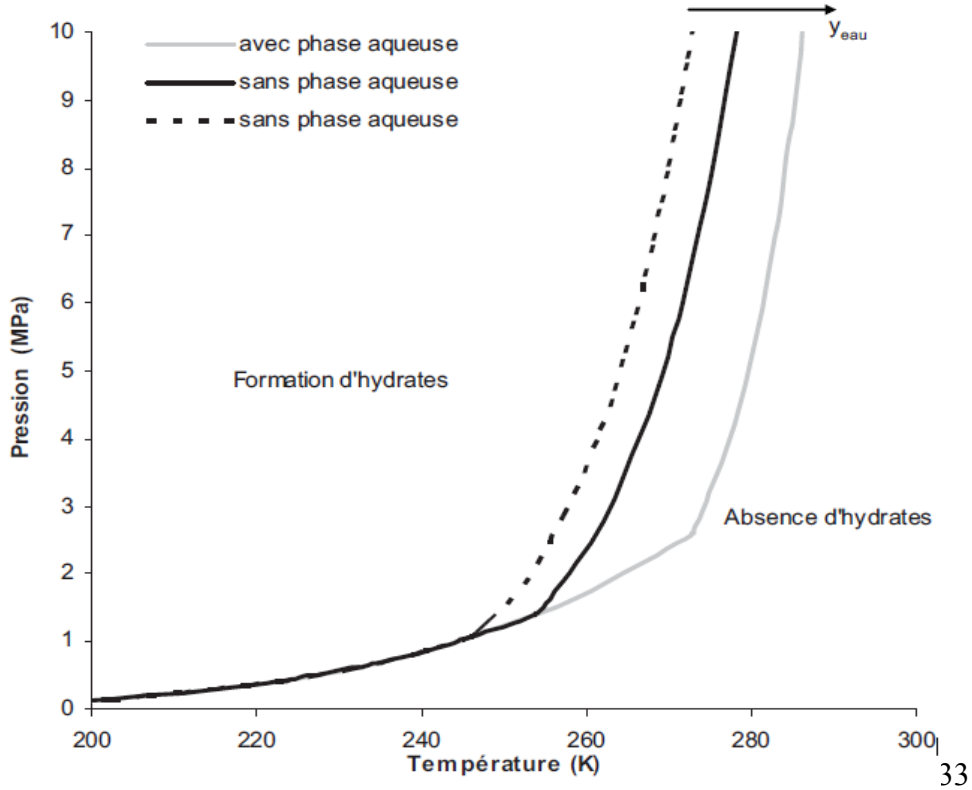
Figure1-1 : situation géographique des gazoducs chargé d'alimenter L'Algérie en gaz naturel

Les enjeux économiques et industriels de l'utilisation du gaz naturel résident principalement en son traitement avant transport. En effet, il peut contenir des gaz acides (dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène notamment), des hydrocarbures lourds et d'autres impuretés (eau, azote, ...) qu'il faut éliminer avant sa commercialisation. Lors des opérations de transport du gaz naturel, la présence d'eau (sous forme liquide ou en phase vapeur), même en très faibles quantités, au côté d'un

refroidissement, au dessus de la température de congélation de l'eau, peut entrainer des dépôts de cristaux ressemblants à la glace peuvent se former.

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

La température des gazoducs varie entre 253K (-20°C) et 323 K (50°C) et la pression varie entre 3 et 25 MPa, ce qui est favorable a la formation d'hydrates **Figure (1-2).**



33

Figure 1-2 : Diagramme de principe de stabilité des hydrates de gaz naturels.

Les dégâts pouvant survenir à cause de la formation d'un bouchon d'hydrate de méthane est montré dans les photos suivantes mis en évidence sur les **Figures (1-3), (1-4), (1-5), (1-6)**:

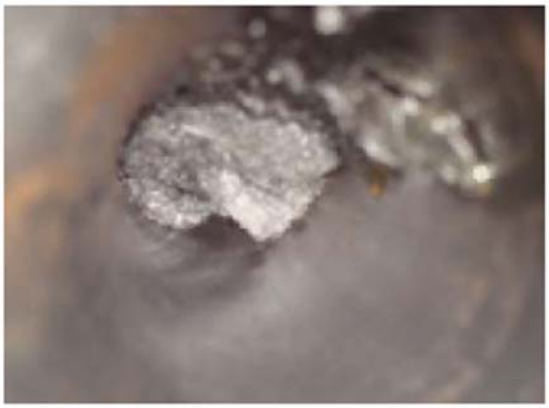


Figure 1-3 : Bouchon d'hydrates formé

Figure 1-4 : Dissociation du bouchon

Figure 1-5 : Destruction de la conduite (EMK -34)

Figure 1-6 : Conduite détruite

L'objectif de notre étude est la prévention de la formation d'hydrate, parvenir à déterminer les conditions de formation et la stabilité d'hydrates de gaz. Mettre le point sur les conditions d'écoulement du gaz en conduite.

Après avoir présenté le district commercial et posé la problématique de la formation des hydrates de méthane dans les conduites de gaz, cette étude sera scindée en deux parties :

Dans la première partie on effectue une synthèse bibliographique afin de situer notre contribution dans le domaine de prédiction des dépôts d'hydrates, des généralités sur le gaz et les hydrates de gaz.

La seconde partie traitera des différentes techniques de prévention utilisées d'une part et d'autre part, une prévention par dépressurisation effectué avec effet venturi, l'étude de cas se porte sur un tronçon de pipeline en amont du poste détente en période hivernal. Et en fin on termine par une conclusion générale.

Premiére partie:
Synthése Bibliographique

SYNTHESE BIBIOGRAPHIQUE

SAMER Said [8], Mesure et Prédiction des Conditions de formation d'Hydrates de gaz à condensat, thèse magister présentée et soutenue publiquement le 12 janvier 2012.

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

L'objectif de son travail a été d'étudier les conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz pour ainsi d'établir les courbes de formation d'hydrates déterminant les zones de sécurité permettant de travailler en dehors de ces conditions de formation.

Notamment, il a été étudié l'influence des inhibiteurs à diminuer de leurs températures de formation des hydrates ainsi offrant une meilleure stabilité.

Avec son étude expérimentale il a pue obtenir des courbes (P-T) en mesurant la température de formation d'hydrate pour chaque palier de pression et numériquement à l'aide du logiciel commercial (PVTsim). Cette faible augmentation de la température de formation des hydrates explique que l'augmentation de la teneur en eau produite avec le temps dans le gaz brut influe sur la quantité d'hydrates formés et non sur la température de formation d'hydrates.

Ziad YOUSSEF [5], Etude thermodynamique de formation d'hydrate En absence d'eaux liquide : mesure et modélisation, thèse doctorat présentée et soutenue publiquement le12 octobre 2009.

S'intéresse à l'amélioration des procédés de traitements de gaz naturels au niveau de leur déshydratation.

Dans le but de dimensionner une unité de déshydratation située en amont des unités de traitement et de transport, il est nécessaire de déterminer précisément les seuils de déshydratation a réaliser afin d'éviter la formation des hydrates. Cela s'effectue à l'aide d'un modèle thermodynamique qui prédit la stabilité des hydrates en fonction de la température, de la pression et de la composition du gaz.

Dans les applications industrielles et lors des opérations de transport du gaz naturel, la présence d'eau sous forme liquide ou en phase vapeur peut entrainer la formation d'hydrates provoquant le colmatage des unités industrielles et des lignes de conduites et il est indispensable de définir précisément les seuils de déshydratation à réaliser, afin d'éviter la formation d'hydrates. Cela est réalisé à l'aide d'un modèle thermodynamique qui prédit la stabilité des hydrates, en fonction de la température, de la pression et de la composition du gaz.

Les modèles thermodynamiques classiques, développés uniquement sur la base de données expérimentales de formation d'hydrates en présence d'eau liquide, surestiment fortement la température de dissociation des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse.

Dans le but de définir un modèle thermodynamique capable de représenter convenablement les équilibres de phases vapeur-hydrate et prédire ainsi la température de dissociation des hydrates que l'on soit en présence ou en l'absence d'eau liquide, nous avons mis au point une méthodologie originale pour la détermination de la température de dissociation des hydrates de corps purs et de mélanges en l'absence d'eau liquide. Cette méthodologie, basée sur le suivi de la teneur en eau de phase vapeur, en fonction de la température par coulometrie Karl Fischer, a permis la détermination de la température de dissociation de plusieurs hydrates simples et mixtes a des teneurs en eau et pressions différentes ainsi que les quantités d'hydrates formées dans ces conditions.

Sur la base de ces nouvelles données, ils ont défini un modèle thermodynamique basée sur l'utilisation de l'approche de Dharmawardhana pour le calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide, le potentiel de Kihara pour le calcul

de la constante de Langmuir et l'équation d'état CPA (Cubique Plus Association) pour la modélisation des phases fluides. Iles ont montre que l'utilisation de l'équation d'état CPA, capable de prendre en compte l'auto association de l'eau apporte une amélioration très significative.

Le développement d'un flash diphasique hydrate-fluide leurs a permis de calculer les quantités d'hydrates mixtes formées et de les comparer aux données expérimentales.

Nicolas TONNET [14], Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires couplage Transfer de Chaleur/ Transfer de Masse, Thèse Doctorale : Ecole nationale de Saint-Etienne.

La production de méthane à partir des champs hydratifères des fonds océaniques est un procédé promis à se développer et à atteindre l'échelle industrielle au cours des dix prochaines années. Cependant, les premiers essais d'extraction de méthane se sont révélés infructueux et difficiles à mener. Le phénomène de dissociation des hydrates de méthane au sein d'une matrice poreuse reste mal connu et maîtrisé: la fusion des hydrates de méthane engendre des écoulements de fluide et des transferts thermiques au sein d'un milieu poreux.

L'étude numérique et expérimentale sur les transferts de masse et de chaleurs. Un modèle numérique 2D est proposé dans lequel les transferts de chaleur et de masse gouvernent la dissociation des hydrates de méthane. Les résultats numériques montrent la présence de gradients de pression et de température au sein du milieu poreux et l'évolution de la frontière de dissociation selon le type de sédiment utilisé. Ce modèle est utilisé afin de dimensionner un dispositif expérimental de dissociation de carottes sédimentaires partiellement saturées en hydrates de méthane qui permet un suivi précis de la cinétique de dissociation.

La cinétique de dissociation est étudiée par le suivi de la pression dans un ballast (situé en aval du dispositif). Les résultats obtenus, via une étude paramétrique, permettent de cibler les paramètres clés de la dissociation de ces hydrates

sédimentaires et d'observer leur impact sur la cinétique de dissociation. Deux régimes bien distincts de dissociation sont mis en évidence et caractérisés selon les propriétés du sédiment partiellement saturé en hydrates de méthane. Le rôle de la glace au cours de la dissociation est également étudié pour ces deux types de dissociation.

Enfin, la correspondance des résultats numériques et expérimentaux est mise en évidence par comparaison de courbes de cinétique de dissociation et de courbes d'évolution de la pression au sein du milieu poreux.

N. Hong Duc [12], Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétroliers sous-marines, thèse doctorale : Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.

Le procédé de dépressurisation symétrique, afin de parvenir à la dissociation du bouchon d'hydrate, la pression est abaissée des deux cotés du bouchon.Dans les conduites pétrolières sous-marines ou celles de gaz, la formation des hydrates de gaz est un problème majeur. La présence de nouvelle particules solide au sein d'un effluent qui au départ est liquide a pour effet d'augmenter la viscosité de l'ensemble, jusqu'à son obturation.

Il présente un modèle numérique qui est basé sur la méthode d'enthalpie en milieux infini selon l'axe de symétrie radiale et pour des coordonnées cylindriques le modèle utilise une équation de la loi de Fourier modifié afin de déterminer l'enthalpie en toute position de la phase liquide. Ce modèle intègre la position du bouchon, la structure des hydrates ainsi que la géométrie de la conduite, ce modèle est validé par des données expérimentales présentes dans la littérature et leur résultat des calcules expérimentaux.

Oil&Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 54 (1999), Étude de la formation de l'hydrate de méthane dans une conduite de recirculation : modélisation de la cinétique et tests d'efficacité d'additifs chimiques inhibiteurs d'hydrates de gaz.

Le travail propose une étude de la cinétique de formation de l'hydrate de méthane dans une boucle de recirculation de laboratoire dans laquelle le mélange liquide, saturé de méthane, circule à une pression maximum de 75 bar. La pression constante au cours des expériences est maintenue par ajout de gaz frais. Dans un premier temps, nous avons étudié les effets de la pression (35-75 bar), de la vitesse d'écoulement du liquide (0,5-3 m/s), de la rampe de refroidissement (2-15°C/h) et de la quantité d'hydrocarbure présent dans la charge (0-96 %) sur les cinétiques de formation de l'hydrate.

Aujourd'hui, les équilibres thermodynamiques des hydrates de gaz sont bien connus ; par contre, les cinétiques de formation et de croissance doivent être étudiées afin de mettre en évidence de nouveaux moyens de contrôle grâce à l'étude des mécanismes de formation des hydrates hors équilibre.

Iles proposent ensuite une nouvelle méthode de prédiction, en premier lieu, des conditions thermodynamiques (pression et température) correspondant aux valeurs de vitesse de croissance maximum de l'hydrate, puis de ces vitesses de croissance maximum. Ils ont obtenu un bon accord entre valeurs expérimentales et calculées. Enfin, ils ont évalué, en utilisant la procédure expérimentale décrite précédemment, l'efficacité de quelques inhibiteurs cinétiques et tensioactifs mis au point pour éviter, soit la nucléation, soit la croissance des cristaux et l'agglomération de particules d'hydrates de méthane.

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 dans un cylindre. Une fois les hydrates formés, ils dépressurisent rapidement le système jusqu'à une pression finale de 1bar. 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 se qui permet**Circone et al**. de quantifier le nombre de molécules de gaz récupéré.

Notre étude contribuera dans la prévention de ces derniers par billet de la dépressurisation, plus encore on fera adopter une forme venturi sur un tronçon de conduite, qui nous fera observé une réduction de pression accompagner d'une augmentation de température tout en gardon les normes spécifique pour le transport du gaz en conduites. Evaluer théoriquement la valeur du dispositif avec un calcule de perte de pression traduite en gain thermique avec conservation du débit commerciale (loi de conservation d'énergie).

Chapitre I
Généralités sur le gaz naturel

I.1. Introduction

Le gaz naturel joue un rôle énergétique croissant, l'importance de ses réserves et les avantages qu'elle présente sur le plan de l'environnement favorisent son utilisation. C'est une houille qui ne porte pas de couleur, néanmoins elle reste a ce jour, l'une des énergies les plus fiable, propres, et respectueuse de l'environnement, mais aussi la plus abondante, avec la meilleure efficacité énergétique de toutes les énergies fossiles du marché elle s'érige actuellement en combustible du siècle, a l'image du pétrole au siècle dernier et du charbon il ya deux siècles. [1.2]

I.2. Historique

Le gaz naturel a été découvert au Moyen-Orient au cours de l'antiquité. Il ya de cela quelques milliers d'années, l'apparition soudaine de gaz naturel s'enflamment brutalement était assimilée à des sources ardentes. En perse, en Grèce ou en Inde, les Homme ont érigé des temples autour de ces feux pur leurs pratiques religieuses. Cependant ils n'évaluèrent pas immédiatement l'importance de cette découverte. C'est la Chine qui comprit l'importance de ce produit autour de 900 avant Jésus Crist et fora le premier puits aux alentours de 211 avant Jésus Christ. [2]

Si les Chinois ont inventé la cuisine au gaz naturel, il y a plus de 2 000 ans, ce sont les Japonais qui ont introduit l'exploitation rationnelle des gisements dès le VIIème siècle. Les fontaines à feu et autres lampes perpétuelles, en vogue en Europe au XVIIIème siècle, sont longtemps restées de simples curiosités. Il a fallu attendre le début du XIXème siècle en 1890, une véritable Percée technologique avec l'invention des joints à l'épreuve des fuites, pour que celles-ci laissent place à la naissance de l'industrie du gaz naturel, aux Etats-Unis. [6]

C'est en 1821, à Fredonia, petite ville de l'Etat de New-York, qu'est née la première exploitation à grande échelle. Dans ce même Etat est construit, en 1870, le premier gazoduc en troncs de pins évidés, long de quarante kilomètres. Deux ans plus tard, le premier réseau métallique est posé, reliant Titusville et Newton, et alimentant en gaz naturel les foyers. La découverte de pétrole dans de nombreuses régions des

Etats-Unis s'accompagne de la découverte d'importants gisements de gaz naturel qui alimenteront les maisons et les usines des villes des alentours. Les découvertes se multiplient. En 1938, les seuls Etats-Unis commercialisent 65 milliards de m3, soit 88% de la production mondiale de gaz naturel. [2.6]

Dans les premiers temps de l'exploration du pétrole, le gaz naturel était souvent considéré comme un sous-produit sans intérêt qui entravait même le travail des ouvriers forcés de s'arrêter pour laisser échapper le gaz des poches découvertes lors du forage. Aujourd'hui, et en particulier depuis le choc pétrolier des années 70, le gaz naturel est devenue une source importante d'énergie dans le monde. [2]

I.3. Genèse du gaz naturel :

Sur notre planète, vivent et meurent en permanence une multitude d'organismes, appartenant aux règnes animal et végétal, composés pour l'essentiel de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Ils constituent la biomasse. À leur mort, une faible partie de cette biomasse se retrouve incluse dans le processus global de sédimentation des couches minérales affectant la surface terrestre.

Ce processus lent et permanent qui accumule, après érosion, transport et dépôt, les sédiments au fond des océans et des lacs, produit certes peu d'effets à l'échelle d'une vie humaine, mais est d'une importance capitale à l'échelle des temps dits « géologiques » : quelques millions à quelques milliards d'années.

Tous les sédiments formés, s'ils sont minéraux en première analyse, comportent une fraction de matière organique, 1 % en moyenne, qui se retrouve piégée dans la matrice du sédiment. Au début de la sédimentation, cette fraction organique subit une première transformation par les bactéries qui conduit à la formation d'un composé solide appelé «kérogène ». Ce constituant organique présent dans « la roche mère » pourra donner du pétrole et du gaz naturel si les conditions de température et de pression sont favorables.

I.4. Resource de gaz naturel

Il existe plusieurs formes de gaz naturel, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de réservoirs dans lesquels ils se trouvent. Néanmoins, le gaz est toujours composé principalement de **méthane** et issu de la désagrégation d'anciens organismes

vivants.

- Le **gaz conventionnel non associé** est la forme la plus exploitée de gaz naturel. Son processus de formation est similaire à celui du pétrole. On distingue :

  - le **gaz thermogénique primaire**, issu directement de la pyrolyse du kérogène.
  - le **gaz thermogénique secondaire**, formé par la pyrolyse du pétrole.

Le gaz thermogénique comprend, outre le méthane, un taux variable d'hydrocarbures plus lourds, pouvant aller jusqu'à l'heptane (C7H16). On peut y trouver aussi du dioxyde de carbone (CO2), du dioxyde de soufre (SO2), du sulfure d'hydrogène appelé aussi « gaz acide» (H2S) et parfois de l'azote (N2) et de petites quantités d'hélium (He). C'est principalement ce type de gaz conventionnel non associé qui alimente le marché.

- Le**gaz associé**, présent en solution dans le pétrole, est quant à lui séparé lors de l'extraction de ce dernier. Pendant longtemps, il a été considéré comme un sous-produit fatal, faute d'infrastructures susceptibles d'en assurer le débouché commercial, et brûlé en torchère. Aujourd'hui, une partie de ce gaz est, soit réinjectée dans les gisements de pétrole, afin de contribuer à y maintenir la pression, soit valorisée intrinsèquement.

  - Le gaz associé « gas-cap gas » qui surmonte la phase huile dans le réservoir ;
  - Le gaz associé « dissous » dans l'huile avec les conditions de réservoir. [10].

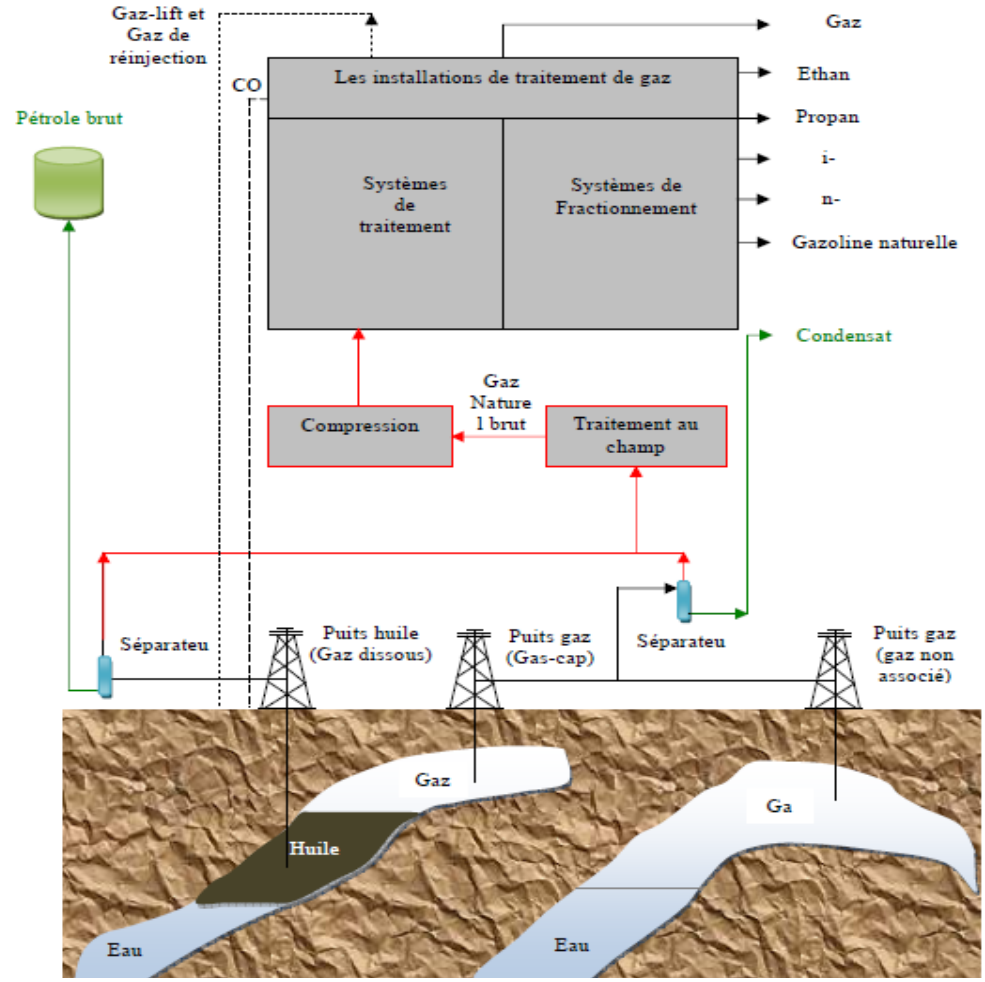


Figure 1-7 : Les différentes sources de gaz naturel. [8]

I.5. Traitement du gaz naturel :

1.5.1 Définition :

D'une façon générale, le traitement des gaz naturels consiste à retirer spécifiquement certains constituants présents dans les gaz « bruts » en sortie des puits de production (gisements ou après stockage en nappes aquifères) pour rendre le gaz compatible avec les spécifications requises pour son transport et/ou pour le rendre compatible avec des spécifications de qualité commerciales (contractuelles) et réglementaires.

Par extension, le terme traitement des gaz recouvre également des opérations correspondant à l'ajout dans le gaz de produits spécifiques tels que le produit odorant, avant distribution du gaz, ou le méthanol couramment utilisé comme inhibiteur de formation des hydrates.

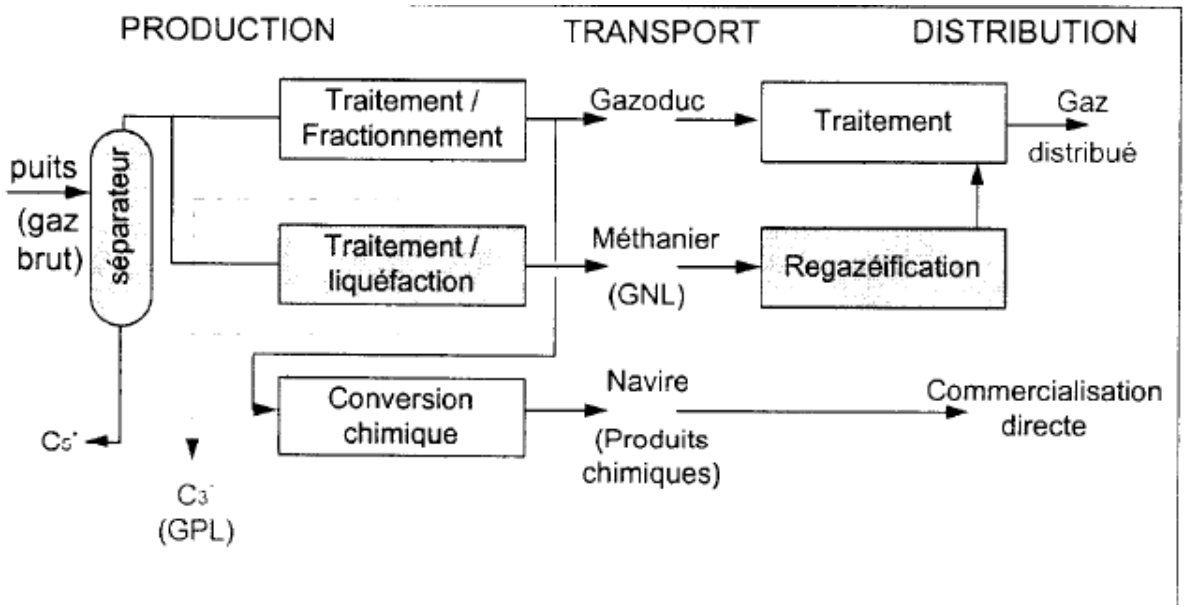


Figure 1-8 : les différentes étapes de traitement du gaz naturel. [1]

Les principaux composés qu'il peut être nécessaire de retirer du gaz sont les suivants :

- L'hydrogène sulfuré (H2S) à la fois toxique et corrosif (constituant acide) ;
- Le dioxyde de carbone (CO2) également corrosif (constituant acide) et de valeur thermique nulle ;
- L'eau, qui n'est pas gênante à l'état vapeur pour le transport et la distribution du gaz, mais qui peut être la cause des phénomènes suivants à l'état condensé :

- Formation de glace ou d'hydrates, lorsque les conditions de pression et de température du gaz sont favorables, engendrant rapidement des anomalies de

fonctionnement des installations et pouvant se traduire par une interruption de la fourniture de gaz ;

- Activation de la corrosion des ouvrages de transport et de distribution par les constituants acides du gaz ce qui correspond à un phénomène cumulatif dont les effets ne sont pas immédiatement perceptibles.

    - Les hydrocarbures lourds qui sont susceptibles de se condenser dans les réseaux de transport et de distribution (phénomène de condensation rétrograde) en causant des incidents d'exploitation ;

    - Le mercure, corrosif pour les installations des chaînes de liquéfaction regazéification ;

    - L'azote, de valeur thermique nulle, pour «remonter » le PCS et/ou l'indice de Wobbe du gaz. [1]

1.5.2 Séparation des condensats :

La réduction de la teneur en constituants indésirables du gaz à traiter peut être effectuée par différentes techniques de séparation mettant en œuvre divers principes:

- Absorption par lavage avec un solvant :
    - Physique.
    - Chimique.
- Absorption sur lit fixe jusqu'à saturation :
    - masses épurantes (oxydes métalliques).
    - charbons actifs imprégnés.
- Adsorption/désorption sur lit fixe.
- Fractionnement par condensation (refroidissement).
- Perméation gazeuse.

Ces divers types de procédés sont, en fait, plus complémentaires que concurrents et le choix du principe de séparation à mettre en œuvre est conditionné par un certain nombre de critères. [1]

1.5.3 Déshydratation :

La présence d'eau entraine différents problèmes pour les exploitants : suivants les conditions de température et de pression qui règnent dans une installation, la vapeur d'eau peut se condenser et provoquer la formation d'hydrates, se solidifier ou favoriser la corrosion si le gaz contient des composant acides.

Pour éviter ces phénomènes, il est nécessaire de réduire la teneur en eau du gaz naturel au moyen de techniques de traitement appropriées.

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

- Absorption ;
- Adsorption ;
- Perméation gazeuse ;
- Condensation par refroidissement ;
- Lavage par solvants hygroscopiques : DEA ; MDEA. [1]

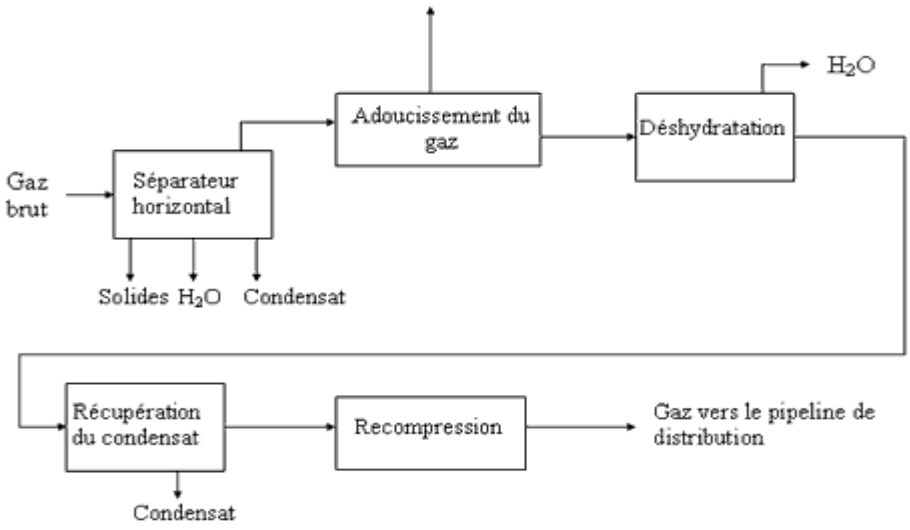


Figure 1-9 : Diagramme général du procédé de traitement du gaz naturel. [1]

I.6. Les réserves en gaz naturel :

Bien que limitées, ces réserves sont très importantes et les estimations concernant leur taille continuent de progresser à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Les ressources de gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde comme le montre la **Figure 1-7** .On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir. [7]

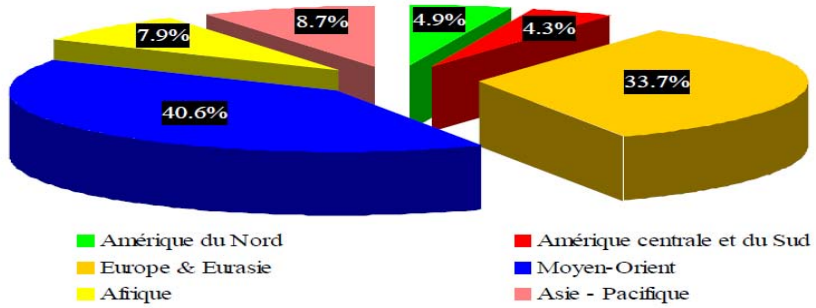


Figure 1-10 : Répartition des réserves de gaz naturelen 2009. [7, 10]

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

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

Le rapport mondial des réserves prouvées de gaz naturel par rapport à la production à son niveau actuel était supérieur à 63ans en 2009. Ceci représente le temps restant avant l'épuisement des réserves en supposant que les taux actuels de production globale soient maintenus. [7, 10]

Outre la répartition géographique, la notion de taille de gisement est un facteur important et il s'avère que la majorité des gisements sont de petite taille (**Figure1-8**).

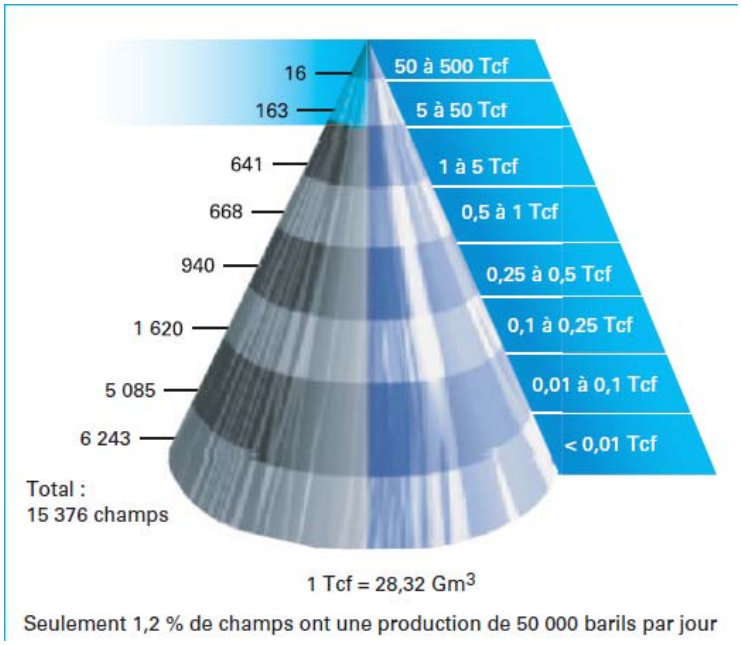


Figure 1-11 : Répartition de la taille des gisements de gaz naturel en dehors de l'Amérique du Nord. [7, 10]

Nota : 1 Tcf = 28,32 Gm_3 (milliards de m_3).

I.7. La production de gaz naturel :

Les principaux pays producteurs en 2009 étaient l'Europe, Eurasie & l'Amérique du Nord avec respectivement 32.5% et 27.4% de la production mondiale. A noter que l'Europe, Eurasie & l'Amérique du nord ont produit 59.9% de la production globale en 2009 (voir la **Figure 1-9**). [7, 10]

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

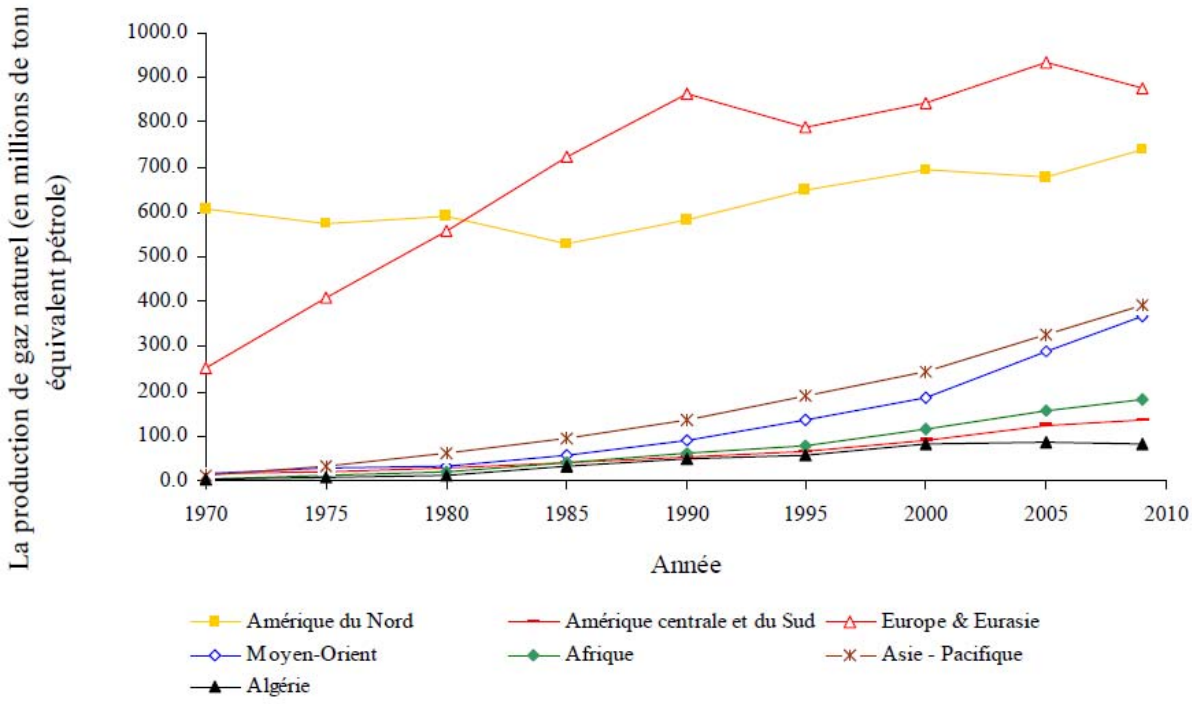


Figure 1-12 : Production de gaz naturel en millions de tonnes équivalent pétrole sur la période 1970-2009. [8]

I.8. La consommation de gaz naturel :

Le gaz naturel représente prés du quart de la consommation énergétique mondiale. Comme le montre clairement la **Figure 1-10**, cette consommation a considérablement augmenté au cours des 40 dernières années.

La consommation mondiale totale a représenté environ 2653 millions de tonnes équivalent pétrole en 2009. [7]

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

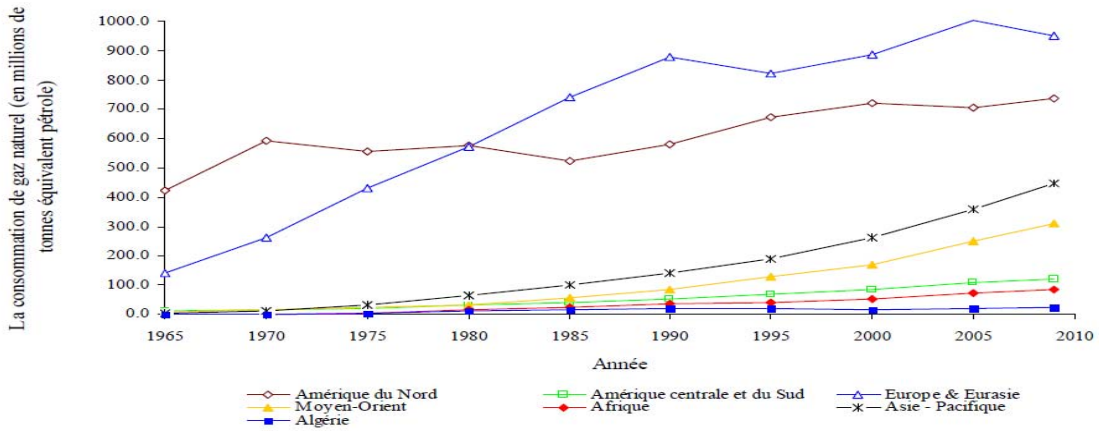


Figure 1-13 : Consommation de gaz naturel en million de tonnes équivalent pétrole de 1965 à 2009. [8]

I.9. Description & caractéristiques technique du gaz naturel

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

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. D'autres composés tels que le CO2, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver. Bien que la composition du gaz naturel varie, son composant principal est le méthane (au moins 90%).

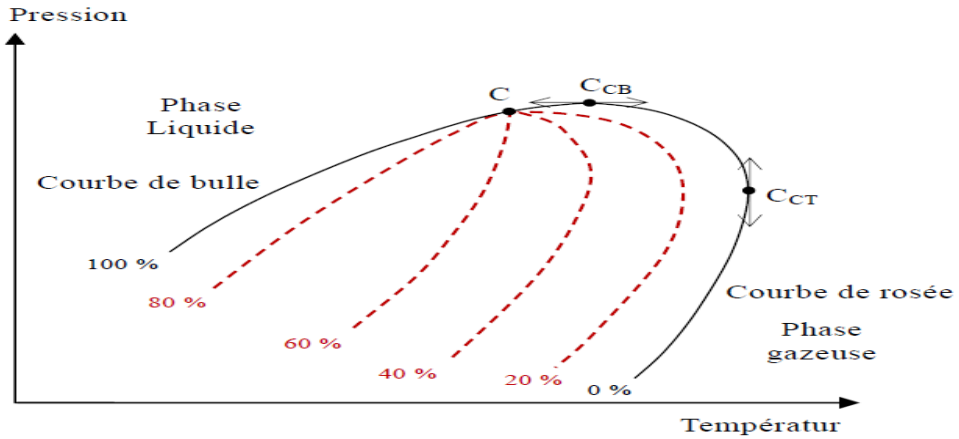
Le gaz naturel n'est ni corrosif, ni toxique, sa température de combustion est élevée et il possède un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile sûr comparé à d'autres sources d'énergie. En outre, en raison de sa densité de 0.60, inferieur à celle de l'air (1.00), le gaz naturel a tendance à s'élever et peut par conséquent, disparaitre facilement du site ou il se trouve par n'importe quelle fissure. [8]

I.10. Propriétés physico-chimiques du gaz naturel :

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

I.10.1 Nature et caractérisation des différents types de gaz :

Les différents types de gaz sont classés selon la nature des phases en présence dans les conditions de gisement et surface. [1]



Figue 1-14 : Diagramme de phase. [1, 8]

Où :

C : point critique ;

C_{CT} : le point cricondentherme ;

C_{CB}: le cricondenbar.

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

La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoigne au point critique « C ».Le cricondentherme« C_{CT} »désigne le point de l'enveloppe du domaine diphasique (courbe de bulle + courbe de rosée) qui correspond à la température maximale d'existence d'un équilibre diphasique.

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

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

La zone hachurée sur la **Figure 1-11** est qualifiée comme zone de condensation rétrograde. Dans cette zone, l'abaissement de la pression conduit à la formation d'une phase liquide. [1, 8]

En effet. Considérons une décompression (détente) isotherme à la température T_0 traversant la zone de condensation rétrograde. Lorsque la pression est réduite à partir d'une valeur initiale P_0, la première goutte de liquide apparait au moment où l'isotherme traverse la courbe de rosée, puis la proportion de liquide augmente avec l'abaissement de la pression : c'est le phénomène de condensation rétrograde. Sur l'exemple représenté sur la **Figure 1-11**, la fraction liquide atteint une valeur maximale de 30%. Cette valeur maximale de la fraction liquide déposée marque la fin du phénomène de condensation rétrograde. L'abaissement de la pression conduit alors à une vaporisation progressive de la fraction liquide jusqu'au moment où la courbe de rosée est à nouveau traversée. Le mélange redevient alors entièrement gazeux.

L'apparition d'une phase liquide dépend des conditions de température et de pression dans le réservoir et en surface. [1, 8]

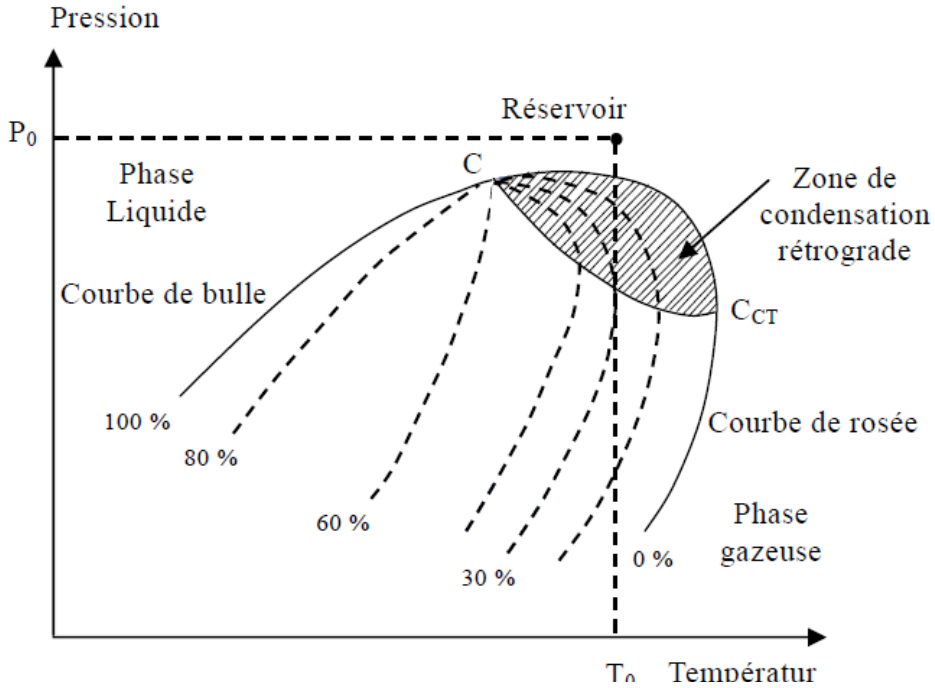


Figure 1-15 : Condensation rétrograde. [1,8]

La forme de l'enveloppe du domaine diphasique dépend de la composition du gaz naturel. Si le gaz est formé de méthane presque pur, le domaine diphasique est étroit et se réduit à une courbe unique pour du méthane pur (courbe d'équilibre liquide-vapeur du méthane).

- Gaz sec ne formant pas de phase dans les conditions de production ;
- Gaz humide, formant pas de phase liquide en cours de production dans les conditions de surface.
- Gaz à condensat, formant une phase liquide dans le réservoir en cours de production ;
- Gaz associé, coexistant dans le réservoir avec une phase "huile " (gisement de pétrole). Le gaz associé comprend le gaz de couverture (phase gazeuse présent
- dans le réservoir) et le gaz dissous. [1,8]

1.10.1.1 Gaz sec et gaz humide

Un gaz sec ne forme pas de phase liquide dans les conditions de production, c'est-à-dire que les points représentant les conditions dans le réservoir et en surface se retrouvent tous deux en dehors du domaine diphasique (**Figure 1-12**). [1]

Ou :

T_s : Temperature de surface ;

T_f : Temperature de fond ;

P_s : Pression de surface ;

P_f : Pression de fond.

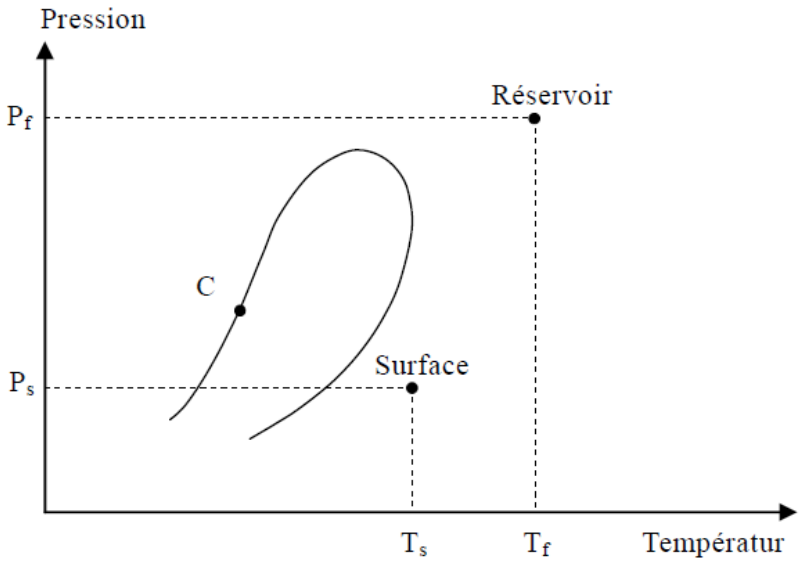


Figure 1-16 : Diagramme de phases d'un gaz sec. [1]

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

Un gaz est dit humide s'il ya production de phase liquide en surface, sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement (**Figure 1-13**). [1]

Dans le cas d'un gaz humide, la température du réservoir est supérieure à la température du cricondentherme et l'isotherme qui correspond à la température du réservoir ne traverse pas la zone diphasique : il n'apparait pas de phase liquide dans le réservoir lorsque la pression baisse en cours de production. Par contre, il se forme une phase liquide en surface, le point de coordonnés P_s, T_s qui représente les conditions de surface, étant situé dans le domaine liquide-vapeur.

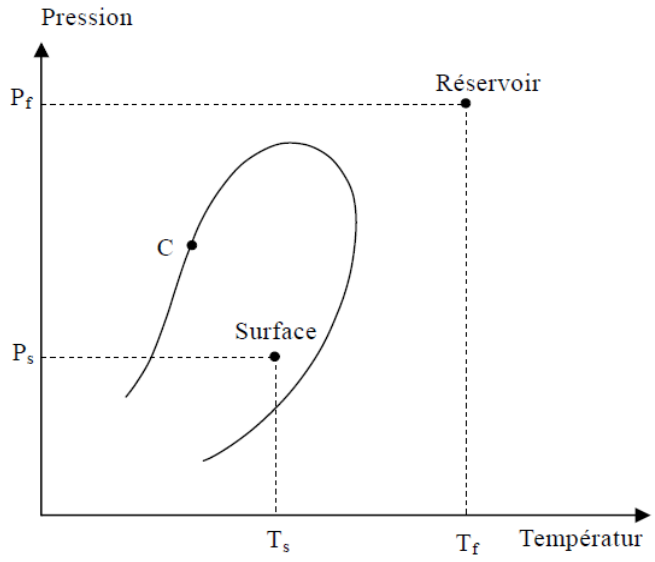


Figure 1-17 : Diagramme de phases d'un gaz humide. [1]

1.10.1.2 Gaz à condensat

Dans le cas d'un gaz à condensat, une phase liquide peut se former dans le réservoir par condensation rétrograde. La température de fond T_f du réservoir est comprise entre la température critique et la température du cricondentherme, tandis que le point représentant les conditions dans le réservoir se trouve à l'intérieur ou au dessus de la zone de condensation rétrograde (**Figure 1-14**).

Lors de la production, la décomposition du gaz à la température T_f conduit à la formation par condensation rétrograde d'une phase liquide qui se dépose dans la roche

réservoir. Au cours de la remontée dans le puits, le gaz se refroidit, avec production de liquide en surface.

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

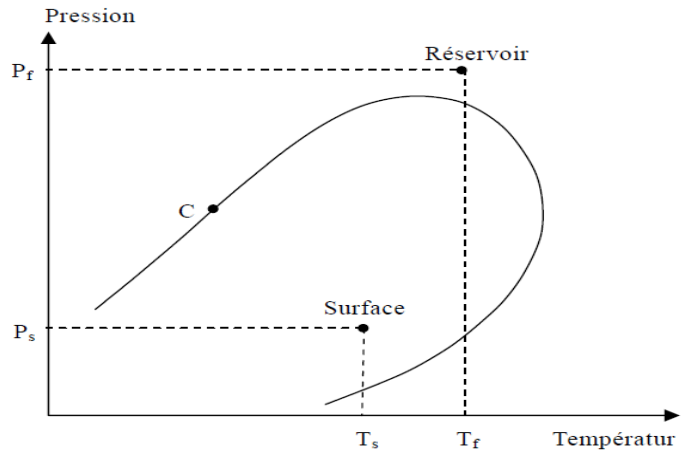


Figure 1-18 : Diagramme de phase d'un gaz à condensat. [1]

Le gaz associé coexiste dans la roche-réservoir avec un gisement de pétrole. Il peut être présent sous forme de gaz dissous dans l'huile, ou sous forme de gaz couverture (gas-cap-gas) situé au-dessus de la réserve de pétrole (huile). La **Figure 1-15**, représente le cas d'un réservoir d'huile à gas cap.

Examinons le diagramme de phase du système formé par l'huile et le gaz associé présents dans le réservoir.

Le point qui représente les conditions dans le réservoir se trouve alors dans le domaine diphasique. Le mélange se compose en effet d'une phase liquide (huile) et d'une phase gazeuse. [1]

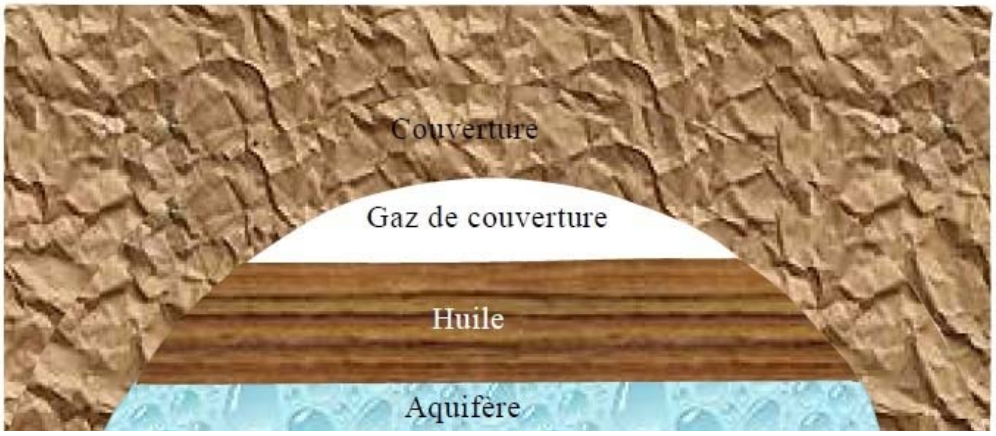


Figure 1.19 : Coupe schématique d'un gisement d'huile et de gaz associé. [1, 8]

I.10.2 Nature des constituants présents dans le gaz

En dehors du méthane, le gaz naturel peut contenir d'autres hydrocarbures : éthane, propane, butane, pentane et à des concentrations plus faibles, des hydrocarbures plus lourds. Les hydrocarbures en C_3 et C_4 forment la fraction GPL (Gaz Pétrole Liquéfié). La fraction la plus lourde correspondant aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus (fraction C_{5+}) est appelée gazoline. Le gaz naturel peut contenir des constituants autres que des hydrocarbures, notamment de l'eau et des gaz acides : dioxyde de carbone (CO_2) et hydrogène sulfuré (H_2S), ainsi que de l'azote (N_2), de l'hélium (He), de faibles quantités d'hydrogène (H_2) ou d'argon (A) et même parfois des impuretés métalliques mercure et arsenic). [1]

	Constituant	**Gaz sec %**	**Gaz humide ou gaz à condensat %**
Hydrocarbures	C1	70-98	50 – 92
	C2	1-10	5 – 15
	C3	Traces – 5	2 – 14
	C4	Traces – 2	1 – 10

	C5	Traces – 1	Traces – 5
	C6	Traces - 0.5	Traces – 3
	C7+	0 – traces	Traces – 15
Non hydrocarbures	N2	Traces – 15	Traces – 10
	Co2	Traces – 1	Traces – 4
	H2S	0 – traces	0 – 6
	He	0 – 5	0

Tableau 1.1 : Composition types d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensat. [1]

I.10.3 Propriétés volumiques de gaz naturel

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

- **Masse volumique :** la masse volumique d'un gaz représente la masse d'une unité de volume du gaz et s'exprime en Kg/m^3. Elle est fonction de la température et de la pression. En dehors de conditions spécifiées, on se réfère à des conditions dites normales et standard.

- Condition normales : Température : 0°C ; Pression : 1 atm= 101 325 Pa.
- Condition standard : Température : 15°C ; Pression : 1 atm= 101 325 Pa.

- **Le volume massique** (ou spécifique) représente le volume occupé par unité de masse du gaz. Il est donc égal à l'inverse de la masse volumique, et s'exprime en m^3/kg.
- **Densité :** La densité d'un gaz est définie comme le rapport de la masse volumique du gaz dans les conditions de référence sur la masse volumique de

l'air dans les mêmes conditions, en se référant soit aux conditions normales, soit aux conditions standards. [1]

La densité des gaz naturels est mesurée par des balances qui permettent de comparer à une même température la poussée d'Archimède exercée sur un flotteur par de l'air et le gaz à étudier.

En faisant l'hypothèse que dans les conditions de référence considérées, une mole du gaz étudié occupe le même volume qu'une mole d'air, la densité du gaz devient égale au rapport de la masse molaire du gaz sur la masse molaire de l'air : [1]

$$d_g = \frac{\rho_g}{\rho_a} \qquad (1.1)$$

Soit :

$$d_g = \frac{\rho_g}{28.964} \grave{a}\ 15°C \qquad (1.2)$$

- **Pouvoir calorifique supérieur (P.C.S.)**

Le pouvoir calorifique d'un gaz représente la quantité potentielle d'énergie de combustion de l'unité de volume (ou de masse) de ce gaz : on s'intéresse donc à la variation d'enthalpie entre le mélange de comburant et de combustible, d'une part, et le mélange de produits de combustion, d'autre part. [15]

Le pouvoir calorifique supérieur (P.C.S.) prend en compte la chaleur de condensation de la vapeur d'eau résultant de l'oxydation de l'hydrogène lié ou libre (à 0°C).

Le pouvoir calorifique inférieur (P.C.I.) ne prend pas en compte la condensation de cette vapeur d'eau.

Nous pouvons considérer les produits de départ et les produits résultants à 15°C, ou à 20°C, ou à 25°C voire à 60°F.

Au niveau de l'utilisateur, le PCS conditionne le débit énergétique, et les appareils d'utilisation sont équipés pour être alimentés par des gaz dont le P.C.S peut varier dans un intervalle déterminé. Cependant certaines utilisations (industrielles) exigent un gaz dont le P.C.S varie peu en fonction du temps.

Le P.C.S est mesuré en continu, dans des laboratoires climatisés, au moyen de calorimètres du type Cutler-Hammer. L'étalonnage de cet appareil s'effectue au moyen de méthane pur comprimé en bouteilles métalliques. Par ailleurs, des chromatographes associés à un intégrateur calculateur permettent, trois fois par heure, d'obtenir par le calcul le P.C.S d'échantillons instantanés de gaz en fonction de leur teneur en constituants principaux. [15]

	Mer du Nord Frigg	France Lacq	Russie Urengoï	Algérie HassiR'Mel	Pays Bas Groningue
Réserves (10^9 m^3)	230	240	6 200	2 000	2 000
Profondeur (m)	110	3 300	1 100	2 200	3 000
Méthane	95,7	69,2	98	83,5	81,3
Éthane	3,6	3,3-3,6		7,9	2,9
Propane	0,04	1,0-1,2		2,1	0,4
Butane	0,01	0,6-0,9		1,0	0,2
Diazote	0,4	0,6	1,2	5,3	14,3
Dioxyde de carbone	0,3	9,3	0,3	0,2	0,9
Sulfure	-	15,3	-	-	-

d'hydrogène					
PCS (kWh/m^3)	11,6	11,2	10,8	11,3	9,2

Tableau 1.2 : Caractéristiques de quelques gisements de gaz naturel : les compositions en %.

- **Indice de Wobbe**

Au niveau de l'utilisateur domestique, les gaz naturels sont interchangeables si leurs indices de Wobbe sont voisins. En effet, la prise en compte du potentiel de combustion C, fonction de la vitesse de combustion, n'est plus utile depuis que les gaz naturels sont exempts d'hydrogène et d'oxygène. L'indice de Wobbe, représentant le débit énergétique au brûleur, devient ainsi le paramètre fondamental pour caractériser la qualité de la combustion.

Compte tenu de la composition des gaz distribués actuellement, le Gaz de France ne considère que l'indice de Wobbe brut ($W = P.C.S. / d^{1/2}$), qui est retenu aussi dans la plupart des pays étrangers.

- **Les points de rosée**

Lorsqu'un gaz se refroidit, le point de rosée "eau" est, sous une pression donnée, la température à laquelle commence la condensation de l'eau, ou plus généralement celle correspondant à l'apparition d'une seconde phase (eau liquide, glace, hydrates).

Si les conditions de pression et de température sont favorables à la formation d'eau liquide, de glace ou d'hydrates de gaz naturel, les risques sont les suivants :

Corrosion des tuyauteries en présence, même réduite, de gaz acides c'est-à-dire d'H_2S et /ou de CO_2.

Formation de glace, du fait de la température extérieure, dans les canalisations non enterrées ou au niveau des postes de détente.

Accumulation de glace ou d'hydrates (état solide) en certains points du réseau pouvant entraîner l'obturation de tuyauteries, notamment dans les postes de détente.

Si les conditions de température et de pression sont susceptibles d'évoluer durant l'écoulement et le stockage du gaz, il est préférable pour l'exploitant de parler de teneur en eau exprimée habituellement en mg/m^3.

I.11. Approvisionnement en gaz naturel en Algérie :

L'approvisionnement en gaz naturel se fait au prés de l'entreprise SONATRACH, qui fait l'exploitation de gisement HASSI R'MEL, et met en disposition un gazoduc de 42'' a pression de70 bar, sur le quelle la GRTG, fait le picage pour son transport.

I.12. Transport du gaz par la GRTG :

Le transport du gaz, se fait via un réseau de canalisations. En Algérie le réseau transport du gaz naturel est fait en Acier, et pouvant atteindre 16 à 20'' mètre de diamètre. La gestion de ce réseau est assurée par le Gestionnaire du Réseau Transport Gaz (GRTG : Filiale du groupe SONELGAZ).

A l'arrivée aux points de livraison aux clients industriels et aux distributions publiques (villes, communes, villages…), il est nécessaire d'abaisser la pression du gaz en utilisant des postes de détente, afin qu'il puisse être utilisé dans les procédés industriels ou transiter dans le réseau de distribution jusqu'au compteur de chaque utilisateur.

I.13. Réseau de distribution publique :

C'est un réseau de canalisations qui trouve son départ au poste de détente du réseau transport, afin de pouvoir alimenter les clients finaux, que se soient domestiques, commerciaux ou industriels situés dans une agglomération bien déterminée. La pression d'après détente est généralement de 4 bars. Les conduites du réseau de distribution certaines sont faites en Acier et d'autre en polyéthylènes.

En arrivant chez le consommateur final, la pression du Gaz Naturel va encore diminuer en utilisant des détendeurs, elle sera de 21 mbar pour un client domestique.

I.14. Le Givrage des postes de détente :

Le givrage a été un problème depuis la naissance de l'industrie du gaz. Ce problème continuera probablement, mais il y a des manières de réduire au minimum les effets du phénomène.

I.10.1 Givrage externe

Parfois les équipements d'un poste de détente unique tombe en panne à cause du givrage. La température ambiante de certaine région froide accentue le problème.

Avec la chute de température accompagnant le détendeur du gaz la glace se dépose sur le régulateur et le pilot ; par conséquent l'instrument sera inopérable.

Malgré la quantité de glace énorme sur le pré –pilote et le pilote du régulateur le poste fonctionne normalement.

En conclusion le givrage externe n'a aucune incidence sur le fonctionnement de l'appareillage (voir photos ci – dessus).

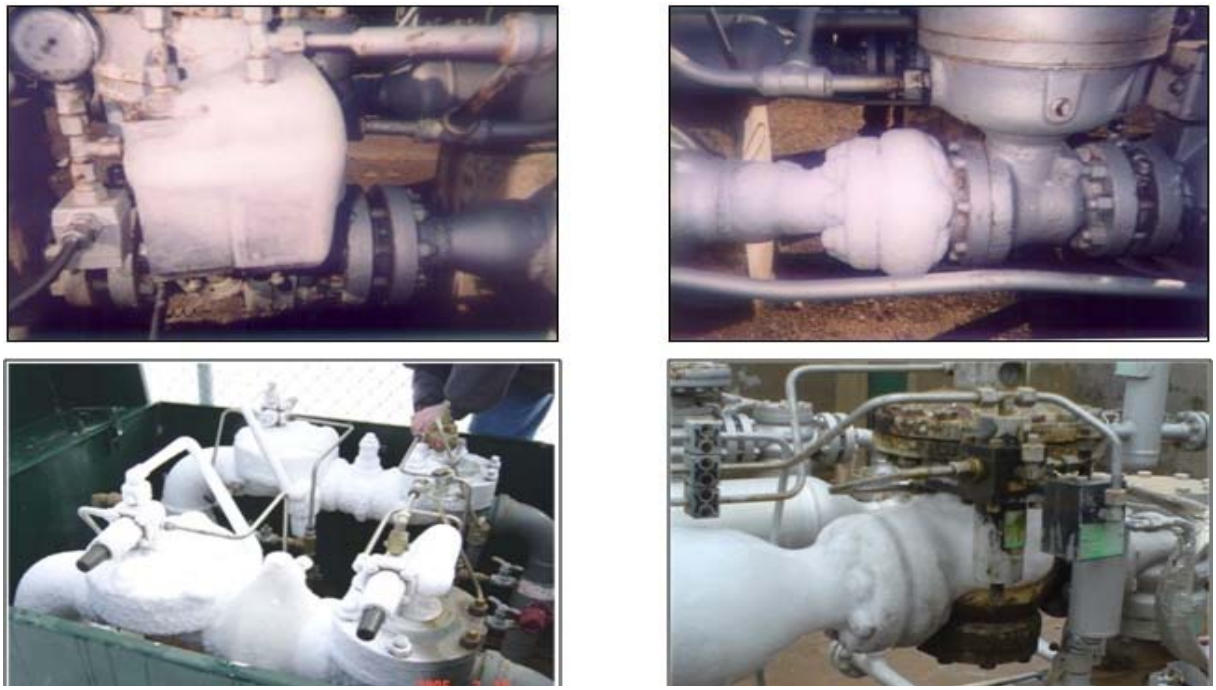


Figure 1.20 : Givrage du pilote du poste et de la partie aval du régulateur.

I.10.2 Givrage interne :

Le givrage interne se produit dans les instruments du gaz et les lignes de pilotage à cause de l'eau résiduelle laissé par un mauvais séchage de la canalisation après les essais hydrostatiques. Il est formé dans les pilotes et les lignes de pilotage parce que la première détente aura lieu dans le régulateur pilote qui est connecté par des lignes de petit diamètre.

Ce phénomène s'explique, après la détente du gaz avec la présence de gouttelettes d'eau dans la canalisation formation de givre à l'intérieur des orifices de passage de gaz du pré- pilote, pilote et la buse du régulateur. Ceci provoque automatiquement un bouchage au niveau des orifices et l'arrêt du régulateur.

Pour éviter ce genre d'incident à l'avenir, tout en respectons scrupuleusement les règles et spécifications techniques de l'entreprise, il faut veiller au bon séchage et essuyage des canalisations après les essais hydrostatiques.

II.14. Conclusion :

Le gaz naturel est un mélange, constituer de fractions de gaz purs, sont état normal est gazeux dans les conditions normal de pression et de température.

Le gaz naturel est l'un des moyens énergétiques les moins polluants, En théorie. Constituer de 80 à 90% de méthane, si sa combustion était parfaite et complète il n'émettrait que de l'eau H_2O et du dioxyde de carbone CO_2, Selon la formule suivante :

$$CH_4 + 2O_2 + 8N_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 8N_2$$

L'acheminement du gaz naturel depuis les puits de forages aux consommateurs, demande une compréhension approfondit sur le comportement de celui-ci, la tache s'avérant rude mais très utile et prévenante vis-à-vis du comportement qu'en doit lui faire subir.

Chapitre II
Généralités sur les hydrates de gaz

II.1. Introduction

Les hydrates de gaz sont des composées solides formées à partir des molécules de gaz encagées par des molécules d'eau en condition de haute pression et de basse température. Ces conditions réunies dans certaines conduites de gaz peuvent poser un problème de production. Lors du transport dans une conduite, le gaz naturel se refroidie soit parce que la conduite est localiser dans une zone particulièrement froide, ou bien le gaz est transporté sous très haute pression. Ce refroidissement progressif peut amener le fluide à entrer dans les conditions thermodynamique 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 diminue considérablement se qui engendre une différence de pression. Lorsque les cristaux apparaissent, ils consomment du méthane et toutes les molécules hydrocarburées susceptibles d'entrer dans les cavités de la structure en cours de croissance, En consommant ces molécules, les cristaux abaissent artificiellement la pression en gaz et réduit ainsi la force motrice de l'écoulement. D'autre part la présence de nouvelles particules solides au sein d'un effluent de gaz a pour effet d'augmenter brutalement la viscosité de l'ensemble, ce qui gène encore le flux dans son écoulement. Au bout du conte, on peut observer un blocage complet de la conduite. [5]

Les hydrates sont des structures cristallines non stœchiométriques qui se forment en présence d'eau et d'hydrocarbure léger (méthane, éthane, propane, ..) dans des conditions de hautes pressions et a basses températures (Sloan, 1998). Ils sont composes d'un réseau de molécules d'eau stabilisé par des formateurs d'hydrates (molécules organiques, azote, argon, hydrogène, ...). Les formateurs d'hydrates sont généralement à l'état gazeux, mais ils peuvent être également à l'état liquide. Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes et sont reliées aux formateurs d'hydrates par des liaisons de type van der Waals qui correspondent à des énergies de liaisons plus faibles que les liaisons hydrogènes. Les hydrates appartiennent au groupe des clathrates, puisqu'ils contiennent deux types de

composes: les molécules d'eau et les molécules gazeuses. La réaction de formation d'hydrates peut être schématisée de la manière suivante :

$$n\,H_2O + M^{\beta} \rightarrow \quad M(H_2O)_n$$

M : représente le formateur d'hydrates, n est le nombre de moles d'eau pour une mole de formateurs d'hydrates (c'est le nombre d'hydratation) et β est une phase vapeur ou liquide. Un hydrate est dit simple lorsque les cavités sont occupées par le même type de formateurs d'hydrates. L'hydrate est dit double ou mixte lorsque les cavités sont occupées par deux ou plusieurs types de formateurs d'hydrates. [5]

II.2. Histoire succincte des gaz hydrates depuis leur découverte

La découverte des hydrates de gaz est relativement récente, 1810 est généralement considérée comme l'année de la première découverte des hydrates de gaz, lorsque Sir Humphrey Davy décrit un composé solide stable au-dessus de 0°C à pression atmosphérique en mélangeant du chlore et de l'eau. De 1810 à 1934, l'intérêt de ces composés reste académique et les recherches portent essentiellement sur l'identification des composés formant des hydrates et leur composition. Les hydrates alors étudiés sont essentiellement des hydrates de composés inorganiques, tels que le chlore (Davy, 1811; Faraday, 1823), le brome (Löwig, 1828), le dioxyde de soufre (De La Rive, 1829) ou encore le dioxyde de carbone (Cailletet, 1877; Cailletet et Bordet, 1882). Villard (1888) est le premier à démontrer l'existence d'hydrates de méthane, d'éthane et de propane. Ceux-ci n'ont pas beaucoup intéressés les scientifiques jusqu'à ce que l'on se rende compte que les hydrates de gaz bouchaient les conduites de gaz, et étaient responsables des ruptures des conduites.

En 1934, alors que l'industrie gazière et pétrolière est en plein essor aux Etats-Unis, Hammerschmidt (1934) découvre que les pipelines peuvent être obstrués par des bouchons d'hydrates, et non de glace comme il était jusqu'alors admis. La détection d'hydrates dans les pipelines marque alors un tournant important dans la recherche sur les hydrates et représente le début d'une nouvelle ère pour la recherche académique et industrielle. Les nouvelles recherches qui suivent cette découverte

portent essentiellement sur l'étude des conditions de cristallisation des hydrates et les moyens de prévenir leur formation dans les pipelines grâce à la découverte des effets inhibiteurs de certains sels tels le chlorure de calcium, de sodium ou de potassium, ou encore le méthanol et le glycol monoéthylène (Hammerschmidt, 1939; Deaton et Frost, 1946; Bond et Russell, 1949; Kobayashi et al., 1951; Woolfolk, 1952). [13]

II.3. Définition des hydrates

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

La configuration spatiale des molécules d'eau dans un réseau cristallin d'hydrates est différente de celle de la glace, sachant que, dans les deux réseaux, chaque molécule d'eau est reliée à quatre autres molécules d'eau. La glace, sous les conditions normales de température et de pression, a une structure hexagonale. Les molécules d'eau, dans la glace, forment des canaux ininterrompus tandis que ces molécules, dans le cas d'hydrate ; forment des cavités ayant une taille relativement grande. Les cavités formées sont stabilisées par les molécules de gaz encagées. Dans la **Figure 2-1**, on présente la structure de la glace et le motif de base de la structure des hydrates.

Les hydrates absorbent la chaleur pendant qu'ils se dissocient de sorte que la température du système puisse tomber sous le point de congélation normal de l'eau. Ceci explique la confusion entre les hydrates et la glace. La glace reste toujours après que des hydrates aient été éliminés.

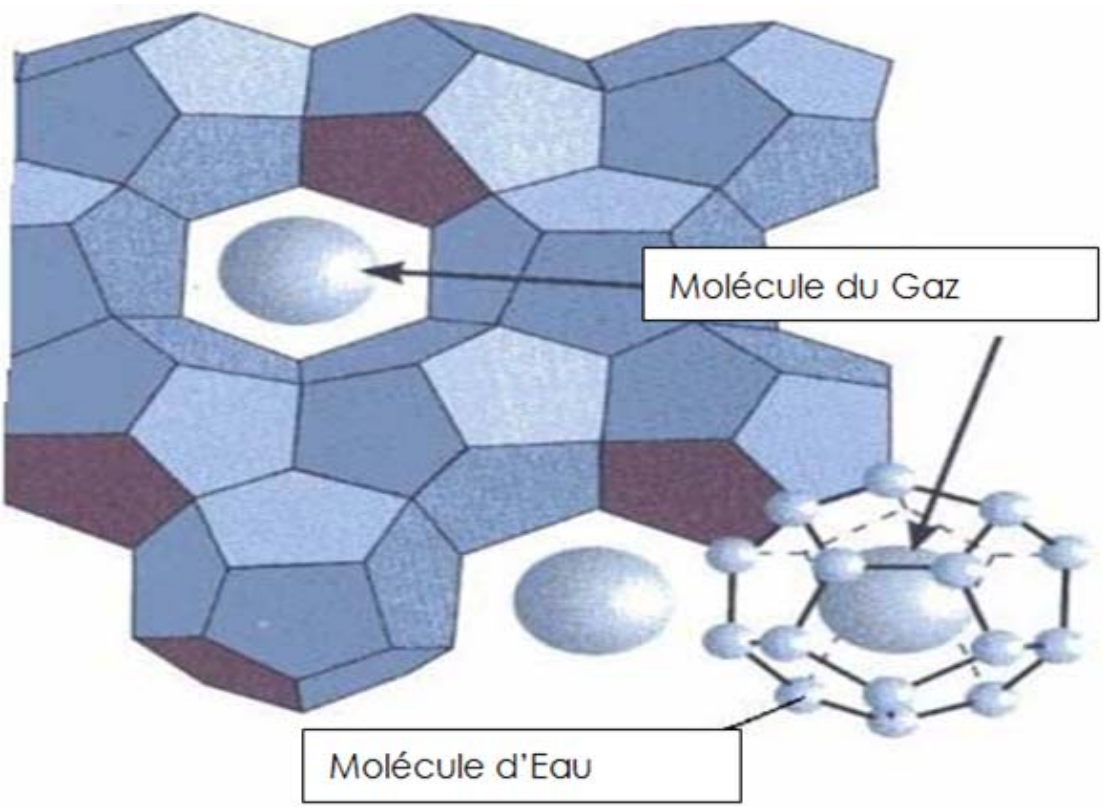


Figure 2-1 : Structure cristalline de l'hydrate. [8]

II.4. Structure des hydrates :

Les hydrates de gaz sont des composes, que l'on peut trouver à l'état naturel, qui referment une grande quantité de gaz naturel comme le méthane, l'éthane ou le propane. Ces gaz sont maintenus dans des réseaux de molécules d'eau formant une cage. Les hydrates sont semblables à de la glace ou à de la neige poreuse.

En présence du gaz, les molécules d'eau forment une structure cristalline dont les vides ou cavités sont occupés par les molécules d'hydrocarbures. Seules les molécules dont le diamètre est inférieur à celui de la cavité de la structure peuvent former ces inclusions. Le méthane dont la taille des molécules est de 4 Angstrœm (1 Angstrœm = 10^{-4}micron = 10^{-10}mètre) forme l'hydrate $\mathbf{CH_6H_4O_2}$. Celle de l'isobutane de 6,5 Angstrœm forme l'hydrate $\mathbf{IC_4H_{10}\text{-}17HO_2}$

Le diagramme ci-contre illustre le rapport entre la taille des composants du gaz naturel et la formation d'hydrates en présence de molécules d'eau.

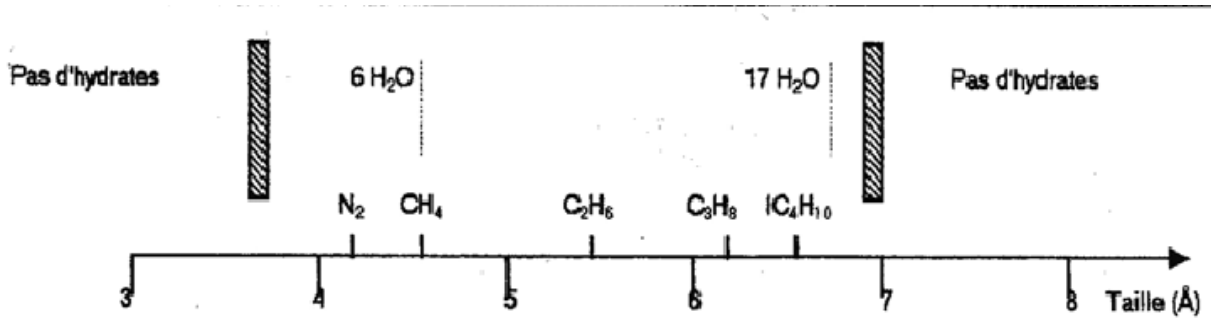


Figure 2-2 : Taille des molécules d'hydrates. [17]

II.4.1 Clathrates et hydrates :

Les hydrates de gaz appartiennent à la famille des clathrates. Ce sont des composés d'insertion dans lesquels des molécules, que nous qualifierons d'étrangères, sont piégées dans des cavités approximativement sphériques. Ces cavités sont formées de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène. La molécule étrangère accueillie en son sein permet de stabiliser cette cavité. [14]

Trois principales structures cristallines d'hydrates ont été clairement identifiées: les structures cubiques I et II et la structure hexagonale H (**Figure 2-2**). Elles sont constituées par l'association de divers types de cavités, de tailles variables parmi cinq géométries courantes.

Leur stabilité dépend des conditions de pression, de température et de la composition des gaz.

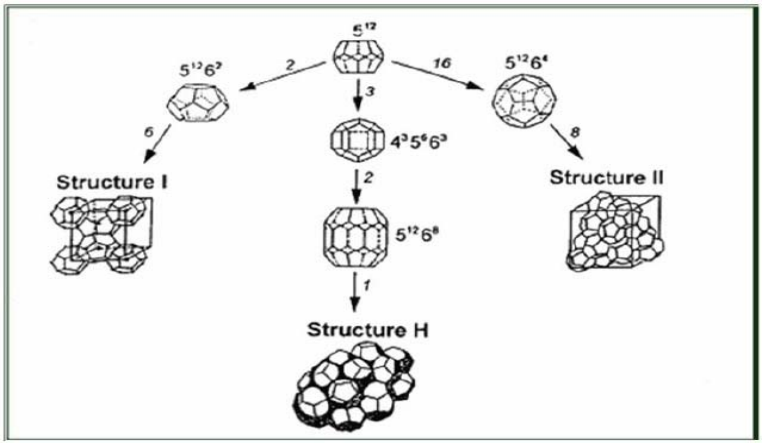


Figure 2-3 : Différentes structures des hydrates. [14]

II.4.2 Les cavités des hydrates

Une cavité étant délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de cotés *n* affecté de l'exposant *m* représente le nombre de fois où la face intervient dans la construction de la cavité. Ainsi la cavité $4^3 5^6 6^3$ 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}, $5^{12}6^2$, $4^3 5^6 6^3$ et $5^{12}6^8$ respectivement notés C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5. Ces cavités sont donc des enchaînements de molécules d'eau de différentes formes et sont constituées respectivement de 20, 24, 28, 20 et 36 molécules d'eau.

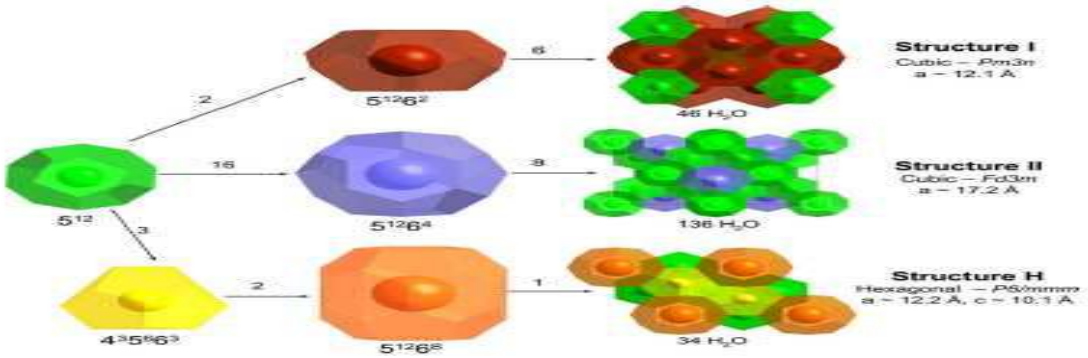


Figure 2-4 : Géométrie des cavités 5^{12}, $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^3 5^6 6^3$ et $5^{12}6^8$. [8]

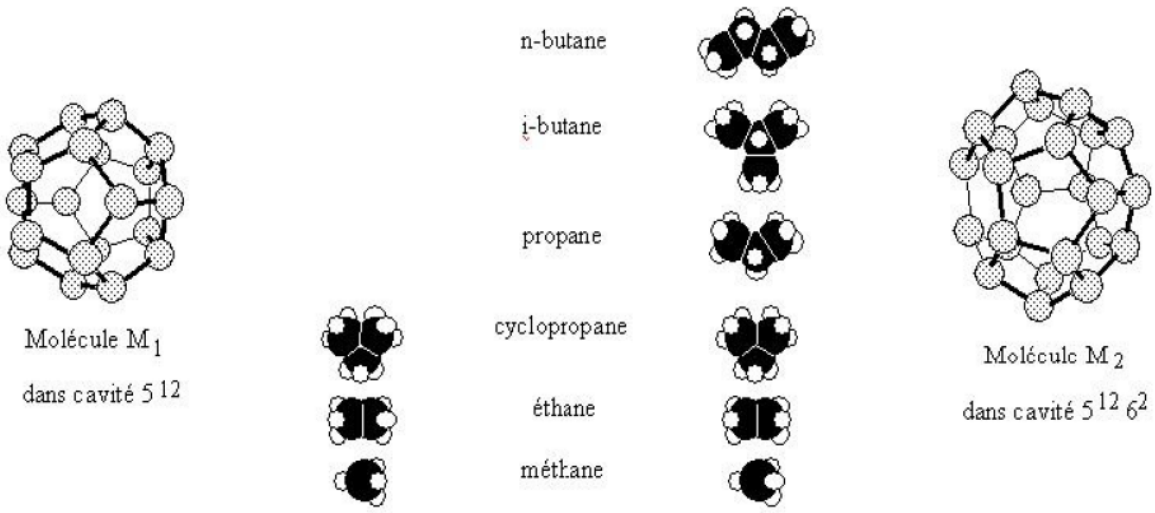


Figure 2-5 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille petite pour s'y incorporer. [12]

II.4.3 Les structure :

Comme dit précédemment, trois types de structures sont recensés jusqu'à présent : [12,14]

- **Structure I (sI) :**

Elle est constituée de deux petites cavités 5^{12} et de six grandes cavités $5^{12}6^2$, constituant une maille élémentaire de 46 molécules d'eau, d'où la nomenclature suivante :

$$2M_1\ 6M_2\ 46H_20$$

M_1 désignant une molécule occupant les cavités 5^{12}, M_2 une molécule occupant les cavités $5^{12}6^2$. La structure cristalline est de type cubique centré, de paramètre de maille variant entre 12,03 ± 0,06 Å pour des molécules invitées de diamètre inférieur à 5,5 Å et 12,12 ± 0,02 Å pour les tailles supérieures. A titre d'exemple, les gaz susceptibles de former des hydrates sI sont le méthane, l'éthane, le H_2S, le CO_2 ou le SO_2.

- **Structure II (sII)**

Elle est constituée de seize petites cavités 5^{12} et de huit grandes cavités $5^{12}6^4$. Cette structure est composée de 136 molécules d'eau et on la note ;

$$16M_1\ 8M_3\ 136H_20$$

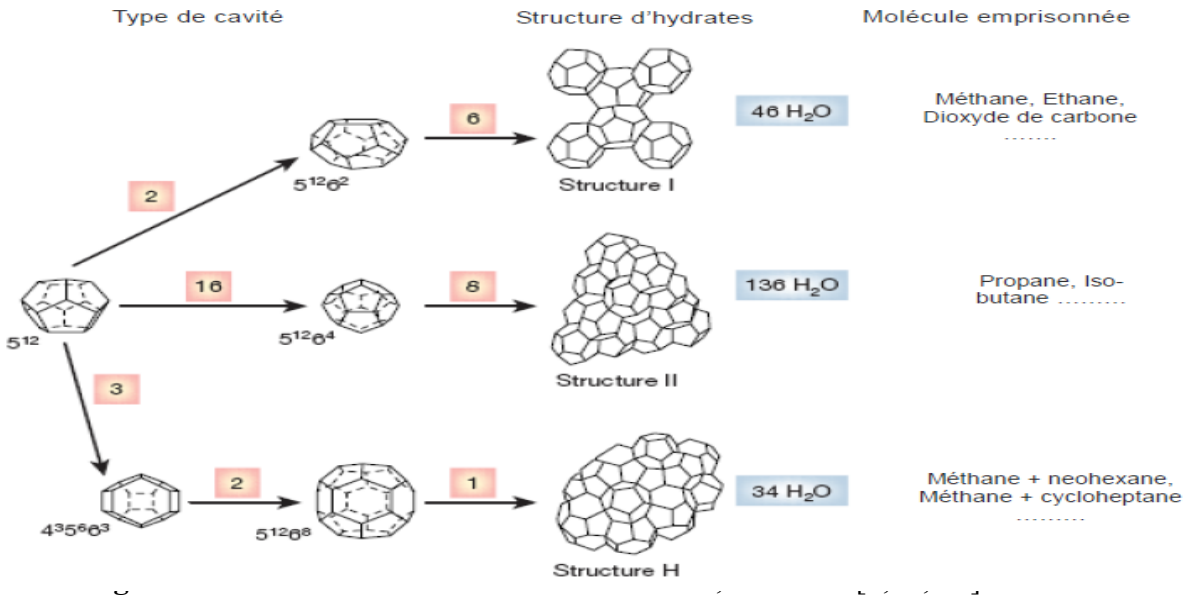
M_3 désigne une molécule occupant les cavités $5^{12}6^4$. La structure cristalline est de type cubique diamant, de paramètre de maille variant de 17,31 ± 0,11 Å pour des molécules invitées de diamètre inférieur à 6,5 Å et 17,51 ± 0,09 Å pour les tailles supérieures. Le propane, le butane ou le propylène sont de bons candidats pour la formation d'hydrates sII.

- **Structure H (sH)**

Elle est composée de trois petites cavités 5^{12}, d'une grande cavité $5^{12}6^8$ et de deux cavités intermédiaires $4^35^66^3$. Cette structure est composée de 34 molécules d'eau et est notée ;

$$3M_1\ 2M_4\ M_5\ 34H_20$$

M_4 : désigne une molécule occupant les cavités $4^35^66^3$, M_5 une molécule occupant les cavités $5^{12}6^8$. La structure cristalline est de type hexagonale, de paramètre de maille a = 12,26 Å et c = 10,17 Å. Cette structure est rare à l'état naturel et est encore relativement peu connue. Le méthylbutane peut former des hydrates de ce type. [12,14]



Structure d'hydrate	sI		sII		sH		
Cavité	Petite	Grande	Petite	Grande	Petite	Moyenne	Grande
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Le nombre de cavités participant à la formation de la maille de chaque structure	2	6	16	8	3	2	1
Le rayon moyen de cavité (A°)	3.95	4.33	3.91	4.37	3.91	4.06	5.71
Le nombre de coordinations ou nombre d'atomes d'oxygène par cavité	20	24	20	28	20	20	36
Le nombre total de molécules d'eau qui constituent la maille de chaque structure	46		136		34		

Tableau 2-1 : Caractéristiques des trois structures d'hydrates. [8, 12, 14]

II.4.4 Caractéristiques des molécules emprisonnées

Pour former des hydrates, la molécule emprisonnée ne doit pas être composée par des groupes présentant de forte liaison hydrogène. Les molécules de gaz naturel

qui n'ont pas de liaison de type « hydrogène » peuvent stabiliser des cristaux d'hydrates. [8,12]

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

Un hydrate est dit simple lorsque chaque type de cavités contient la même molécule. Les hydrates « sI » et « sII » sont des hydrates simples qu'ils peuvent être stabilisés par la présence d'un seul composé.Exemple : l'hydrate de méthane (sI) et l'hydrate de propane (sII).

Un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavités contient une molécule différente par exemple. Les hydrates « sH » sont des hydrates doubles parce qu'ils nécessitent deux espèces différentes pour se former.Exemple : la molécule de méthyle cyclohexane stabilise la plus grande cavité et la molécule de H_2S stabilise les deux autres cavités.

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

II.5. Propriétés thermodynamiques :

Pour les hydrates de gaz, (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) a été le premiers à poser les bases de la thermodynamique de ces composés et à proposer une équation d'état: celle-ci se base sur les premiers principes de la thermodynamique statistique et sur les propriétés microscopiques des hydrates de gaz. A partir du modèle qu'ils ont développé, le diagrammede phase p-T, la densité, l'énergie interne et l'enthalpie des hydrates peuvent être théoriquement calcules; de même, les compositions des phases gazeuse et liquide en équilibre avec les hydrates de gaz peuvent être connues, a condition de connaitre les équations d'états de ces phases.

Alors que le modèle de (Van der Waals, J.H. et al. ,1959) marque une étape importante dans l'avancée des connaissances sur les propriétés thermodynamiques des

hydrates, les modèles modifiés admettent et mettent en avant des limites; chaque modèle fait appel à un jeu de paramètres déterminés expérimentalement.

Une étude expérimentale approfondie sur le diagramme de phase *p*-*T* a été menée par (Sloan. ,1998a).

Sur les diagrammes qui suivent, la phase hydrate est désignée par H, la phase gazeuse par V, la phase liquide par L et la phase glace par I. Sur ces différents graphiques, le gaz est considéré en excès. Ainsi, sur la figure 1.2, quatre zones bien distinctes sont observables et un point quadruple existe où les quatre phases LIHV coexistent. La courbe HLV a une pente plus forte que la courbe IHV. Les deux courbes ILH et ILV sont décroissantes et quasiment verticale. Dans le cas d'un système triphasique, les courbes d'équilibre délimitent deux zones: au-dessus de la courbe HLV, l'hydrate coexiste avec le liquide ou le gaz, ce n'est qu'au dessus de cette courbe et de la courbe IHV que l'hydrate existe. [14]

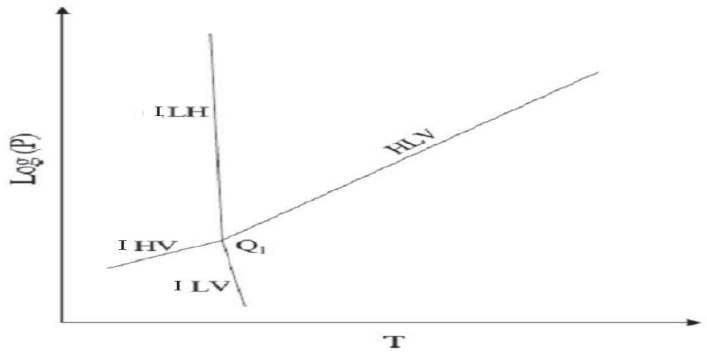


Figure 2-7 : Diagramme de phase pour les composés non condensable. [14]

Composé	T_1 [k]	P_1 [MPa]	T_2 [k]	P_2 [MPa]
CH_4	272.9	2.563	-	-
C_2H_6	273.1	0.530	287.8	3.39

C_3H_8	273.1	0.172	278.8	0.556
N_2	271.9	14.338	-	-
CO_2	273.1	1.256	283.0	4.499
H_2S	272.8	0.093	302.7	2.239

Tableau 2-2 : Coordonnées des points quadruples. [14]

Les coordonnées des points quadruples sont données dans le tableau 1.4. Afin de modéliser les courbes d'équilibre HLV, (Kamath et al. ,1984) a proposé une corrélation basée sur la relation suivante :

$$P = \exp(a + {}^{b}/_{T}) \quad (2.1)$$

Les données *a* et *b* sont données dans le **Tableau 2-3** pour le gaz de méthane avec le domaine de validité en température. (La pression *P* est en kPa, la température *T* en Kelvin).

Gaz	**a**	**B**	**Domaine**
CH4	14.717	-1886.79	248/273
	38.9803	-8533.8	273/298

Tableau 2-3 : Paramètres pour la corrélation de (Kamath et al. ,1984). [14]

Cependant, et plus précisément pour les hydrates de méthane, des données et une étude récente ont abouti à une corrélation plus fiable et précise (Bonnefoy. ,2005), avec une relation de la forme :

$$P = \exp(a + bT + c\,T^2) \quad (2.2)$$

Avec les paramètres a et b donnés dans le **Tableau 2-3**. La pression est en MPa et la température en Kelvin.

En ce qui concerne l'hydrate de méthane, le diagramme de phase est donné sur la **Figure 2-7**. Les données sont extraites de (Sloan. ,1998a) et de (Yang et al. ,2001).

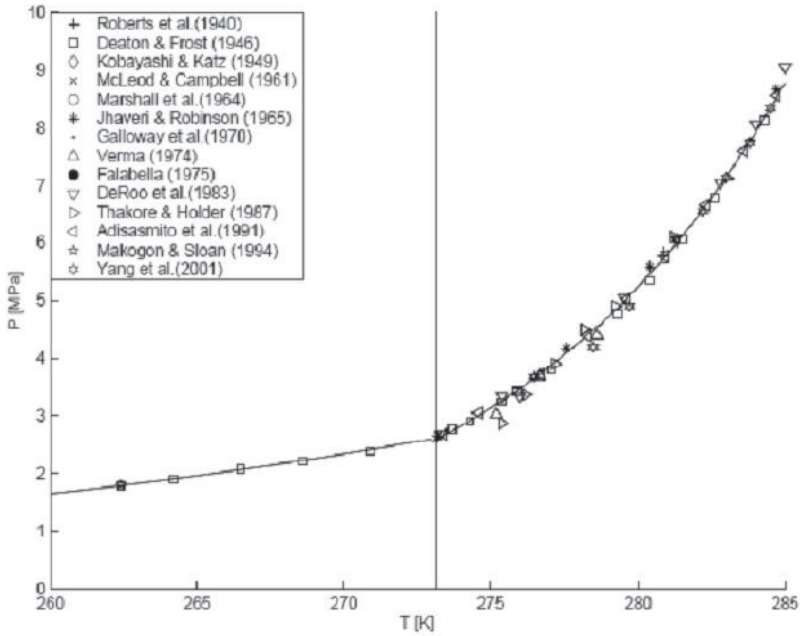


Figure 2-8 : Diagramme de phase de l'hydrate de méthane. [14]

II.5.1 Masse volumique de l'hydrate

La masse volumique d'un hydrate dépend bien évidemment de sa composition. Le nombre et la masse de chaque molécule d'une maille cristalline et le volume de cette maille doivent être connus afin de pouvoir calculer cette masse volumique définie comme suite :

$$\rho = \frac{n_e.M_e+\sum_i n_i.M_i}{V} \qquad (2.3)$$

Avec $n_e$qui désigne le nombre de molécules d'eau par maille et $n_i$le nombre de molécules de gaz de type i. Cette valeur est liée au nombre de cages $N_j$ainsi qu'au taux d'occupation Y_i^jpar la relation suivante :

$$n_i = \sum_j N_j . Y_i^j \quad (2.4)$$

La masse d'une molécule d'eau est notée Me et celle d'une molécule de gaz de type est notée Mk. Ainsi, à titre d'exemple, la densité de l'hydrate de méthane est de l'ordre de 910±5 kg/m3, pour l'hydrate de dioxyde de carbone elle est de l'ordre de 1110 ± 10 kg/m3.

Les quelques données nécessaires au calcul de cette masse volumique sont résumées dans les tableaux suivants (2.4 et 2.5) pour différentes molécules. [14]

	sI	**sII**	**sH**
Volume [*10^{-27} m^3]	1.7410	5.1867	1.3238
n_e [-]	46	136	34

Tableau 2.4 : Constantes pour le calcul de la densité d'un hydrate. [14]

Molécule	H_2O	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	H_2S
Masse [*10^{-27} kg]	29.91	26.64	49.93	73.21	73.07	56.58
Atome	H	O	C	S	N	Cl
Masse [*10^{-27} kg]	1.674	26.56	19.94	53.23	23.26	58.86

Tableau 2.5: Masse de quelques molécules et atomes. [14]

II.5.2 Diagramme d'équilibre des phases

Deux types de diagramme de phases sont couramment utilisés pour décrire l'équilibre de phase :

- Le diagramme de phases en fonction de la pression et de la température, pour une composition donnée.

- Les diagrammes de phases dans les quelles la température est représentée en fonction de la composition à une pression fixe (isobare) et ceux dans lesquelles la pression est représentée en fonction de la composition à une température fixe (isotherme). [5]

Dans cette partie, nous nous intéressons principalement aux diagrammes de phases, de type $P = f(T)$ et nous examinerons leurs allures pour différents mélanges. Tout d'abord, nous regarderons les diagrammes de phases des binaires eau-hydrocarbure léger dans lesquels l'eau est en large excès, permettant à une phase aqueuse de se former.

Nous présenterons ensuite l'allure générale du diagramme de phases du binaire eau-méthane lorsque la teneur en eau est très faible, aucune phase aqueuse n'apparait puisque l'eau est complètement soluble dans le gaz.

Pour finir nous discuterons d'un diagramme de phase d'un mélange étudié expérimentalement. [5]

Mooijer (2004) a étudié en détail les diagrammes de phases des mélanges binaires et ternaires contenant de l'eau. Les phases suivantes peuvent apparaitre : hydrate de structure cubique I (SI), hydrate de structure cubique II (SII), hydrate de structure hexagonale (SH), phase aqueuse (L_w), phase hydrocarbure liquide (L_{HC}), phase vapeur (V) et glace(I). [5]

La règle de phase de Gibbs permet de calculer la variance V du système, qui est définie comme étant le nombre de paramètres intensifs dont dépendent les états d'équilibres du système :

$$V = C + 2 - \varphi$$

φ est le nombre de phases, C le nombre de constituants et la valeur 2 représente la pression et la température.

➢ **Méthane eau (eau en large excès) :**

Dans les diagrammes de phases présentés sur les figures qui suivent, les lignes pointillées représentent les transitions de phase de l'eau pure (solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur) ou de l'hydrocarbure pur (liquide-vapeur). Afin de simplifier les diagrammes, nous symbolisons l'hydrate par H, quelle que soit sa structure.

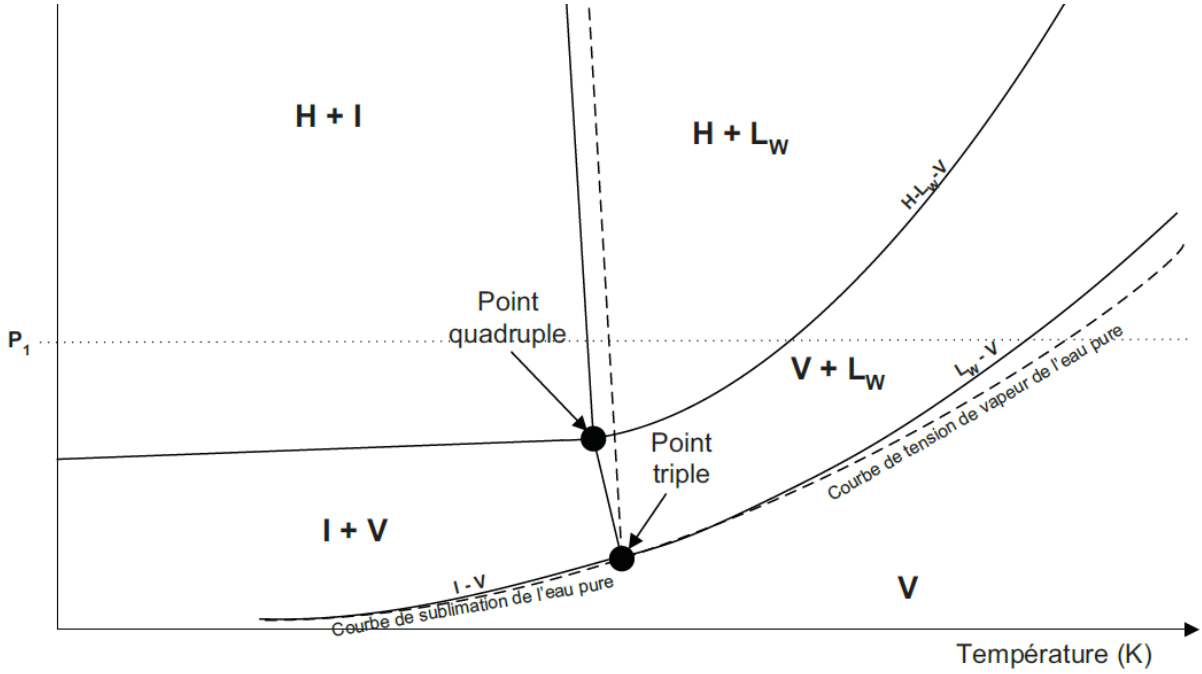


Figure 2-9 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau dans lequel l'eau est en large excès. [5]

Á hautes températures et très basses pressions, il n'existe qu'une seule phase, la phase vapeur.

Lorsque la pression augmente, une phase aqueuse apparaît. En diminuant la température, de la glace se forme en équilibre avec la vapeur (en dessous de la courbe H-I-V).

La formation de l'hydrate est représentée par les deux courbes H-I-V et H-L_w-V. L'hydrate se forme dans la zone située au-dessus de cette courbe. Entre les courbes

H-Lw-V et I-H-Lw, on se situe dans le domaine biphasique hydrate-eau liquide. Á des températures plus basses, l'eau liquide se solidifie et se transforme en glace et on se retrouve dans le domaine biphasique hydrate-glace. Ce domaine se situe entre les courbes I-H-V et I-H-L_w.

Ce diagramme de phases contient un point quadruple (H-I-L_w-V) et le point triple de l'eau.

Dans la **Figure 2-9**, nous n'avons pas représenté la courbe de tension de vapeur du méthane. En effet, le point critique du méthane se trouve à très basse température et se situe dans le domaine biphasique H-I.

- **hydrocarbure léger (éthane, propane)-eau (eau large excès) :**

Pour l'éthane et le propane, ainsi que pour le dioxyde de carbone, les points critiques se situent a plus hautes températures et il sera possible, même en large excès d'eau, de traverser la courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure ou du CO2 (**Figure2-10**).

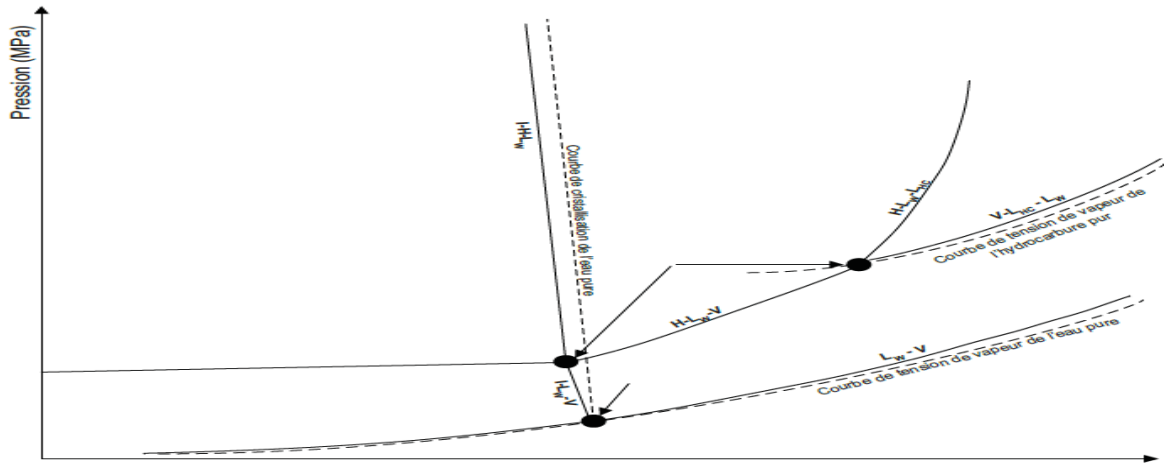


Figure 2-10 : Diagramme de phases d'un mélange hydrocarbure léger (éthane, propane) – eau (eau en large excès). [5]

Dans la **Figure 2-10**, il existe deux points quadruples et le point triple de l'eau. Le point quadruple Q1 est relatif a un équilibre entre une phase glace, une phase hydrate, une phase aqueuse et une phase vapeur. Le point quadruple Q2 correspond a un équilibre entre une phase liquide hydrocarbonée, une phase hydrate, une phase aqueuse et une phase vapeur.

Il est évident que ces diagrammes, traces avec un très large excès d'eau, vont fortement évoluer en fonction de la teneur en eau du mélange.

- **Méthane eau, avec une faible teneur en eau** :

Pour une très faible teneur en eau, en abaissant la température on va directement atteindre la zone hydrate-vapeur. Dans ce cas, aucune phase aqueuse ne se forme ; l'eau sera complètement soluble dans le gaz tant que sa teneur restera inferieure à la saturation du gaz en eau. On ne coupe plus la courbe triphasiqueV-H-L_w. Une nouvelle transition triphasiqueHL_{HC}-V apparaitra avec la formation d'une phase hydrocarbure liquide à beaucoup plus basse température. Le diagramme PT dans ces conditions aura l'allure de la **Figure 2-11.**

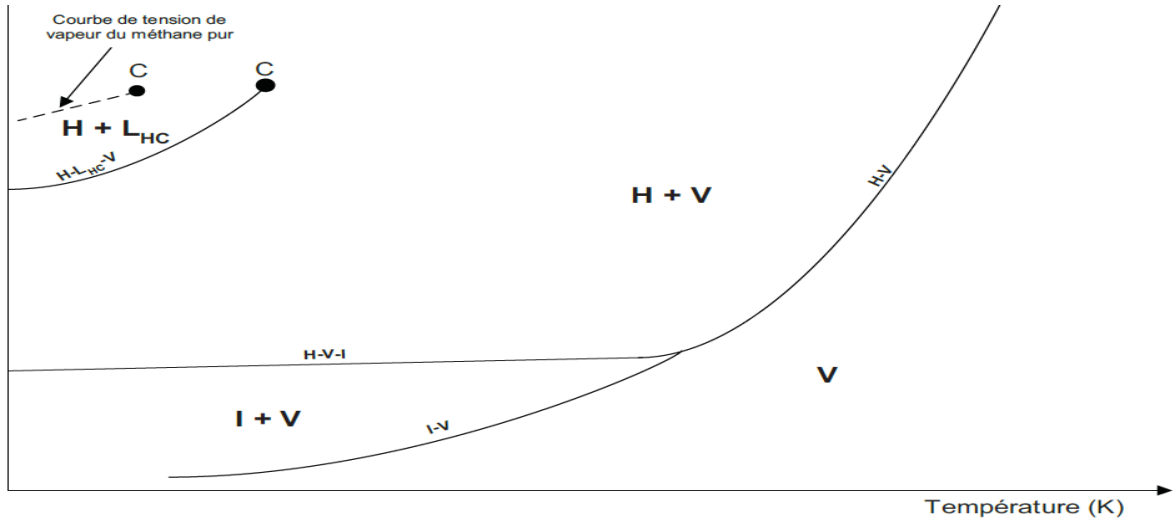


Figure 2-11 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau, avec une très faible teneur en eau. [5]

A hautes températures, une seule phase existe, la phase vapeur. En baissant la température, on passera directement dans le domaine vapeur-hydrate ou glace-hydrate a très basses pressions. Le domaine biphasique hydrate-hydrocarbure liquide est situe au-dessus de la courbe H-L_{HC}-V.

- **Gaz-eau-inhibiteur (faible teneur en eau)**

Les hydrates de gaz sont formés de deux types de molécules qui n'ont aucune liaison chimique entre elles : de l'eau et du gaz.

La Figure 2-12 : présente un diagramme d'équilibre de phase qui nous donne les possibilités d'existence des phases d'un système combiné d'un gaz (en excès) et de l'eau en présence d'inhibiteur. [8]

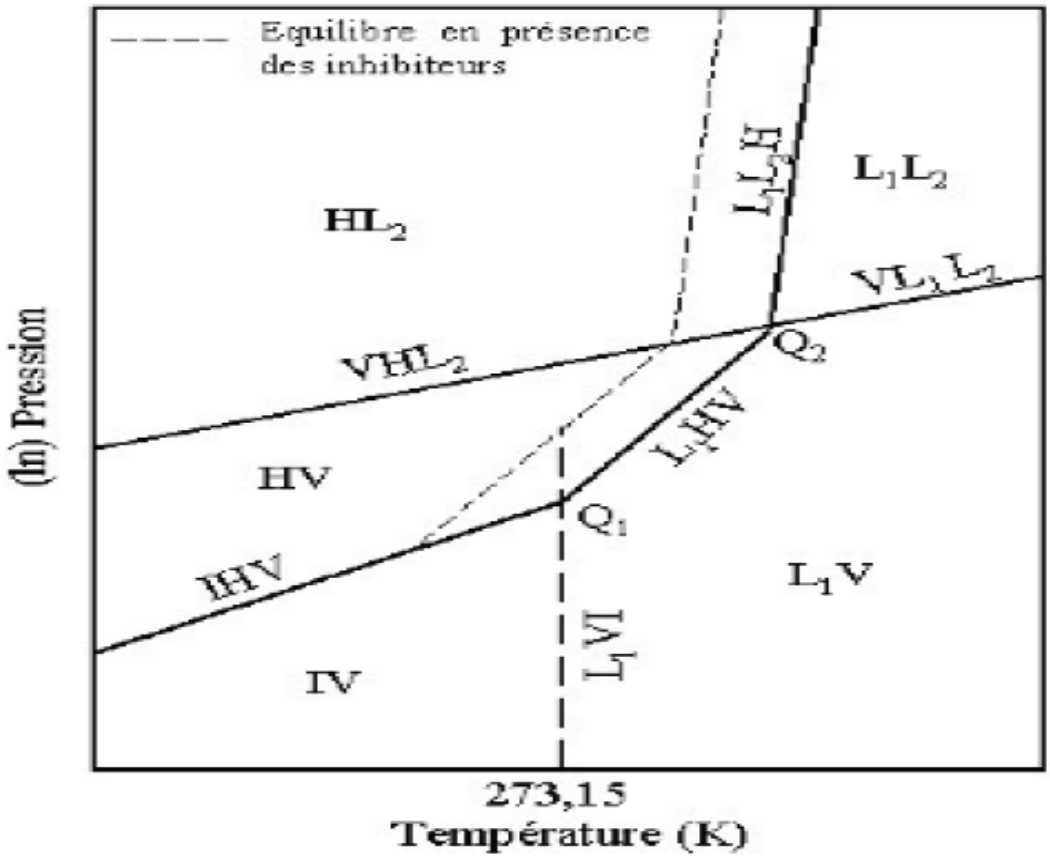


Figure 2-12 : Equilibre de phases d'un système contenant du gaz et de l'eau (faible teneur) en présence d'inhibiteur. [8, 12]

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 situe entre les deux points quadruples, et lorsque le mélange de gaz et d'eau est compressé, la pression du système augmente et atteint finalement une valeur où des particules d'hydrates se forment. Sur la courbe d'équilibre, il existe trois phases : gaz (V), eau (L) et hydrate (H).

Lorsqu'on augmente la pression, seules les phases V – H sont stables. Si on augmente encore la pression, on finit par atteindre l'équilibre liquide-vapeur. Ace moment, les trois phases présentes seront L_2 (gaz liquéfié), V (gaz) et H (hydrate). La condition où le gaz liquéfier et l'hydrate se forment s'appelle le pont quadruple supérieur L_1-L_2-V-H. si la pression continue à augmenter, la phase V disparaitra.

Généralement, des inhibiteurs comme des sels ou des alcools ont le même effet sur la formation d'hydrates que sur la formation de glace. Ils rendent les conditions de formation plus difficiles. La présence des inhibiteurs stabilise la phase d'eau liquide plutôt que de stabiliser la phase solide (soit hydrate, soit glace). Sur la **Figure 2-12,** la glace se forme aussi au-dessous de 0°C et par conséquent, le point quadruple inferieur I-L_1-V-H se trouve au-dessous de 0°C. L'effet de la présence des inhibiteurs sur la glace et sur l'hydrate est un peu différent à cause de la présence de gaz soluble dans l'eau et aussi à cause de l'influence de la pression sur la formation de glace. Nous voyons bien un décalage des courbes L_1-V-H et L_1-L_2-H sur la **Figure 2-12.**

- **Mélange gazeux : CH_4 (59,96 %)-C_2H_6 (10,01 %)-CO_2 (30,03 %)-H_2O (0,019%) :**

Le diagramme de phases de ce mélange, représente sur la figure 3-5, a été calculea l'aide du logiciel Multiflash.

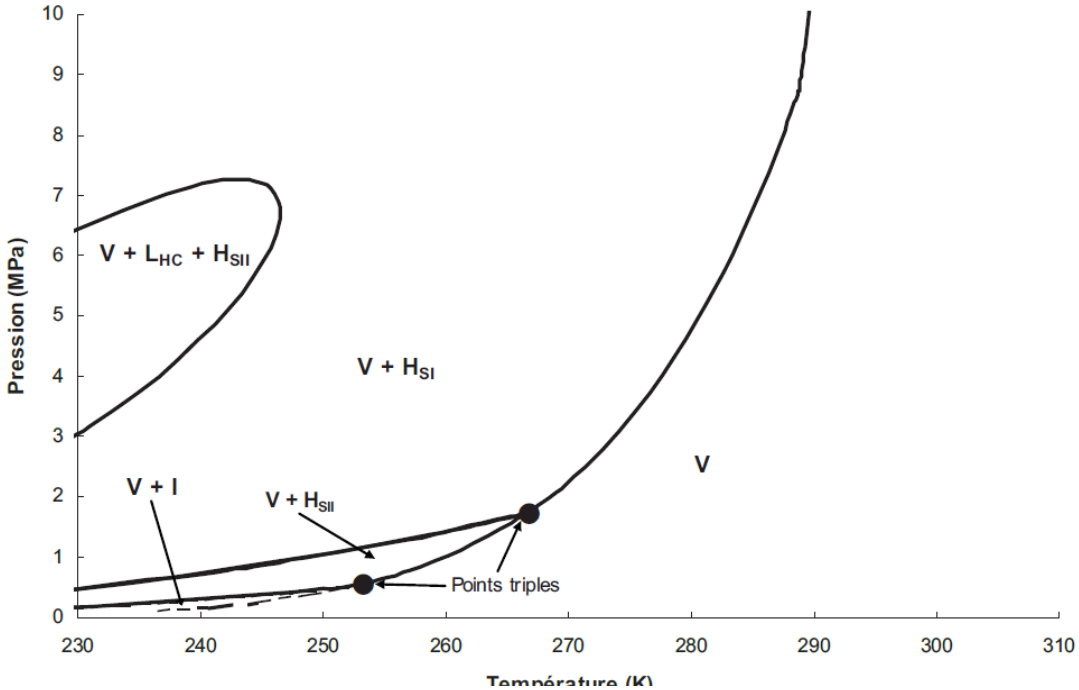


Figure 2-13 : Diagramme de phases du mélange CH4 (59,96 %)-C2H6 (10,01 %)-CO2 (30,03 %)-H2O (0,019 %). [5]

Pour ce mélange, les modèles prédisent la formation d'hydrates de structures SI ou SII selon la pression. On peut constater que le domaine de température de la zone biphasiqueV-HSI est très large quelle que soit la pression. Par contre, si l'on souhaite se placer dans les conditions de formation des hydrates de structure SII, il sera nécessaire de bien choisir la pression à laquelle nous allons travailler afin d'avoir un domaine de température expérimentale pas trop étroit. Ce diagramme comporte deux points triples correspondant a un équilibre triphasique hydrate (SII)–vapeur–glace et hydrate (SI)–hydrate (SII)–vapeur. [5]

II.5.3 Propriétés thermique des hydrates

II.5.3.1 Conductivité thermique

De façon simple, elle représente la capacité d'un matériau, ou plus généralement d'un composé, à conduire la chaleur d'un endroit A à un endroit B. Son unité est le W/(m.K). On la note λ et elle est définie de façon générale à l'aide de la loi de Fourier. [8, 12,14]

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda . S . \frac{dT}{dx} \quad (2.5)$$

	Conductivité thermique λ (W/(m.K))	Température de masse (K)
Eau	0.55	273
Glace	2.23	263
Hydrate de méthane	0.45	216.2

Tableau 2.6 : conductivités thermiques expérimentale. [8, 12,14]

Les conductivités thermiques expérimentales de l'hydrate de méthane, de l'eau et de la glace sont données dans le **Tableau 2.6**; il est intéressant de noter que la conductivité thermique des hydrates est très proche de celle de l'eau. [8, 12,14]

II.5.3.2 Capacité calorifique

C'est la quantité de chaleur à fournir à une unité de matière afin d'élever sa température d'un *dT*. Son unité est le J/(kg.K) pour la capacité calorifique massique C_m et le J/(mol.K) pour la capacité calorifique molaire C_{mol}. On peut la définir par la relation suivante à volume constant: [8, 12,14]

$$C = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,Q_{ij}} \quad (2.6)$$

Avec :

- T : la température ;
- F :l'énergie libre ;
- V :le volume ;
- Q_{ij} : le nombre de molécules de cette matière.

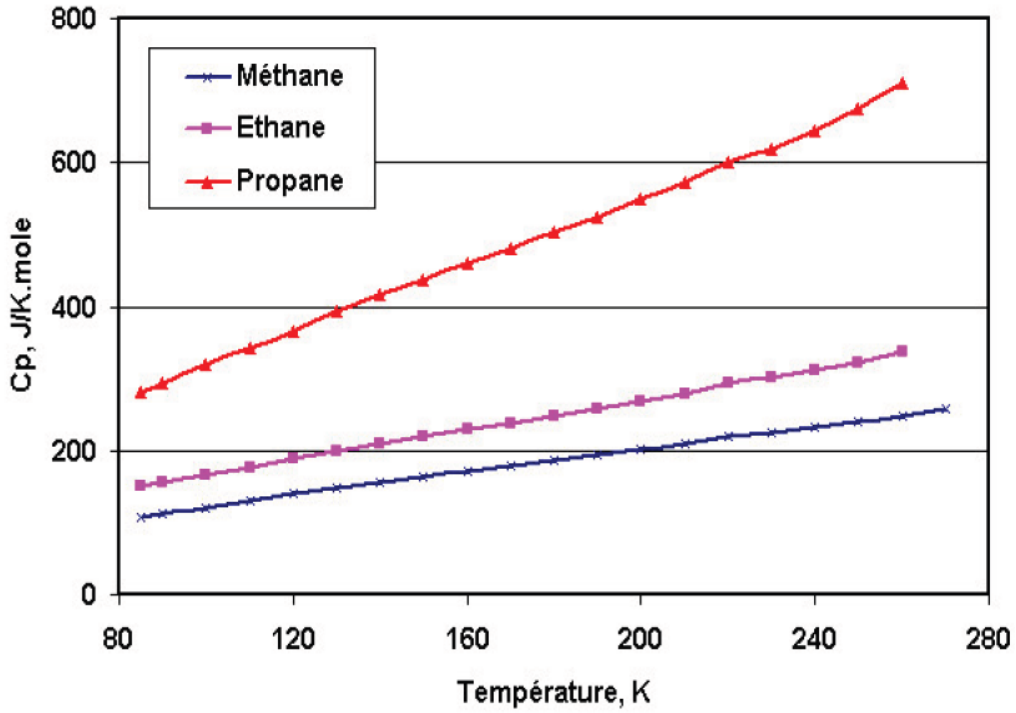


Figure 2-14 : Résultats expérimentaux des mesures de capacité calorifique de quelques hydrates. (Par mole de gaz) [12]

II.5.3.3 Chaleur de dissociation des hydrates

Par définition, la chaleur de formation/dissociation d'un hydrate est la quantité de chaleur libérée pour former une unité d'hydrate ou celle qu'il faut fournir afin de dissocier cette unité. Son unité est le J/kg pour la chaleur massique et le J/mol pour la chaleur molaire. La valeur de la chaleur de formation/dissociation de différents hydrates selon la température est donnée dans **le Tableau**2.7. Pour ce qui est des hydrates de méthane, il est intéressant de voir que la dissociation des hydrates en glace et en gaz est beaucoup moins coûteuse en termes de quantité de chaleur à fournir que la dissociation en eau liquide et en gaz. [8, 12, 14]

Nous pouvons résumer la formation/dissociation des hydrates par :

$$M.nH_2O \rightarrow M\ (gaz) + nH_2O\ (solide)$$

Et

$$M.nH_2O \rightarrow M\ (gaz) + nH_2O\ (liquide)$$

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

	Chaleur de formation/dissociation, kJ/mole de gaz	
	T<273 K Hydrate ->$H_2O_{(solide)}$ +Gaz	T>273 K Hydrate ->$H_2O_{(liquide)}$ +Gaz
CH_4, $6H_2O$	18.1± 0.3	544±20.3
C_2H_6, $7.67H_2O$	25±0.3	71±80.4
C_3H_8, $17H_2O$	27±70.3	129±20.4
i-C_4H_{10}, $17H_2O$	31.0±0.2	133±20.3

Tableau2.7 : Chaleur de formation / dissociation des hydrates. [8, 12, 14]

Détection de l'hydrate

II.5.4 Les hydrates, comme n'importe quelle autre obstruction dans une ligne, peuvent être détectés par les conséquences qu'ils créent, apparition du givre au niveau de la conduite obturé par l'hydrate, l'obstruction réduit l'écoulement, en augmenteront la contre-pression sur un système, et augmenteront la différence de pression à travers l'obstruction. La différence de pression accélère rapidement une prise d'hydrate aux vitesses approchant la vitesse du bruit, créant les forces excessives. Enlevé les hydrates peut créer des dommages mécaniques sérieux en aval dans les endroits comme les restrictions (soupape de commande), les obstructions (valve fermée) ou le changement de la direction pointu (coude, pièce en t).

II.5.5 Hydrates dans les canalisations

La formation d'hydrate est un risque important dans les canalisations qui acheminent le gaz humide. La poche de l'eau formera dans le point bas de la ligne, et les hydrates peuvent former en aval de cette eau, particulièrement si le pipe traverse un changement de température, la température de gaz elle-même diminuera en passant par la poche de l'eau, ayant pour résultat une chute de pression. Le gaz saturé entre en contact avec l'eau libre à la température réduite. Pour les canalisations qui acheminent le gaz humide et traversent des altitudes changeantes, l'hydrate peut former à tout changement d'altitude où la poche de l'eau se trouve.

Les hydrates se forment également quand il y a une réduction marquée de pression, comme dans les :

- Orifices.
- Soupapes de commande partiellement ouvertes.
- Agrandissement soudain sur des pipes.
- Coudes courts de rayon.

Conclusion :

Si en viens modestement apporter lumière sur ces hydrates de gaz, leurs structures, leurs équilibres de formation, les conditions thermodynamique favorisant leurs apparitions, ainsi que la température de dissociation. Néanmoins, il existe très peu d'études dans la littérature sur la formation des hydrates en l'absence d'eau liquide. Ceci s'explique d'une part, par le fait que pendant très longtemps les scientifiques ne pensaient pas possible la formation d'hydrate en l'absence d'une phase aqueuse et, d'autre part, par les difficultés expérimentales rencontrées dues a la présence de très faibles teneurs en eau, de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Chapitre III
Technique de prévention des hydrates

III.1 Introduction

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

Les mécanismes de formation des bouchons ne sont pas encore bien compris, bien que l'on sache que certaines géométries, telles que les restrictions de débit au niveau des duses sont sujettes à la formation des bouchons d'hydrates.

Le contrôle des hydrates consiste à maintenir les conditions du système en dehors de la zone dans laquelle les hydrates sont stables. Pendant les opérations de production d'hydrocarbures, les températures sont généralement au-dessus d la température de formation des hydrates, même avec les hautes pressions du système. Toutefois, au cours d'un arrêt du système même les plus isolés chuteront éventuellement à la température ambiante (moins de 0°C en hiver).

Lorsque la température et la pression sont dans la zone de formation d'hydrates, les hydrates se forment tant que l'eau et les hydrocarbures légers sont disponibles et peuvent éventuellement former des bouchons. L'élimination des bouchons d'hydrates au niveau des équipements ou dans les lignes d'écoulement constitue des problèmes pour la sécurité, nécessitant beaucoup de temps d'autant plus qu'elle est très couteuse. La formation des hydrates, est généralement empêchée par plusieurs méthodes, y compris le contrôle de la température, le contrôle de la pression, l'élimination de l'eau, le changement de l'équilibre thermodynamique avec des inhibiteurs chimiques tel que le méthanol, TEG ou DEG, etc. [8]

III.2 Différentes techniques de prévention d'hydrates :

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

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

Les systèmes de gaz contiennent généralement de petites quantités d'eau, ce qui leur permet d'être traités en permanence avec du méthanol ou du glycol pour éviter la formation d'hydrates. Les inhibiteurs empêchent la formation d'hydrates en déplaçant la courbe de stabilité des hydrates à des températures plus basse pour une pression donnée. Avec le temps et en cours de production, les systèmes produisent trop d'eau, donc il est difficile de les traiter avec le méthanol ou glycol. [8]

Les différentes techniques de prévention des hydrates sont :

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

III.2.1 Utilisation d'inhibiteurs

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

Les inhibiteurs d'hydrates thermodynamiques (THI)

Les inhibiteurs thermodynamiques empêchent la formation d'hydrates en réduisant la température à laquelle se forment les hydrates en changeant le potentiel chimique de l'eau. Cet effet est le même que lorsqu'on ajoute de l'antigel à l'eau pour réduire le point de congélation. Les inhibiteurs thermodynamiques comprennent le

Méthanol, Ethanol, MEG (Mon-Ethylène Glycol), DEG (Di-Ethylène Glycol), TEG (Tri-Ethylène Glycol), et aussi les sels. [8, 19]

En 1939, Hammershmidt a proposé une formule empirique donnant l'abaissement de la température de formation des hydrates dû à un inhibiteur : [1,8]

$$\Delta T_i = \frac{K}{M_i}\frac{W_i}{100-W_i} \qquad (3.1)$$

Cette relation ne peut être utilisée que pour les concentrations limitées en solvant. C'est ainsi que dans le cas du méthanol, elle ne doit pas être employée pour une fraction molaire en méthanol supérieure à 0.2. [8, 19]

En 1983, Nielsen et Bucklin ont proposé la relation suivante : [1, 8]

$$\Delta T_i = -72\ln(1-x_s) \ldots (3.2)$$

a. Les alcools

Les alcools, et notamment les glycols et le méthanol, sont très largement utilisés comme inhibiteurs thermodynamiques. [8]

Les glycols présentent l'avantage de pouvoir être facilement récupérés en phase liquide, régénérés par distillation et recyclés, mais l'inconvénient d'être relativement visqueux. [8]

Le méthanol peu visqueux et n'est pas corrosif. Par contre, sa forte tension de vapeur entraine des pertes importantes en phase gazeuse. De plus, la régénération par distillation du méthanol est relativement couteuse. De ce fait, le méthanol est souvent consommé en permanence, sans être récupéré. [1, 8]

b. Les sels

Les électrolytes constituent des inhibiteurs très efficaces. Les sels en solution agissent par attraction des dipôles formés par les molécules d'eau ; Les molécules d'eau tendent à s'associer avec les ions en solution, plutôt qu'à former un réseau autour des molécules de gaz en solution. De ce fait la formation de réseau d'hydrates

par les molécules d'eau nécessite à une pression donnée une température plus basse. Pour la même raison, la solubilité du gaz dans l'eau diminue. [1, 8]

Les sels les plus efficaces comme inhibiteurs correspondent aux cations suivants : [8]

Al^{+3}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Na^{+}, K^{+}.

La plupart des chlorures et notamment NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ et $AlCl_3$ peuvent être utilisés comme inhibiteurs. Les sulfates tel que Na_2SO4, $MgSO_4$, $Al(SO_4)_3$ sont également employés. Enfin, l'utilisation des phosphates et en particulier le phosphate de sodium Na_3PO_4 peut être envisagée. [1, 8]

En raison des risques de corrosion et de dépôts, les sels ne sont que très peututilisés comme inhibiteurs. [1, 8]

- **Les inhibiteurs d'hydrates de faible dose (LDHI)**

Les inhibiteurs d'hydrates à faible dose (LDHI) comprennent les antiagglomérants (AA) et les inhibiteurs cinétiques (KI). [8]

a. Inhibiteurs cinétiques

Les inhibiteurs cinétiques sont oligomères solubles dans l'eau ou des copolymères qui empêchent la formation des bouchons d'hydrates, il retarde la formation des cristaux d'hydrates et/ou leur croissance. Ils sont dissous dans un solvant porteur et injecté dans la phase aqueuse dans les canalisations. En outre, l'effet des inhibiteurs cinétiques est limité dans le temps, et donc peu avantageux pour les arrêts du système. Les arrêts à long terme nécessitent une dépressurisation, ce qui complique le processus de redémarrage, et le méthanol sans seul sera nécessaire pour le son bon fonctionnement. Ces inhibiteurs sont généralement respectueux de l'environnement. [8]

b. Antiagglomérants

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

Les antiagglomérants sont de nature toxique et peuvent transporter les microcristaux d'hydrates et rester dans la phase condensat/huile.

III.2.2 Déshydratation

La déshydratation est la technique de prévention d'hydrates la plus commune appliquée aux centres de traitement de gaz. Les systèmes de production peuvent aussi réduire le débit d'eau dans les conduites.

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

- Absorption ;
- Adsorption

Déshydratation par absorption

Le séchage du gaz naturel est assuré dans ce cas par un lavage acontre courant avec un solvant présentant une forme affinité pour l'eau ; ce solvant est le plus souvent le glycol. Le gaz déshydraté sort en tête de colonne ; le glycol sortant en fond est régénéré par distillation et recyclé. [8]

Le tri-Ethylène Glycol (TEG) représente le meilleur compromis cout/performances et il est le plus fréquemment employé. [8]

Déshydratation par adsorption

Au cours de l'étape d'adsorption, le gaz à traiter est envoyé sur le lit d'adsorbant qui fixe l'eau. Lorsque le lit est saturé, du gaz chaud est envoyée pour régénérer l'adsorbant. [1, 8]

Les adsorbants les plus utilisés actuellement sont les suivants :

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

L'alumine activée permet d'atteindre des puretés sur le gaz traité, la teneur en eau résiduelle pouvant être de l'ordre de ppm.

Les tamis moléculaires ou zéolites utilisés en traitement de gaz sont des silicoaluminates dont la structure cristalline forme des cavités constituant un réseau microporeux à l'échelle moléculaire. Ils permettent d'obtenir des puretés du gaz traité très élevées (teneur en eau de l'ordre de 0.03 ppm).

Teneur en eau présente dans les gaz

Tant que le réactif contient de l'eau les hydrocarbures légers (méthane, éthane,…etc.), réagiront. Cette formation d'hydrates dans les gazoducs du à la présence non souhaité d'une infime quantité d'eau, dans les conditions de température et de pression qui favorisent leurs formations bien sûr. Plusieurs diapositifs appelé coulométres permettent de déterminer avec une bonne précision les teneurs en eau comprise dans les gaz, de quelques microgrammes à 10mg d'eau.

	Quantité d'eau certifiée (ppm molaire)	Quantité d'eau mesurée (ppm molaire)
Méthane	182+/-2	183
Ethane	288+-29	292

Tableau 3.1 : Comparaison des teneurs en eau mesurées par lecoulomètre Karl Fischer avec celles fournies par les fabricants. [5]

III.2.3 Chauffage

Le chauffage actif comprend le chauffage électrique et le chauffage par circulation de fluide dans un faisceau. Au niveau des lignes d'écoulement et des colonnes de production, le chauffage actif doit être appliqué avec une isolation thermique pour minimiser les besoins énergétiques. [8]

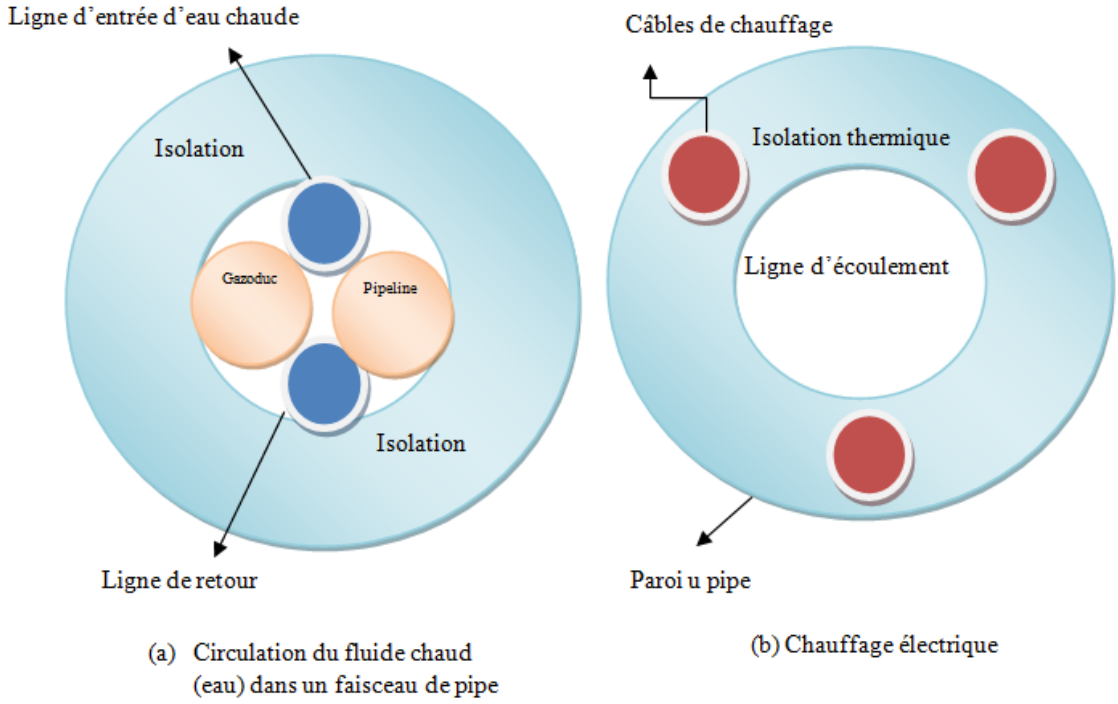


Figure 3-1 : Technique de chauffage des pipes. [8]

1) Circulation du fluide chaud dans un faisceau de pipe

Le chauffage par le fluide chaud (**Figure3.1a**) présente les mêmes avantages que le chauffage électrique. Au lieu d'utiliser de l'électricité pour fournir de la chaleur, le fluide chaud, typiquement de l'eau inhibée, circule dans les faisceaux pour fournir de la chaleur au fluide de production. Ces faisceaux peuvent être complexes dans leur conception, à savoir la conception thermique et mécanique, la fabrication, l'installation. [8]

Les techniques de chauffage actif offrent un bon niveau de protection. Avec le chauffage actif, le contrôle d'hydrate est tout simplement un problème d'énergie, d'isolation et de temps. [8]

2) Chauffage électrique

Le chauffage électrique (**Figure 3.1 b**) est une technologie qui se développe rapidement et qui trouve des applications dans les domaines offshore. Les avantages liés au chauffage électrique comprennent l'élimination de la dépressurisation des lignes d'écoulement, la simplification des opérations de redémarrage, et fournit la dissociation rapide des bouchons d'hydrates. [8]

Les techniques de chauffage électriques incluent :

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

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

moyen plus rapide pour chauffer les lignes d'écoulement et éliminer les bouchons d'hydrates. [8]

III.2.4 Réduction de pression

Une baisse de pression effectuée à température fixée représente un des moyens pour sortir du domaine de formation des hydrates. Toutefois, une détente du gaz s'accompagne généralement d'une baisse de température qui va à l'encontre de l'effet recherché. [8]

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

Une dépressurisation ne permet d'éliminer un bouchon d'hydrate que si elle est menée de manière presque isotherme ; ce qui implique que la conduite soit bien isolé et que le processus soit suffisamment lent. Si toutefois la perte de pression (perte de charge pour l'écoulement) se fusait en isotherme en sera évité la formation d'hydrates.

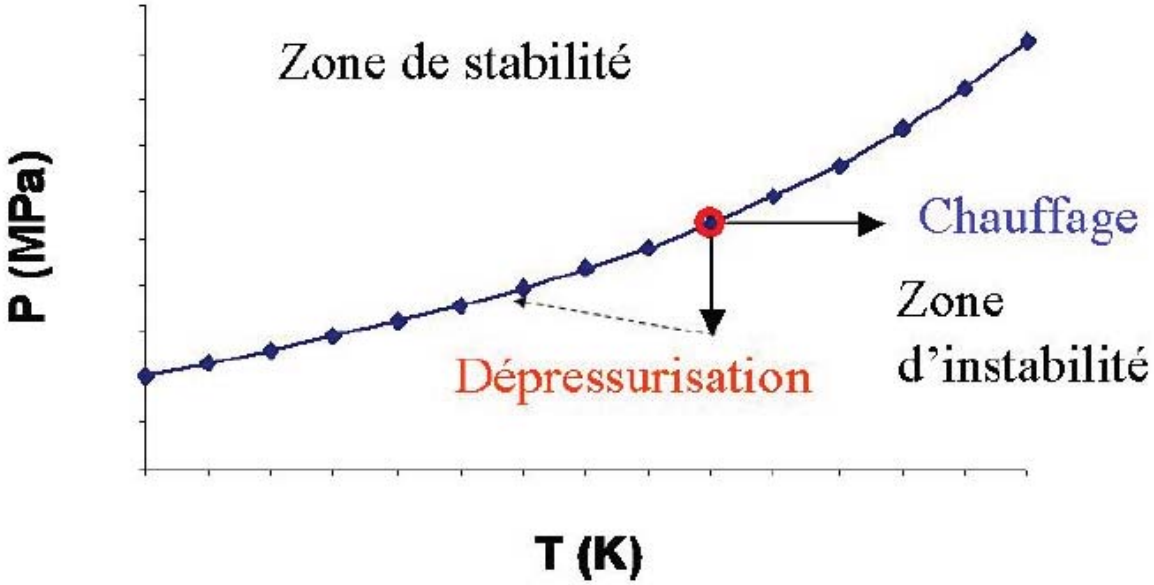


Figure 3-2 : Principe de dissociation sur la courbed'équilibre de l'hydrate de méthane. [14]

III.2.5 Isolation

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

Si tout de même en l'on souhaite réduire le flux de chaleur traversant les parois de la conduite, en se doit de vérifier l'épaisseur de cette isolant qui tende à réduire la déperdition thermique$\frac{d\emptyset}{dx} = 0$.

On se doute que plus on rajoute d'isolant sur une paroi plane, moins on aura de transfert thermique. En fait, pour les cylindres ce n'est pas le cas du fait que l'augmentation du rayon augmente aussi la surface d'échange. Cella dit cette isolant pourrais aussi être appliqué non pas a l'extérieur mais a l'intérieur, la le problème du rayon critique ne se posera pas non plus mais faudrait prévoir des conduite d'un certains diamètre qui permettra l'écoulement du fluide dans de bonnes condition.

En va se référer à l'équation du flux de chaleur (équation de Fourier). Se qui va déterminer l'épaisseur que doit avoir l'isolant appliqué à l'extérieur de la conduite :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \dots (3.3)$$

a) Conduction :

La conduction se produit dans la conduite par chocs intermoléculaires.

- Paroi plane ;

$$\phi = -\lambda . S . \frac{dT}{dx} \quad (3.4)$$

$$\emptyset = -\frac{\lambda}{e} . S . \left(T_{p2} - T_{p1}\right) \quad (3.5)$$

- Paroi cylindrique ;

$$\phi = -\lambda . S(r) . \frac{dT}{dr} \quad (3.6)$$

Avec ;

$$S(r) = 2\pi . r . L$$

$$\phi = \frac{2\pi . \lambda . L . (T_{p2} - T_{p1})}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \quad (3.7)$$

b) Convection

L échange de chaleur aura lieu entre le gaz naturel et les parois interne de la conduite et entre le sol et les parois externe de la conduite transport.

$$\emptyset = h . S . (T_p - T_\infty) \quad (3.8)$$

Détermination du coefficient d'échange global pour la conduite + isolant :

Flux cédé par convection du gaz a la paroi :

$$\emptyset_1 = h_g . S_{int} . (T_g - T_{p1}) \quad (3.9)$$

Flux cédé par conduction de la paroi interne à externe :

$$\phi_2 = -\frac{2\pi . \lambda . L . (T_{p2} - T_{p1})}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \quad (3.10)$$

Flux cédé de la paroi externe ver le sol :

$$\phi_3 = h_{sol} . S_{ext} . (T_{p2} - T_{sol}) \quad (3.11)$$

Alors :

$$\emptyset_1 = \emptyset_2 = \emptyset_3 = \phi$$

$$\phi = \frac{(T_g - T_{sol})}{\frac{1}{h_g . S_{int}} + \frac{\ln(R_e/R_i)}{2\pi . \lambda . L} + \frac{1}{h_{sol} . S_{ext}}} \quad (3.12)$$

Le rayon dit critique de l'isolant est déterminer par $\frac{d\emptyset}{dx} = 0$

$$\phi = \frac{(T_g - T_{sol})}{\frac{1}{h_g.S_{int}} + \frac{\ln(R_e/R_i)}{2\pi.\lambda.L} + \frac{\ln((R_e+x)/R_e)}{2\pi.\lambda_{is}.L} + \frac{1}{h_{sol,is}.S_{ext}}} \quad (3.13)$$

Sachant que les conduites sont en polyéthylène qui est lui-même isolant, le rayon critique.

$$\phi = \frac{(T_g - T_{sol})}{\frac{1}{h_g.S_{int}} + \frac{\ln(x/R_i)}{2\pi.\lambda.L} + \frac{1}{h_{sol}.S_{ext}}} \quad (3.14)$$

Ou bien le rayon critique peut être défini simplement comme suite :

$$R_{cr} = \frac{h_{sol,is}}{\lambda_{is}} \quad (3.15)$$

III.3 Profil de température à la profondeur d'enterrement des conduites :

L'hétérogénéité du climat et celle du sol des flux de chaleur convectif, rayonnement en surface, ensuite conduction en profondeur.

III.3.1 Profondeur de fouilles pour les conduites de gaz naturel

La profondeur minimale d'enfouissement des canalisations, quelle que soit leur nature, sera au moins égale à 0,80 mètres sous chaussée et 0,70 mètressous trottoir; cette distance est mesurée entre la génératrice supérieure du tube et la surface définitive du sol. En traversée des voies de chemin de fer, la profondeur sera d'au moins 1,20 mètre entre les patins des rails et la génératrice supérieure du tube. Lorsque la canalisation est placée dans une gaine de protection, la profondeur d'enfouissement sera comptée à partir de la génératrice supérieure de la gaine.

Diamètre nominal (mm)	Profondeur de la fouille (cm)	
	Sous trottoir	Sous chaussée
50	85	95
80 à 100	90	100
150	95	105
200	100	110
250	110	120

Tableau 3.2 : profondeur des fouilles.

III.3.2 Détermination de la distribution du champ de température dans le sol

Au cours d'une période de 24 heures, le profil de température en surface est sensiblement la réponse au rayonnement diurne reçu. L'inertie du sol n'intervient alors qu'en profondeur. Dans ce cas, les paramètres du sol, entre autres, la conductivité thermique, sont alors déterminants dans les échanges avec les profondeurs du sol. Les phénomènes observés à l'échelle d'une période d'une année, sont tout autres. En effet, en prenant les valeurs moyennes journalières, il est possible de tracer le signal en surface au cours d'une période d'une année. Ce signal périodique, peut être décomposé en une série de Fourier. Le terme d'amortissement en exponentielle décroissante affecté au signal en surface, rend compte de l'évolution de la température en profondeur. A une profondeur de moins de 10 m, le signal est quasiment constant. Les échanges de chaleur ne se font dans ce cas que dans cette couche qui peut restituer à la surface en cas de besoin une partie de l'énergie. Par contre au cours d'une journée, le stockage de la chaleur dans le sol (inertie thermique) ne concerne que la première couche du sol ne dépassant pas les 60 cm.

Les relevés effectués par les services de la station de météorologie de Tizi-Ouzou (Algérie), nous ont permis d'approcher ce signal, en surface du sol (conductivité thermique l = 2.2 W/m.K , diffusivité thermique a = 10-6 m2 / s). Pour ainsi définir un profil de températures moyennes quotidiennes, en surface du sol (**Figure 3-2**).

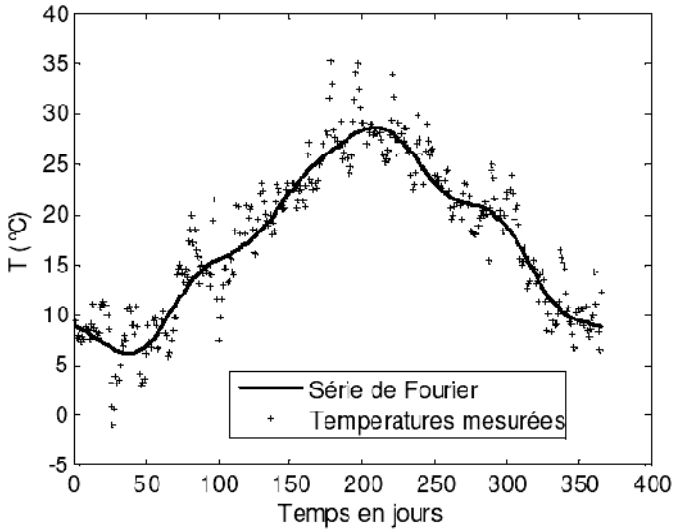


Figure 3-3 : Profil de températures moyennes quotidiennes, en surface du sol. [20]

La figure, montre l'évolution de la température moyenne quotidienne à différentesprofondeurs de la surface du sol pour la journée de solstice d'hiver. On remarque que le signal est amorti jusqu'à atteindre, au delà de 9 m de profondeur, une température de 17,4 °C. Pour la journée du 21 décembre, l'évolution de la température moyennequotidienne avec la profondeur (**Figure 3-4**). [20]

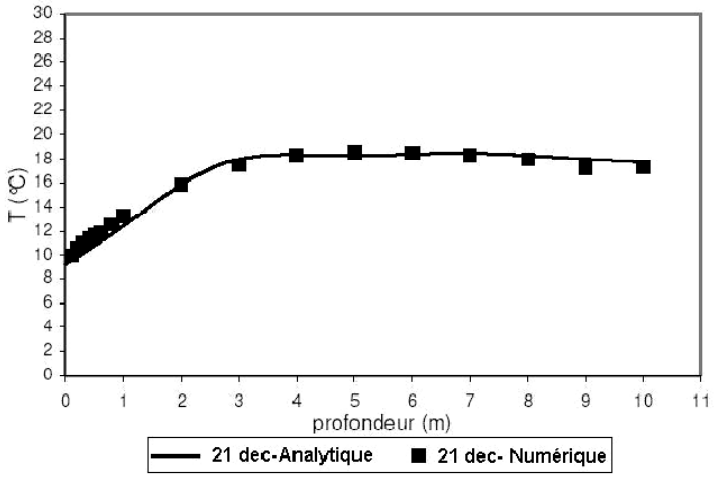


Figure 3-4: Evolution de la température moyenne quotidienne avec la profondeur (21 décembre). [20]

(**Figure 3-3**). Cette dernière représente la valeur moyenne de la température à la surface du sol, pourune période d'une année.Durant une période de 24 heures (**Figure3-5**), les variations de températures sont significatives surla couche superficielle qui s'étend sur 60 cm de profondeur. Au-delà, elle suit la loi de distribution de Fourier, paramétrée avec la variable z et le quantième du jour de l'année.

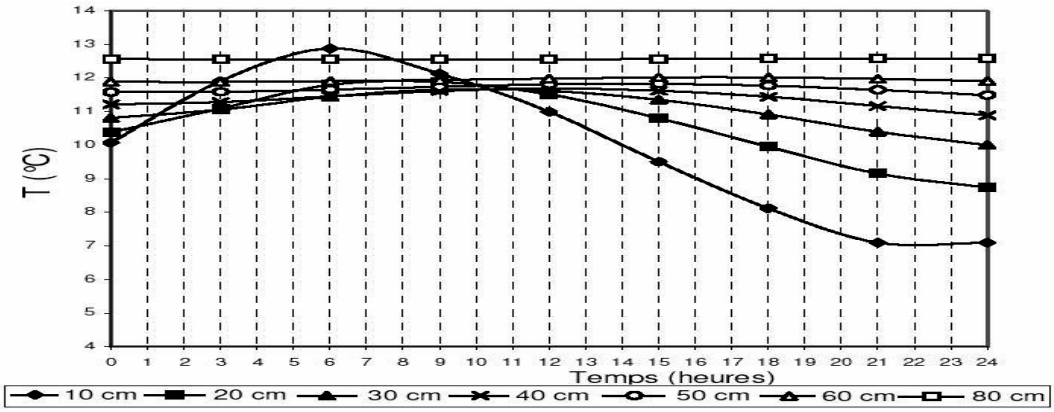


Figure 3-5 : Evolution de la température dans le solpour différentes profondeurs (21 décembre). [20]

Par ailleurs, en considérant les journées du 21 mars, 21 juin, 21 septembre et 21 décembre,respectivement, comme des journées types des saisons de printemps, d'été, d'automne et d'hiver,il apparaît de la **Figure 3-6** que le sol restitue, en hiver, la quasi totalité de la chaleur stockée pendantles autres mois de l'année.

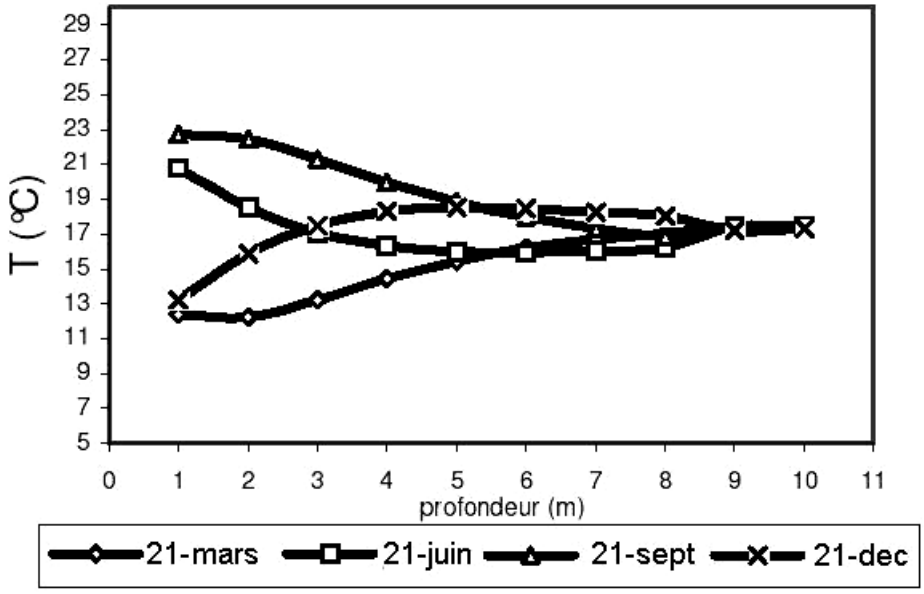


Figure3-6: Evolution de la température moyenne quotidienne en profondeur du sol pour différentes journées de l'année. [20]

En conclusion cette démarche nous permet de connaitre la déperdition thermique à la profondeur de la conduite, si la chaleur est un apport ou bien céder par le gaz en transport. Comme en a du le savoir précédâmes dans le chapitre 2 la formation d'hydrates est du a la perte de pression non isotherme. Sa nous est utile pour avoir le profil de température du gaz dans le tronçon de pipeline.

L'idée du départ consister de trouvé à quel profondeur la température du sol venez à se stabiliser, pour pouvoir enterrer les conduites de gaz a se niveau, limiter l'échange thermique du gaz naturel avec l'extérieur. Ainsi parvenir à stabiliser la température de l'ambiance pour des périodes indéterminés, apport de chaleur par géothermie. Mais voila dans l'état pratique sa ne peut se faire a de tels profondeurs, carrément irréalisable. La température se stabilise a 18°C, 19°C, 20°C, à partir des 6 et 7m. (**Figure3-6**).

Conclusion

Parmi ces différentes techniques de préventions, Il est à noter que l'incorporation des résistances électriques dans les conduites, vient à contrer directement cette nuisible apparition d'hydrate dans les conduits de circulation de gaz. Comme en a du le voir précédemment dans le diagramme de phase (**Chapitre 1**), à haute température une seul phase existe, la phase vapeur (l'état gazeux du méthane) se qui viens rejoindre les lois monophasique de l'écoulement du gaz. Du moins si l'on n'avait pas le souci de réduire l'impacte écologique et de modération de consommation énergétique.

Cependant notre vue est porté sur la réduction de pression pour ce qu'elle représente en thermes de coût mais aussi pour son aspect pratique, l'utilisation d'un venturi peut ramener le gaz a ces conditions d'écoulement spécifique tout en conservant le débit commerciale.

Chapitre IV
Prévention par reduction de pression

IV.1 Introduction

Une baisse de pression effectuée à température fixe est un moyen pour sortir du domaine de formation des hydrates. Dans le but d'apporter des éléments de réponse, ce chapitre s'inscrit dans la prévention par dépressurisation avec effet venturi.

IV.2 Donnés de base pour un écoulement de gaz naturel :

Les équations de base régissant les écoulements, les propriétés physique d'un tels gaz ainsi que le diagramme d'équilibre pour la formation des hydrates de gaz sont nécessaires pour la prédiction des pressions et température de stabilité des hydrates.

IV.2.1 Propriétés physique du gaz naturel

Les propriétés du gaz telles que la densité, la masse volumique, la viscosité, le changement de compressibilité induit des variations de pression et de température. Le gaz naturel, s'insère dans les lois du mélanges, çes propriétés sont sujets à des calcules préalables afin de les définir.

- **Densité du gaz par rapport à l'air :**

Le gaz naturel étant composé d'un mélange de plusieurs gaz (éthane, méthane, propane ….etc.), quand le poids moléculaires et les fractions de pourcentage des différents composants d'un mélange de gaz naturel sont connus, nous pouvons calculer le poids moléculaire du mélange de gaz en employant une méthode moyenne pesée.

Ainsi un mélange de gaz naturel (HASSI R'MEL) se composant de 83.5% méthane CH_4, 7.9% éthane C_2H_6, 2.1% propane C_3H_8, 1.0% butane C_4H_{10}, 5.3% Nitrogène N_2, 0.2% Dioxyde de carbone CO_2 aura la densité spécifique suivante : [1, 22,23]

$$G = \frac{\sum y_i.M_i}{29} \qquad (4.1)$$

	Fraction du gaz (%)	Masse molaire (kg/mole)	Viscosité (cp)	Masse volumique (kg/m^3)
Méthane	83.5	16.0430	0.0107	0.717
Ethane	7.9	30.0700	0.0089	1.395
Propane	2.1	44.0970	0.0075	2.010
Butane	1.0	58.1230	0.0072	2.708
Dioxyde de carbone	5.3	44.0100	0.0147	2.814
Nitrogène	0.2	28.0134	0.0173	4.614

Tableau 4.1 : Masse molaire et viscosité des différents constituants du gaz naturel

La densité du gaz par rapport à l'air est donnée par :

$$G = \frac{(0.835*M_1)+(0.079*M_2)+(0.021*M_2)+(0.01*M_4)+(0.053*M_5)+(0.02*M_6)}{29}$$

AN :

$$G = 0.677$$

- **Masse volumique :**

La masse volumique du mélange se calcule come suite : [23]

$$\rho_g = \sum y_i \,.\, \rho_i \qquad (4.2)$$

$$\rho_g = (0.835 * 07175) + (0.079 * 1.395) + (0.021 * 2.010) + (0.01 * 2.708) + (0.002 * 2.814) + (0.053 * 4.614) = 1.026\ kg/m^3$$

$\rho_g = 1.026 < \rho_{air}$, le gaz naturel est plus léger que l'air.

- **Facteur de compressibilité :**

Le facteur Z, appelé facteur de compressibilité, dépend de la composition du gaz, de la pression et de la température. En parle du facteur de compressibilité dans le cas de gaz réel. C'est le cas du gaz naturel qui ne peut être assimilé à un gaz parfait, vu que celui-ci est transporté sous pression en conduite.

Quand la pression tend vers zéro, les interactions moléculaires diminuent le comportement du gaz tend vers celui d'un gaz parfait et Z tend vers 1. [15]

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

$$Z = \frac{PV}{nRT} \tag{4.3}$$

Il ya plusieurs approche pour calculer le facteur de compressibilité à température et pression particulière du gaz naturel. Parmi elles la méthode d'association du gaz naturel de Californie, c'est une équation assez simple pour calculer le facteur de compressibilité quand la densité, la température, la pression sont connues. [23]

$$Z_g = \frac{1}{\left[1+\left(\frac{P_m 344.400(10)^{1.785G}}{T_f^{3.825}}\right)\right]} \tag{4.4}$$

✓ Pression moyenne de segment de pipe :

II est à noter, dans l'équation générale de l'écoulement, le facteur de compressibilité Z est employé celui-ci doit être calculé à la pression et température moyenne de l'écoulement gaz dans le segment gazoduc. [23]

$$P_m = \frac{2}{3}\left(P_1 + P_2 - \frac{P_1 * P_2}{P_1 + P_2}\right)$$

Ou bien :

$$P_m = \frac{2}{3}\left(\frac{P_1^3 - P_2^3}{P_1^2 - P_2^2}\right)$$

Cette formule est valable pour les pressions de gaz moyennes supérieur à 100 Psig.

Note: 100 Psig = 7.9 bar

$$Z_g = 0.9969$$

- **Viscosité d'un gaz :**

La viscosité d'un fluide représente sa résistance à l'écoulement. Le gaz naturel et les condensats se comportent comme des fluides Newtoniens et dans ce cas, la viscosité μ est définie par la relation suivante : [8, 23]

$$\tau_c = \mu . \frac{du}{dy} \qquad (4.5)$$

τ_c: Représente la contrainte de cisaillement et $\frac{du}{dy}$ le gradient de vitesse selon une direction perpendiculaire au plan de cisaillement.[15]

Alors que le gaz est un mélange des gaz purs, la formule suivante est employée pour calculer la viscosité du gaz naturel. [23]

$$\mu = \frac{\sum(\mu_i y_i \sqrt{M_i})}{\sum(y_i \sqrt{M_i})} \qquad (4.6)$$

Après application numérique de l'équation (4.7) tenant compte du **Tableau 1.2** la viscosité du gaz de HASSI R'MEL est :

$$\boldsymbol{\mu = 0.01202\ cP}$$

1cP=0.001 kg/(m.s), 1kg/(m.s) = 1000 centiPoise = 10 Poise.

IV.2.2 Diagramme d'équilibre de formation des hydrates de gaz HASSI R'MEL

Au cours d'une période opératoire, les conditions de pressions et de températures favorisons la formation des hydrates peuvent survenir. De se fait pour les calcules qui vont suivre notre objectif est de se placé justement en dehors de la zone de stabilité de ces hydrates.

Mélange gazeux du gisement HassiR'Mel : 83.5% méthane CH_4, 7.9% éthane C_2H_6, 2.1% propane C_3H_8, 1.0% butane C_4H_{10}, 5.3% Nitrogène N_2, 0.2% Dioxyde de carbone CO_2.

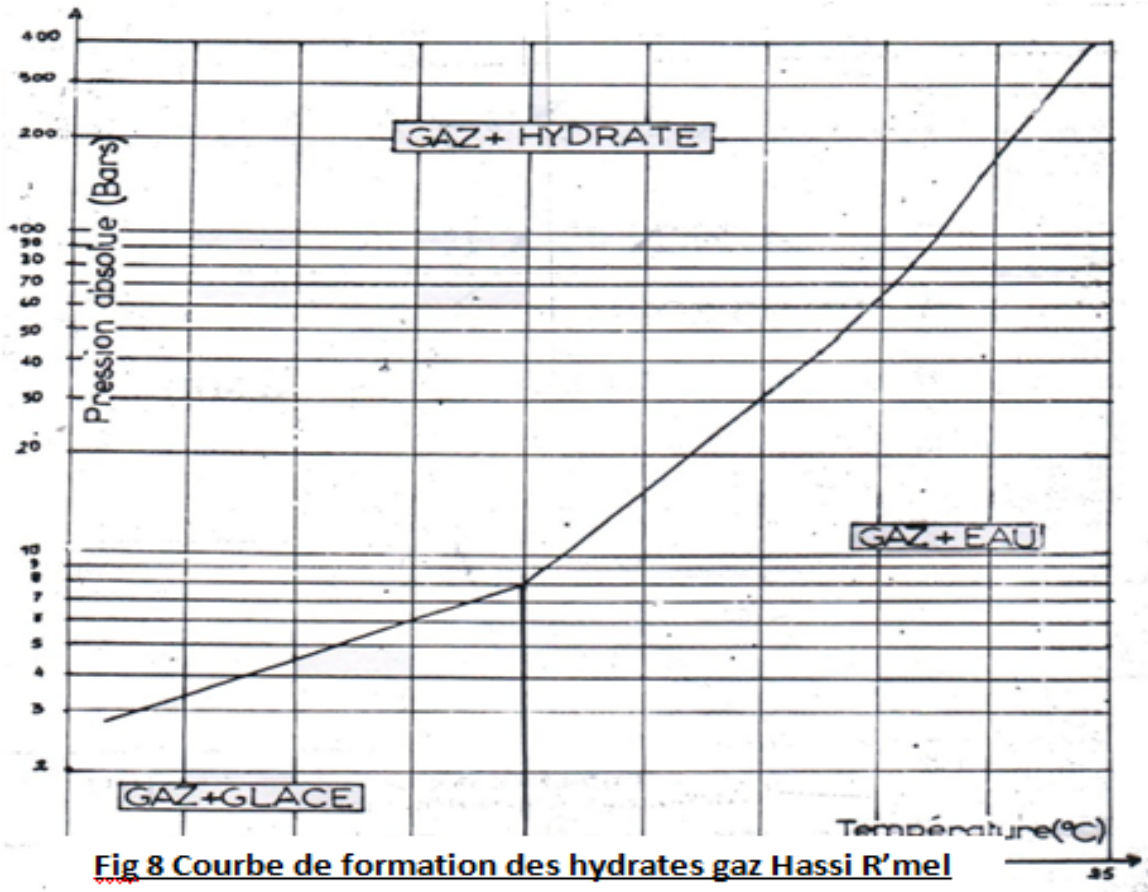


Figure 4-1 : Courbe de formation des hydrates de gaz HASSI R'MEL.

IV.3 Pertes de charge reparties :

Les pertes de charge qui constituent une perte d'énergie mécanique se retrouvent au moins en partie dans le fluide sous forme d'apport thermique. Il devient donc essentiel

de préciser dans quelle mesure les échanges thermiques avec l'extérieur de la canalisation contribuent à réduire la récupération thermique des pertes de charge.

- **Equation d'écoulement générale**

L'équation d'écoulement générale appelée aussi équation fondamentale, pour l'écoulement isotherme équilibré dans un gazoduc est l'équation de base pour rapporter la chute de pression.

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{1}{K^2} Z_m f \frac{Q_0^2}{D^5} G \frac{P_0^2}{T_0^2} TL \qquad (4.7)$$

Formule que l'on écrit souvent de la façon suivante : [22, 23]

$$Q_0 = K \frac{T_f}{P_m} \left[\frac{(P_1^2 - P_2^2) D^5}{G\ T\ L\ Z_m}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{f}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.8)$$

Avec :

K= 1,1494 .10^{-3} (unité SI)

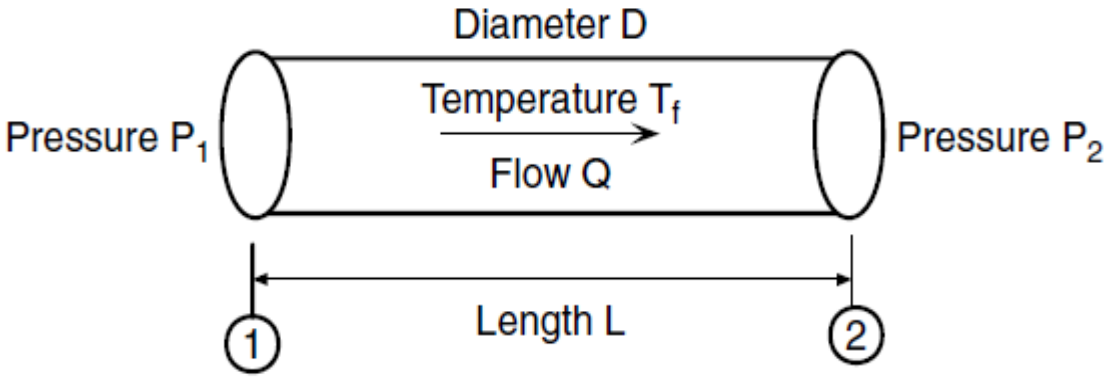


Figure 4-2 : flux stationnaire dans la conduite. [23]

- **Le profil de température** :

La valeur de la température du gaz, dans un point quelconque du tronçon de pipe, est déterminée par une fonction exponentielle qui tient compte de la température

du sol dans lequel est enfoui le pipeline, le coefficient de transfert de chaleur, le débit du gaz et ses caractéristiques physiques, comme la densité et la chaleur spécifique, aussi bien que la température de gaz à l'entrée. La température moyenne T_m dans chaque tronçon de pipe est calculée en intégrant la fonction décrite ci-dessous le long du tronçon. [25]

$$T_o = T_{sol} + (T_i - T_{sol}) * e^{-a*x} - \mu_{JT} * \frac{P_i - P_o}{x} * \frac{1 - e^{-a*x}}{a}$$

Où :

T_{sol}, x, μ_{JT} et a représentent respectivement la température du sol, la longueur du tronçon, le coefficient de Joule Thompson et une constante.

- **Le profil de pression** :

Le calcul de la perte de pression à travers le tronçon de pipeline utilise le modèle de Colebrook pour le calcul du coefficient de frottement *f*. Nous supposons que la baisse de pression est fonction des paramètres suivants : [25]

$$P_o = f(P_i, coefficient\ de\ perte\ de\ charge f, facteur\ de\ compressibilité\ Z_m, \Delta H, débit\ Q_{pipe})$$

Le calcul est exécuté itérativement à la température moyenne T_m. Comme La détermination de P_0exige la connaissance de Z_m=Z_m (P_m,T_m), où P_m= P_m(P_i ,P_0) dépend de P_0qui est indéterminée. De nouveau, dans ce cas aussi, le calcul de P_0se fait itérativement.

Pour le calcul de la température et de la pression de refoulement d'un tronçon de pipe une procédure 'TRONCON' a été mise en œuvre : TRONCON (numéro du tronçon, la pression initiale, la température initiale, l'indicateur de faisabilité, la pression finale, la température finale).

- **la vitesse du gaz :**

Outre les problèmes de perte de charge, une autre contrainte doit être prise en compte au niveau de l'étude d'écoulement. Elle est parfois oubliée et il convient d'y

penser dès les premières études : la vitesse réelle du gaz dans les canalisations ne doit pas dépasser une valeur de l'ordre de 20 m/s. Cette limite de 20 m/s a été retenue pour limiter le bruit et les phénomènes d'encrassement des filtres et d'érosion dus à l'entraînement de poussières. Cette limite peut conduire, pour un tronçon court alimenté sous pression assez forte, à retenir un diamètre supérieur à celui auquel conduit la seule loi de perte de charge. Pour les doublements de canalisations, il peut y avoir nécessité de doubler les derniers tronçons plus tôt qu'il ne serait économiquement nécessaire pour tenir compte de cette contrainte.

- **Nombre de Reynolds**

Un paramètre important dans l'écoulement des fluides dans une conduite est le nombre de Reynolds non dimensionnel, il est employé afin de caractériser le type d'écoulement telle que (écoulement laminaire, turbulent ou critique), il est également employé pour calculer le facteur de friction.

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu} \tag{4.9}$$

- **Facteur de friction**

Dans différentes variétés de régimes, $F(Re)$est assimilé à un coefficient de friction « f » fonction des caractéristiques de l'écoulement et déterminer par l'expérimentation. C'est ce coefficient qui est le point de passage des équations théoriques aux résultats expérimentaux. La précision de sa détermination conditionne celle de l'évaluation des pertes de charges ; il n'est donc pas étonnant que de nombreux travaux lui aient été consacrés. Visant à exprimer « f » soit par des formules empiriques, soit par des systèmes d'abaques.

- Dans le cas du régime laminaire, on peut démontrer rigoureusement, en partant de la définition newtonienne de la viscosité et de la distribution parabolique des vitesses dans une section droite, que : [22, 23]

$$F(Re) = \frac{64}{Re} \tag{4.10}$$

- Friction selon Weymouth : [22]

$$f = 31.9 * 10^{-3} D^{-1/3} \text{ Avec D est en mm} \quad (4.11)$$

Cette formule ne tiens pas compte du nombre de Reynolds, de telle sorte que seule, la zone de l'écoulement turbulent rugueux est correctement représentée ; ceci fait que son emploi est plutôt réservé aux cas de petits diamètres dans lesquels la turbulence complète apparait plutôt. Elle donne des résultats satisfaisants pour des diamètres compris entre 8 et 12" et des rugosités de l'ordre de 50 à 100 microns.

- A formule de Panhandle : [22]

$$f = \frac{0.01467}{E^{1.961} Re^{0.039}} \quad (4.12)$$

Cette formule ne tient pas compte de la rugosité relative, mais introduit un facteur rendement, E, dans le but de pallier cette lacune. Ce rendement varie selon l'état de la conduite, de 0.80 à 0.95 avec une valeur moyenne courante de 0.92. Bien que cette formule soit d'un emploi très courant aux Etats-Unis parmi les exploitants de pipeline à gaz, qui peuvent, en connaissance de cause, l'appliquer avec une valeur correcte du rendement, son utilisation pour l'établissement d'un projet ne doit se faire qu'avec beaucoup de précaution car elle risque de conduire à des sous-estimations importantes pour de faibles valeurs du nombre de Reynolds (de l'ordre de quelques centaines de milliers). [22]

- Formule de Renouard ; de Gaz de France : [22, 23]

$$f = 10.3 * 10^{-3} + 1.59 * Re^{-0.44}) \quad (4.13$$

Ou :

$$f = 0.172\, Re^{-0.18} \quad (4.14)$$

Formule simplifié qui a donnée lieu à la construction d'une règle pour le calcul rapide des pertes de charge.

IV.4 Effet Venturi :

L'effet Venturi est à un phénomène de la dynamique des fluides où il y a formation d'une dépression dans une zone où les particules de fluides sont accélérées. L'accélération du gaz occasionne également une augmentation de la température de l'autre côté de l'obstacle (décompression adiabatique) et favorise l'évaporation dans un milieu liquide.

Le théorème de Bernoulli permet de comprendre ce phénomène : si le débit de fluide est constant et que le diamètre diminue, la vitesse augmente nécessairement ; du fait de la conservation de l'énergie, l'augmentation d'énergie cinétique se traduit par une diminution d'énergie élastique, c'est-à-dire une dépression.

Venturi a donc prolongé le travail de Bernoulli en transformant le modèle vertical de Bernoulli (faisant intervenir une variation de l'énergie potentielle due à la hauteur) en un système linéaire. Il reprend l'équation de Bernoulli en annulant le terme d'énergie potentielle (puisqu'il n'y a plus de variation de hauteur).

L'effet Venturi ne concerne que les vitesses d'écoulement subsoniques (< Mach 1)

- **Equation de Bernoulli**

Considérons dans une conduite parfaitement lisse, le déplacement d'un certain volume d'un gaz parfait incompressible.

Le point (1) ou la pression vaut P_1 la vitesse V_1 et l'altitude Z_1

Le point (2) ou la pression vaut P_2 la vitesse V_2 et l'altitude Z_2

D'où le théorème de BERNOULLI pour un gaz parfait, incompressible.

$$\frac{P_1}{\rho} + gz^1 + \frac{v^{1^2}}{2} = \frac{P^1}{\rho} + gz^2 + \frac{v^{2^2}}{2} \qquad (4.15)$$

D'ou

$$\frac{P}{\rho} + gz + \frac{v^2}{2} = cst \qquad (4.16)$$

La somme $\frac{P}{\rho} + gz + \frac{V^2}{2}$ represente l'énergie mécanique totale de l'unité de masse du gaz**.**

Dépression

La réduction de pression effectuée au moyen d'une diminution de section, un étranglement de la conduite. D'après la conservation du débit, $A_1 v_1 = A_2 v_2$ (ou A représente la section et v la vitesse) **Figure 4-1** ou encore :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{A_2}{A_1} \tag{4.17}$$

Or Bernoulli nous permet d'écrire;

$$P_1^* + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_2^* + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \tag{4.18}$$

$$P_1^* - P_2^* = \frac{1}{2}\rho v_2^2 - \frac{1}{2}\rho v_1^2 = \frac{1}{2}\rho v_1^2 \left(\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 - 1\right)$$

$$P_1^* - P_2^* = \frac{1}{2}\rho v_1^2 \left(\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^4 - 1\right) \tag{4.19}$$

$P^* = P + \rho g z$: Pression statique

$P_1^* - P_2^*$: Sera donc positive ce qui correspond à une dépression.

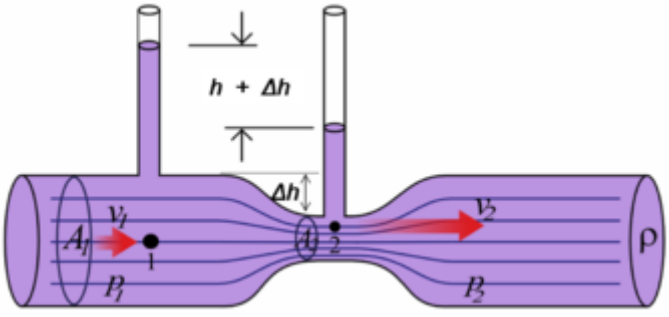


Figure 4-3 : Schématisation de l'effet Venturi.

IV.5 Modélisation de l'Effet venturi sur une conduite d'écoulement de gaz :

IV.5.1 Modèle pour un tronçon de pipeline en amont du post détente

Dans le modèle de tronçon de pipeline, nous avons développé une procédure de calcul qui, étant donné l'apparition inattendue des hydrates de gaz, un effet venturi qui a pour bute d'abaisser la pression et d'augmenter la température du gaz. Sa a pour rôle d'éviter la zone de stabilité des hydrates.

- ✓ **Calcule de la perte de charge**

Résultats cherchés :

On suppose les conditions amont connues : (p1, T1) ou (p1, s1), et u1. On va successivement

Calculer :

§2 : L'état thermodynamique en S_2, en aval de la conduite pratiquement ce sera souventT_2à P_2donnée.

1) **Sur une conduite transport** :Diamètre de la conduite D=8'', Longueur L=1Km, Pression initial P_0=55 bar, densité du gaz/air G=0.677, T_0=12.5°C, T=12°C, Z=0.9975, ρ=1.026 $Kg.m^{-3}$, μ=0.01202*10^{-3} $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.

On a prit un tronçon de conduite 8 '' qui alimente en gaz la ville de TiziOuzou sur une longueur 1Km pour une température hivernal, disant 12°C pour le gaz, 13.5°C celle du sol pour une journée du 31 décembre. La conduite est enterrée à une profondeur de 1.20 m. [20]

Le débit commercialisé toujours pour les périodes hivernal, est en moyenne Q=1.016 m^3/s

$$V = \frac{4.Q}{\pi.D^2} = \frac{4*1.016}{\pi*0.203^2} = 31.41\ m/s$$

$$Re = \frac{\rho V D_h}{\mu} = \frac{1.026*31.41*0.203}{0.01202*10^{-3}} = 544{,}260.56$$

M_g= 4.40657 g/m^3 Masse molaire du gaz naturel.

R= 8.3145 $J.mol^{-1}.K^{-1}$constante des gaz parfait

Calcul de la friction :

$$f = 0.172\, Re^{-0.18} = 0.016$$

La perte de charge (4.27) :

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{1}{K^2} Z_m\, f\, \frac{Q_0^2}{D^5}\; G\, \frac{P_0^2}{T_0^2}\, TL$$

$P_0 = 52.53\ bar$ Pression moyenne.

$T_0 = 13.89\ °C$ Température moyenne.

$$P_1^2 - P_2^2 = 12.63$$

$$P_2^2 = P_1^2 - 21.58 \Rightarrow P_2 = \sqrt{P_1^2 - 12.63} = 54.88\ bar$$

$\Delta P = P_1 - P_2 = 0.12 bar$

2) **Sur un poste détente** :Le gaz subit une détente supposé isenthalpique, à la quelle vient s'ajouter une baisse de température (refroidissement), Dans le cas le plus fréquent, la variation de température est assez bien caractérisée par la pente de la courbe *T(p, H)* à *H* constant. [24]

On définit ainsi le **coefficient de Joule-Thomson :**

$$\mu_{JT} = \frac{\partial T(P,H)}{\partial P} = \frac{T\frac{\partial V}{\partial T}(P,T) - V}{C_p}$$

On voit qu'il est connu dès que l'équation d'état *V = V(p, T)* et les coefficients calorifiques, ici *Cp,* le sont. Ceci permet des calculs numériques précis à partir d'une des nombreuses équations d'état proposées pour chaque gaz.

Le signe de ce coefficient est très déterminant. Il est positif, dans les conditions ordinaires, pour la plupart des gaz courants, sauf l'hydrogène. Ceci veut dire qu'une détente entraînera un refroidissement, comme on l'a vu sur le diagramme

de CH_4. Dans les domaines d'utilisation courante, sa valeur pour le méthane vaut à peu près : [24]

$$\mu_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = 0.45$$

$$\Delta T = 0.45\ \Delta P$$

(ΔT=refroidissement en °C, ΔP=variation de pression en bar)

La détente du gaz naturel pour les postes installés sur le réseau de transport entraîne un abaissement de la température du gaz suivant la même formule approchée, la différence entre la pression amont et la pression aval pouvant être importante, il en résulte une chute de température non négligeable.

Pour un poste détente placé dans la ville de TiziOuzou, entre une conduite de transport (55bar) et une conduite de distribution (4bar), pour une température hivernale de T=6.87°C en amont la chute de température vaut :

$$\Delta T = 0.45\ \Delta P \Rightarrow \Delta T = 0.45 * 51 = 22.95\ \Rightarrow T_2 = 6.89 - 22.95 = -18.95°C$$

La température sorti détente vaut :

$$T_2 = -18.95°C$$

Pour ce palier de pression et température on ne pourra éviter l'apparition d'hydrate, le point bleu sur la Figure correspond au point de sortie du post détente.

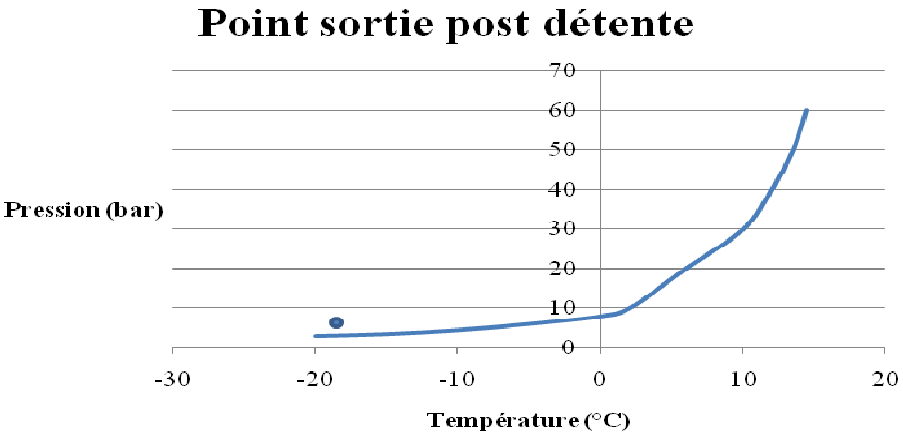


Figure 4-4 : Diagramme pour le point sorti poste détente.

Le profil de température et de pression a été prit pour la région de Tizi-Ouzou, sur la conduite transport de 8 ‘’ **(Figure 4-5).**

Figure 4-5 : Carte de dimensionnement des conduites de gaz pour la région de Tizi-Ouzou.

IV.5.2 Résolution du problème de formation d’hydrate

Les variations dans le cas subsonique, M < 1, sont les mêmes que pour un fluide incompressible1, où l’on peut dire que c’est la conservation de la masse, avec ρ quasiment constant, qui commande. Prenons par exemple le cas d’un convergent. Comme ρ varie peu, il y a accélération d’où augmentation de l’énergie cinétique au détriment de l’enthalpie qui diminue, ainsi que la pression ; ceci entraîne en outre une diminution de lamasse volumique, mais pas assez importante pour empêcher la constance du débit. Les phénomènes inverses se produisent dans un divergent.

- **Calcule du nombre de mach**

Le fluide est supposé incompressible pour cela on doit veiller à ce qu'il soit subsonique et qui le reste lors de l'application d'effet venturi, C'est le cas lorsque : [24,25]

$$q = S_2 Q_2 < S_c Q_k$$

Les valeurs $P_2 > P_k$. dans conditions s'exprime à fin que le débit ne peut excéder le produit du flux maximum Q_K par la plus petite section de la conduite, la section au col Sc, sa voudrai dire que : [26]

$$M = \frac{V}{a} = \frac{V}{\sqrt{\gamma r T}}$$

$$a = \sqrt{\gamma r T} = \sqrt{1.3 * 279.89 * 518.3} = 434.26\ m/s$$

$$M = \frac{31.41}{434.26} = 0.072$$

Ma <0.3, le gaz peut être assimilé à un fluide incompressible. [26]

On effectue une réduction de pression par effet venturi on réduisant le diamètre de 5 fois celui de la conduite, ce qui donne:

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}\rho v_1^2 \left(\left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2 - 1\right)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^2$$

AN :

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}\rho v_1^2 \left(\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^4 - 1\right) = 0.5 * 1.026 * 34.41^2 * (5^4 - 1) = 3.79$$

$$\begin{cases} \mathrm{D}_1 = 0.203 \\ D_2 = 0.0406 \end{cases} \Rightarrow \Delta P' = 3.79\ bar$$

Cette réduction de pression doit correspondre nécessairement à une légère élévation de température qu'on pourra modéliser par l'équation d'état des gaz réel. [22, 23]

$$PV = Zn_gRT$$

$$\Longrightarrow P = \frac{\rho_g}{M_g}.Z.R.T$$

$$\Longrightarrow \Delta P = \frac{\rho_g}{M_g}.Z.R.\Delta T$$

Si en prend la masse volumique constante la densité est donnée comme suit:

$$G = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} \Rightarrow \rho_g = G.\rho_{air}$$

On prend la différence de pression en fonction de la densité et le facteur de compressibilité constant :

$$\Longrightarrow \Delta P = \frac{G}{M_g}.\rho_{air}.Z.R.\Delta T$$

$$\Delta T' = \frac{M_g}{\rho_{air}.Z_g.R.G}\ \Delta P = 0.7654\ \approx 0.77$$

$$\Delta T' = 0.77\ \Delta P$$

$$\Delta T' = 0.77 * 3.79 = 2.92$$

L'effet venturi engendre une élévation de température.

En amont du poste :

$$P' = P - \Delta P' = 54.88 - 3.79 = 51.09\ bar$$

$$T' = T + \Delta T' = 6.89 + 2.92 = 9.8$$

Comme les conditions en amont ne sont plus les mêmes, en aval en aura une autre température de sortie pour une même pression définie comme suit.

$$\Delta \mathrm{P} = 51.09 - 4 = 47.09$$

$$\Delta \mathrm{T} = 0.45\ \Delta \mathrm{P} \Rightarrow \Delta \mathrm{T} = 0.45 * 47.09 = 21.19\ \Rightarrow \mathrm{T}_2 = 9.73 - 21.28 = -11.46°\mathrm{C}$$

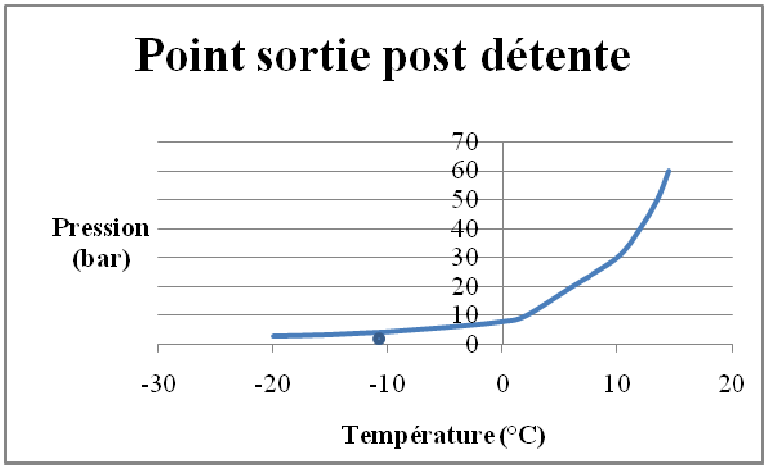


Figure 4-6 : Diagramme point sortie poste détente avec un venturi en amont.

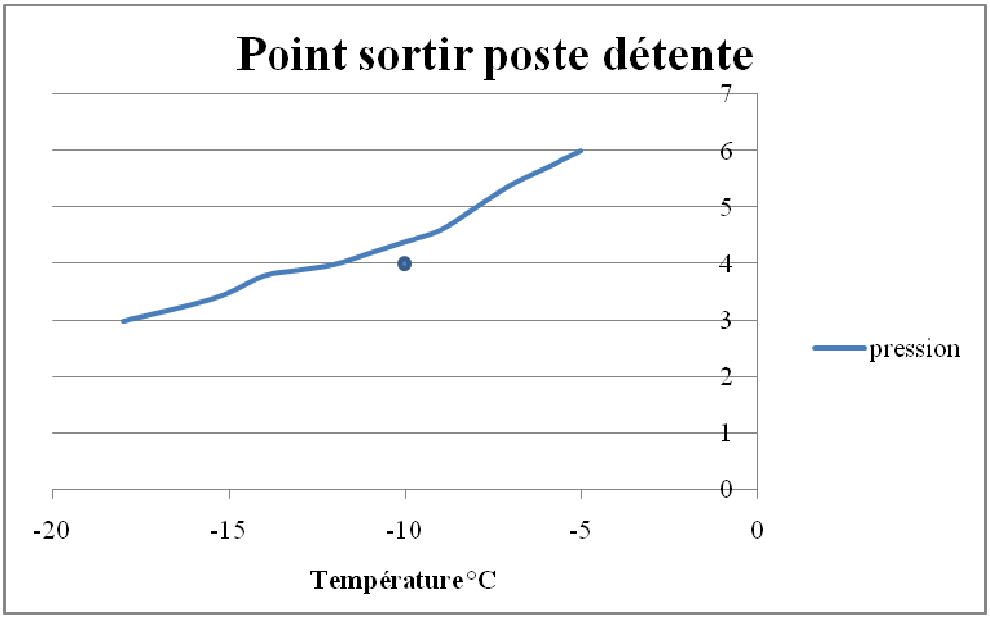


Figure 4-7 : Diagramme point sortie poste détente venturi en amont.

Mais avant on vérifiera la vitesse de sortie et le nombre de mach ;

$$v_s = 157\ m/s$$

$$M = 0.36 > 0.3$$

$0.3 < M < 0.8$ L’´ecoulement est subsonique. Les effets de densité sont importants mais iln’y a pas d’onde de choc. [26]

Sur les postes détentes la meilleur solution est de palier la détente, effectuer ce qu’on appelle une détente en cascade, on installant un poste pré détente par exemple mais comme on vient de le voir l’effet venturi sur la conduite en amont du poste règle efficacement le problème.

Conclusion :

Le facteur température est très capricieux au sein des postes de détendes, ces derniers sont placé en surface par rapport au conduites, qui elles, sont enterrées.

La dépressurisation par effet venturi permet une réduction de pression suffisante et avec une élévation de températurequi garantiel’évitement de la formation d’hydrate de gaz. Et pour cela dépressurisation reste l’une des techniques les plus avantageuse du point de vue économique

.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les hydrates sont habituellement source de nuisance lors de l'exploitation du gaz naturel. A travers se travail, nous voulons offrir aux exploitants(SONELGAZ) une étude qui sera utile et qui leurs permettra de mettre les conditions opératoires au cours du transport et distribution du gaz en dehors de la zone de formation et stabilité d'hydrates.

En effet, les hydrates de gaz sont relativement instables. Leur formation peut être provoquée à même de minime variations de pression ou de températures.

Au court du transport de gaz en canalisation, la présence d'une infime quantité d'eau de l'ordre de ppm (humidité, poussière, aérosols) nous fait basculer dans la zone de stabilité des hydrates.

L'introduction d'un étranglement (1/5D) de la conduite en amont du post détente au cours de son transport, effectuer selon la loi de Bernoulli La réduction de pression par effet venturi et suivi d'une subtile augmentation de température du gaz.

On n'est pas sur que le revolver de la dépressurisation a tiré mais il reste une balle dans le chargeur et l'effet venturi n'est pas une balle à blanc.

Références bibliographiques

BIBLIOGRAPHIE

[1] Alexandre Rojey-Bernard Durand, Le gaz naturel- production- traitement-transport.

[2] World Energy Outlook 2011, AgenceInternationale de l'Énergie (AIE).

[3] Energy Information Administration, 2005h and BP Statistical Review of World Energy Outlook (2005).

[4] Évolution de la consommation mondiale en gaz naturel (EIA, 2005).

[5] Ziad YOUSSEF, Etude thermodynamique de formation d'hydrate En absence d'eaux liquide : mesure et modélisation, thèse doctorat présentée et soutenue publiquement le12 octobre 2009.

[6] Site de recherche gaz on ligne http://www.gaz-online.fr/histoire.htm

[7] (Doc. BP, Statistical Review of World Energy 2009)

[8] Mr. SAMER Said, Mesure et Prédiction des Conditions de formation d'Hydrates de gaz à condensat, thèse magister présentée et soutenue publiquement le 12 janvier 2012.

[9] (NationalOceanic&Atmospheric Administration).

[10] DOSSIERTechniques de l'Ingénieurl'expertise technique et scientifique de référence, sur le gaz naturel.

[11] RSCPublishing Energie et Environnemental Science.Mechanical properties of clathrate hydrates: status and perspectives.

[12] N. Hong Duc, Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétroliers sous-marines, thèse doctorale : Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.

[13] Christophe Bourry, caractérisation physique et géochimique d'hydrates de gaz d'environnement géologique différents, Thèse pour obtention du titre Docteur de L'Université de Brest : Ecole Doctorales des sciences de la mer.

[14] Nicolas TONNET, Dissociation des hydrates de méthane sédimentaires couplage Transfer de Chaleur/ Transfer de Masse, Thèse Doctorale : Ecole nationale de Saint-Etienne.

[15] IAP-SONELGAZ chapitre sur la modélisation mathématique.

[16] Encyclopédie des gaz, air liquide.com

[17] GEM Info, Bulletin d'information de la Direction des Gazoducs Enrico Mattei - Oued Safsaf N° 01 du 5 juillet 2002.

[18] Wassila BOUCHAFA, Mesure et modélisations des conditions de dissociation d'hydrates de gaz stabilisés en vue de l'application au captage du CO_2. Thèse pour l'obtention du grade de docteur de l'école polytechnique, présentée et soutenue publiquement le 22 novembre 2011.

[19] E.Dendy Sloan, C.A. Koh, Clathrate hydrates of Naturel Gases, Third Eddition, Taylor and Francis Group (2008).

[20] R. Nebbali * et S. Makhlouf, Détermination de la distribution du champ de températures dans le sol, par un modèle semi-analytique. Conditions aux limites pour les besoins de simulation d'une serre de culture,Revue des Energies Renouvelables CER'07 Oujda (2007) 255 – 258. LMSE, Université Mouloud Mammeri, 15000 Tizi-Ouzou, Algérie.

[21] BOULECHFAR Hichem, Etude et simulation d'un écoulement autour d'une poche de gaz.Pour l'obtention du diplôme de magister en physique option homothermie a l'université de Mentouri Constantine, soutenue publiquement 22/02/2008.

[22] J. Vincent-Genod ; Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation.

[23] Menon, E. Shashi. Gas pipeline hydraulics / E. ShashiMenon, Published in 2005 by CRC Press,Taylor& Francis Group.

[24] Monsieur Daniel FARGUE, Professeurécole nationale supérieure des mines de paris, cours rédigé sur la théorie de la détente.

[25] Ammar Chebouba–Abdelnacer Smati, communication sur l'Optimisation d'un pipeline de transport de gaz naturel par la programmation dynamique avec choix automatique des compresseurs. Université de Boumerdes, Faculté des hydrocarbures et de la chimie, Boumerdes 35000, Algérie chebouba@yahoo.-fr- a_smati@yahoo.com.

[26] Cours de mécanique des Fluides, Ecoulements compressiblesIUT - GTE – Marseille. 2011-2012, sebastien.poncet@univ-cezanne.fr