



HAL
open science

Étude thermodynamique de la formation d'hydrates en absence d'eau liquide : mesures et modélisation

Ziad Youssef

► **To cite this version:**

Ziad Youssef. Étude thermodynamique de la formation d'hydrates en absence d'eau liquide : mesures et modélisation. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10174 . tel-00694018

HAL Id: tel-00694018

<https://theses.hal.science/tel-00694018>

Submitted on 3 May 2012

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

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

THÈSE

présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1
École Doctorale de Chimie
pour l'obtention
du **DIPLÔME DE DOCTORAT**
(arrêté du 25 avril 2002)
Spécialité : Chimie

présentée et soutenue publiquement le
12 octobre 2009
par

Ziad YOUSSEF

Sujet de la thèse :

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION D'HYDRATES EN ABSENCE D'EAU LIQUIDE : MESURES ET MODÉLISATION

Directeurs de thèse : Professeur Jacques JOSE et Docteur Ilham MOKBEL

JURY

*Didier Dalmazzone, HDR
Jean-Michel Herri, Professeur
Jean-Noël Jaubert, Professeur
Jacques Jose, Professeur
Ilham Mokbel, Maître de conférence
Pascal Mougin, Ingénieur IFP
Dominique Richon, Professeur*

*Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du département Thermodynamique et Modélisation moléculaire à l'IFP, en étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique (LCA) à l'université Claude Bernard (Lyon I).

Je remercie très sincèrement mes encadrants à l'IFP, Pascal Mouglin et Alain Barreau. J'aimerais leur exprimer toute ma gratitude et mon respect pour m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse. Pascal et Alain, merci pour vos disponibilités et votre patience.

Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse Jacques Jose, professeur à l'université Claude Bernard, et Ilham Mokbel, maître de conférence à l'université Claude Bernard. Durant ces trois années de thèse, ils ont montré un grand enthousiasme communicatif.

Je tiens à remercier le professeur Dominique Richon d'avoir eu la gentillesse d'accepter de présider le jury. Je tiens également à remercier les autres membres du jury, les professeurs Jean-Noël Jaubert et Jean-Michel Herri et le docteur Didier Dalmazzone.

Je remercie également la chef du département de Thermodynamique et Modélisation moléculaire Véronique Ruffier-Meray et le directeur de la direction de Chimie et Physico-chimie appliquée, Jacques Jarrin pour m'avoir accepté dans leur direction.

J'exprime toute mon affection et ma sympathie à l'équipe Thermo, et surtout à Michel, Isabelle, Rafael Lugo, Rafael Hajji, Christophe, Benoît, Angela et Jean-Marie. Je tiens également à remercier mon professeur de thermodynamique en Master à l'IFP School, le professeur assistant Jean-Charles de Hemptinne qui a vraiment approfondi mes connaissances en thermodynamique et m'a montré la beauté de cette science.

Je tiens également à exprimer mes chaleureux remerciements aux anciens/actuels thésards à l'IFP pour leur charmante atmosphère : Imen, Radia, Tuan, Nicolas, Justyna et Moustafa. C'était très sympathique de les avoir rencontrés et de partager la vie quotidienne des thésards avec eux.

Je remercie également très chaleureusement mes parents Jeannette et Talal, ma soeur Aline, mon frère Albert et ma tante Berthe pour leur soutien total pendant ces trois ans de thèse.

Je remercie tout mes amis et surtout Georges, Cedrik et Rachael. Je remercie également mon cousin, Pierre.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à ma copine Barbora pour son soutien et support durant ma thèse. Son aide m'a beaucoup aidé surtout pour surmonter la période de la rédaction du manuscrit de thèse et la préparation de la soutenance.

SOMMAIRE

1. Introduction	3
2. Généralités sur les hydrates	7
3. Généralités sur les diagrammes de phases des mélanges eau-hydrocarbure léger	11
1^{ère} Partie : Étude expérimentale de la formation des hydrates en l'absence d'eau liquide	
4. Méthodes de détection des hydrates dans la littérature	18
4.1 En présence d'une phase aqueuse	18
4.1.1 Détection visuelle des hydrates.....	19
4.1.2 Détection par le suivi de la pression d'équilibre	20
4.1.3 Détection par calorimétrie.....	21
4.2 En absence d'une phase aqueuse	23
5. Développement d'une nouvelle méthode de détermination de la température de dissociation des hydrates en absence d'une phase aqueuse	26
5.1 Description de l'appareillage expérimental	29
5.1.1 L'enceinte thermostatique	31
5.1.2 La cellule en saphir	31
5.1.3 Le circulateur de la phase vapeur.....	32
5.1.4 La pompe volumétrique	32
5.1.5 La vanne d'échantillonnage.....	32
5.1.6 Le coulomètre Karl Fischer	33
5.2 Étalonnages	34
5.2.1 Capteur de pression de la cellule saphir.....	34
5.2.2 Sonde de température de la cellule saphir.....	34
5.2.3 Étalonnage volumétrique	34
5.2.4 Contrôle du coulomètre Karl Fischer.....	35
5.3 Mesures préliminaires par le coulomètre Karl Fischer	35
5.4 Mode opératoire pour l'étude des hydrates.....	37
5.5 Nettoyage du circuit et du coulomètre	39
5.6 Échantillonnage de la phase vapeur	39
6. Résultats et discussions	41
6.1 Détermination de la température de dissociation des hydrates	41
6.2 Hydrate de méthane.....	43
6.2.1 Hydrate d'éthane	48
6.2.2 Hydrate de dioxyde de carbone.....	52
6.2.3 Hydrate Mixte 1	57
6.2.4 Hydrate Mixte 2	65

6.2.5	Hydrate Mixte 3	69
6.3	Détermination des quantités d'hydrates formées	73
6.4	Bilan de la partie expérimentale	75
2^{ème} Partie : Définition d'un modèle thermodynamique pour représenter les équilibres hydrates - vapeur		
7.	Modèle thermodynamique des phases hydrates.....	80
7.1	Expression des constantes de Langmuir.....	82
7.1.1	Approche par potentiel d'interaction	82
7.1.2	Approche empirique.....	85
7.1.3	Comparaison de ces approches	86
7.2	Calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide (f_w^{MT})	87
7.2.1	Première approche	87
7.2.2	Seconde approche	90
7.2.3	Comparaison des deux approches.....	92
8.	Modèles thermodynamiques pour les phases fluides	94
8.1	L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	96
8.2	L'équation Cubic Plus Association (CPA).....	97
9.	Définition du choix de modèle de constantes de Langmuir.....	102
9.1	Algorithme de calcul de température de dissociation	102
9.2	Choix du modèle de constantes de Langmuir	103
10.	Comparaison du modèle avec des données expérimentales, en absence d'une phase aqueuse	108
10.1	Comparaison avec nos données expérimentales	108
10.2	Comparaison avec des données de la littérature.....	111
11.	Développement d'un flash biphasique hydrate-fluide	112
11.1	Algorithme de flash vapeur - hydrate.....	112
11.1.1	Principe d'un algorithme de flash	113
11.1.2	Calcul des fugacités en phase hydrate	114
11.1.3	Initialisation des constantes d'équilibre.....	116
11.2	Calcul des quantités d'hydrates formées.....	116
12.	Bilan de la partie modélisation.....	121
13.	Conclusion générale	122
14.	Bibliographie.....	125
Annexe A.....		130
Annexe B.....		132
Annexe C.....		133

1. Introduction

La production mondiale de gaz naturel est en nette augmentation. Elle était d'environ de 2900 milliards de mètres cubes en 2006, en croissance de 3 % par rapport à l'année précédente et cette croissance va se maintenir dans les prochaines prochaines. En anticipant une demande future en expansion (figure 1-1), de nombreux projets d'exploitation sont également planifiés. Actuellement, le gaz naturel représente près du quart de la consommation énergétique mondiale.

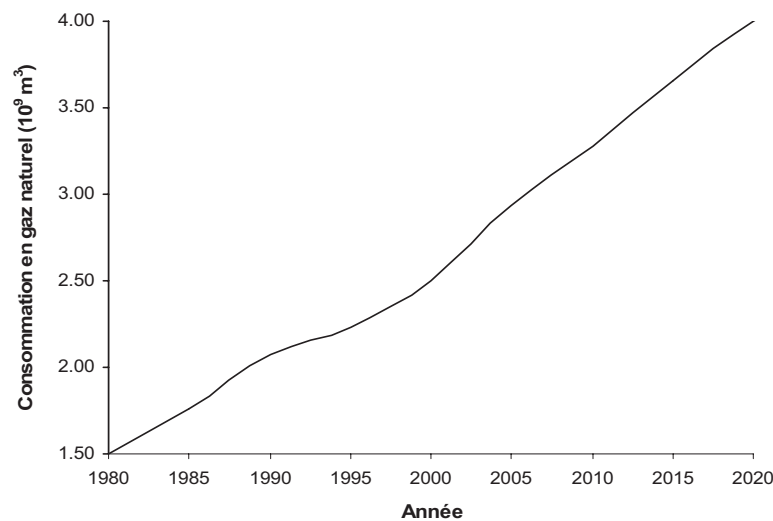


Figure 1-1 : *Évolution de la consommation mondiale en gaz naturel (EIA, 2005)*

Les enjeux économiques et industriels de l'utilisation du gaz naturel résident principalement en son traitement. 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 traitement ou de transport du gaz naturel, la présence d'eau (sous forme liquide ou en phase vapeur), même en très faibles quantités (quelques dizaines de ppm molaire), peut entraîner la formation d'hydrates provoquant le colmatage des conduites de gaz. Notons que la température des gazéoducs varie entre 253 et 323 K et la pression varie entre 5 et 25 MPa, ce qui est favorable à la formation d'hydrates. Une déshydratation du gaz naturel est donc nécessaire avant son transport.

Des recherches sont menées au sein de l'IFP pour améliorer le traitement et le transport du gaz naturel. Dans ce contexte, même en l'absence d'eau liquide, des hydrates peuvent se former dans les colonnes de fractionnement du gaz naturel et causer un blocage dans la colonne. Ceci est dangereux et doit être évité, d'où la nécessité de maîtriser les conditions de formation des hydrates en l'absence d'eau liquide.

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 à 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 la littérature ouverte, un grand nombre d'études a été effectué sur la formation d'hydrates en présence d'une phase aqueuse. En isobare, la température de dissociation de l'hydrate est constante quelle que soit la teneur en eau. La modélisation de la formation des hydrates dans ces conditions a été largement étudiée et les modèles thermodynamiques classiques, calés exclusivement sur des données expérimentales en présence d'eau liquide, prédisent correctement la température de dissociation.

En revanche, très peu d'informations sont disponibles en l'absence d'eau liquide. Les seuls travaux que nous avons trouvés sont ceux de Sloan *et al.* (1976), Aoyagi *et al.* (1980), Song et Kobayashi (1982, 1987 et 1994) et Song *et al.* (2004). Ce manque de données peut s'expliquer par la difficulté expérimentale de déterminer la température de dissociation des hydrates à partir d'une phase vapeur dans laquelle la teneur en eau est de l'ordre de quelques dizaines de ppm et aussi par le fait que les scientifiques ont été divisés pendant de nombreuses années sur la possibilité de former des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse (Gudmundsson *et al.*, 1994 et Carroll, 2003). En l'absence d'eau liquide et en isobare, la température de dissociation varie avec la teneur en eau.

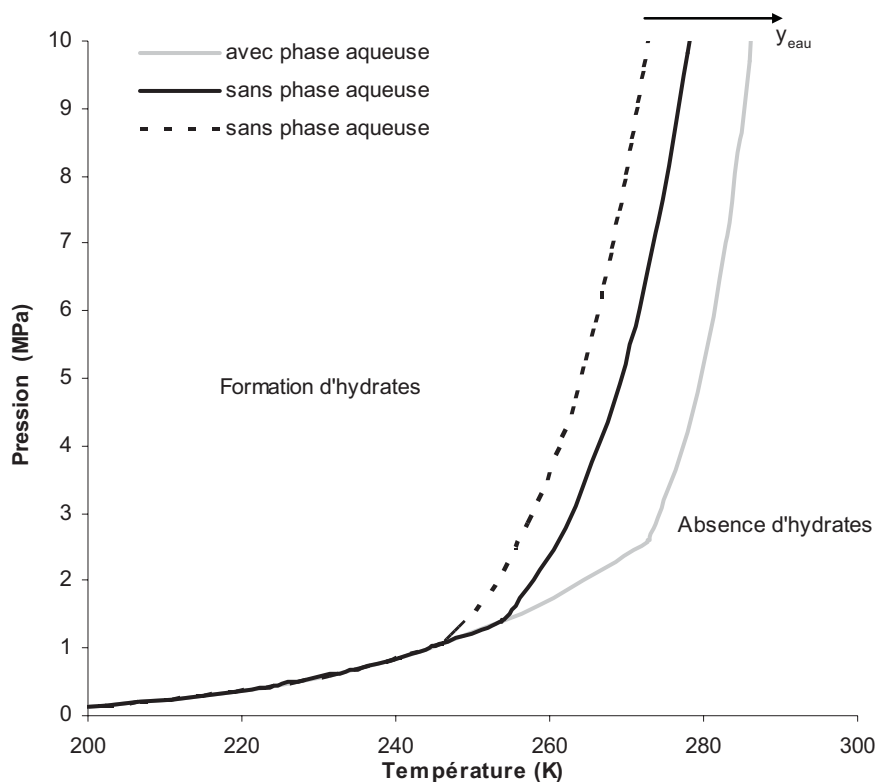


Figure 1-2 : Diagramme de principe de stabilité des hydrates de gaz naturels

Dans le but de vérifier si les modèles thermodynamiques classiques prédisent la dissociation des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse, nous avons comparé les températures de dissociation expérimentales avec celles prédites par le modèle du logiciel Multiflash (version 3.8 d'Infochem¹) qui est l'un des plus répandus dans le domaine industriel. Nous avons regroupé les résultats dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : *Données disponibles dans la littérature sur la formation d'hydrates en l'absence d'eau liquide*

Domaine de pression (MPa)	Mélange Gazeux	Références	Domaine des teneurs en eau (ppm)	ΔT moyen
3,45 – 10,34	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976 ; Aoyagi et al., 1980 ; Song et al., 2004	0,1 - 221,2	5,6
2,48	C ₂ H ₆ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1994	346,4 - 568,8	2,6
0,69 – 3,45	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	89 - 488,5	3,5
2,07 – 10,34	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	1,2 - 427,3	2,7

Nous pouvons constater que la prédiction de la température de dissociation des hydrates dans ces conditions est loin d'être satisfaisante. Ceci est flagrant avec les mélanges eau-méthane pour lesquels nous obtenons un écart moyen de 5,6 degrés entre la température de dissociation expérimentale et celle calculée. Pour les mélanges eau-dioxyde de carbone, l'écart moyen est de 3,5 degrés. Comme nous l'avons déjà mentionné, les modèles classiques sont établis exclusivement sur des données de formation d'hydrates mesurées en présence d'eau liquide. D'une manière générale, les modèles thermodynamiques classiques surestiment très largement la température de dissociation des hydrates en l'absence d'eau liquide. Or, prédire correctement les équilibres de phase entre une phase vapeur et des hydrates présente un réel intérêt industriel comme l'illustre le tableau 1-2 qui donne un ordre de grandeur des investissements relatifs nécessaires pour déshydrater un gaz naturel.

Tableau 1-2 *Ordre de grandeur relatif du coût des unités de déshydratation*

Teneur en eau	Coût en échelle arbitraire
~ quelques dizaines de ppm	1
~ quelques ppm	1,2
~ quelques dixièmes de ppm	2

¹ Infochem Computer Services Ltd

Le tableau précédent montre l'importance de la détermination précise du niveau de déshydratation attendu de manière à parfaitement définir l'unité industrielle sachant que le coût d'une unité de déshydratation est de l'ordre de la dizaine de millions d'euro.

Le but de cette thèse est donc de définir un modèle thermodynamique capable de représenter convenablement les équilibres de phases vapeur-hydrate et prédire ainsi la température de formation des hydrates que l'on soit en présence ou en l'absence d'eau liquide. Ce développement n'est possible que si l'on dispose d'une base de données expérimentales suffisamment large. Dans un premier temps, après avoir mis au point une méthodologie originale pour la détermination de la température de dissociation des hydrates en l'absence d'eau liquide, nous avons acquis un grand nombre de données à la fois sur les hydrates de corps purs et sur les hydrates de mélanges. Dans un second temps, nous avons défini notre modèle thermodynamique sans aucun paramètre de calage et nous l'avons appliqué à la représentation de nos données expérimentales.

Après avoir donné des généralités sur les hydrates et présenté les diagrammes de phases des mélanges hydrocarbures-eau, nous développerons deux grandes parties.

Dans la première partie, après avoir effectué une synthèse sur les différents moyens de détection des hydrates dans la littérature, nous décrivons l'appareillage expérimental et la méthode originale de détermination de la température de dissociation des hydrates basée sur le suivi de la teneur en eau de la phase vapeur par coulométrie Karl Fischer. Après avoir vérifié la fiabilité, la répétabilité et la précision de ces mesures, nous présenterons nos résultats expérimentaux et les difficultés expérimentales rencontrées.

La seconde partie traite de la modélisation des hydrates et des phases fluides présents en équilibre avec l'hydrate. Après avoir modélisé les phases hydrate, vapeur, eau (liquide et solide), nous définirons un modèle thermodynamique qui prédit correctement la dissociation des hydrates en présence et en l'absence d'une phase aqueuse. Nous détaillerons ce modèle et nous présenterons les différentes approches utilisées pour le calcul de la constante de Langmuir et de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide. Pour la description de la phase fluide, nous montrerons que l'utilisation de l'équation d'état CPA (Cubic Plus Association) qui est capable de prendre en compte l'auto-association de l'eau, apporte une amélioration significative. Le modèle développé sera comparé à nos données expérimentales et à d'autres données de la littérature, en présence et en absence d'eau liquide. Le développement d'un flash biphasique hydrate-fluide nous permettra de calculer les quantités d'hydrates mixtes formés et de les comparer à nos données expérimentales. Enfin nous concluons en donnant des perspectives à ce travail.

2. Généralités sur les hydrates

Les hydrates sont des structures cristallines non stœchiométriques qui se forment dans des conditions de hautes pressions et à basses températures (Sloan, 1998). Ils sont composés 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 composés : les molécules d'eau et les molécules gazeuses. La réaction de formation d'hydrates peut être schématisée de la manière suivante :



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.

A l'état naturel, il existe de nombreux gisements d'hydrates de gaz comme cela est indiqué dans la figure 2-1.

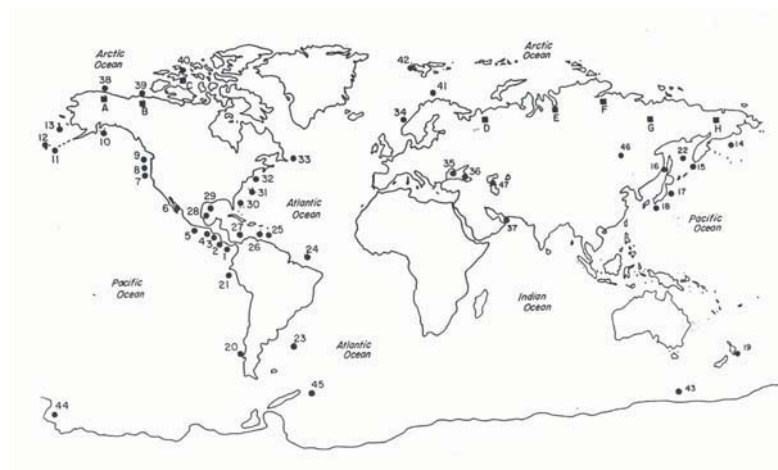


Figure 2-1 : Localisation des principaux gisements d'hydrates

Ces gisements sont localisés aux fonds des océans et dans les régions glaciales de la planète qui correspondent aux conditions de températures et de pressions qui sont favorables à leur formation et à leur conservation dans des durées de temps géologiques. Ces hydrates naturels peuvent constituer une ressource énergétique importante. Dans le cas du réchauffement climatique mondial, ils pourraient se dissocier et libérer ainsi des gaz à effet de serre

(méthane, dioxyde de carbone), mais ce point est encore sujet à débat. Un autre aspect négatif des hydrates est qu'ils peuvent conduire au colmatage des conduites de gaz et/ou des unités de traitement industrielles. Ceci engendre un domaine de recherche très important pour l'industrie. Cet intérêt s'est également accru lorsque l'on s'est aperçu que les hydrates pouvaient être un moyen de stockage pour le dioxyde de carbone ou l'hydrogène par exemple.

Donnons maintenant quelques éléments sur la structure des hydrates. À la fin des années 1940 et au début des années 1950, Von Stackelberg a effectué une synthèse de deux décennies d'expériences de diffraction des rayons X sur les hydrates à l'université de Bonn. L'interprétation des expériences de diffraction de Von Stackelberg (1949, 1954 et 1956), Von Stackelberg et Mueller (1951a et 1951b), Claussen (1951a et 1951b) et Pauling et Marsh (1952) a conduit à la détermination de deux structures d'hydrates. La structure cubique I (SI) et la structure cubique II (SII) (figure 2-2). Une troisième structure d'hydrates, la structure hexagonale H (SH), a été récemment découverte par Ripmeester *et al.* (1987). Les répulsions des formateurs d'hydrates vis-à-vis des molécules d'eau expliquent ces trois formes cristallines différentes.

Ces structures sont composées de différents types de cavités, dont chacune contient au plus une molécule de formateur d'hydrates. La structure des hydrates et les cavités occupées peuvent être étudiées par Résonance Magnétique Nucléaire du méthane lourd et les SI et SII peuvent également être identifiées directement par diffraction X. L'élément cristallographique de base est une structure dodécagonale formée par des pentagones qui est noté 5^{12} (5 représente l'élément de base et 12 le nombre de faces du polygone). Il existe également d'autres types de cavités telles que $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ qui correspondent respectivement à une cavité formée de 2 faces hexagonales et de 12 faces pentagonales et une cavité formée de 4 faces hexagonales et de 12 faces pentagonales. Enfin dans le cas de la structure de type H, $4^35^66^3$ représente une cavité formée de 3 faces carrées, de 6 faces pentagonales et de 3 faces hexagonales. Ces cavités sont organisées en réseau cubique ou hexagonal pour donner les trois types d'hydrates.

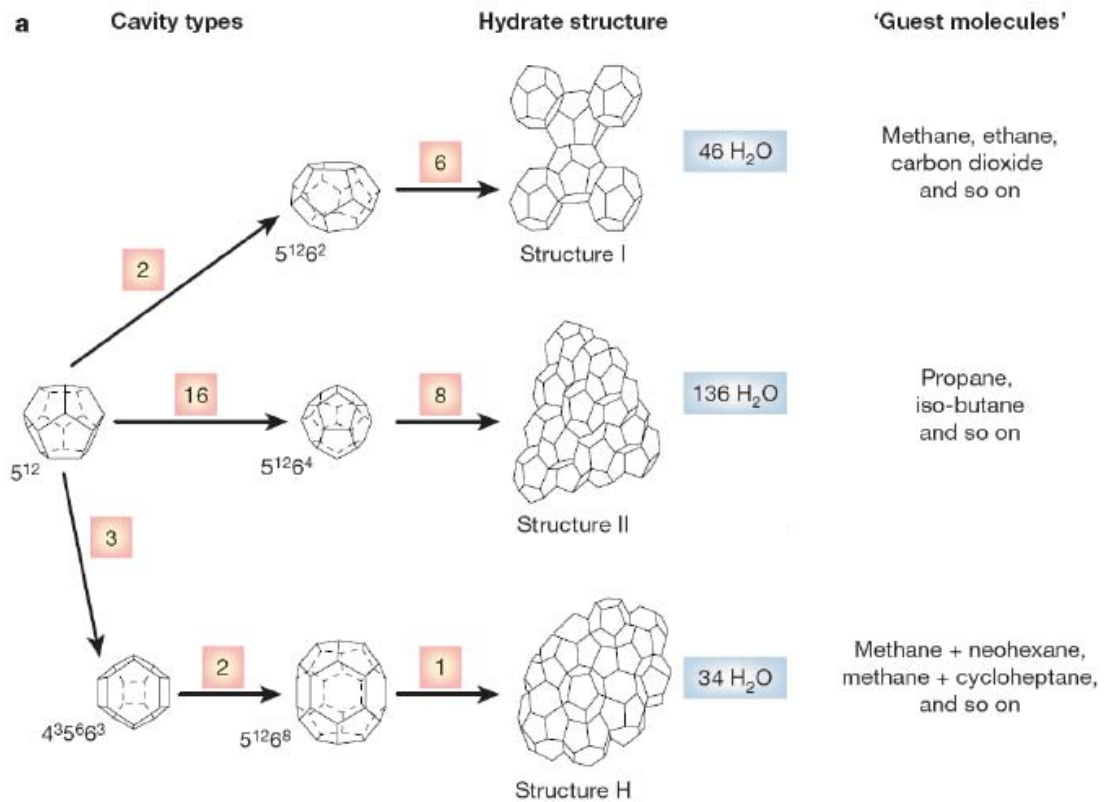


Figure 2-2 : Structures des hydrates (Sloan, 2003)

Le tableau 2-1 résume les données cristallographiques des trois structures.

Tableau 2-1 : Données cristallographiques sur les hydrates

Structure d'hydrate	SI		SII		SH		
Type de cavité	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Nombre de coordinations totales (Z)	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de cavités/unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	2
Nombre de cavités/nombre de molécules d'eau (V _m)	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34
Nombre de molécules d'eau/unités d'hydrates	46		136		34		
Type du cristal	Cubique		Cubique		Hexagonale		
Taille du réseau (Å)	12		17,2		a = 12,26 c = 10,17		

Pour qu'une cavité soit stable, il faut que le rapport des diamètres du formateur d'hydrate et de la cavité soit compris entre 0,75 et 1. Quand ce rapport est inférieur à 0,75, le formateur d'hydrate peut rentrer dans la cavité, mais ne peut pas assurer sa stabilité. Lorsque ce rapport dépasse l'unité, le formateur ne pourra pas occuper la cavité. Dans la figure 2-3, Sloan (1998) a lié les formateurs d'hydrates en fonction de leur taille aux structures d'hydrates formées.

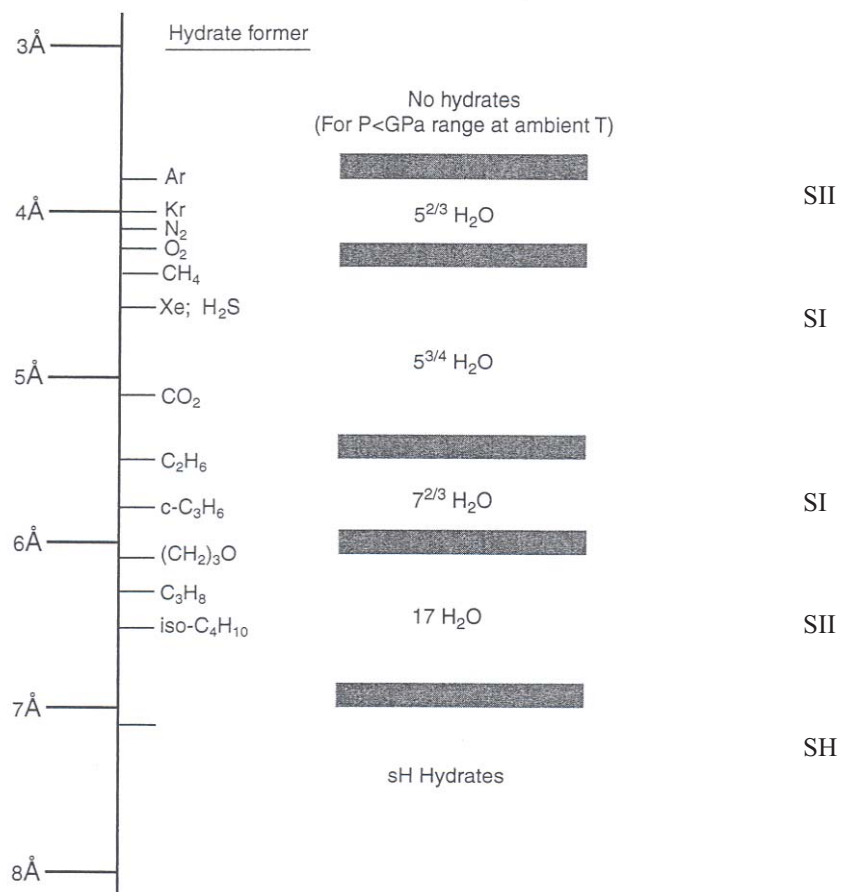


Figure 2-3 : Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées (Sloan, 1998)

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

3. Généralités sur les diagrammes de phases des mélanges eau-hydrocarbure léger

Deux types de diagrammes 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 lesquelles 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).

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 distinguerons les diagrammes de phases du binaire eau-méthane des diagrammes de phases des binaires eau-éthane, eau-propane et eau-dioxyde de carbone.

Nous présenterons ensuite l'allure générale du diagramme de phases du binaire eau-méthane lorsque la teneur en eau est très faible, de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de ppm. Dans ce cas, aucune phase aqueuse n'apparaît puisque l'eau est complètement soluble dans le gaz.

Pour finir, nous discuterons d'un diagramme de phases d'un mélange étudié dans la partie expérimentale.

Mooijer (2004) a étudié en détail les diagrammes de phases des mélanges binaires et ternaires contenant de l'eau. Les phases suivantes peuvent apparaître : 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).

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.

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.

Le diagramme de phases le plus simple qui décrit les hydrates est celui du binaire eau-hydrocarbure léger. La figure 3-1 représente l'allure générale d'un diagramme de phases d'un mélange méthane-eau, dans lequel l'eau est en large excès.

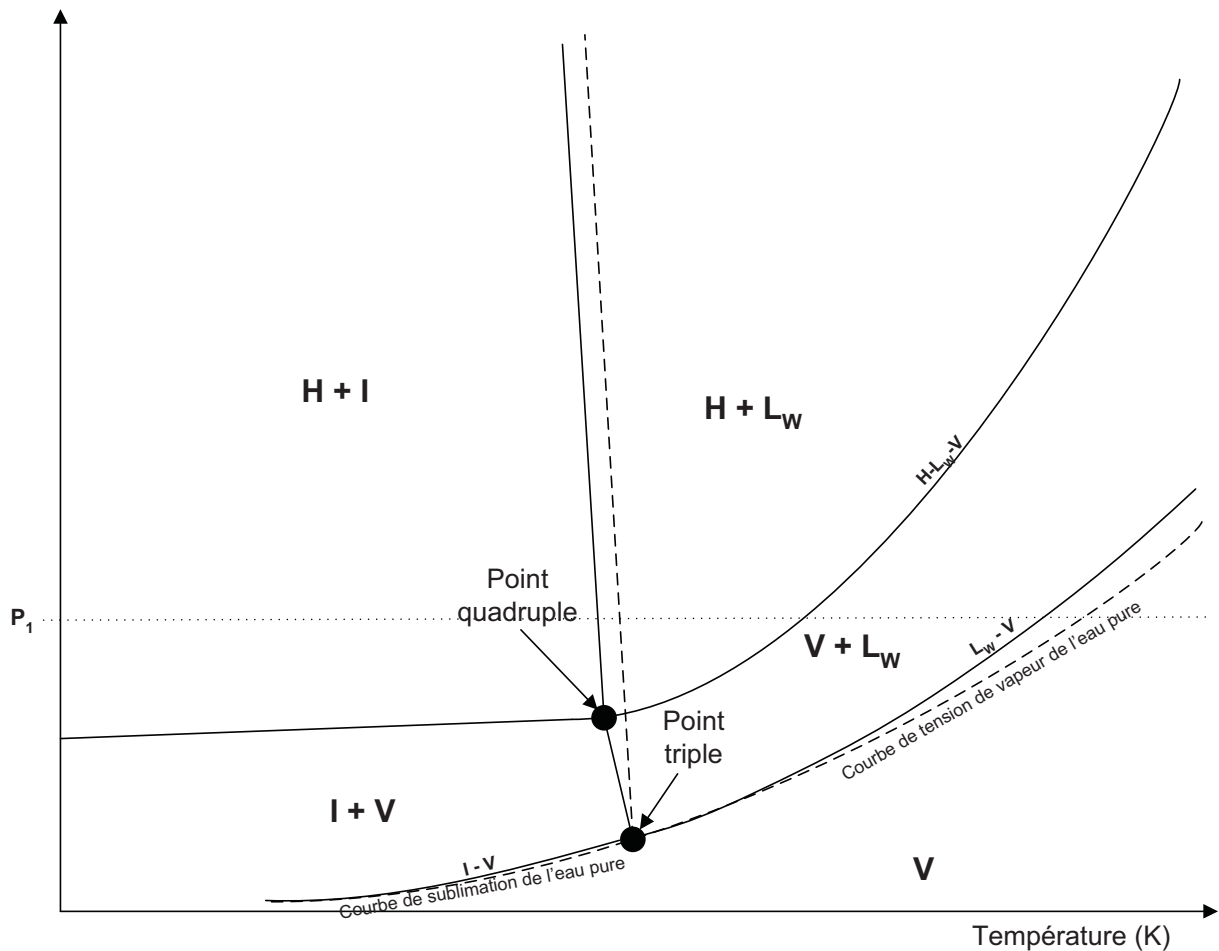


Figure 3-1 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau dans lequel l'eau est en large excès

À 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 $H-L_w-V$ et $I-H-L_w$, on se situe dans le domaine biphasique hydrate-eau liquide. À 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.

Pression (MPa)

Dans la figure 3-1, 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 $H-I$.

Pour l'éthane et le propane, ainsi que pour le dioxyde de carbone, les points critiques se situent à 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 CO_2 (figure 3-2).

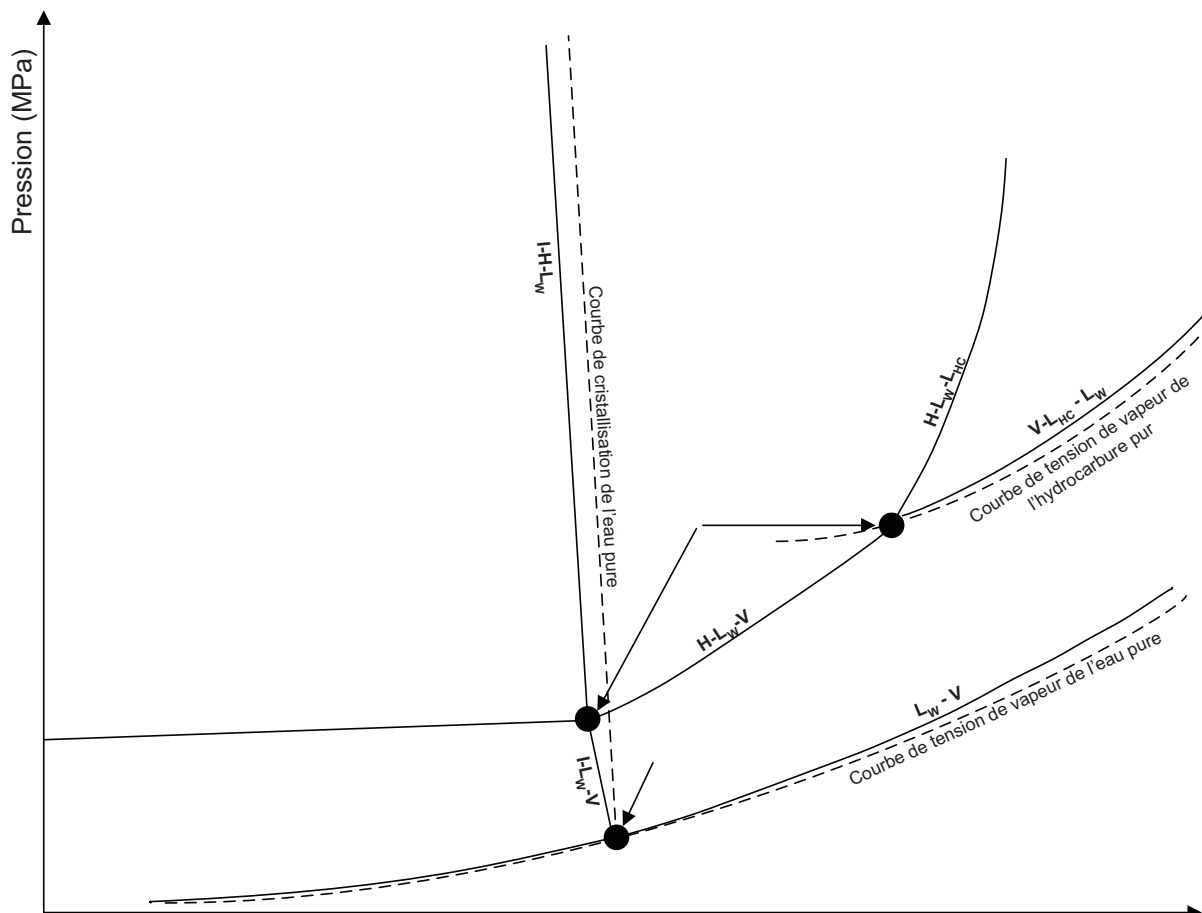


Figure 3-2 : Diagramme de phases d'un mélange hydrocarbure léger (éthane, propane) – eau dans lequel l'eau est en large excès

Dans la figure 3-2, il existe deux points quadruples et le point triple de l'eau. Le point quadruple Q_1 est relatif à un équilibre entre une phase glace, une phase hydrate, une phase aqueuse et une phase vapeur. Le point quadruple Q_2 correspond à un équilibre entre une phase liquide hydrocarbonée, une phase hydrate, une phase aqueuse et une phase vapeur.

Il est évident que ces diagrammes, tracés avec un très large excès d'eau, vont fortement évoluer en fonction de la teneur en eau du mélange. Si l'on reprend le diagramme méthane–

eau (figure 3-1) et si l'on effectue une coupe sur l'isobare P_1 , Le diagramme $T = f(x)$ aura l'allure de la figure 3-3.

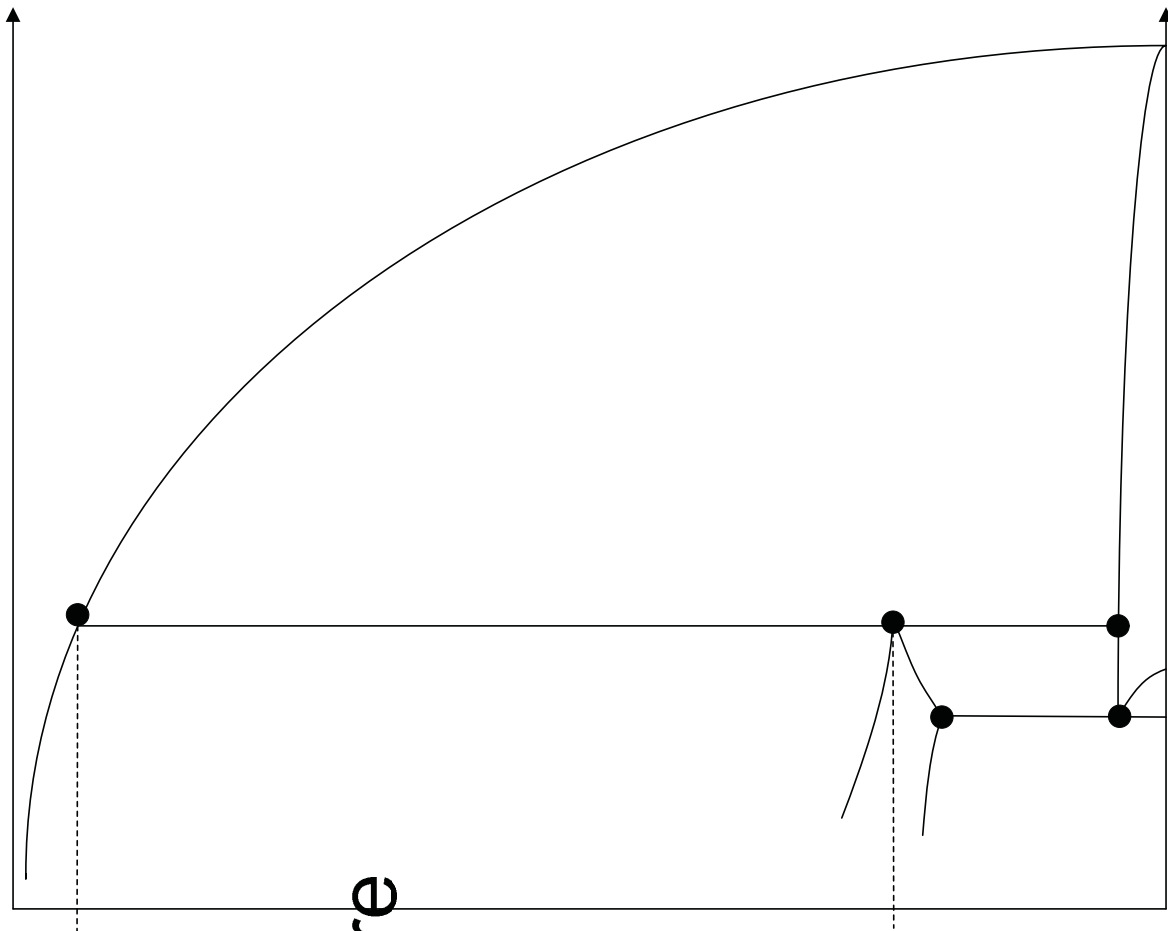


Figure 3-3 : Représentation d'un diagramme de phases $T = f(x)$ d'un mélange eau-méthane à la pression P_1

Lorsque la teneur en eau est supérieure à x_2 , en baissant la température on va successivement traverser la courbe de rosée de l'eau, traverser le domaine vapeur-phase aqueuse, passer le point triphasique vapeur-hydrate-phase aqueuse, traverser la zone hydrate-phase aqueuse, passer le point triphasique hydrate-phase aqueuse-glace et enfin atteindre la zone hydrate-glace.

Pour une teneur en eau comprise entre x_1 et x_2 , on va successivement traverser la courbe de rosée de l'eau, traverser la zone vapeur-phase aqueuse, passer le point triphasique vapeur-hydrate-phase aqueuse et atteindre la zone hydrate-vapeur.

Enfin, pour une teneur en eau inférieure à x_1 , 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 inférieure à la saturation du gaz en eau. On ne coupe plus la courbe triphasique $V-H-L_w$. Une nouvelle transition triphasique $H-L_{HC}-V$ apparaîtra 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 3-4.

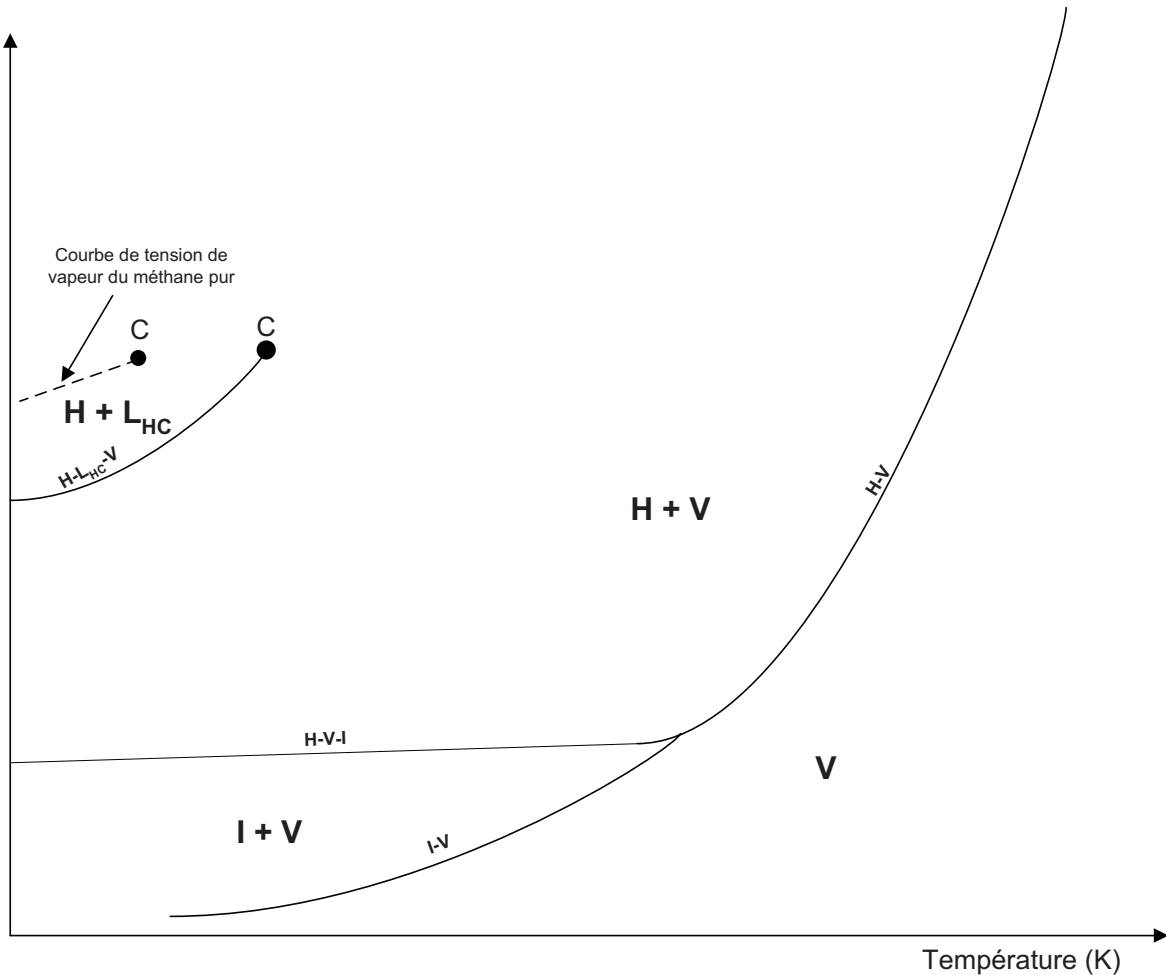


Figure 3-4 : Diagramme de phases d'un mélange méthane-eau, avec une teneur en eau de quelques dizaines ou centaines de ppm

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

Dans la partie expérimentale, nous mesurerons la température de dissociation des hydrates en absence d'eau liquide. Ainsi, nous nous intéressons à la situation dans laquelle la teneur en eau est inférieure à la saturation du gaz en eau. Le domaine hydrate-vapeur est délimité par la courbe d'équilibre de l'hydrate et par la courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure dans le

mélange. Ces deux courbes fixeront les domaines de pression et de température opératoires possibles. Pour les n-alcanes, plus l'hydrocarbure est lourd et plus le domaine biphasique $H-V$ se réduit.

À titre d'exemple, nous présentons ci-après le diagramme de phases d'un mélange qui sera étudié dans la partie expérimentale, le mélange Mixte-2 dont la composition molaire est la suivante : CH_4 (59,96 %)- C_2H_6 (10,01 %)- CO_2 (30,03 %)- H_2O (0,019 %). Le diagramme de phases de ce mélange, représenté sur la figure 3-5, a été calculé à l'aide du logiciel Multiflash.

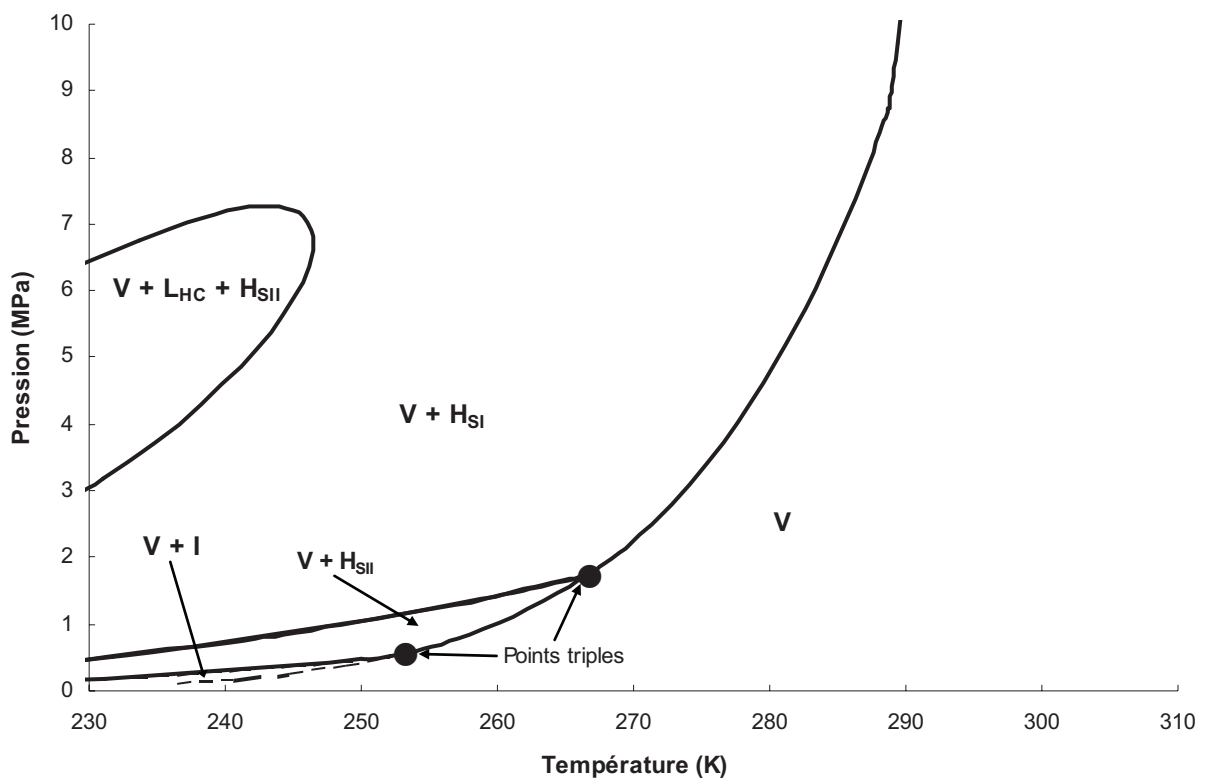


Figure 3-5 : Diagramme de phases du mélange CH_4 (59,96 %)- C_2H_6 (10,01 %)- CO_2 (30,03 %)- H_2O (0,019 %)

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 biphasique $V-H_{SI}$ 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 à un équilibre triphasique hydrate (SII)-vapeur-glace et hydrate (SI)-hydrate (SII)-vapeur.

Première partie

Étude expérimentale de la formation des hydrates en l'absence d'eau liquide

4. Méthodes de détection des hydrates dans la littérature

La détermination de la température de dissociation des hydrates en présence d'une phase aqueuse a été largement étudiée dans la littérature. Dans la majorité des études, la formation des hydrates est réalisée dans une cellule fermée dans des conditions statiques ; c'est-à-dire sans recirculation d'une phase fluide.

Trois principales méthodes de détection d'hydrates en présence d'une phase aqueuse sont décrites dans la littérature. Après avoir présenté ces différentes méthodes, nous les analyserons et nous expliquerons les raisons pour lesquelles nous ne pouvons pas les utiliser dans notre cas.

Très peu de travaux ont été publiés sur les conditions de formation des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse. Nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées et nous en ferons une analyse critique avant de proposer une nouvelle méthode de détermination de la température de dissociation des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse. L'ensemble des données de la littérature est présenté en annexe a et c.

4.1 En présence d'une phase aqueuse

Trois méthodes sont principalement utilisées pour détecter les hydrates : l'observation visuelle, le suivi de la pression d'équilibre et la calorimétrie. Cependant, la formation des hydrates n'est pas toujours certaine, puisque de l'eau métastable ou de la glace peut se former à la place des hydrates, même dans des conditions thermodynamiques favorables à la formation de ces derniers. C'est l'une des principales difficultés rencontrées lors de la formation d'hydrates.

La technique opératoire classiquement utilisée dans la littérature, afin de diminuer les risques de former ces composés indésirables (l'eau métastable et la glace), consiste à former, à dissocier puis à former à nouveau les hydrates (Song et Kobayashi, 1982, Ma et *al.*, 2001, et Lekse et *al.*, 2007). Ce processus doit être répété plusieurs fois.

Une autre méthode consiste à vérifier directement la présence d'hydrates par analyse spectroscopique du solide, par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone (RMN¹³C) (Ripmeester et Ratcliffe, 1988 et 1999, Rovetto et *al.*, 2007 et Kang et *al.*, 2008) ou par spectroscopie Raman (Sum, 1996, Subramanian, 2000 et Nakano et *al.*, 1998). La détection des formateurs d'hydrates dans l'analyse confirmera la présence de l'hydrate.

4.1.1 Détection visuelle des hydrates

Dans la détection visuelle des hydrates, les cristaux d'hydrates sont formés à l'intérieur d'une cellule d'équilibre transparente, en général en saphir. La formation des hydrates est observée à l'oeil nu dans la cellule ou à l'aide d'un appareil photographique piloté par un ordinateur (Dharmawardhana *et al.*, 1980, Nakano *et al.*, 1999, Ma *et al.*, 2001, Sugahara *et al.*, 2002, Lekse *et al.*, 2007, Ma *et al.*, 2008).

La figure 4-1 représente le schéma du montage développé par Ma *et al.* (2008) pour détecter visuellement les hydrates.

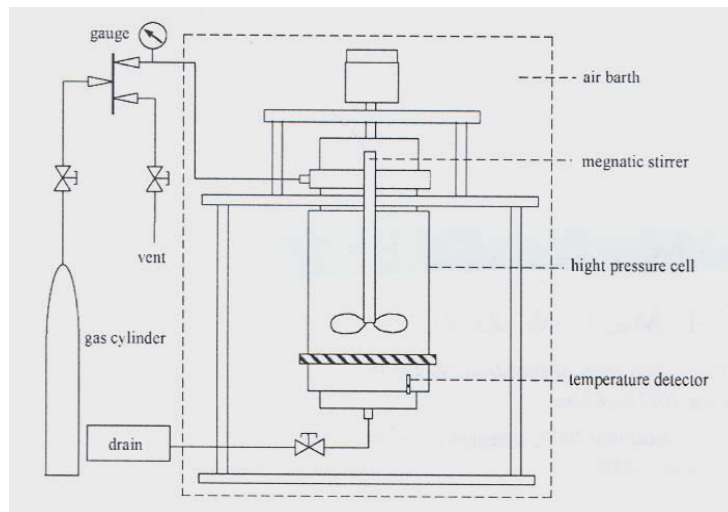


Figure 4-1 : Schéma du montage utilisé par Ma *et al.* (2008) pour former et détecter les hydrates

Cette méthode a été utilisée pour détecter la formation des hydrates à des pressions très importantes, de l'ordre de quelques centaines de MPa (Nakano *et al.*, 1999 pour l'hydrate de méthane et Sugahara *et al.*, 2002 pour l'hydrate d'azote). Nakano *et al.* (1999) et Sugahara *et al.* (2002) ont utilisé une petite cellule optique en saphir, d'un volume de $0,2 \text{ cm}^3$, conçue pour être utilisée à très hautes pressions ($\approx 500 \text{ MPa}$). Ils ont ainsi formé des hydrates de méthane et des hydrates d'azote à des pressions comprises entre 98 et 493 MPa et 55 et 439 MPa respectivement.

Les incertitudes indiquées par les auteurs sur la température et la pression de formation des hydrates sont respectivement de $\pm 0,02 \text{ K}$ et de $\pm 0,1 \text{ MPa}$ pour Nakano *et al.*, 1999; de $\pm 0,2 \text{ K}$ et de $\pm 0,025 \text{ MPa}$ pour Ma *et al.*, 2001; de $\pm 0,02 \text{ K}$ et de $\pm 1 \text{ MPa}$ pour Sugahara *et al.*, 2002; et de $\pm 0,2 \text{ K}$ et de $\pm 0,025 \text{ MPa}$ pour Ma *et al.*, 2008. Nous pouvons constater que l'incertitude sur la pression augmente avec la pression.

La détection des hydrates par cette méthode n'est possible que lorsqu'un grand nombre de cristaux d'hydrates se forment. Il est bien évident qu'en l'absence de phase aqueuse, la quantité d'hydrates formés est bien trop faible pour que l'on puisse utiliser cette technique.

4.1.2 Détection par le suivi de la pression d'équilibre

La seconde méthode de détection consiste à suivre en continu la pression du système lors de la variation de la température. Comme pour la détection visuelle des hydrates, les cristaux d'hydrates sont formés à l'intérieur d'une cellule d'équilibre, en général en saphir. La pression maximale d'utilisation de la cellule est de l'ordre de 10 MPa. La courbe de variation de la pression subit une brusque rupture de pente au moment de l'apparition des hydrates (Song et Kobayashi, 1994; Tohidi et *al.*, 2000; Ma et *al.*, 2001; Lekse et *al.*, 2007; Arla et *al.*, 2005; Mohammadi et *al.*, 2009). Cette technique est utilisée en descente ou en montée de température. Elle permet ainsi de mettre en évidence le fort phénomène d'hystérésis lors de la formation et de la dissociation d'hydrates (figure 4-2).

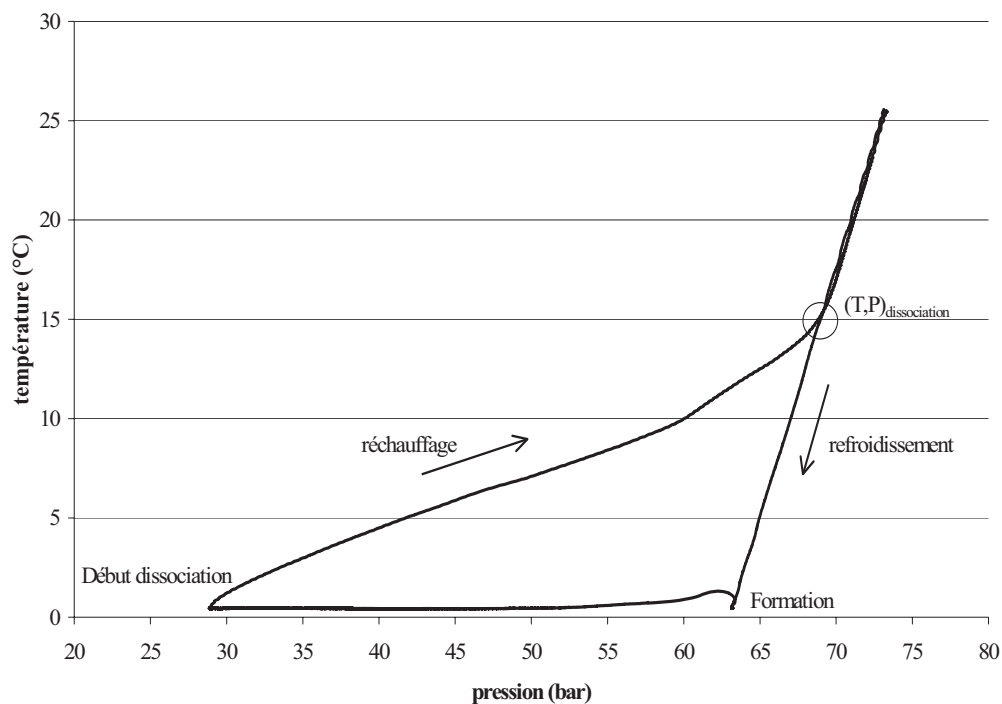


Figure 4-2 : Variation de la pression en fonction de la température lors de la formation et de la dissociation des hydrates de méthane en présence d'eau liquide d'après Arla et *al.* (2005)

Conjointement à la descente en température, la pression du système diminue de manière linéaire jusqu'à la température de formation de l'hydrate. On constate, à ce moment, une très importante chute de pression (de l'ordre de 3,5 MPa sur la figure 4-2). Lors de la remontée en température, les hydrates vont se dissocier et la pression va croître jusqu'à rejoindre la courbe de refroidissement. Le point de dissociation de l'hydrate correspond à l'intersection de la courbe de réchauffage et de la courbe de refroidissement de l'hydrate.

La température de formation des hydrates n'est pas toujours répétable, elle dépend de plusieurs facteurs telles que la vitesse de refroidissement et la température minimale atteinte lors du refroidissement. Par contre, le point de dissociation des hydrates est un point d'équilibre thermodynamique et est répétable (Tohidi et *al.*, 2000).

La description complète des courbes de refroidissement et de réchauffage nécessite un temps d'expérimentation important. Tohidi et *al.* (2000) ont mis au point un nouveau mode opératoire permettant de déterminer la température de dissociation d'un hydrate d'un gaz naturel (hydrate mixte) en minimisant le nombre de points de mesure d'équilibre. Pendant le refroidissement, 30 minutes suffisent pour atteindre l'équilibre à chaque température. Comme le montre la figure 4-3, les auteurs déterminent le point de dissociation de l'hydrate avec seulement 3 points d'équilibre sur la courbe de refroidissement et 3 points sur la courbe de réchauffage.

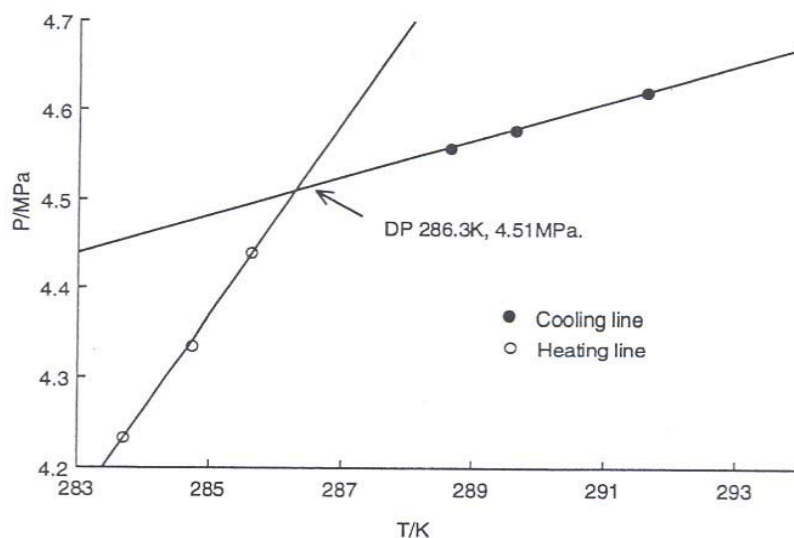


Figure 4-3 : Détermination de la température de dissociation d'un hydrate d'un gaz naturel d'après Tohidi et *al.* (2000)

Avec ce type de méthode de détection, les incertitudes sur la température et la pression sont respectivement de $\pm 0,03$ K et $\pm 0,1$ % pour Song et Kobayashi, 1994; de $\pm 0,2$ K et $\pm 0,025$ MPa pour Ma et *al.*, 2001; et de $\pm 0,1$ K et $\pm 0,005$ MPa pour Mohammadi et *al.*, 2009.

Pour que cette méthode soit utilisable, il est également nécessaire que la quantité d'hydrates formés soit suffisamment importante. En l'absence de phase aqueuse nous ne pouvons pas non plus utiliser cette méthode.

4.1.3 Détection par calorimétrie

La troisième méthode consiste à déterminer la température de dissociation des hydrates par calorimétrie qui est une application de l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD). Un calorimètre différentiel est conçu pour déterminer les enthalpies de phénomènes thermiques tels que des changements d'état physique. La technique consiste à soumettre l'échantillon et une référence inerte à une variation linéaire de température. On mesure la différence des effets thermiques mis en jeu.

Cette méthode a été moins décrite dans la littérature que les deux précédentes. Elle permet de déterminer la température de dissociation des hydrates par détection du pic de l'enthalpie de dissociation.

Kharrat (2004) a déterminé la température de dissociation de l'hydrate de méthane par calorimétrie. L'ACD utilisé est de type SETARAM DSC 111. La figure 4-4 représente le thermogramme obtenu à une pression de 6 MPa de méthane pour une montée de température de 0,15 K/minute.

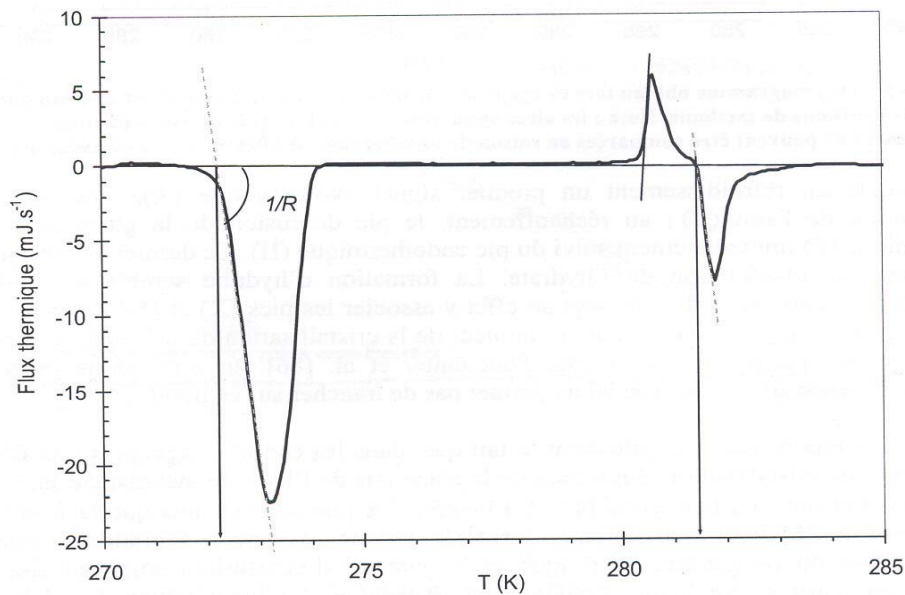


Figure 4-4 : Détermination de la température de dissociation de l'hydrate de méthane par calorimétrie à 6 MPa d'après Kharrat (2004)

Le pic à 272,3 K correspond à la température de fusion de la glace, à 6 MPa. Le pic à 281,3 K correspond à la température de dissociation de l'hydrate. Sa forme est homothétique à celle du pic de la glace.

Handa (1986 a, b, c et 1988) a utilisé un calorimètre Setaram BT de type Tian-Calvet pour mesurer les enthalpies de dissociation des hydrates. Dans ce type de calorimètre, l'échantillon et la cellule de référence sont entourés de thermopiles, permettant la mesure directe de l'enthalpie de dissociation de l'hydrate.

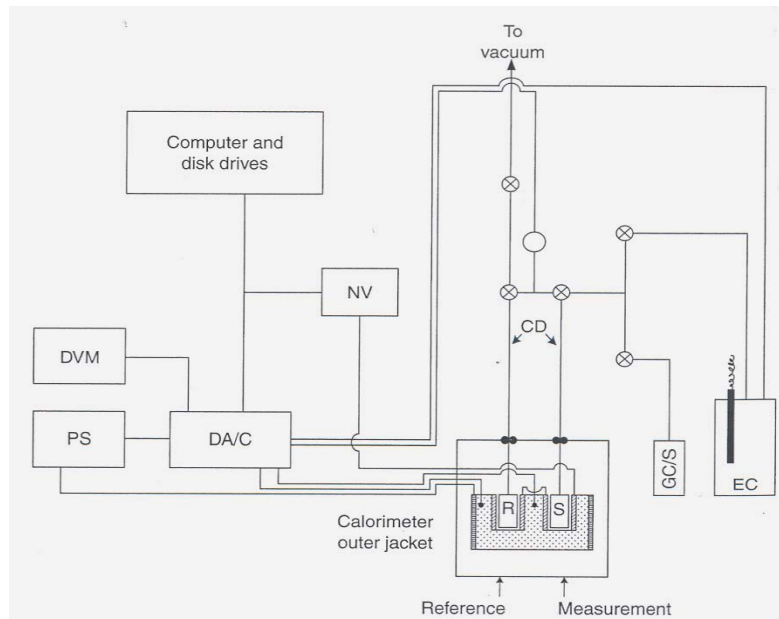


Figure 4-5 : Schéma du calorimètre Tian-Calvet utilisé par Handa (1986a)

Cet auteur a mesuré l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de méthane, d'éthane et de propane dans une gamme de températures comprises entre 85 et 270 K (Handa, 1986c), de l'hydrate d'isobutane dans la même gamme de températures (Handa, 1986a), de l'hydrate de xénon dans un domaine de températures comprises entre 150 et 230 K (Handa, 1986b), et de deux hydrates naturels (Handa, 1988). Il a estimé l'incertitude sur l'enthalpie et la température de dissociation de $\pm 1\%$ et de $\pm 0,5\text{ K}$ respectivement.

Rueff et *al.* (1988) ont utilisé un autre type de calorimètre (Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter, DSC-2) pour mesurer l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de méthane à 285 K, avec une incertitude de 20 %.

Récemment, Gupta (2007a et 2007b) a déterminé l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de méthane entre 277 K et 283 K et entre 5 MPa et 20 MPa, en utilisant un autre type de DSC (Setaram high pressure micro-DSC VII).

Les mesures calorimétriques posent problème lorsque la température de dissociation de l'hydrate est relativement proche de la température de fusion de la glace (Rueff et *al.*, 1988).

4.2 En absence d'une phase aqueuse

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 (Caroll, 2003) et, d'autre part, par les difficultés expérimentales rencontrées dues à la présence de très faibles teneurs en eau, de l'ordre de quelques dizaines de ppm (Song et Kobayashi, 1982).

Dans toutes les études publiées les auteurs déterminent, pour un mélange gazeux contenant une très faible quantité d'eau, la teneur en eau de la phase vapeur à T et P fixées. Les auteurs supposent que dans les conditions expérimentales de température et de pression, ils se trouvent bien dans le domaine de formation de l'hydrate. De plus, ils considèrent, toujours dans ces conditions de T et P, qu'aucune phase eau liquide ne s'est formée. Cependant, nous avons vérifié que certaines teneurs en eau mesurées par Song et Kobayashi (1987) sont supérieures à la saturation du gaz en eau ($y_{\text{eau}}^{\text{saturation}}$), ce qui nous conduit à penser que l'incertitude sur la mesure des teneurs en eau est importante.

Les quelques études réalisées dans ces conditions sont résumées dans le tableau 4-1 et l'ensemble des résultats est présenté dans l'annexe A.

Tableau 4-1 : Synthèse des travaux publiés sur la formation d'hydrates en l'absence d'une phase aqueuse

Mélange Gazeux	Domaine de pression (MPa)	Domaine des températures de dissociation (K)	Références	Domaine des teneurs en eau de la phase vapeur (ppm)
CH ₄ - H ₂ O	3,45 – 10,34	254,1 - 280	Sloan et al., 1976 ; Aoyagi et al., 1980 ; Song et al., 2004	40 - 221
C ₂ H ₆ - H ₂ O	2,48	276,2 – 283,6	Song et Kobayashi, 1994	345 - 575
CO ₂ - H ₂ O	0,69 – 3,45	251,8 – 278,7	Song et Kobayashi, 1987	89 - 489
CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	2,07 – 10,34	251,7 – 277,6	Song et Kobayashi, 1982	42 - 427

Sloan et al. (1976), Song et Kobayashi (1982, 1987 et 1994) et Aoyagi et al. (1980) ont déterminé les teneurs en eau dans la phase vapeur par Chromatographie en Phase Vapeur (CPG). Ils ont utilisé la méthode initialement proposée par Bloach et Lifland (1973) et qui a été modifiée par Ertl et al. (1976). Cette méthode consiste à utiliser du glycérol dans la colonne d'absorption et un détecteur ultrasonique (figure 4-6). Le glycérol est extrêmement hydrophile et absorbe l'eau. La colonne hydrophile est ensuite dépressurisée pour éliminer l'hydrocarbure. L'eau absorbée est éluée par de l'hélium pur et envoyée à deux autres colonnes d'analyse, puis au détecteur ultrasonique. Ces deux colonnes contiennent respectivement 5 % et 20 % de glycérol (en masse). Les pics d'eau apparaissent grâce à la différence des temps de rétention due à la différence de la concentration des colonnes en glycérol.

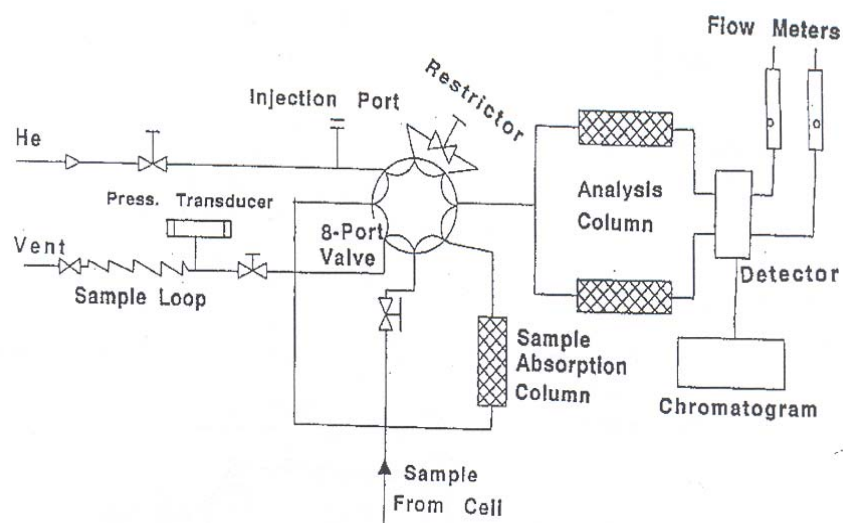


Figure 4-6 : Schéma de l'équipement expérimental utilisé par Song et Kobayashi (1994)

Song et Kobayashi (1987) ont constaté que l'eau métastable peut se former, et qu'il est nécessaire d'augmenter la vitesse de l'agitation afin de convertir l'eau métastable en hydrates.

Sloan et *al.* (1976) considèrent que les études qui ont été effectuées sur les équilibres vapeur-hydrate manquent de précision, ce qui est dû principalement à la formation d'eau métastable perturbant l'équilibre de formation d'hydrates.

L'écart relatif entre la teneur en eau mesurée et celle calculée est compris entre : 2,6 % et 7,1 % (Sloan et *al.*, 1976), 0,4 % et 34,2 % (Song et Kobayashi, 1982) et 0,8 % et 10,2 % (Aoyagi et *al.*, 1980). Nous concluons que les mesures effectuées par ces trois équipes sont fiables.

Les incertitudes sur la température et la pression fournies par les auteurs sont de $\pm 0,05$ K et $\pm 0,0069$ MPa pour Sloan et *al.*, 1976 et de $\pm 0,05$ K et $\pm 0,1$ % pour Song et Kobayashi, 1994.

Pour Song et Kobayashi (1994), l'incertitude sur la teneur en eau est de $\pm 5-6$ %.

Song et *al.* (2004) ont utilisé une autre méthode plus directe pour mesurer les teneurs en eau du gaz. Elle consiste à utiliser un détecteur d'humidité (type NIST) pour mesurer la teneur en eau de la phase vapeur, en équilibre avec l'hydrate de méthane. Ce détecteur peut mesurer des teneurs en eau très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Afin d'éviter la formation d'eau métastable, l'hydrate est formé, dissocié et puis reformé. Ce cycle est répété trois fois. L'inconvénient de cette méthode est que le détecteur ne mesure pas correctement les teneurs en eau inférieures à 50 ppm. L'incertitude sur la température est de $\pm 0,01$ K.

Les écarts relatifs entre les teneurs en eau mesurées dans les mêmes conditions par Song et *al.* (2004) et ceux de Aoyagi et *al.* (1980) sont inférieurs à 9 %. Les deux méthodes de mesures de la teneur en eau de la phase vapeur (méthane) aboutissent donc à des résultats semblables.

5. Développement d'une nouvelle méthode de détermination de la température de dissociation des hydrates en absence d'une phase aqueuse

Nous ne pouvons pas utiliser les méthodes décrites dans la littérature pour détecter les hydrates pour les raisons suivantes :

- En l'absence d'eau liquide, les quantités d'hydrates formés sont très faibles et ne peuvent pas être détectées visuellement, ni par le suivi de la pression d'équilibre ni par calorimétrie.
- L'utilisation de la CPG avec une colonne hydrophile paraît difficile à mettre en oeuvre et peu utilisée dans la littérature. En plus, nous avons constaté (cf. partie 3.2) qu'il existe une importante incertitude sur la teneur en eau de la phase vapeur pour les mélanges CO₂ – H₂O. Cette méthode n'est pas suffisamment fiable.
- Le détecteur d'humidité (type NIST) ne mesure pas correctement les teneurs en eau de la phase vapeur inférieure à 50 ppm. Cette limitation pourrait être acceptable pour la détermination de la température de dissociation de l'hydrate, par contre elle entraînerait une trop grande incertitude dans le calcul des quantités d'hydrates formées.

Nous avons donc développé une nouvelle méthode expérimentale pour déterminer la température de dissociation des hydrates. Elle consiste, en partant d'un gaz contenant une quantité connue d'eau, à mesurer la teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température de la cellule d'équilibre. La connaissance précise de la teneur initiale en eau du gaz permet d'être certain que dans les conditions de l'étude aucune phase liquide ne se formera.

Nous avons choisi d'utiliser un coulomètre Karl Fischer pour mesurer les teneurs en eau de la phase vapeur. Le coulomètre Karl Fischer est spécifique de l'eau et ne nécessite pas d'étalonnage.

Dans le domaine monophasique vapeur, la teneur en eau dans la phase vapeur est constante quelle que soit la température. La formation de l'hydrate provoque une diminution de la teneur en eau de la phase vapeur. Comme cela est montré dans la figure 5-1, l'intersection des courbes " *teneur en eau de la phase vapeur = f(T)* " délimite le domaine biphasique vapeur–hydrate et détermine la température de dissociation.

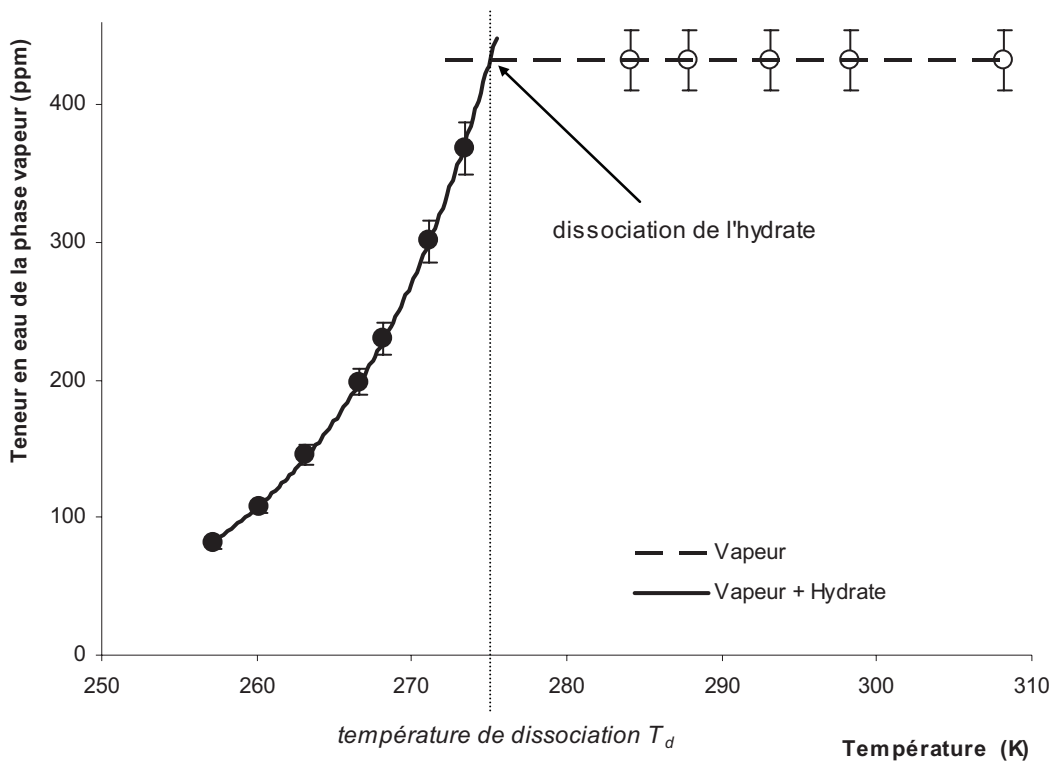


Figure 5-1 : Principe de mesure de la température de dissociation (T_d) des hydrates

Les points expérimentaux sur la figure 5-1 représentent les teneurs en eau avec les incertitudes. Par analogie avec le calcul des équilibres liquide-solide (Vidal, 1997), on peut lisser les points expérimentaux dans le domaine de formation de l'hydrate par une courbe de type exponentiel.

Notre méthode repose essentiellement sur la capacité du coulomètre Karl Fischer à mesurer de manière fiable et précise la teneur en eau d'une phase vapeur. Or, si le coulomètre Karl Fischer est largement utilisé pour mesurer la teneur en eau d'une phase liquide il n'a été que rarement utilisé pour mesurer la teneur en eau d'une phase vapeur. Nous avons effectué une étude bibliographique sur l'utilisation de cette technique dans ces conditions.

Muroi et Ono (1973) ont mesuré le taux d'humidité du chlorure d'hydrogène (HCl) gazeux. Les teneurs en eau mesurées sont reproductibles et de l'ordre de 12 ppm. Dong *et al.* (2005) ont indiqué que la mesure de traces d'eau dans un gaz est très difficile à réaliser, car l'eau peut s'adsorber sur les différentes parties métalliques et de plus il est très difficile de s'affranchir de l'humidité contenue dans l'air ambiant. Ils ont résolu ce problème en ajoutant une deuxième cellule d'électrolyse Karl Fischer (figure 5-2). Son rôle est d'isoler l'environnement humide du système de mesure. Cette équipe a ainsi utilisé deux coulomètres Karl Fischer, séparés par une cellule tampon, contenant de la paraffine.

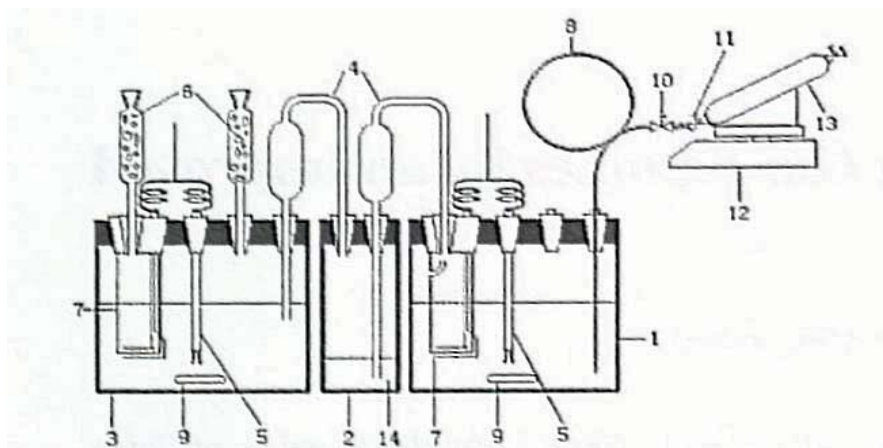


Fig. 1 The scheme of the Karl Fischer coulometer improved in this work. 1, Measuring cell; 2, isolation cell; 3, drying cell; 4, U.C. buffer unit; 5, indicator electrodes; 6, silica gel drying tube; 7, electrolysis electrodes; 8, stainless-steel capillary of sample introduction; 9, magnetic rod; 10, valve-a; 11, valve-b; 12, PB1502-S-CN electronic balance; 13, sample steel bottle; 14, paraffin.

Figure 5-2 : Schéma du montage utilisé par Dong et al. (2005)

Ce système a été utilisé pour déterminer la teneur en eau de l'isobutène gazeux, du chlorométhane gazeux et de l'hexafluorure de soufre (SF_6) gazeux. Les masses d'eau mesurées sont reproductibles et comprises entre 6,54 et 26,2 μg pour l'isobutène, entre 15,5 et 30,6 μg pour le chlorométhane et entre 1,28 et 2,45 μg pour l'hexafluorure de soufre. L'écart relatif entre la masse d'eau mesurée et celle calculée est inférieur à 9,1 % (tableau 5-1).

Tableau 5-1: Teneurs en eau mesurées par Dong et al. (2005)

Gaz	Écart relatif (%)
Isobutène	5,9
Isobutène	9,1
Isobutène	4,1
Chlorométhane	5,8
Chlorométhane	1,4
Chlorométhane	7,1
Hexafluorure de soufre	2,2
Hexafluorure de soufre	5,6
Hexafluorure de soufre	1,6

D'après les quelques données existant dans la littérature, nous constatons que les mesures effectuées par le coulomètre Karl Fischer en phase vapeur sont reproductibles et fiables. Toutefois, les différentes phases de la mesure de la teneur en eau de la phase vapeur : prélèvement de l'échantillon, détente dans la cellule Karl Fischer et balayage de la boucle d'échantillonnage, ont nécessité un travail de mise au point méticuleux pour aboutir à un protocole opératoire conduisant à des résultats répétables.

5.1 Description de l'appareillage expérimental

L'appareillage expérimental utilisé a été conçu pour étudier les équilibres multiphasiques à basses températures pour des systèmes constitués d'hydrocarbures légers (méthane jusqu'au n-heptane), d'alcools, de gaz acides (CO_2), d'eau et de gaz neutres (Ruffine, 2005). La figure 5-3 présente une vue d'ensemble de l'équipement adapté à notre étude.

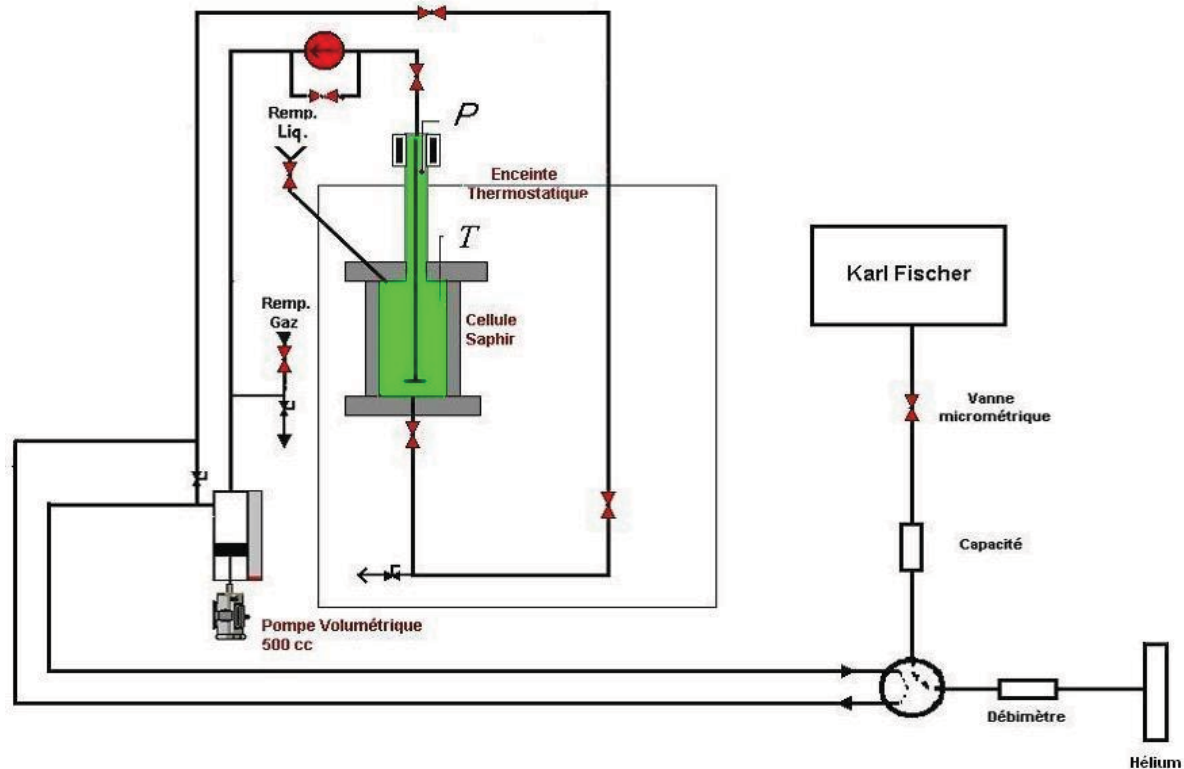


Figure 5-3 : Schéma du montage utilisé

C'est un dispositif volumineux constitué d'une enceinte thermostatique contenant la cellule saphir dans laquelle a lieu l'équilibre. Elle fonctionne dans un domaine de température de 173,15 K à 323,15 K. La porte de l'enceinte possède un hublot permettant une vision totale de la cellule. Toutes les lignes de transfert se situant à l'extérieur de l'enceinte sont chauffées à 373 K pour éviter les éventuelles condensations.

L'appareillage est connecté à une baie de commande pour son pilotage et un coulomètre Karl Fischer pour l'analyse de la teneur en eau de la phase vapeur.

L'appareillage est constitué principalement :

- d'une enceinte thermostatique ;
- d'une cellule en saphir ;
- d'un système de recirculation de la phase vapeur ;
- d'une pompe volumétrique asservie en pression et en débit ;
- d'une vanne d'échantillonnage ;
- d'un coulomètre Karl Fischer.

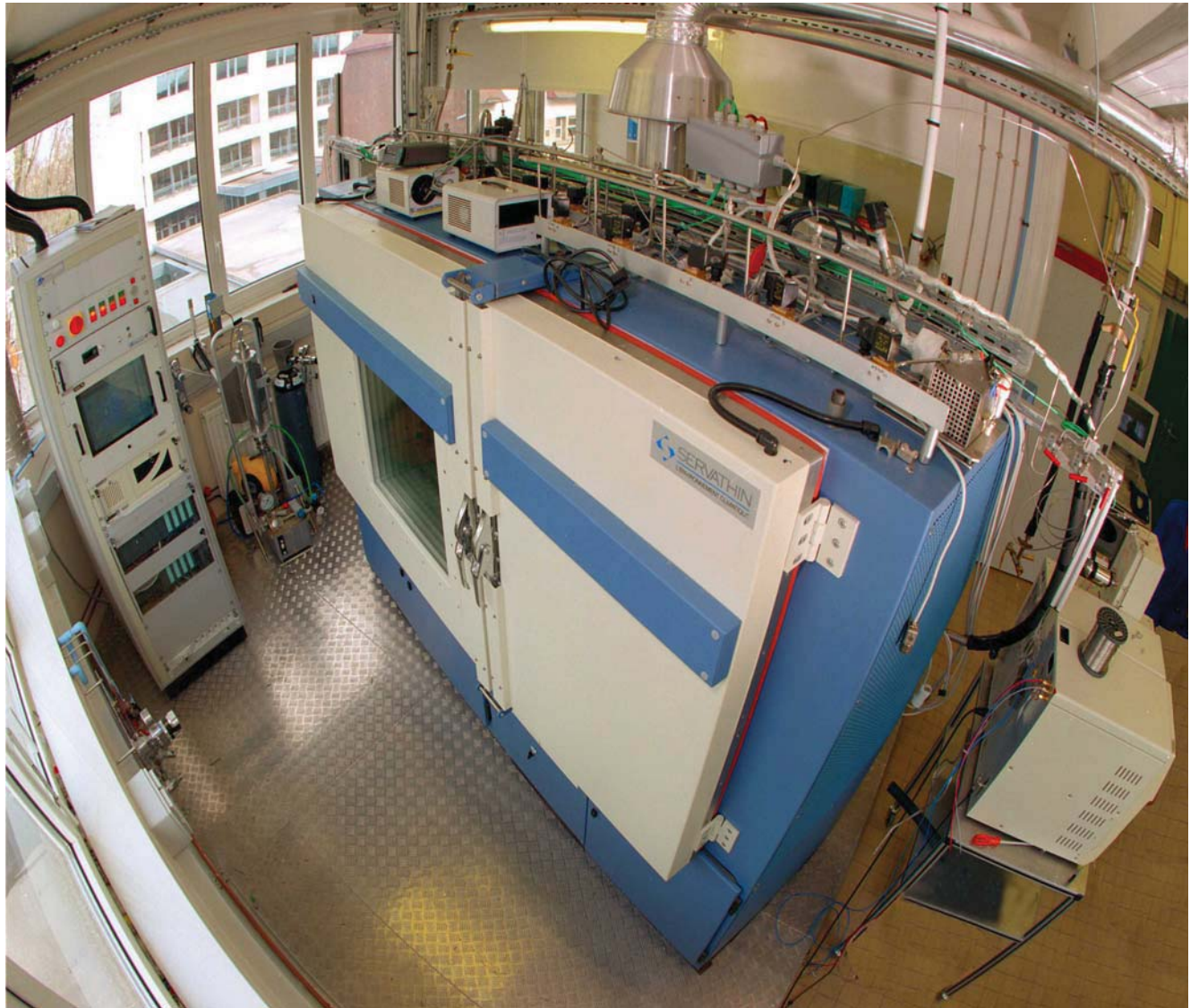


Figure 5-4 : *Vue d'ensemble de l'appareillage de mesure sans le coulomètre*



Figure 5-5 : *Vue d'ensemble du coulomètre Karl Fischer*

5.1.1 L'enceinte thermostatique

L'enceinte thermostatique, avec un volume disponible de 300 dm³ contient la cellule en saphir. C'est dans la cellule en saphir où se déroule l'équilibre de phase. A l'intérieur, la température peut varier de 173,15 K à 323,15 K avec une stabilité de $\pm 0,3$ K et une homogénéité de $\pm 0,65$ K. La production de froid utilise deux systèmes différents selon la température d'équilibre désirée : un système d'évaporation d'un fluide réfrigérant dans un échangeur permet de descendre jusqu'à 193,15 K et un système d'injection d'azote liquide permet d'étudier les équilibres jusqu'à 173,15 K. Durant l'injection d'azote liquide, un système d'ouverture et de fermeture des électrovannes du circuit frigorifique assure la régulation de la température. Cette enceinte est balayée en permanence par de l'air déshydraté par passage sur un sécheur d'air par adsorption sans chaleur de type SCM 3 ST.

En effet, à basse température la formation de buée empêcherait toute visibilité dans l'enceinte et la cristallisation de l'eau au niveau des actionneurs des vannes pneumatiques pourrait les empêcher de fonctionner correctement. A l'intérieur de l'enceinte thermostatique, il y a une sonde de température et un moto-ventilateur qui assurent respectivement le contrôle de la température et le brassage permanent de l'air.

5.1.2 La cellule en saphir

Elle est formée par du saphir industriel de 36 mm de diamètre intérieur, 80 mm de diamètre extérieur et d'une hauteur de 100 mm. Son volume utile est de 102 cm³. Cette cellule est équipée d'une sonde de température, d'un capteur de pression et d'une pastille d'éclatement en

cas de surpression. Elle peut supporter une pression de 20 MPa et des températures comprises entre 123,15 K et 373,15 K.

Elle est munie de deux systèmes d'agitation : un système externe correspondant à la circulation de la vapeur qui sort en tête de la cellule et qui est réinjectée en fond de la cellule à l'aide d'un circulateur, et un système interne constitué d'un agitateur mécanique à hélice. L'action de ces deux systèmes d'agitation permet une mise à l'équilibre plus rapide du mélange.

La température d'équilibre est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt 100 Ω et la pression est mesurée à l'aide d'un capteur à jauge HBM dont l'étendue de mesure est de 10 MPa.

5.1.3 Le circulateur de la phase vapeur

Il est situé sur la ligne de recirculation de la phase vapeur en équilibre. Il permet une bonne mise en équilibre du système avec un débit d'environ 300 cm³/min. et l'échantillonnage de cette phase. C'est un circulateur à palettes qui fonctionne uniquement en présence d'une phase vapeur, à la température ambiante et pour des pressions égales ou inférieures à 10 MPa. La perte de charge est négligeable et considérée comme nulle.

5.1.4 La pompe volumétrique

Cette pompe est asservie en pression. Elle permet de maintenir la pression constante grâce au déplacement de son piston (10 cm³/min) lors de la variation de température.

Elle permet aussi de compenser le prélèvement de la phase vapeur. En effet, lors de chaque échantillonnage, un volume V de phase vapeur est prélevé à la pression d'équilibre et remplacé par un même volume d'hélium à la pression atmosphérique. A l'aide de la pompe volumétrique, nous pouvons garder constante la pression partielle du gaz durant toute la durée de l'expérimentation en modifiant la pression totale du système.

5.1.5 La vanne d'échantillonnage

C'est une vanne d'échantillonnage pneumatique à 6 voies, de type Valco. Elle permet, par un simple mouvement de rotation, de transférer un échantillon de la phase vapeur vers le coulomètre Karl Fischer. Le volume échantillonné est égal au volume de la boucle utilisée. Dans notre cas, nous utilisons des boucles de 5 ou de 10 cm³ selon les teneurs en eau attendues.

Toute la métrologie (agitation, recirculation, capteur et sonde) est reliée à une armoire électrique. Le pilotage de tous les éléments cités précédemment, mais aussi de toutes les vannes pneumatiques du dispositif, est réalisé à partir d'un PC. Celui-ci permet d'archiver les

données de température et de pression sur plusieurs jours de telle sorte que nous puissions disposer de tout l'historique d'une expérience d'équilibre de phase.

5.1.6 Le coulomètre Karl Fischer

Le coulomètre utilisé est de type DL39 (Mettler - Toledo). C'est un appareillage d'analyse de la teneur en eau piloté par un microprocesseur. Il permet de déterminer avec une bonne précision des teneurs en eau comprises entre quelques microgrammes et 10 mg. La figure 5-6 représente la cellule du Karl Fischer dans laquelle se trouve le réactif du Karl Fischer, une électrode de mesure de la concentration en iode, une électrode génératrice (anode), une contre-électrode (cathode) et un système d'agitation permettant d'homogénéiser le milieu.

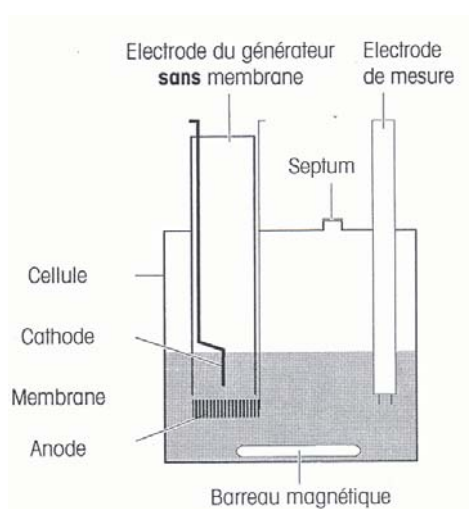
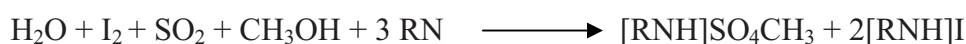


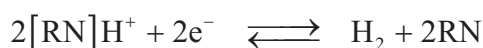
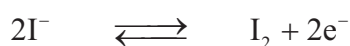
Figure 5-6 : Cellule du coulomètre Karl Fischer

Le réactif Karl Fischer utilisé est l'Hydranal Coulomat AG (Riedel-de Haën). Il est adapté à la détermination de la teneur en eau d'un gaz. Il contient les composés suivants : méthanol, éthanol, iodure de potassium, dioxyde de soufre et pyridine.

La détermination de la teneur en eau selon la technique Karl Fischer est basée sur le fait que l'eau réagit avec l'iode (I_2) et le dioxyde de soufre (SO_2) en présence d'un alcool (CH_3OH) et d'une base (RN), selon la réaction :



Dans notre cas, comme il s'agit d'un titrage coulométrique, l'iode est généré électrochimiquement par oxydation d'iodures à l'anode et réduction du $[RN]H^+$ sur la cathode :



Tant que le réactif contient de l'eau, l'iode généré réagit selon la réaction précédente. L'eau et l'iode réagissent dans une proportion 1:1. Selon la loi de Faraday, la quantité d'iode générée est proportionnelle à la charge électrique, ainsi 10,72 mC correspondent à 1 μg d'eau.

La mesure de la quantité de courant permet donc la détermination directe de la masse d'eau injectée. Dès que toute l'eau est consommée par la réaction, un léger surplus d'iode se crée dans la solution. Ce surplus d'iode est détecté par la double électrode de mesure et le courant de génération de l'iode est coupé.

5.2 Étalonnages

5.2.1 Capteur de pression de la cellule saphir

Le capteur de pression de la cellule saphir a été étalonné à l'aide d'un générateur de pression DRUCK DPI 605. C'est un appareil portatif qui permet d'étalonner sur une échelle de pression relative de -0,1 MPa à 2 MPa en étalonnage interne et de -0,1 MPa à plus de 10 MPa en étalonnage externe. L'étalonnage se fait en comparant la pression dans la cellule saphir avec celle donnée par le générateur DRUCK.

Des mesures en montée et en descente de pression à température ambiante ont été effectuées, l'incertitude sur la pression est estimée à $\pm 0,003$ MPa.

5.2.2 Sonde de température de la cellule saphir

L'étalonnage de la sonde a été effectué par comparaison avec une sonde de platine étalon de 25 Ω à 273,15 K, type Rosemount Engineering Company, 162 S/N 937 connectée à un pont de mesure thermométrique, type F26 de la société EMT. La sonde de mesure et la sonde étalon sont plongées dans un même bain d'huile. La température de la sonde étalon est lue directement sur le lecteur LS 3008, Leries Industries. La lecture de la sonde de mesure se fait sur l'écran de l'armoire électrique.

Des mesures en montée et en descente de température ont été effectuées, l'incertitude sur la température est estimée à $\pm 0,05$ K.

5.2.3 Étalonnage volumétrique

Il est indispensable de connaître le volume total de la phase vapeur pour calculer, en fonction du nombre de moles de gaz et de la nature du gaz, la masse d'eau à introduire afin d'éviter tout risque de condensation d'une phase aqueuse. D'autre part, la connaissance du volume total est aussi nécessaire pour calculer la quantité d'hydrates formée.

L'étalonnage volumétrique de tout le montage (lignes de conduites + pompe volumétrique + cellule saphir) a été effectué à l'aide d'un gazomètre de 500 cm^3 , de marque Sanchez

Technologies (ST), équipé d'un capteur de déplacement (pression maximale 4 bar et précision $\pm 10^{-5}$ MPa) et d'une sonde de température en platine (précision $\pm 0,1$ K).

Le volume total du circuit (V) est fonction de la valeur de l'indice de la pompe volumétrique (IP) :

$$V (\text{cm}^3) = 682,61 - 0,9996 \cdot \text{IP}$$

L'incertitude sur le volume est estimée à $\pm 1 \text{ cm}^3$.

5.2.4 Contrôle du coulomètre Karl Fischer

Nous avons contrôlé le coulomètre avec des étalons liquides de type Hydranal 34847, à 100 ppm d'eau. Dans ce but, une masse connue d'étalon est injectée dans le coulomètre. On compare la masse d'eau mesurée à celle de l'étalon. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 5-2 : *Contrôle du coulomètre et comparaison des masses d'eau mesurées et réelles*

Test	Masse d'eau mesurée (μg)	Masse d'eau réelle (μg)	Écart relatif (%)
1	117,59	113,5	3,5
2	123,55	121,6	1,6
3	116,70	113,6	2,7
4	117,00	120,1	-2,6

L'écart relatif est inférieur à 3,5 %. Nous concluons que le coulomètre mesure avec une bonne précision des faibles teneurs en eau (quelques dizaines ou centaines de ppm), contenues dans des solutions liquides.

5.3 Mesures préliminaires par le coulomètre Karl Fischer

En préalable à nos mesures, il nous fallait vérifier la fiabilité et la sensibilité du coulomètre lorsqu'il mesure la teneur en eau d'une phase vapeur.

Pour ce faire, nous avons saturé un flux d'hélium en eau à la pression atmosphérique et à une température T fixée. Un volume de 2 cm^3 de gaz saturé est échantillonné à l'aide d'une boucle d'échantillonnage. La teneur en eau du gaz saturé est ensuite mesurée par le coulomètre Karl Fischer.

La masse d'eau théorique m_{eau} dans la boucle d'échantillonnage pour une température T du saturateur est donnée par l'expression suivante :

$$m_{eau} = \frac{M_{eau} \cdot P_{eau}^{sat} \cdot V_{boucle}}{R \cdot T_{boucle}}$$

dans laquelle P_{eau}^{sat} est la tension de vapeur de l'eau à la température T du saturateur, V_{boucle} et T_{boucle} sont respectivement le volume et la température de la boucle d'échantillonnage. M_{eau} est la masse molaire d'eau en g/mol et R la constante des gaz parfaits.

Les masses d'eau mesurées par le coulomètre Karl Fischer et les masses calculées sont regroupées dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 : *Bilan des essais tests effectués avec le coulomètre*

Masse d'eau mesurée (μg)	Masse d'eau théorique (μg)	Écart relatif (%)
13,1	17,9	26,8
12,7	17,9	29,1
12,6	17,9	29,6
11,9	17,9	33,5
11,8	17,9	34,1
11,6	17,9	35,2
12,0	17,9	33,0
<i>valeur moyenne</i>		
12,3	17,9	31,3

Nous pouvons constater la très bonne répétabilité des mesures (l'écart type est de 0,5 μg). Par contre, nous observons un écart important entre les valeurs théoriques et les quantités mesurées. Cet écart est dû en partie aux incertitudes sur la masse d'eau calculée (incertitudes sur le volume de la boucle et sur la température de la boucle, mais aussi aux phénomènes d'adsorption sur toute la partie du circuit située entre la vanne d'échantillonnage et la cellule Karl Fischer et probablement à une saturation incomplète de l'hélium par la vapeur d'eau.

Dans le montage définitif du système d'échantillonnage sur le circuit de la phase vapeur, une attention toute particulière a été portée afin d'éliminer ces risques d'adsorption. La partie du système comprise entre la vanne d'échantillonnage et la cellule Karl Fischer est chauffée en continu à 400 K et balayée par de l'hélium ultra pur ($\text{H}_2\text{O} < 0,02$ ppm molaire).

Lors des essais réalisés, nous avons utilisé des mélanges gazeux, préparés par Air liquide ou Air Products, contenant des quantités d'eau certifiées. Le tableau 5-4 compare les teneurs en eau mesurées par Karl Fischer avec ces valeurs.

Tableau 5-4 : Comparaison des teneurs en eau mesurées par le coulomètre Karl Fischer avec celles fournies par les fabricants

	Quantité d'eau certifiée (ppm molaire)	Quantité d'eau mesurée (ppm molaire)
Méthane	182 ± 2	183
Éthane	288 ± 29	292

Le bon accord entre nos résultats et les valeurs certifiées nous permet de valider le dispositif d'échantillonnage et de mesure de la teneur en eau. Au vu de ces résultats, et en prenant en compte les observations faites précédemment, nous estimons l'incertitude sur la teneur en eau de la phase vapeur à $\pm 5\%$.

Il est important de souligner que pour la détermination de la température de dissociation des hydrates, ce n'est pas tant la valeur absolue de la teneur en eau de la phase vapeur qui nous intéresse, mais sa variation avec la température. Par contre, pour le calcul de la quantité d'hydrate formé, il est nécessaire de déterminer avec précision les teneurs en eau.

5.4 Mode opératoire pour l'étude des hydrates

La première étape consiste à préparer le mélange hydrocarbure-eau avec la teneur en eau désirée. Deux méthodes ont été employées :

- La première consiste à injecter quelques microlitres d'eau liquide à l'aide d'une microseringue dans la cellule saphir puis à introduire le gaz jusqu'à la pression d'étude souhaitée. La température est fixée à 308 K. Il faut environ 60 heures pour atteindre l'équilibre tout en recirculant la phase vapeur à l'aide de la pompe de recirculation. La principale difficulté de cette méthode est le contrôle précis de la quantité d'eau injectée.
- La deuxième méthode consiste à faire préparer ces mélanges par des sociétés telles que Air Liquide ou Air Products. Cela est possible pour le méthane et l'éthane, mais pas pour les autres gaz (propane et CO₂) ni pour les mélanges.

Une fois le mélange préparé et la pression du gaz fixée, nous effectuons un échantillonnage à 308 K pour déterminer la teneur en eau du mélange. La connaissance de cette grandeur nous permet d'estimer la température de dissociation des hydrates à l'aide du logiciel Multiflash ou de notre modèle thermodynamique qui sera décrit ultérieurement (cf. partie modélisation).

Ensuite, nous démarrons la série de mesures en fixant la température à la valeur la plus basse possible dans le domaine biphasique Vapeur-Hydrate pour former l'hydrate, en prenant garde de ne pas se situer en dessous de la température de condensation du gaz. Nous attendons 72 heures avant d'effectuer les premières mesures, à cette température. La teneur en eau de la phase vapeur est ensuite mesurée pour 4 ou 5 températures dans le domaine biphasique en

remontée de température et en essayant de se rapprocher au plus près de la température estimée de dissociation de l'hydrate. Ensuite, nous déterminons la teneur en eau dans la phase vapeur pour 2 ou 3 températures différentes dans le domaine monophasique vapeur, dont la plus élevée est à 308 K. Le domaine monophasique est identifié lorsque les teneurs en eau mesurées sont constantes et indépendantes de la température.

Pour chaque palier de température, 2 ou 3 échantillons de phase vapeur sont prélevés et transférés vers le Karl Fischer pour déterminer leur teneur en eau. Chaque point expérimental consigné dans les tableaux de résultats est la moyenne de ces mesures.

Comme nous l'avons déjà indiqué, lors de chaque échantillonnage, un volume V de phase vapeur est prélevé à la pression d'équilibre et remplacé par un même volume d'hélium à la pression atmosphérique. Nous ajustons la pression totale du système afin de garder constante la pression partielle du gaz durant toute la durée de l'expérimentation.

Le temps de mise en équilibre entre 2 paliers de température est au minimum de 36 heures ce qui rend la durée d'une expérimentation extrêmement longue.

La cellule Karl Fischer est à la pression atmosphérique tandis que l'échantillon se trouve à la pression de la cellule saphir. Afin de minimiser l'effet de la détente lors du basculement de la vanne d'échantillonnage vers le Karl Fischer et d'éviter le risque qu'une partie de l'eau ne soit pas immédiatement capturée par le réactif, nous avons placé une vanne micrométrique et une capacité d'environ 5 cm^3 pour réguler le débit du gaz détendu vers la cellule Karl Fischer.

A la fin de toute mesure, nous purgeons sous hélium pur la partie du circuit comprise entre la bouteille d'hélium et la cellule Karl Fischer, pendant 2 heures. Nous évitons ainsi le risque d'adsorption de l'eau dans les tubes. L'hélium utilisé est ultra pur avec une teneur en eau inférieure à 0,02 ppm.

Durant toute la manipulation, le circulateur assure une totale homogénéité du mélange et permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre. La température la plus basse atteinte dans le domaine biphasique Hydrate–Vapeur est inférieure, en moyenne, de 20 degrés à la température de dissociation des hydrates. Ces deux conditions expérimentales et le temps d'attente de 72 heures à cette température garantissent la formation des hydrates et diminuent le risque de former de l'eau métastable ou de la glace.

Les conditions opératoires de l'échantillonnage sont toujours identiques :

- température de la vanne = 373 K ;
- température des lignes de transfert = 400 K ;
- temps de chargement de la boucle = 1 minute ;
- temps de balayage à l'hélium = 4 minutes ;
- débit du gaz vecteur (hélium) = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

5.5 Nettoyage du circuit et du coulomètre

Les différents mélanges que nous allons étudier ne seront pas forcément constitués des mêmes composés. En plus, une partie de l'eau de la série des mesures précédentes peut rester adsorbée dans certains éléments du circuit. Il est donc capital de bien nettoyer l'ensemble du circuit d'équilibre avant de procéder à une nouvelle introduction du mélange gazeux. On élimine ainsi toutes traces de composés provenant de la série de mesures précédentes. Pour ce faire, le circuit est mis sous vide pendant 24 heures tout en le chauffant à 308 K.

Le réactif Karl Fischer doit être renouvelé régulièrement (environ une fois par mois). Avant d'introduire le réactif neuf, il faut nettoyer au préalable la cellule du coulomètre et les électrodes avec de l'éthanol pur. Il faut limiter l'exposition du réactif à l'atmosphère, car il absorbe rapidement l'eau.

5.6 Échantillonnage de la phase vapeur

L'échantillonnage de la phase vapeur est réalisé à l'aide d'une vanne d'échantillonnage à 6 voies de type VALCO dont le fonctionnement est représenté sur la figure 5-7. Elle peut avoir deux positions que nous appelons A et B.

Le basculement de la vanne de la position A à la position B (et inversement) est effectué à l'aide d'un actionneur pneumatique.

Le volume de la boucle externe peut varier de 100 μL à 10 cm^3 . Dans notre cas, nous utilisons des boucles de 5 et de 10 cm^3 .

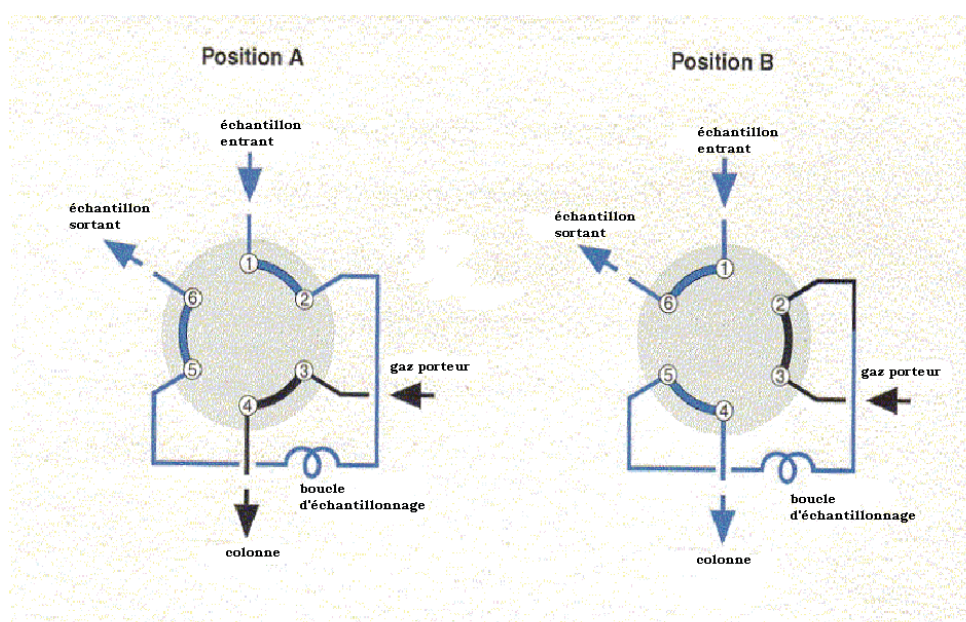


Figure 5-7 : Positions A et B de la vanne d'échantillonnage 6 voies

En position A, l'échantillon vapeur entre dans la vanne, balaye la boucle puis retourne dans le circuit. Le gaz vecteur, l'hélium, entre dans la vanne et est acheminé vers le coulomètre sans passer par la boucle.

Le gaz vecteur transporte le volume gazeux contenu dans la boucle vers l'appareil Karl Fischer qui détermine sa teneur en eau. Le flux gazeux d'échantillon transite par la vanne sans balayer la boucle.

Lors du retour à la position A, une certaine quantité du gaz vecteur (égale au volume de la boucle) rentre dans le circuit et modifie ainsi la pression. Nous tenons compte de ce volume introduit dans notre correction de pression via la pompe volumétrique.

6. Résultats et discussions

6.1 Détermination de la température de dissociation des hydrates

Afin de développer un modèle thermodynamique qui prédit correctement la stabilité des hydrates en présence et en absence d'une phase aqueuse, il est nécessaire de posséder une base de données expérimentales fiable et la plus large possible. Notre objectif est d'acquérir des données expérimentales sur la formation des hydrates de corps purs et de mélanges en l'absence d'eau liquide.

Nous avons ainsi étudié, à plusieurs pressions et à différentes teneurs en eau, la formation d'hydrates simples (méthane, éthane et dioxyde de carbone) et mixtes (méthane-éthane-dioxyde de carbone, méthane-propane et méthane-éthane-propane-dioxyde de carbone), en l'absence d'une phase aqueuse (à l'exception d'une seule série de mesures sur un hydrate mixte où une phase aqueuse s'est formée). Nous avons ainsi formé des hydrates simples ayant une structure cubique I et des hydrates mixtes ayant une structure cubique I ou II. Les structures des hydrates formés sont vérifiées à l'aide du logiciel Multiflash dans les situations saturées en eau.

Les différents mélanges testés avec leur dénomination sont résumés dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Liste des mélanges étudiés

Constituants	Nom du mélange	Teneur en eau (ppm)	Pression (Mpa)
CH ₄ – H ₂ O	M-1	227	5,0
	M-2	183	3,5
			3,0
C ₂ H ₆ – H ₂ O	E-1	292	1,5
	E-2	378	1,5
CO ₂ – H ₂ O	C-1	357	2,0
	C-2	280	2,0
	C-3	252	2,0
CH ₄ – C ₂ H ₆ – CO ₂ – H ₂ O	Mixte1-1	187	4,0
	Mixte1-2	190	4,0
	Mixte1-3	290	4,0
	Mixte1-4	495	1,3
	Mixte1-5	233	1,3
CH ₄ – C ₃ H ₈ – H ₂ O	Mixte2-1	134	5,0
	Mixte2-2	391	2,07

CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ -CO ₂ -H ₂ O	Mixte3-1	151	5,06
	Mixte3-2	105	7,0

L'estimation préalable des teneurs en eau des mélanges est primordiale pour se prémunir de tout effet de condensation d'une phase liquide lors du refroidissement avant la formation de l'hydrate. La démarche utilisée pour estimer les teneurs en eau et illustrée par la figure 6-1 est la suivante :

- à la pression d'équilibre souhaitée, calcul à l'aide du logiciel Multiflash ou de notre code, de la température de formation de l'hydrate en présence d'eau liquide ;
- calcul à cette température de la courbe de saturation en eau du gaz ;
- on fixe la teneur en eau w_2 du mélange gazeux à étudier inférieure à la teneur à saturation, w_1 .

Une fois la température de formation de l'hydrate déterminée expérimentalement, on s'assure qu'aucune condensation d'eau liquide n'a pu se former avant la formation de l'hydrate :

- on calcule la courbe de saturation en eau du gaz à la température de dissociation expérimentale. On appelle w_3 la teneur en eau à saturation à la pression expérimentale. On vérifie que $w_2 < w_3$;
- on vérifie que dans le domaine monophasique vapeur, les teneurs en eau mesurées ne varient pas avec la température.

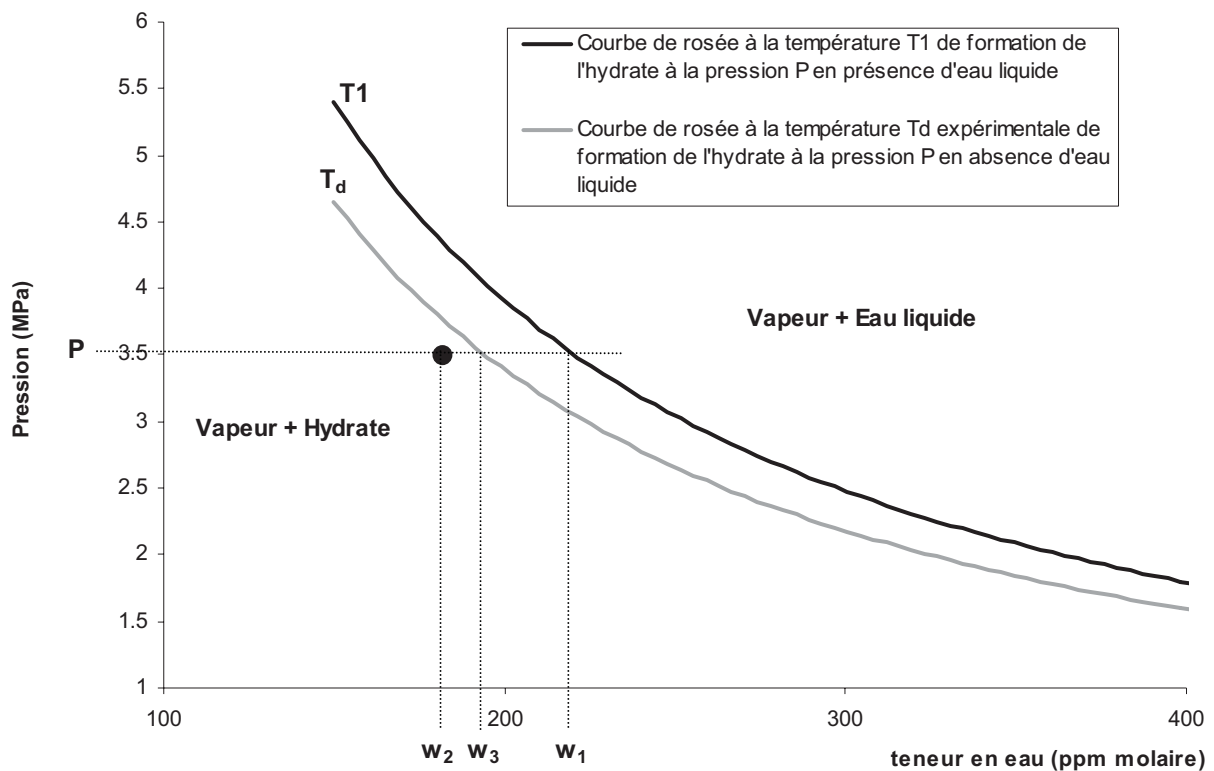


Figure 6-1 : Définition et contrôle de la teneur en eau des mélanges

À partir de l'incertitude sur la teneur en eau que nous avons estimée ($\pm 5\%$) et de l'incertitude engendrée par le lissage des points expérimentaux dans les zones monophasique et diphasique, nous estimons que la température de dissociation de l'hydrate est déterminée avec une incertitude de $\pm 0,5$ K.

6.2 Hydrate de méthane

La température de dissociation de l'hydrate de méthane a été déterminée sur 2 mélanges M-1 et M-2 et pour 3 isobares : 5 MPa, 3,5 MPa et 3 MPa.

Les tableaux 6-2, 6-3 et 6-4 représentent les teneurs en eau de la phase gazeuse en fonction de la température de la cellule d'équilibre. Les figures 6-2, 6-3 et 6-4 représentent la teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et la détermination de la température de dissociation de l'hydrate.

Le premier mélange M-1 a été réalisé en injectant 3,3 μ l d'eau liquide dans la cellule saphir et en fixant la pression de méthane à 5 MPa. La teneur en eau théorique du mélange est de 180 ppm et la teneur effective mesurée est de 227 ppm. Cet écart important donne un ordre de grandeur de l'imprécision obtenue entre la teneur en eau souhaitée et la teneur en eau réelle lors de l'injection manuelle.

La température de dissociation de l'hydrate de méthane dans ces conditions est de 278,2 K.

Tableau 6-2 : *Mélange M-1 Teneur en eau de la phase vapeur à 5 MPa*

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
238,2	14	Vapeur - Hydrate
262,1	46	Vapeur - Hydrate
272,7	118	Vapeur - Hydrate
275,9	189	Vapeur - Hydrate
283,2	224	Vapeur
308,2	230	Vapeur

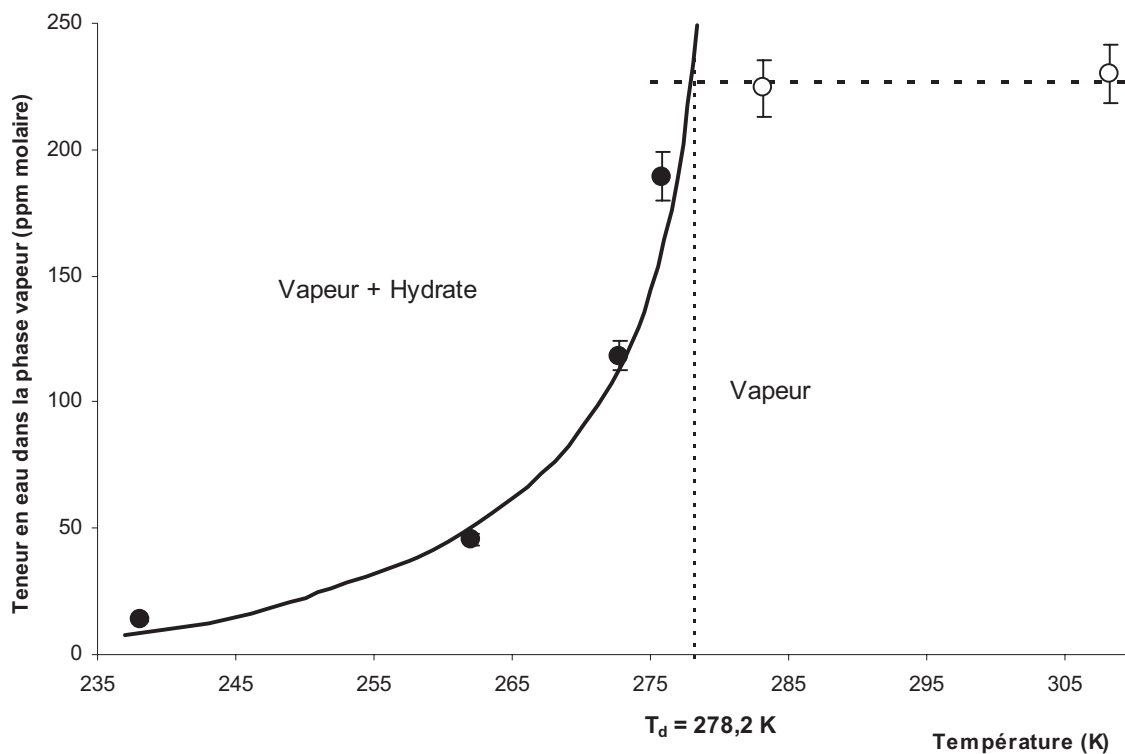


Figure 6-2 : Mélange M-1 - Température de dissociation de l'hydrate de méthane à 5 MPa

Le deuxième mélange M-2 a été préparé par Air Products et la teneur en eau garantie par le fabricant est de 182 ppm \pm 2ppm. La pression est fixée à 3,5 MPa. La teneur en eau mesurée dans la zone monophasique est de 183 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate de méthane dans ces conditions est de 273,5 K.

Tableau 6-3 : Mélange M-2 Teneur en eau de la phase vapeur à 3.5 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
243,2	10	Vapeur – Hydrate
257,0	40	Vapeur - Hydrate
269,5	128	Vapeur - Hydrate
273,2	169	Vapeur - Hydrate
277,8	183	Vapeur
309,0	183	Vapeur

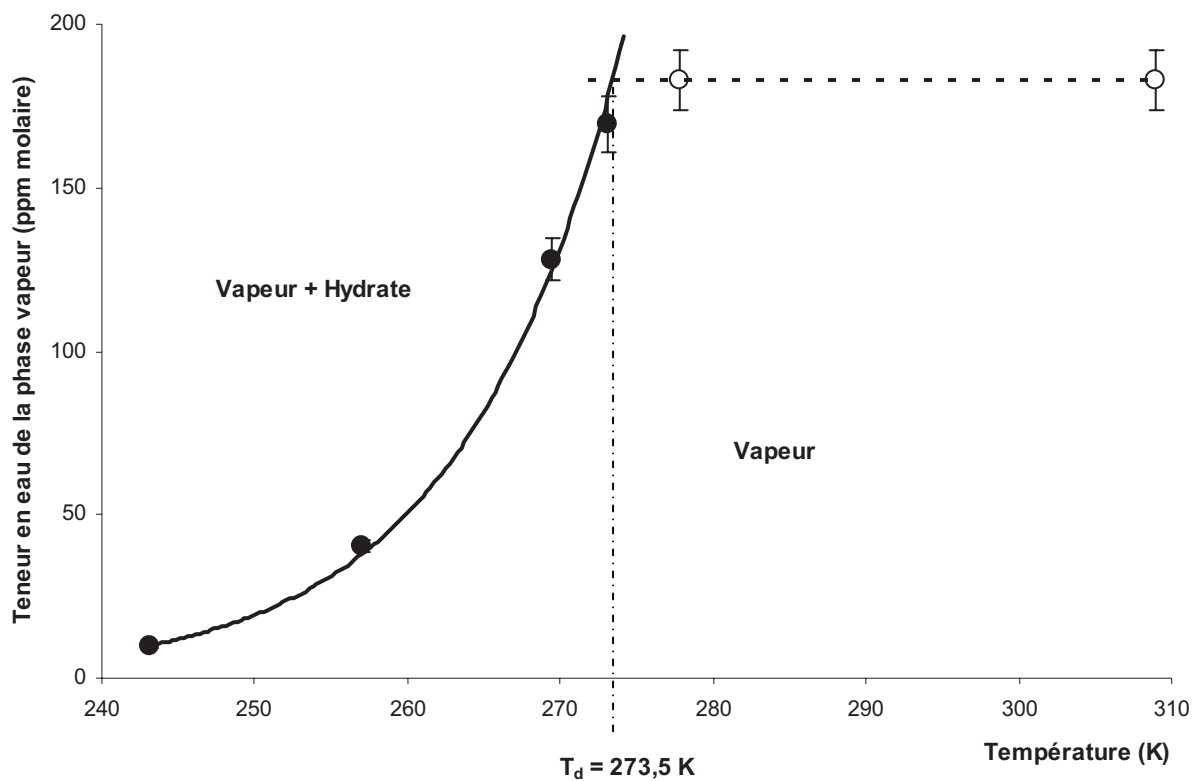


Figure 6-3 : Mélange M-2 - Température de dissociation de l'hydrate de méthane à 3.5 MPa

Une deuxième série de mesures a été effectuée sur le mélange M-2 à une pression de 3 MPa.

La température de dissociation de l'hydrate de méthane dans ces conditions est de 271,8 K.

Tableau 6-4 : Mélange M-2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 3 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
236,2	6	Vapeur - Hydrate
256,7	46	Vapeur - Hydrate
269,5	146	Vapeur - Hydrate
270,8	162	Vapeur - Hydrate
275,2	182	Vapeur
308,9	182	Vapeur

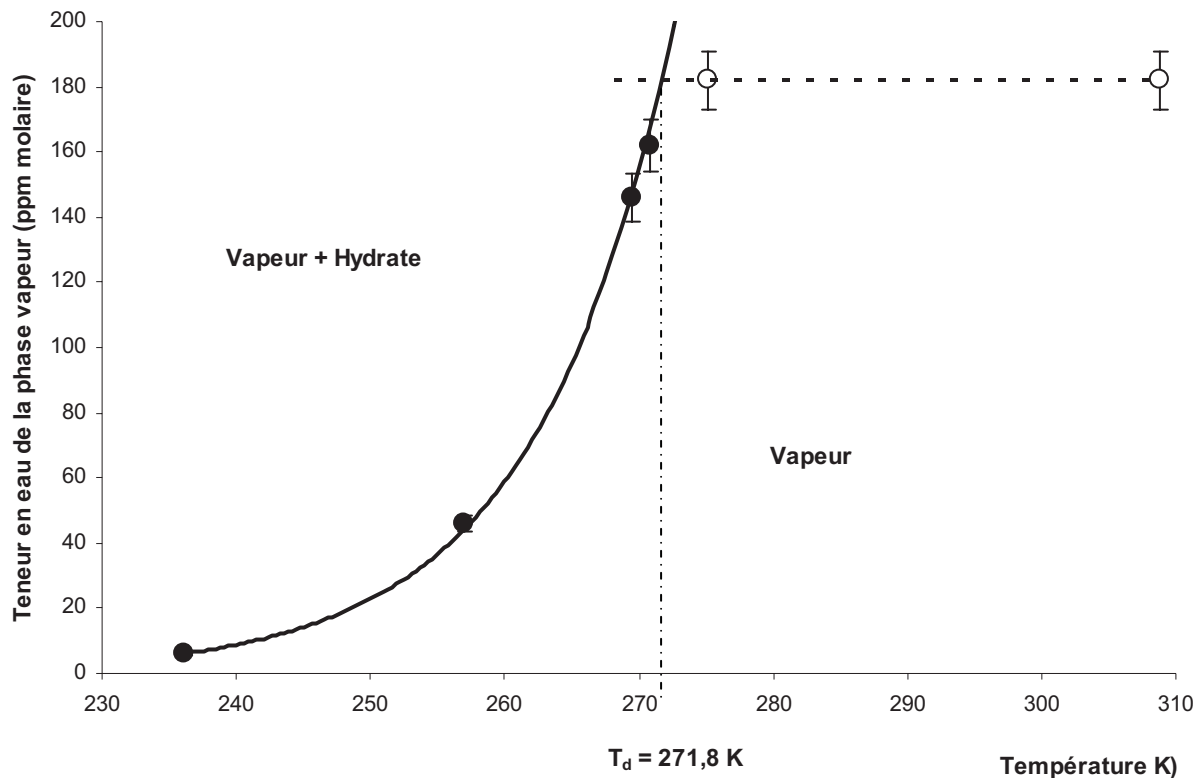


Figure 6-4 : Mélange M-2 - Température de dissociation de l'hydrate de méthane à 3 MPa

Nous avons utilisé l'équation d'état Cubic Plus Association (CPA), qui sera décrite dans la partie modélisation, pour tracer les courbes de saturation en eau du binaire méthane-eau en fonction de la pression aux températures expérimentales de formation des hydrates et s'assurer que les mélanges M-1 et M-2 ne présentaient aucun risque de condensation d'eau jusqu'à la température de formation des hydrates.

D'après la figure 6-5, on peut constater que pour le mélange M-2, avec une teneur de 183 ppm molaire d'eau et pour des pressions de 3 MPa et 3,5 MPa, on se trouve très largement dans le domaine monophasique vapeur jusqu'à la température de formation de l'hydrate.

Par contre, le mélange M-1, avec 227 ppm molaire d'eau à une pression de 5 MPa, se situe juste à la frontière du domaine diphasique à la température de formation de l'hydrate. Il existe un risque de condensation d'eau liquide dans ces conditions, mais le tableau 6-2 montre que les teneurs en eau mesurées au-dessus de la température de dissociation des hydrates sont quasiment identiques (224 et 230 ppm) ce qui nous conforte dans l'idée qu'il n'y a pas eu de formation d'une phase aqueuse. Il ne faut pas oublier que le modèle n'est pas parfait et qu'il est nécessaire de le confronter aux mesures expérimentales.

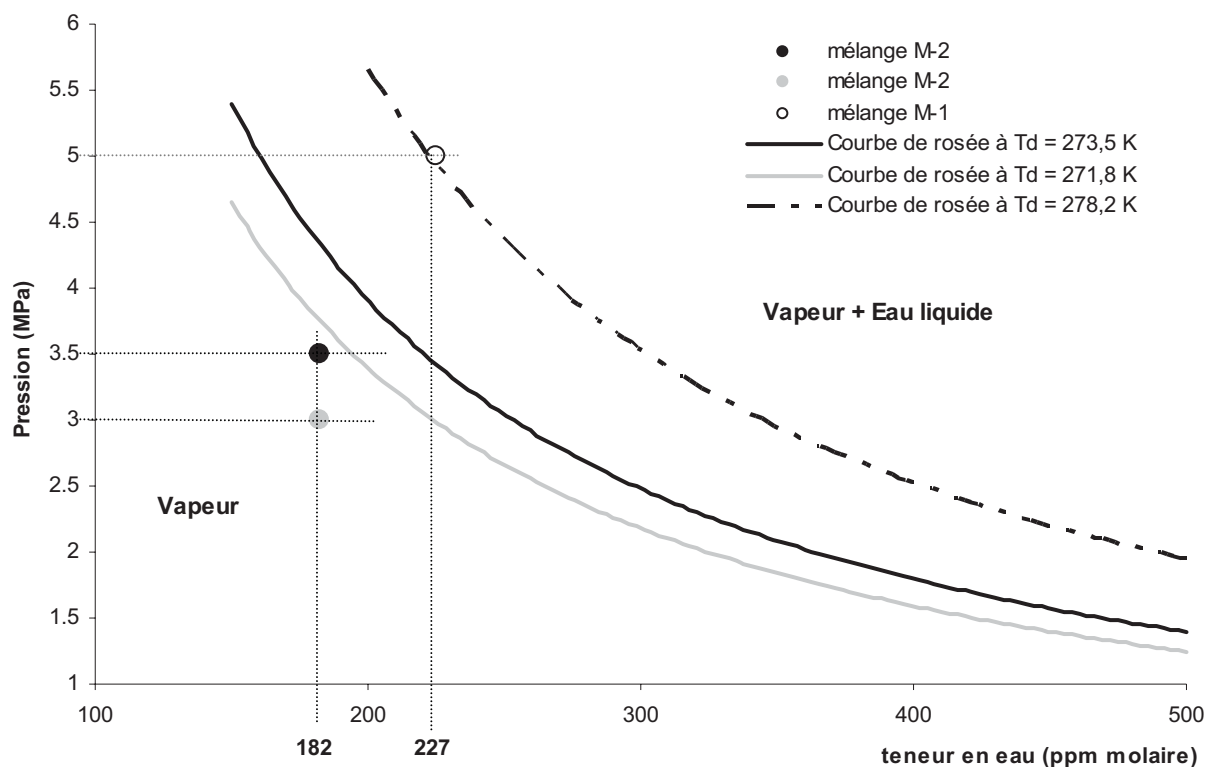


Figure 6-5 : Courbes de saturation en eau du binaire méthane–eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

Le tableau 6-5 résume les séries de mesures effectuées sur l'hydrate de méthane, en l'absence d'eau liquide. Nos résultats sont comparés à ceux de Aoyagi *et al.* (1980) et de Song *et al.* (2004). Les hydrates de méthane formés sont de structure cubique I.

Tableau 6-5 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate de méthane en l'absence d'une phase eau liquide et comparaison avec la littérature

Teneur en eau garantie par le fournisseur (ppm)	Teneur en eau mesurée (ppm)	P (MPa)	T _d expérimentale (K)
-	227 ± 11	5,0	278,2
182 ± 2	183 ± 9	3,5	273,5
	182 ± 9	3,0	271,8
-	178*	3,45*	270,0*
-	181**	3,45**	270,0**

* : Aoyagi *et al.* (1980).

** : Song *et al.* (2004).

Ces résultats montrent que nous avons bien maîtrisé les problèmes apparus lors de l'étude préliminaire relative à l'analyse de l'eau en phase vapeur (cf. mesures préliminaires par le Karl Fischer). Nos mesures dans le domaine monophasique sont en accord avec les valeurs données par les fournisseurs de gaz humides, ce qui montre que les analyses effectuées avec le coulomètre sont fiables et précises.

Nous constatons également un écart significatif entre la température de dissociation que nous avons déterminé à 3,5 MPa (273,5 K) et celle de la littérature à 3,45 MPa (270 K). Nous verrons le traitement de ces données dans la partie modélisation.

6.2.1 Hydrate d'éthane

La température de dissociation de l'hydrate d'éthane a été déterminée sur 2 mélanges E-1 et E-2 à la pression de 1,5 MPa.

L'écart entre la courbe de formation de l'hydrate et la courbe de condensation de l'éthane est relativement faible et diminue avec la pression. Par ailleurs, plus la pression est basse, plus la quantité d'eau contenue dans l'échantillon, qui est proportionnelle à la pression, est faible et difficile à mesurer avec l'appareil Karl Fischer. La valeur de 1,5 MPa est donc un compromis entre ces 2 contraintes.

Le tableau 6-6 et le tableau 6-7 représentent les mesures des teneurs en eau effectuées en fonction de la température de la cellule d'équilibre. La figure 6-6 et la figure 6-7 représentent les courbes de la teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et montrent la détermination de la température de dissociation.

Le premier mélange E-1 a été préparé par Air Products et la teneur en eau garantie par le fabricant est de 288 ppm (± 29 ppm). La teneur moyenne mesurée dans la zone monophasique est de 292 ppm. La pression est fixée à 1,5 MPa.

La température de dissociation de l'hydrate d'éthane dans ces conditions est de 271,3 K.

Tableau 6-6 : Mélange E-1 - Teneur en eau de la phase vapeur à 1,5 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
258,7	76	Vapeur – Hydrate
267,3	205	Vapeur - Hydrate
270,5	253	Vapeur - Hydrate
272,7	288	Vapeur
279,0	292	Vapeur
308,9	297	Vapeur

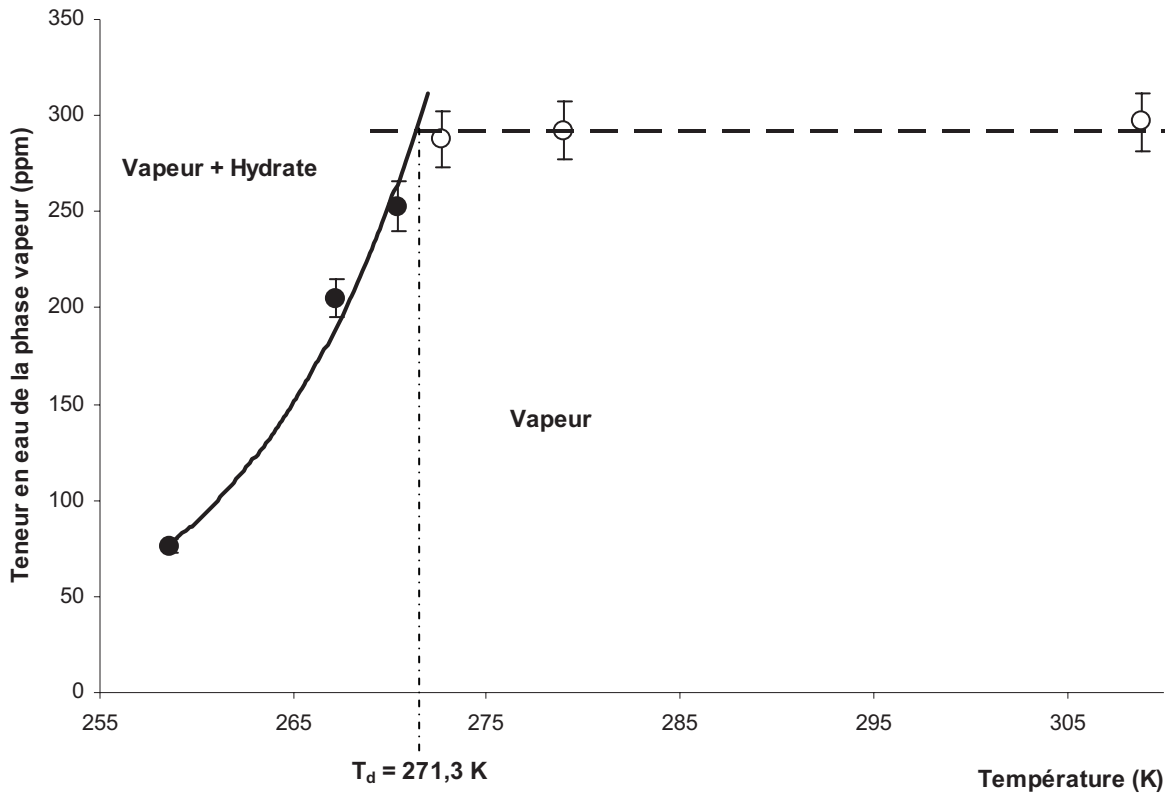


Figure 6-6 : Mélange E-1 - Température de dissociation de l'hydrate d'éthane à 1,5 MPa

Le second mélange E-2 a été réalisé en injectant 3 μ l d'eau liquide dans la cellule saphir et en fixant la pression d'éthane à 1,5 MPa. La teneur en eau théorique du mélange est de 380 ppm et la teneur effective mesurée est de 378 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate d'éthane dans ces conditions est de 275,6 K.

Tableau 6-7 : Mélange E-2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 1,5 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
257,7	89	Vapeur – Hydrate
263,2	137	Vapeur – Hydrate
268,2	199	Vapeur – Hydrate
270,2	246	Vapeur – Hydrate
272,4	294	Vapeur – Hydrate
273,4	318	Vapeur – Hydrate
2734	328	Vapeur – Hydrate
276,6	376	Vapeur
308,8	381	Vapeur

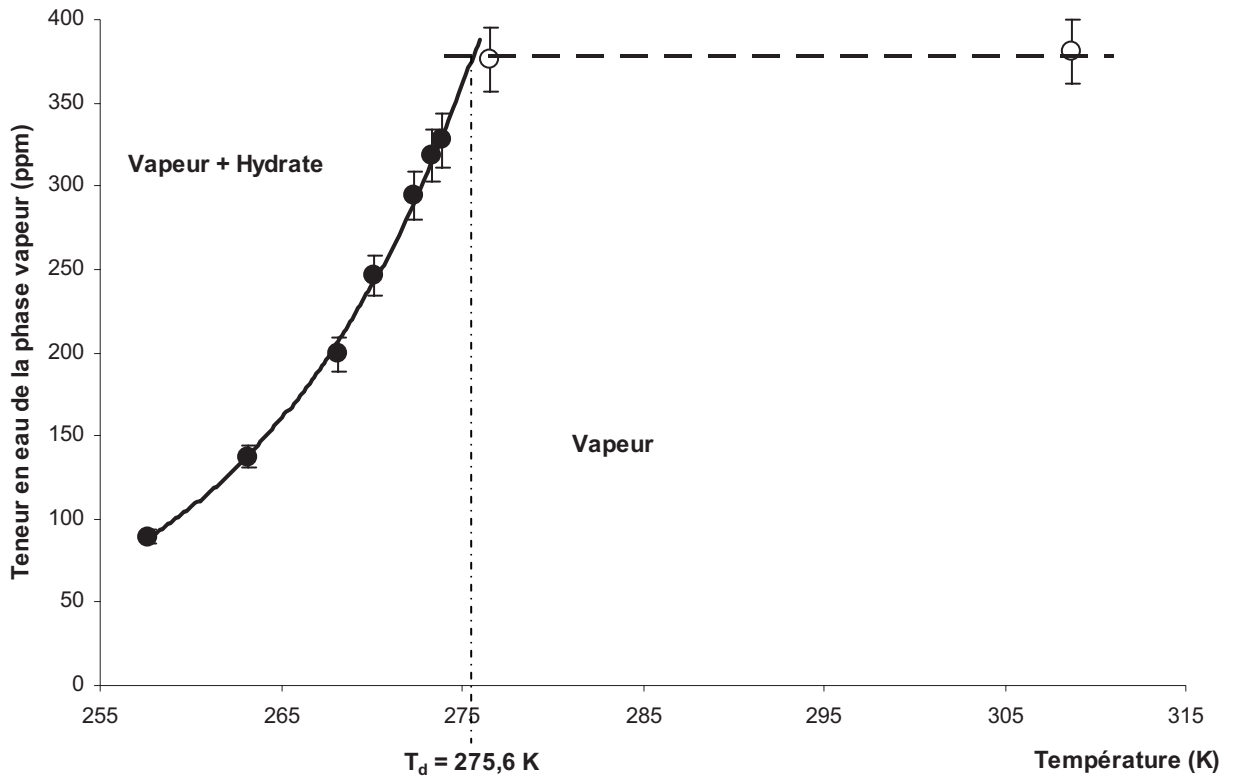


Figure 6-7 : Mélange E-2 - Température de dissociation de l'hydrate d'éthane à 1,5 MPa

Comme pour le méthane, nous avons utilisé l'équation d'état CPA pour tracer les courbes de saturation en eau du binaire éthane-eau en fonction de la pression aux températures expérimentales de formation des hydrates et s'assurer que les mélanges E-1 et E-2 ne présentaient aucun risque de condensation d'eau jusqu'à la température de formation des hydrates.

D'après la figure 6-8, on peut constater que pour les 2 mélanges E-1 et E-2 et pour une pression de 1,5 MPa, on se trouve très largement dans le domaine monophasique vapeur jusqu'à la température de formation de l'hydrate.

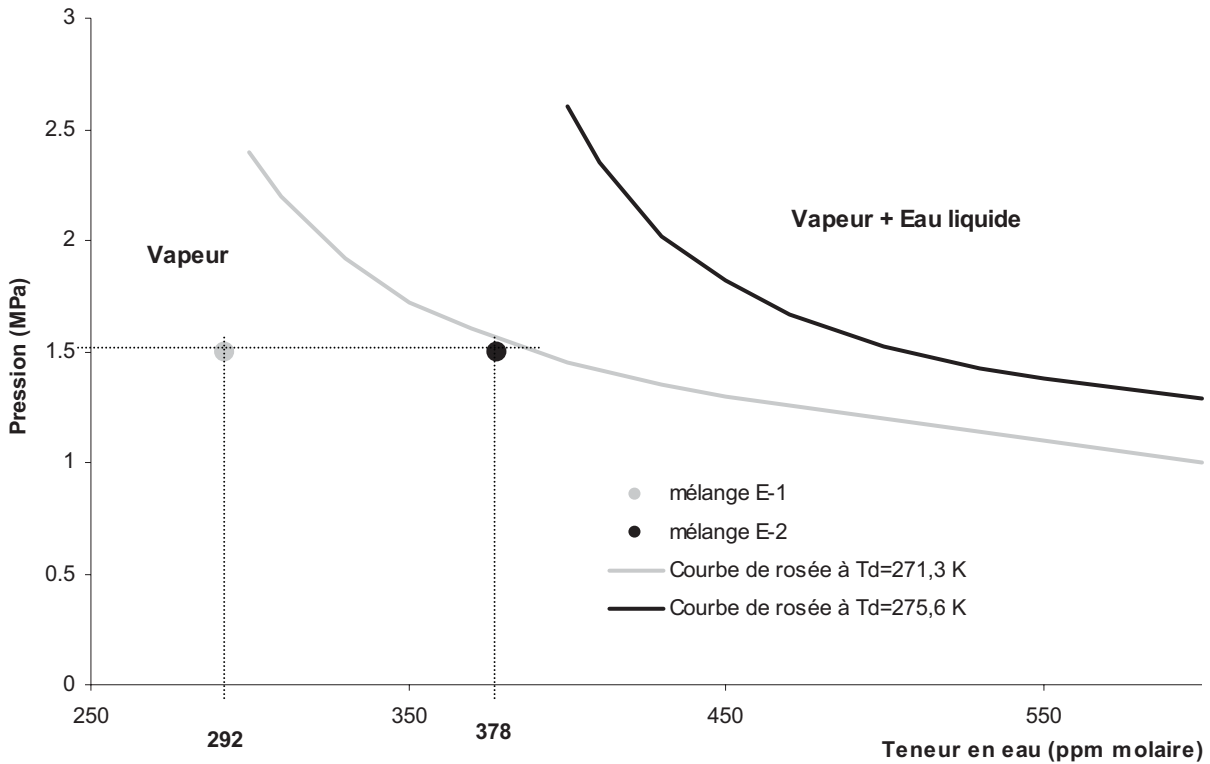


Figure 6-8 : Courbes de saturation en eau du binaire éthane–eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

Le tableau 6-8 résume les mesures effectuées sur l'hydrate d'éthane en l'absence d'eau liquide. Les hydrates d'éthane formés sont de structure cubique I.

Tableau 6-8 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate d'éthane en l'absence d'une phase eau liquide

Teneur en eau garantie par le fournisseur (ppm)	Teneur en eau (ppm)	P (MPa)	T _d expérimentale (K)
288 ± 29	292 ± 15	1,5	271,3
	378 ± 19	1,5	275,6

Comme pour l'hydrate de méthane, nous constatons que la teneur expérimentale en eau dans le domaine monophasique est en accord avec la valeur donnée par le fournisseur.

6.2.2 Hydrate de dioxyde de carbone

La température de dissociation de l'hydrate de dioxyde de carbone a été déterminée sur 3 mélanges C-1, C-2 et C-3 à la pression de 2 MPa. Comme pour l'éthane, la pression de l'isobare choisie est un compromis entre la saturation en eau et la condensation du dioxyde de carbone liquide.

Les tableaux 6-9, 6-10 et 6-11 donnent les résultats obtenus. Les figures 6-9, 6-10 et 6-11 représentent les courbes de la teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et montrent la détermination de la température de dissociation.

Le premier mélange C-1 a été réalisée en injectant 2,4 μ L d'eau liquide dans la cellule saphir et en fixant la pression de dioxyde de carbone à 2 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 357 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate de dioxyde de carbone dans ces conditions est de 276,3 K.

Tableau 6-9 : *Mélange C-1 - Teneur en eau de la phase vapeur à 2 MPa*

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
256,7	78	Vapeur – Hydrate
263,4	112	Vapeur – Hydrate
268,4	191	Vapeur – Hydrate
271,1	241	Vapeur – Hydrate
273,0	288	Vapeur – Hydrate
274,0	295	Vapeur – Hydrate
275,2	323	Vapeur – Hydrate
275,7	342	Vapeur – Hydrate
283,0	357	Vapeur
308,4	357	Vapeur

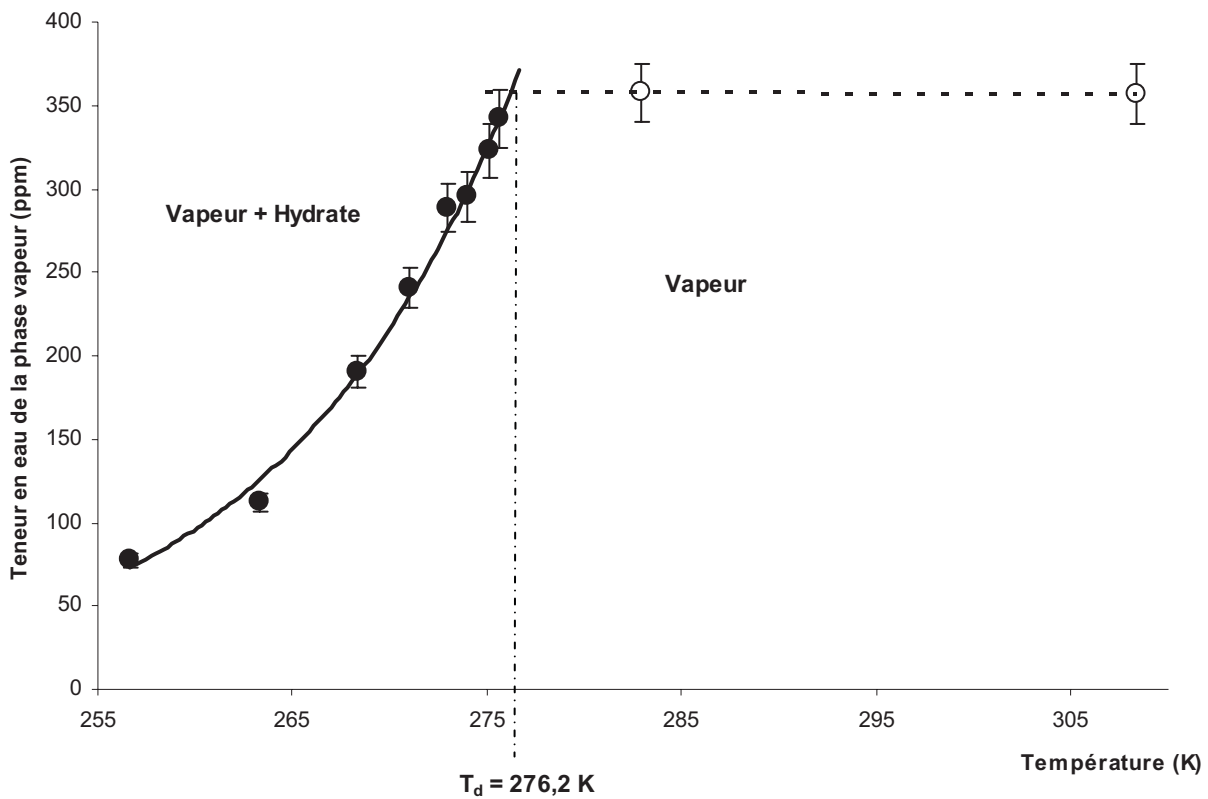


Figure 6-9 : Mélange C1 - Température de dissociation de l'hydrate de CO_2 à 2 MPa

Le second mélange C-2 a été réalisé en injectant 2,5 μL d'eau liquide dans la cellule saphir et en fixant la pression de dioxyde de carbone à 2 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 280 ppm. On peut observer qu'en ayant injecté des quantités d'eau quasiment identiques pour les mélanges C-1 et C-2, nous aboutissons à des teneurs en eau assez différentes. Cela montre, comme nous l'avons indiqué lors de la préparation du mélange M-1, la difficulté d'obtenir une teneur en eau souhaitée.

La température de dissociation de l'hydrate de dioxyde de carbone dans ces conditions est de 272,5 K.

Tableau 6-10 : Mélange C2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 2 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
255,6	73	Vapeur - Hydrate
264,1	144	Vapeur - Hydrate
270,3	234	Vapeur - Hydrate
271,3	245	Vapeur - Hydrate
271,9	270	Vapeur - Hydrate
282,7	274	Vapeur
308,2	286	Vapeur

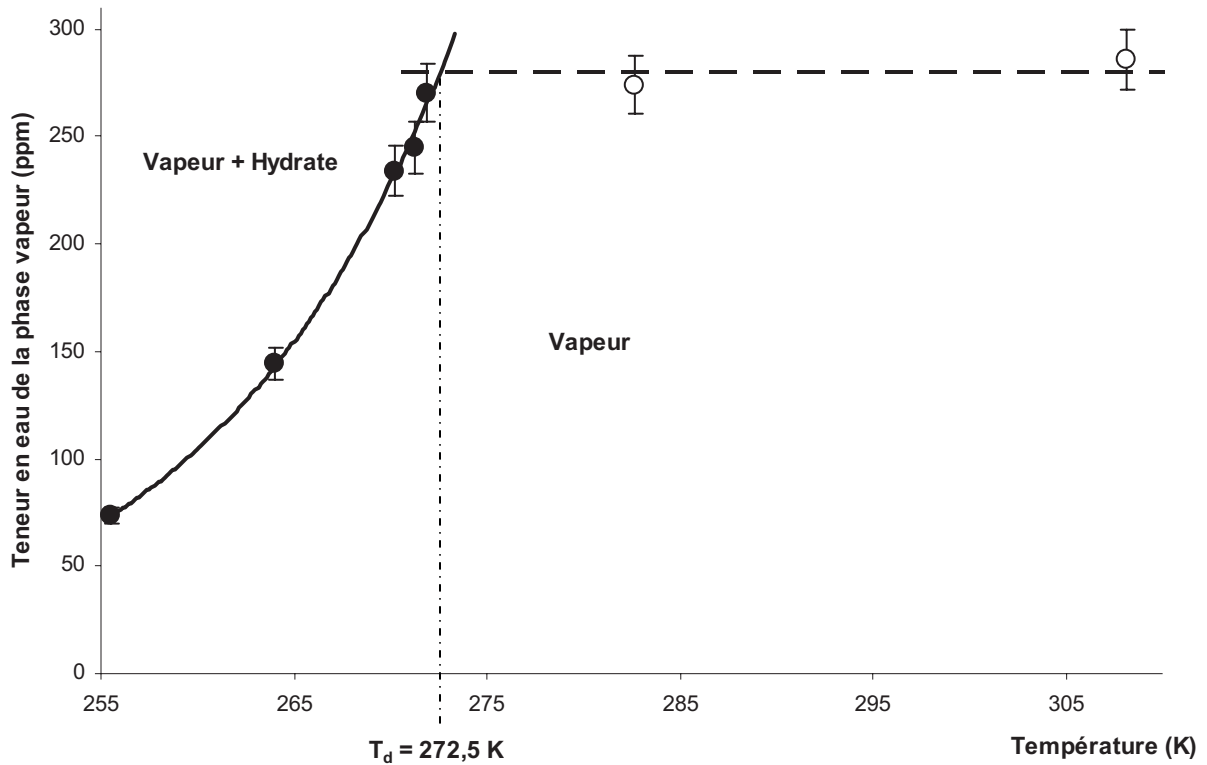


Figure 6-10 : Mélange C-2 - Température de dissociation de l'hydrate de CO_2 à 2 MPa

Le troisième mélange C-3 a été réalisé en injectant 1,8 μL d'eau liquide dans la cellule saphir et en fixant la pression de dioxyde de carbone à 2 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 252 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate de dioxyde de carbone dans ces conditions est de 271,4 K.

Tableau 6-11 : Mélange C3 - Teneur en eau de la phase vapeur à 2 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
256,2	82	Vapeur – Hydrate
263,0	119	Vapeur - Hydrate
265,8	178	Vapeur - Hydrate
268,0	203	Vapeur - Hydrate
270,1	234	Vapeur - Hydrate
271,6	249	Vapeur
274,4	256	Vapeur
308,4	251	Vapeur

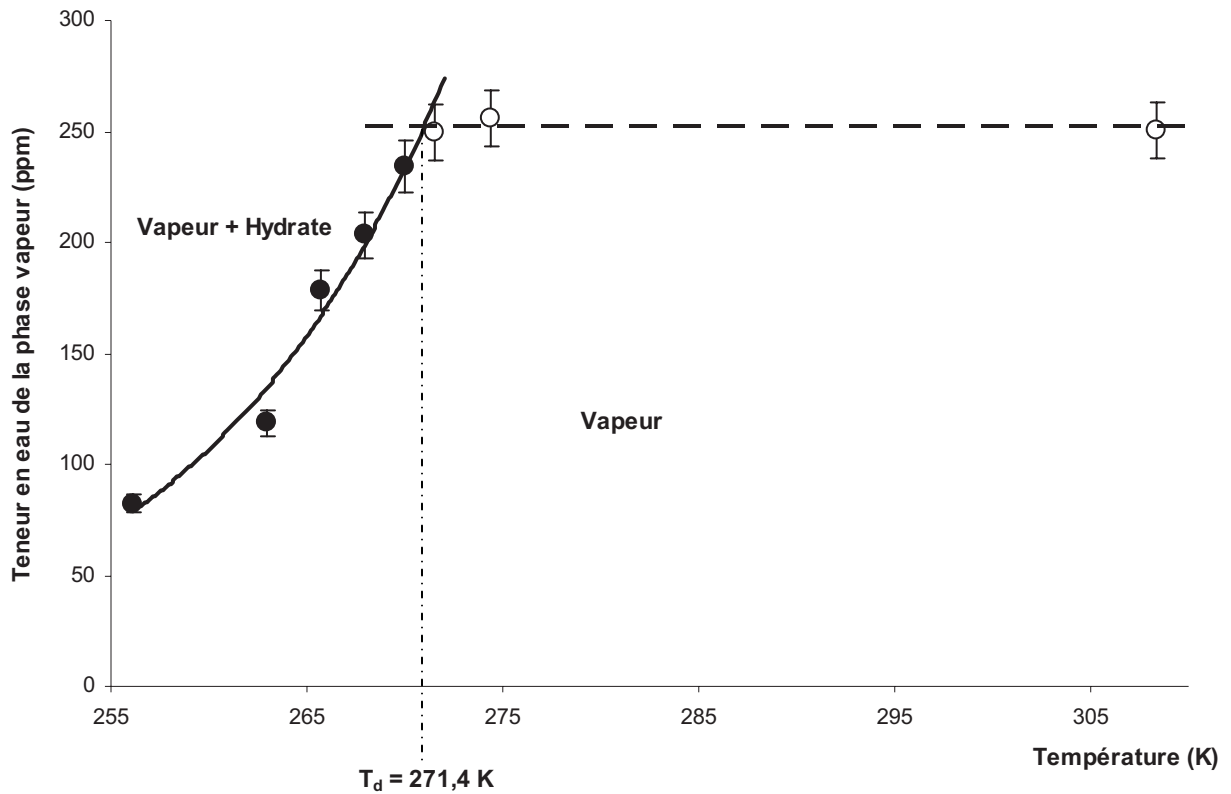


Figure 6-11 : Mélange C-2 - Température de dissociation de l'hydrate de CO_2 à 2 MPa

Comme pour le méthane et l'éthane, nous avons utilisé l'équation d'état CPA pour tracer les courbes de saturation en eau du binaire dioxyde de carbone-eau en fonction de la pression aux températures expérimentales de formation des hydrates et s'assurer que les mélanges C-1, C-2 et C-3 ne présentaient aucun risque de condensation d'eau jusqu'à la température de formation des hydrates.

D'après la figure 6-12, on peut constater que pour les 3 mélanges C-1, C-2 et C-3 pour une pression de 2 MPa, on se trouve très largement dans le domaine monophasique vapeur jusqu'à la température de formation de l'hydrate.

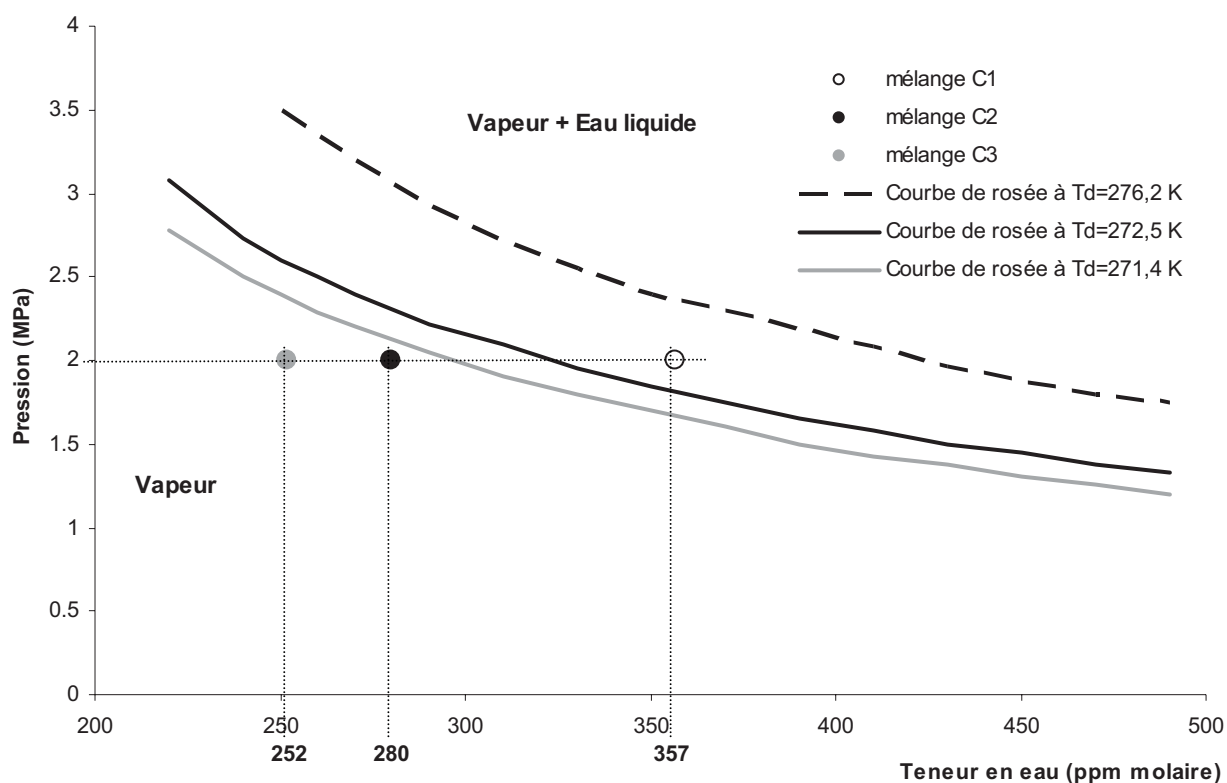


Figure 6-12 : Courbes de saturation en eau du binaire CO_2 – eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

Les séries de mesures réalisées sur l'hydrate de dioxyde de carbone, en l'absence d'eau liquide, sont résumées dans le tableau 6-12. Les hydrates de dioxyde de carbone formés sont de structure cubique I.

Tableau 6-12 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate CO_2 en l'absence d'une phase eau liquide et comparaison avec la littérature

Teneur en eau (ppm)	P (MPa)	T_d expérimentale (K)
357 ± 18	2	276,2
280 ± 14	2	272,5
252 ± 13	2	271,4
278*	2,07*	273,2*

* : Song et Kobayashi (1987).

Nous constatons que la température de dissociation que nous avons mesurée durant la deuxième série de mesures à 2 MPa ($T_d=272,5$ K) est proche de celle mesurée par Song et Kobayashi (1987).

6.2.3 Hydrate Mixte 1

Nous avons étudié la formation d'hydrates mixtes de trois mélanges gazeux différents, en l'absence d'une phase aqueuse. Le premier hydrate mixte étudié (Mixte1) est composé d'eau, de méthane, d'éthane et de dioxyde de carbone.

Le mélange CH₄-C₂H₆-CO₂ a été préparé par Air Liquide avec les compositions molaires suivantes : CH₄ (59,958 ± 0,05 %) – C₂H₆ (10,009 ± 0,1 %) – CO₂ (30,032 ± 0,05 %).

Cinq séries de mesures avec différentes teneurs en eau de la phase gazeuse ont été réalisées. Dans les trois premières séries, nous formons des hydrates ayant une structure cubique I (P = 4 MPa), tandis que dans les quatrième et cinquième séries de mesures, nous formons des hydrates ayant une structure cubique II (P = 1,3 MPa).

Les tableaux 6-13 à 6-17 donnent les teneurs en eau de la phase gazeuse en fonction de la température de la cellule d'équilibre. Les figures 6-13 à 6-17 représentent les courbes teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et la détermination de la température de dissociation.

Le premier mélange Mixte1-1 a été réalisé en injectant 5 µL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux jusqu'à une pression de 4 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 187 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 275,0 K.

Tableau 6-13 : *Mélange Mixte1-1 - Teneur en eau de la phase vapeur à 4 MPa*

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
246,0	20	Vapeur - Hydrate
258,6	55	Vapeur - Hydrate
272,8	148	Vapeur - Hydrate
275,0	184	Vapeur
278,8	184	Vapeur
291,0	178	Vapeur
308,4	200	Vapeur

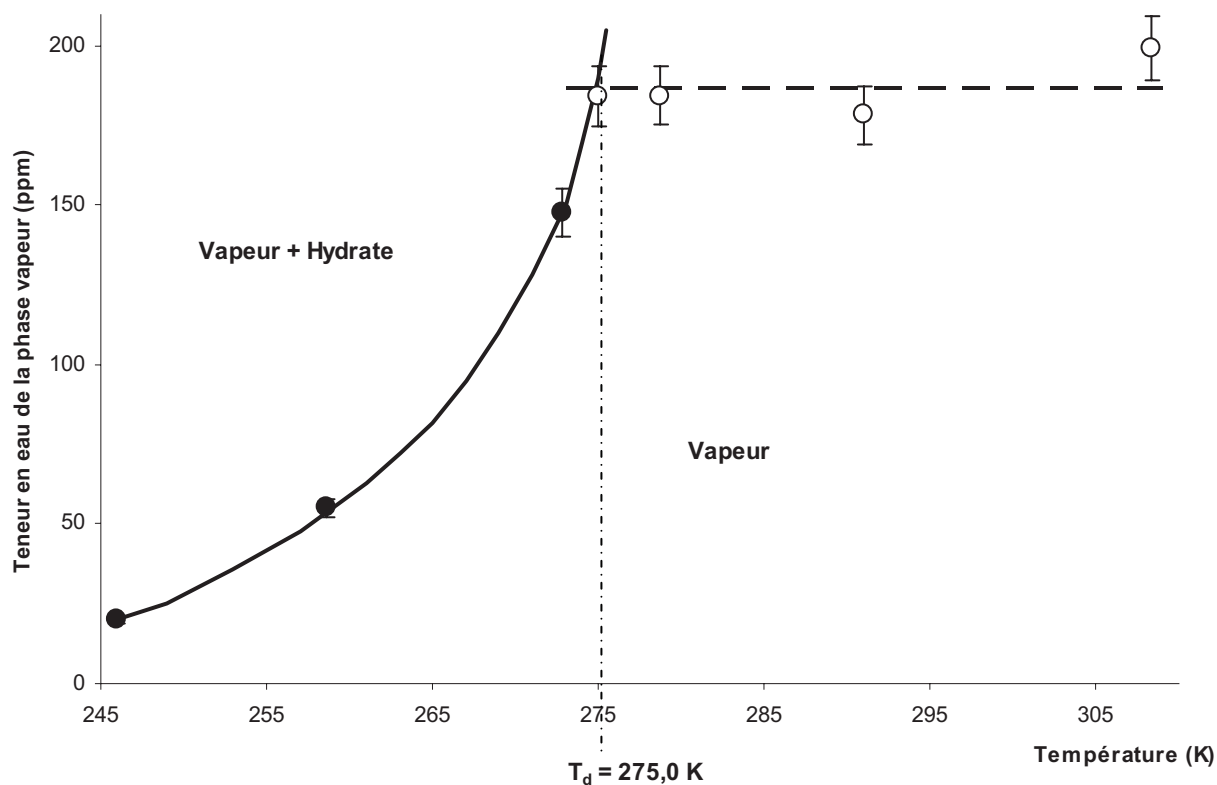


Figure 6-13 : Mélange Mixte1-1 - Température de dissociation à 4 MPa

Le second mélange Mixte1-2 a été réalisé en injectant 4,9 μL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux jusqu'à une pression de 4 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 190 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 274,4 K.

Tableau 6-14 : Mélange Mixte1-2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 4 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
246,2	39	Vapeur - Hydrate
259,9	59	Vapeur - Hydrate
268,0	120	Vapeur - Hydrate
271,3	148	Vapeur - Hydrate
273,1	167	Vapeur - Hydrate
277,6	188	Vapeur
279,7	184	Vapeur
308,4	198	Vapeur

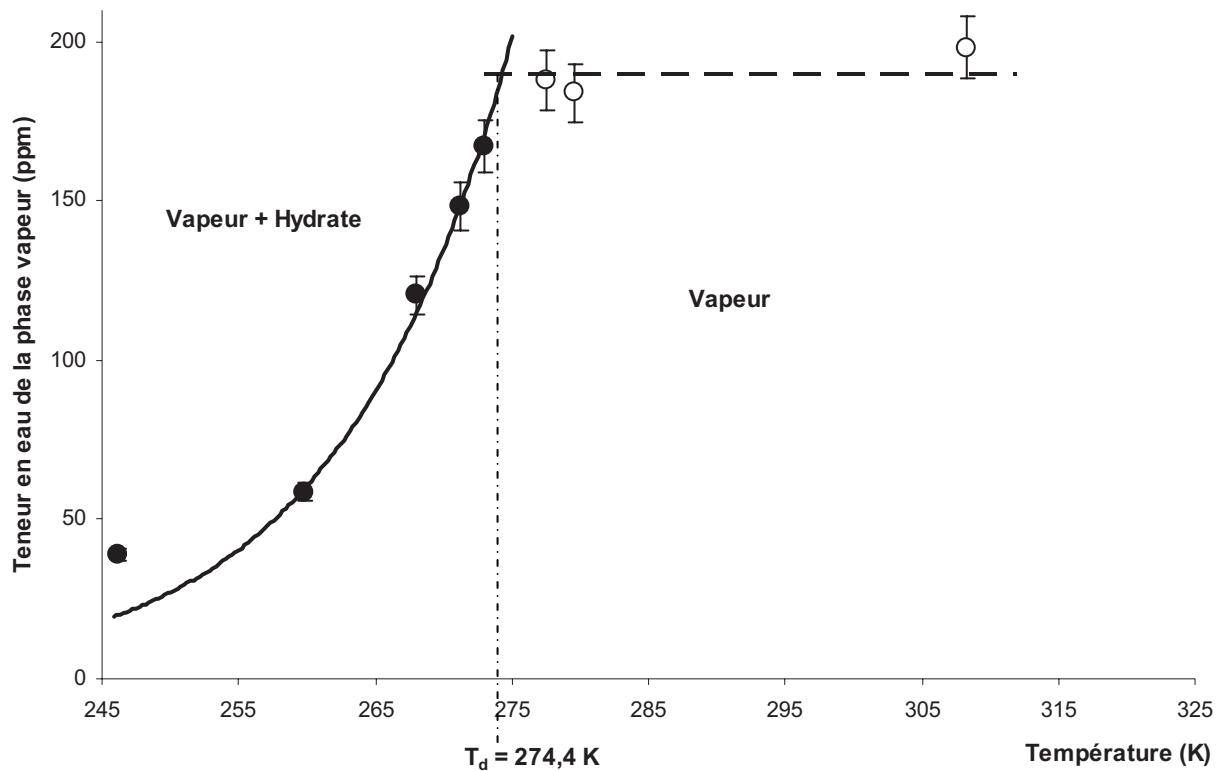


Figure 6-14 : Mélange Mixte1-2 - Température de dissociation à 4 MPa

Les résultats de ces deux premières séries de mesures montrent l'excellente répétabilité de nos essais. Par contre, sur la figure 6-14 nous pouvons constater que le point correspondant à la température la plus basse se trouve très décalé par rapport à la courbe de lissage des autres points. Nous n'avons certainement pas attendu suffisamment longtemps pour que l'équilibre soit atteint.

Le troisième mélange Mixte1-3 a été réalisé en injectant 7 μL d'eau liquide dans la cellule saphir. Le mélange gazeux est ensuite introduit et sa pression est fixée à 4 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 290 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 280,2 K.

Tableau 6-15 : Mélange Mixte1-3 - Teneur en eau de la phase vapeur à 4 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
245,3	45	Vapeur - Hydrate
261,3	73	Vapeur - Hydrate
269,4	106	Vapeur - Hydrate
272,1	160	Vapeur - Hydrate
273,9	178	Vapeur - Hydrate
275,9	205	Vapeur - Hydrate
278,2	252	Vapeur - Hydrate
280,2	284	Vapeur
282,9	287	Vapeur
308,6	299	Vapeur

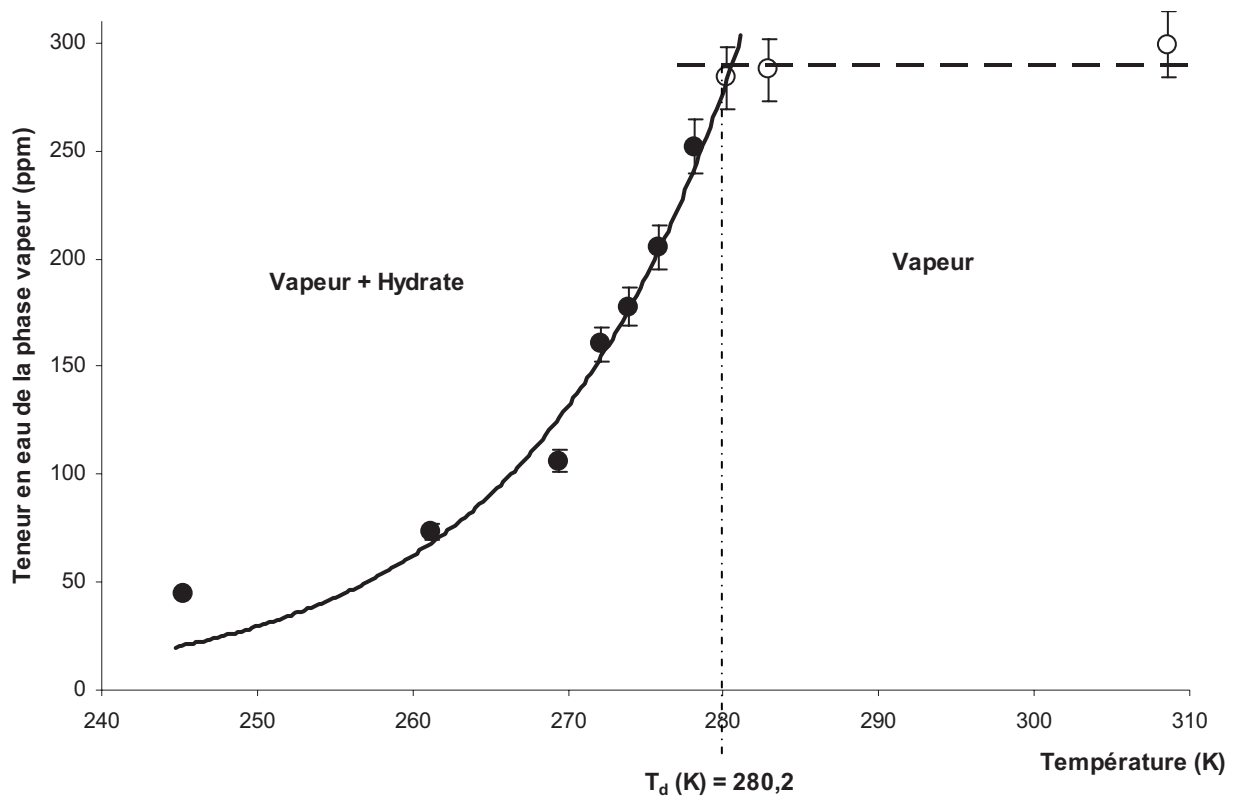


Figure 6-15 : Mélange Mixte1-3 - Température de dissociation de l'hydrate à 4 MPa

Dans le cas du mélange Mixte1, il est possible de former des hydrates de structure II à condition que la pression d'équilibre soit inférieure à 1,5 MPa. Les deux derniers mélanges Mixte 1-4 et Mixte 1-5 ont été étudiés dans cette condition de pression.

Le quatrième mélange Mixte1-4 a été réalisé en injectant 5 μ L d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux jusqu'à une pression de 1,3 MPa. La teneur en eau mesurée à 307 K est de 495 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 270,2 K. A cette température, la teneur en eau à saturation du mélange, calculée par l'équation d'état CPA, est de 410 ppm (figure 6-18). Lors de la descente en température, une phase aqueuse va donc se former avant d'atteindre la température de formation de l'hydrate. Compte tenu de la très faible quantité d'eau présente dans la phase gazeuse, il est quasiment sûr que dès que l'hydrate se formera, la phase eau liquide disparaîtra.

Tableau 6-16 : *Mélange Mixte1-4 - Teneur en eau de la phase vapeur à 1,3 MPa*

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
259,0	107	Vapeur - Hydrate
263,8	192	Vapeur - Hydrate
264,5	196	Vapeur - Hydrate
265,6	212	Vapeur - Hydrate
266,8	266	Vapeur - Hydrate
268,2	318	Vapeur - Hydrate
269,3	371	Vapeur - Hydrate
271,4	407	Vapeur – Eau liquide
274,9	429	Vapeur – Eau liquide
307,2	495	Vapeur

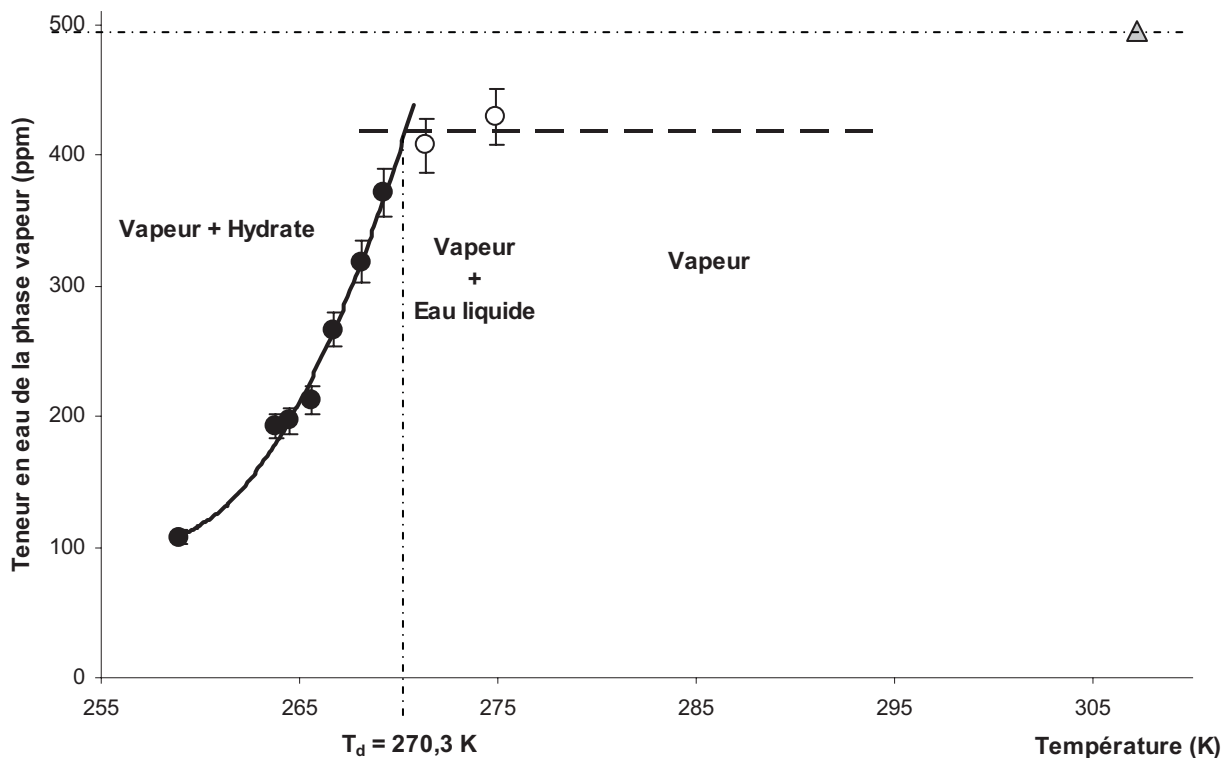


Figure 6-16 : Mélange Mixte1-4 - Température de dissociation de l'hydrate à 1,3 MPa

Nous pouvons constater sur la figure 6-16 qu'il existe une différence de teneur en eau de la phase vapeur d'environ 90 ppm entre les points expérimentaux se trouvant juste à une température supérieure à la formation de l'hydrate (271,4 K et 274,9 K) et celui mesuré à 307,2 K. À cette température, l'eau liquide s'est complètement vaporisée et seule une phase gazeuse est présente dans le circuit

Le cinquième mélange Mixte1-5 a été réalisé en injectant 3,5 μL d'eau liquide dans la cellule saphir afin d'éviter la formation d'une phase aqueuse. Le mélange gazeux est ensuite introduit jusqu'à la pression de 1,3 MPa. La teneur en eau moyenne mesurée du mélange est de 233 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate dans ces conditions est de 266,8 K.

Tableau 6-17 : Mélange Mixte1-5 - Teneur en eau de la phase vapeur à 1,3 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
258,8	107	Vapeur - Hydrate
262,8	137	Vapeur - Hydrate
264,6	154	Vapeur - Hydrate
265,7	195	Vapeur - Hydrate
266,8	214	Vapeur - Hydrate
268,6	222	Vapeur
287,8	228	Vapeur
308,4	249	Vapeur

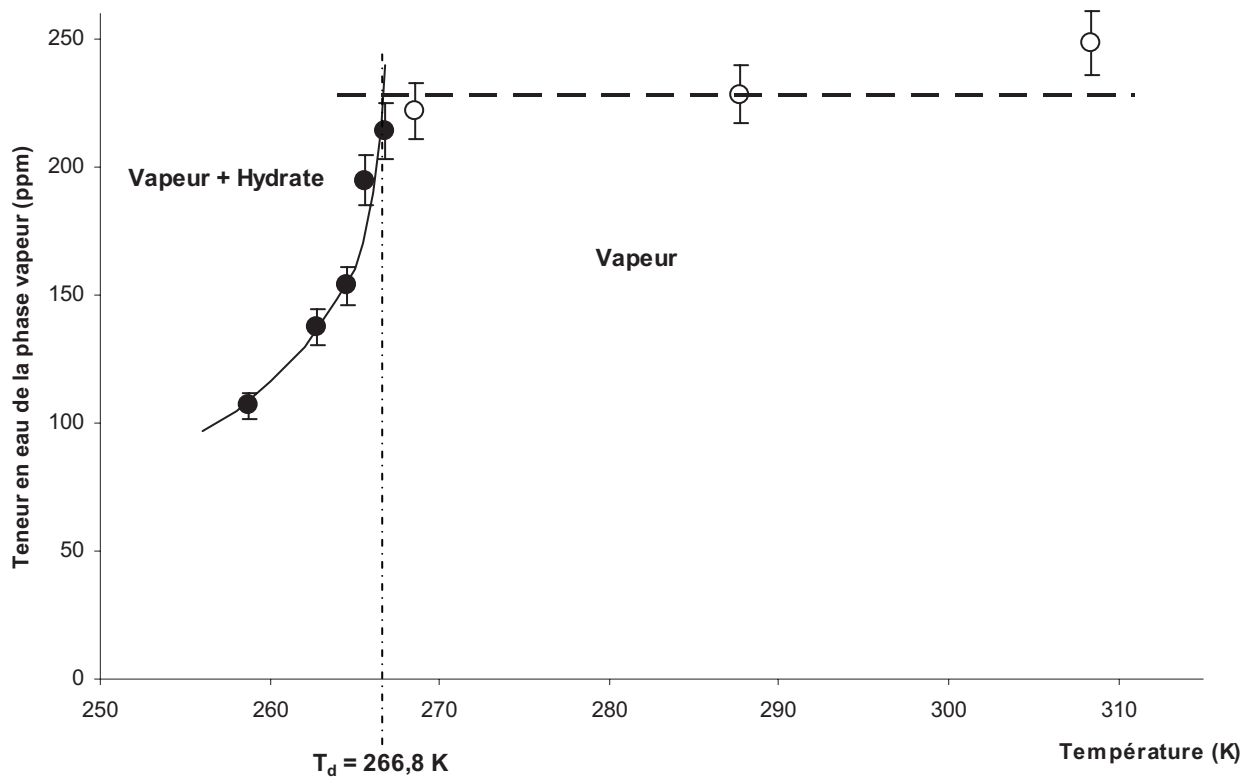


Figure 6-17 : Mélange Mixte1-5 - Température de dissociation de l'hydrate à 1,3 MPa

Bilan des mesures effectuées sur le mélange Mixte1

Comme dans le cas des constituants gazeux purs, nous avons utilisé l'équation d'état CPA pour tracer les courbes de saturation en eau du mélange Mixte1 – eau en fonction de la pression, aux températures expérimentales de formation des hydrates afin de s'assurer que les mélanges ne présentaient aucun risque de condensation d'eau jusqu'à la température de formation des hydrates (à l'exception du mélange Mixte1-4).

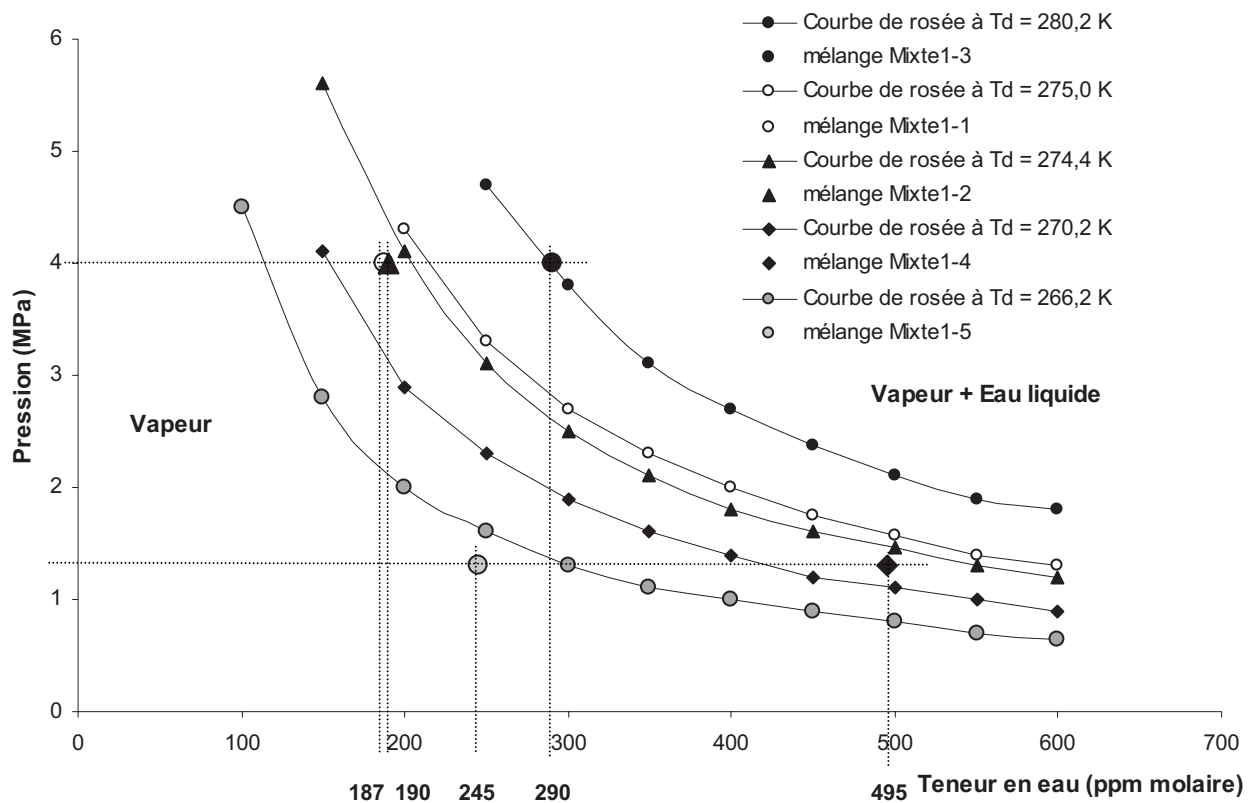


Figure 6-18 : Courbes de saturation en eau du mélange Mixte1 – eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

D'après la figure 6-18, on peut constater que pour les mélanges Mixte1-1, Mixte1-2 et Mixte1-5, on se trouve très largement dans le domaine monophasique vapeur jusqu'à la température de formation de l'hydrate aux pressions d'équilibre.

Pour le mélange Mixte1-3, on se trouve juste sur la courbe de saturation en eau à la température de formation de l'hydrate et, comme nous l'avons déjà souligné, pour le mélange Mixte1-4 la formation d'une phase eau liquide avant la température de formation de l'hydrate est certaine.

Dans le tableau 6-18 sont regroupés les résultats obtenus avec le mélange Mixte1. Les hydrates formés à 4 MPa sont de structure cubique I et ceux formés à 1,3 MPa sont de structure cubique II.

Tableau 6-18 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate du mélange Mixte1

Teneur en eau (ppm)	Présence d'une présence aqueuse	P (MPa)	T _d expérimentale (K)
187 ± 9	Non	4,0	275,0
190 ± 10	Non	4,0	274,4
290 ± 15	Non	4,0	280,2
495 ± 25	Oui	1,3	270,2
233 ± 12	Non	1,3	266,2

6.2.4 Hydrate Mixte 2

Le mélange Mixte 2, préparé par la société Air Liquide, est constitué de CH₄-C₃H₈. Sa composition molaire est la suivante : CH₄ (94,68 ± 0,11 %) – C₃H₈ (5,32 ± 0,11 %). C'est le même mélange qui a été étudié par Song et Kobayashi (1982).

Durant les séries de mesures effectuées avec ce mélange, nous formons uniquement des hydrates mixtes ayant une structure cubique II, quelle que soit la pression.

Le tableau 6-19 et le tableau 6-20 donnent les teneurs en eau déterminées par analyse Karl Fischer en fonction de la température de la cellule d'équilibre. La figure 6-19 et la figure 6-20 représentent les courbes de teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et la détermination de la température de dissociation.

Le premier mélange Mixte2-1 a été réalisé en injectant 6 µL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux jusqu'à une pression de 5 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 137 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 275,0 K.

Tableau 6-19 : Mélange Mixte2-1 – Teneur en eau de la phase vapeur à 5 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
244,0	28	Vapeur - Hydrate
255,4	32	Vapeur - Hydrate
265,9	66	Vapeur - Hydrate
268,0	77	Vapeur - Hydrate
272,4	98	Vapeur - Hydrate
275,0	127	Vapeur - Hydrate
277,9	135	Vapeur
308,2	140	Vapeur

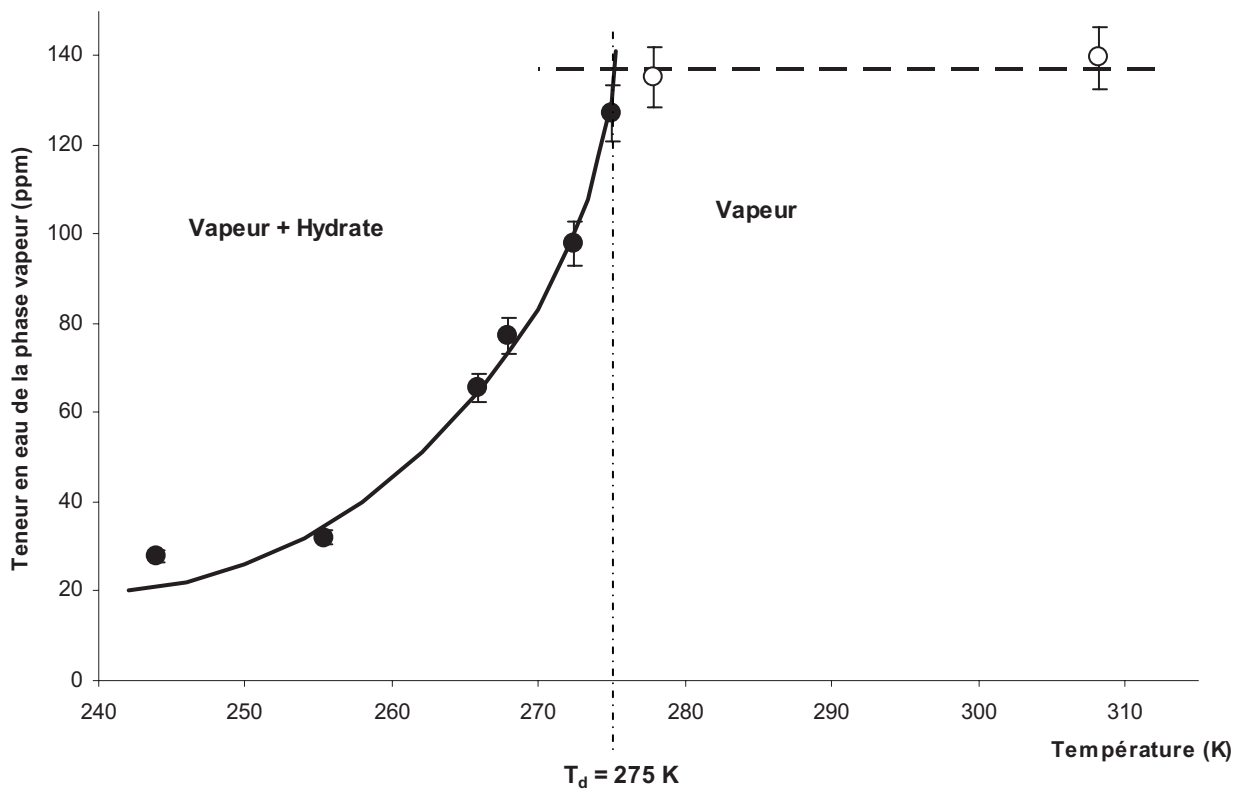


Figure 6-19 : Mélange Mixte2-1 - Température de dissociation à 5 MPa

Pour le second mélange Mixte2-2, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales les plus proches possibles de celles de Song et Kobayashi (1982) : pression d'équilibre égale à 2,07 MPa et teneur en eau de 427 ppm

Ainsi, le mélange Mixte2-2 a été réalisé en injectant 3,5 μL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux jusqu'à une pression de 2,07 MPa. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 391 ppm.

La température de dissociation de l'hydrate formé dans ces conditions est de 279,8 K.

Tableau 6-20 : Mélange Mixte2-2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 2,07 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
243,7	38	Vapeur - Hydrate
257,2	77	Vapeur - Hydrate
268,9	132	Vapeur - Hydrate
272,6	189	Vapeur - Hydrate
275,3	264	Vapeur - Hydrate
277,9	304	Vapeur - Hydrate
280,2	372	Vapeur
282,6	398	Vapeur
308,2	403	Vapeur

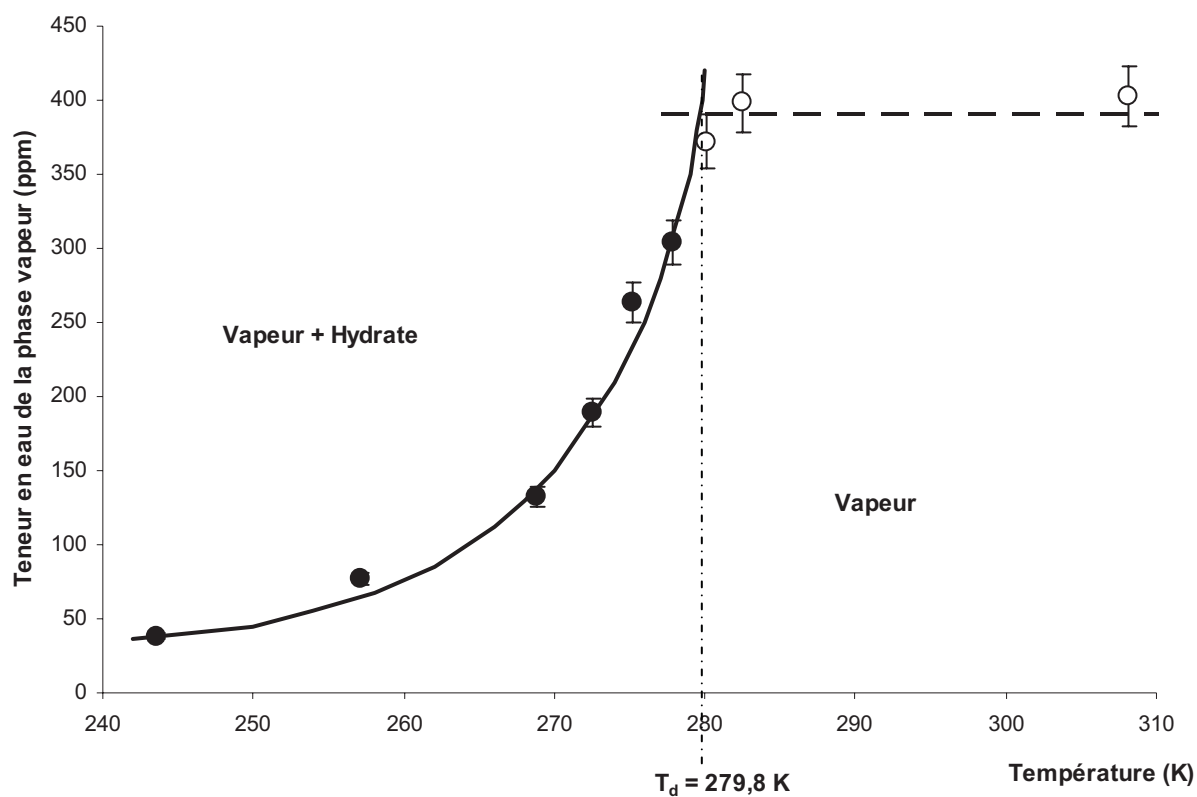


Figure 6-20 : Mélange Mixte2-2 - Température de dissociation à 2,07 MPa

Comme pour les autres systèmes, nous avons utilisé l'équation d'état CPA pour tracer les courbes de saturation en eau du mélange Mixte2–eau en fonction de la pression aux températures expérimentales de formation des hydrates.

L'examen de la figure 6-21 montre que pour les deux séries de mesures, les teneurs en eau sont très inférieures à la saturation en eau à la température de formation de l'hydrate.

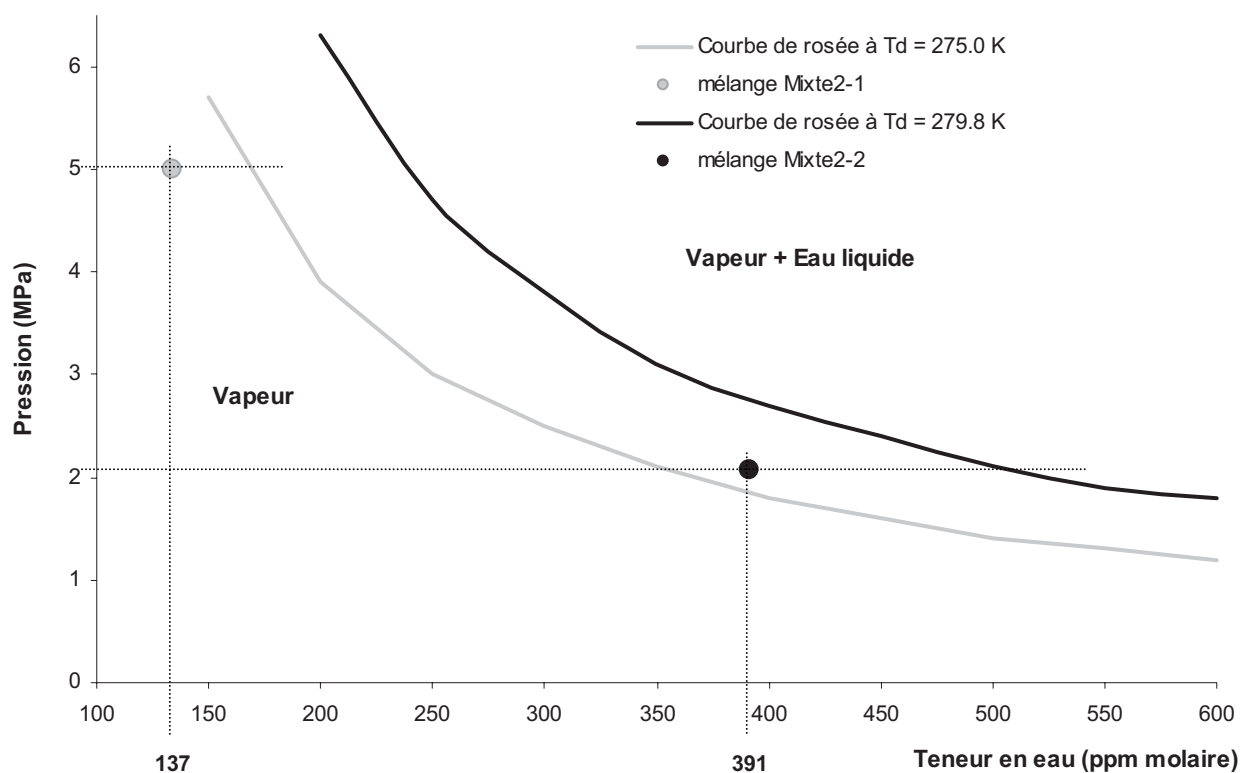


Figure 6-21 : Courbes de saturation en eau du mélange Mixte2–eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

Dans le tableau 6-21, sont regroupés les résultats obtenus avec le mélange Mixte2. Les hydrates formés sont de structure cubique II.

Tableau 6-21 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate du mélange Mixte2 et comparaison avec la littérature

Teneur en eau (ppm)	P (MPa)	T _d expérimentale (K)
137 ± 7	5,0	275,0
391 ± 20	2,07	279,8
427*	2,07*	277,2*

*Song et Kobayashi (1982).

Nous pouvons constater que la température de dissociation de l'hydrate Mixte2 que nous avons déterminée à 2,07 MPa est légèrement différente de celle mesurée par Song et Kobayashi (1982).

6.2.5 Hydrate Mixte 3

Le mélange (Mixte 3) CH₄-C₂H₆-C₃H₈-CO₂ a été fourni par Air Liquide avec les compositions molaires suivantes : CH₄ (82,995 ± 0,11 %) - C₂H₆ (8,001 ± 0,16 %) - C₃H₈ (3,005 ± 0,06 %) - CO₂ (5,99 ± 0,12 %). La composition de ce mélange est proche de celle d'un gaz naturel.

La température de dissociation de l'hydrate mixte 3 a été déterminée sur deux mélanges pour 2 isobares : 5,06 MPa et 7 MPa. Les mélanges étudiés et les isobares utilisées nous permettent d'être dans les conditions de transport par gazéoduc du gaz naturel.

Le tableau 6-22 et le tableau 6-23 regroupent les mesures des teneurs en eau effectuées en fonction de la température de la cellule d'équilibre. La figure 6-22 et la figure 6-23 représentent les courbes teneur en eau de la phase vapeur en fonction de la température et la détermination de la température de dissociation.

Le premier mélange Mixte3-1 a été préparé en injectant 3,5 µL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux à une pression de 5,06 MPa.

La température de dissociation de l'hydrate mixte3-1 est de 276,7 K. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 151 ppm.

Tableau 6-22 : *Mélange Mixte3-1 Teneur en eau de la phase vapeur à 5,06 MPa*

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
247,2	24	Vapeur - Hydrate
258,6	40	Vapeur - Hydrate
268,0	77	Vapeur - Hydrate
272,7	95	Vapeur - Hydrate
275,9	133	Vapeur - Hydrate
279,3	150	Vapeur
283,0	150	Vapeur
307,9	153	Vapeur

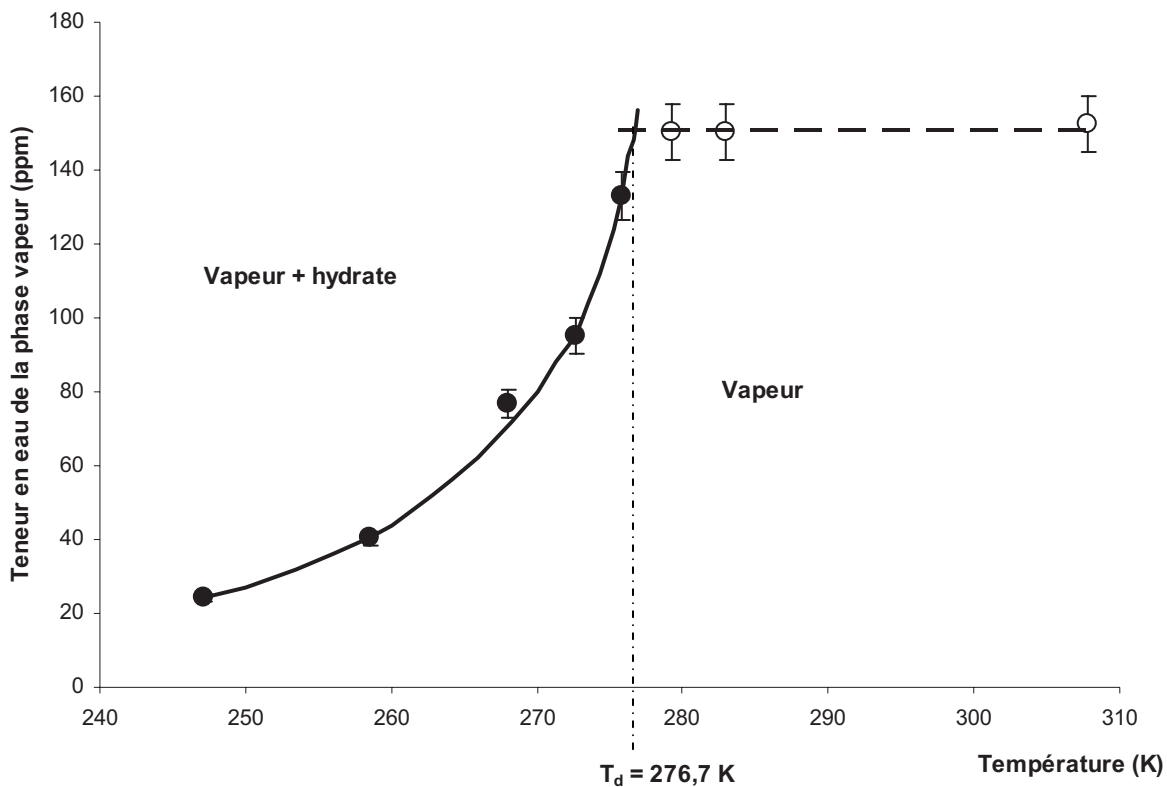


Figure 6-22 : Mélange Mixte3-1 - Température de dissociation à 5,06 MPa

Le deuxième mélange Mixte3-2 a été préparé en injectant 2,5 μL d'eau liquide dans la cellule saphir et en introduisant le mélange gazeux à une pression de 7 MPa.

La température de dissociation de l'hydrate mixte3-2 est de 272,8 K. La teneur moyenne en eau mesurée du mélange est de 105 ppm.

Tableau 6-23 : Mélange Mixte3-2 - Teneur en eau de la phase vapeur à 7 MPa

Température (K)	Teneur en eau de la phase vapeur (ppm)	Phase présente
242,9	28	Vapeur - Hydrate
256,4	44	Vapeur - Hydrate
266,0	79	Vapeur - Hydrate
270,4	92	Vapeur - Hydrate
273,4	107	Vapeur - Hydrate
280,5	104	Vapeur
308,34	104	Vapeur

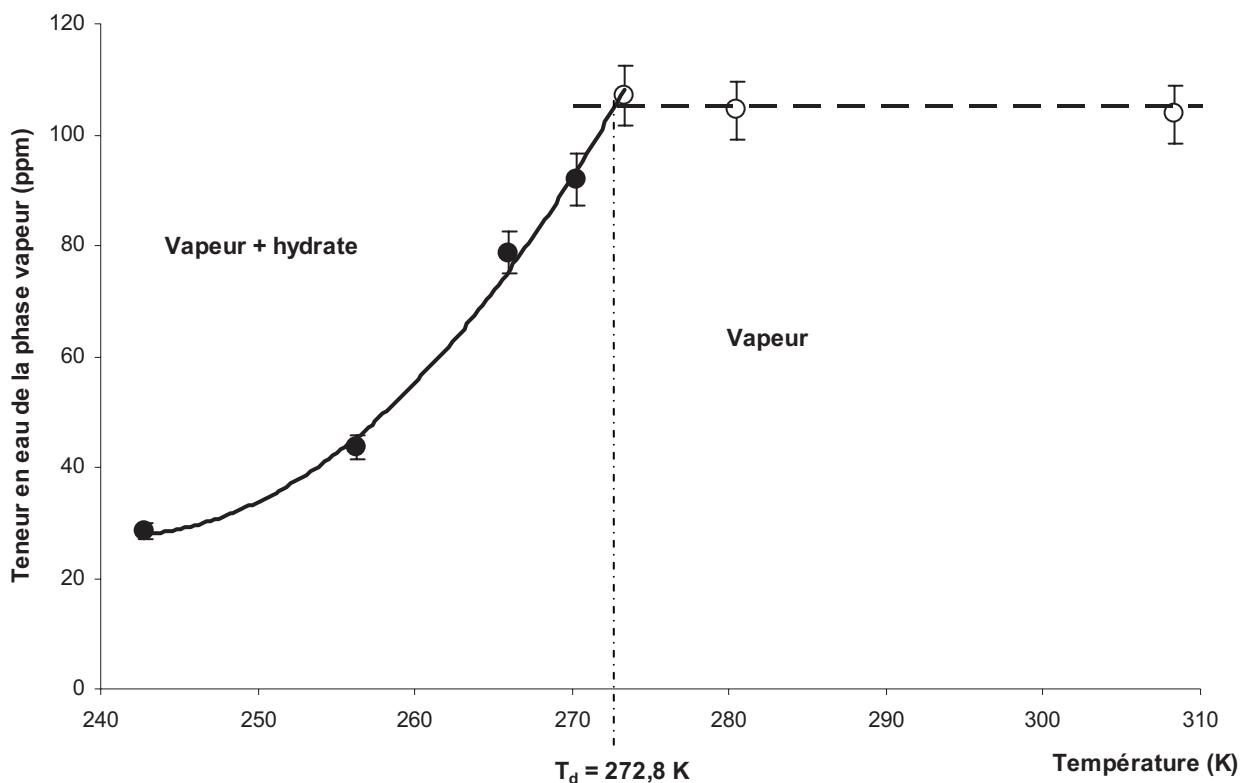


Figure 6-23 : Mélange Mixte3-2 - Température de dissociation à 7 MPa

En utilisant l'équation d'état CPA, nous avons tracé les courbes de saturation du mélange Mixte 3, en fonction de la pression aux températures expérimentales de formation des hydrates et nous nous sommes assurés que les mélanges Mixte3-1 et Mixte3-2 ne présentaient aucun risque de condensation d'eau jusqu'à la température de formation des hydrates.

Dans la figure 6-24, on constate que pour les deux mélanges Mixte3-1 et Mixte3-2 pour des pressions respectives de 5,06 et 7 MPa, on se trouve très largement dans le domaine monophasique vapeur jusqu'à la température de formation de l'hydrate.

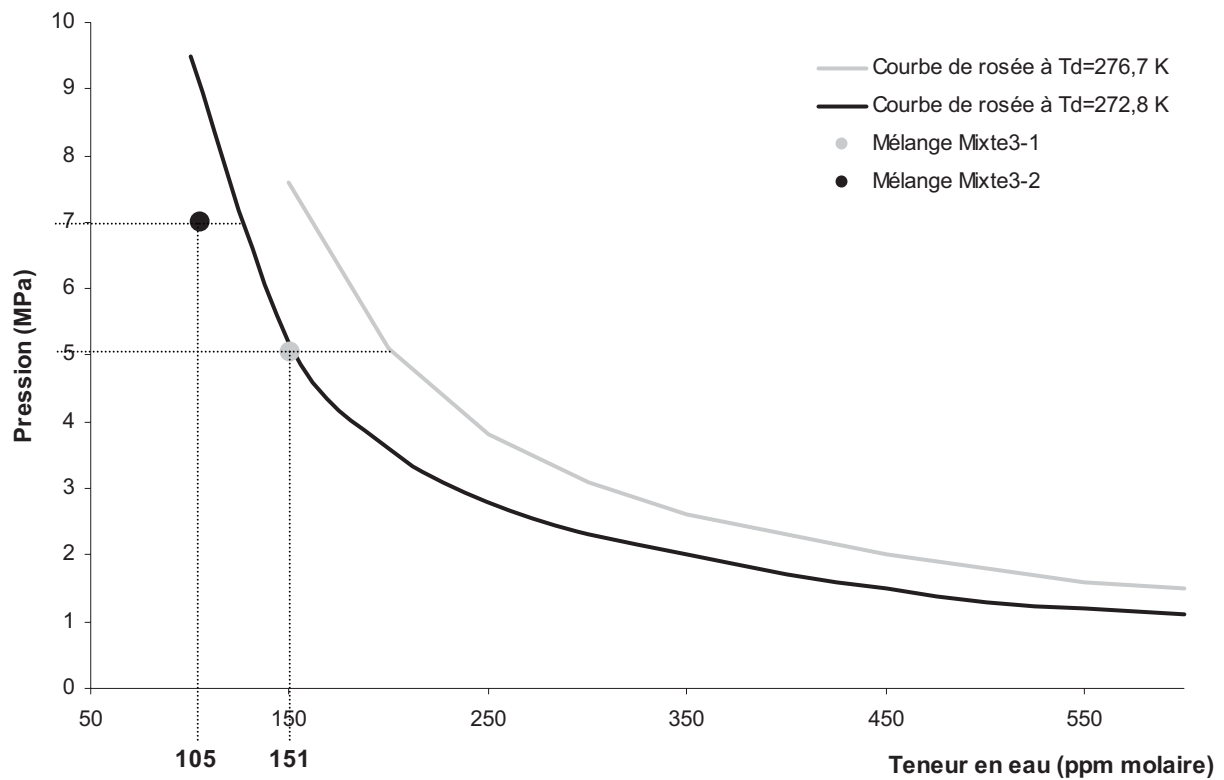


Figure 6-24 : Courbes de saturation en eau du mélange Mixte3–eau en fonction de la pression. Vérification a posteriori de la validité de l'hypothèse d'absence d'eau liquide

Les résultats obtenus avec le mélange Mixte3 sont représentés dans le tableau 6-24. Les hydrates formés sont de structure cubique II.

Tableau 6-24 : Bilan des séries de mesures effectuées sur l'hydrate du mélange Mixte3

Teneur en eau (ppm)	P (MPa)	T_d expérimentale (K)
151± 8	5,06	276,7
105± 5	7,0	272,8

6.3 Détermination des quantités d'hydrates formées

Pour les mélanges Mixte1, Mixte2 et Mixte3, nous avons également déterminé la quantité d'hydrate formée aux températures d'équilibre. Le calcul de cette quantité nécessite la connaissance du volume total du circuit et du facteur de compressibilité du gaz afin de déterminer le nombre de moles total.

La détermination de la quantité d'hydrate formée nécessite également la connaissance du nombre d'hydratation (n_H) qui dépend du formateur d'hydrate, de la température et de la pression. La méthode de détermination du nombre d'hydratation sera développée dans la partie modélisation.

La quantité d'hydrate formée (exprimée en mole/mole de gaz) est égale à :

$$Q_H = \frac{n_{H_2O}^H}{n_H \cdot n_{gaz}^T}$$

dans laquelle $n_{H_2O}^H$ représente le nombre de moles d'eau sous forme d'hydrate et n_{gaz}^T le nombre de moles total de gaz dans le circuit.

Le nombre de moles d'eau sous forme d'hydrates est obtenu par différence entre le nombre de moles d'eau total déterminé expérimentalement aux températures supérieures à la température de formation de l'hydrate et le nombre de moles d'eau en phase vapeur déterminé aux différentes températures dans le domaine diphasique.

Le calcul du nombre de moles total de gaz nécessite la connaissance du facteur de compressibilité aux différentes températures et pressions du système. Il est déterminé à l'aide d'une équation d'état cubique. Le volume total du circuit est déterminé à l'aide de la relation indiquée dans le paragraphe 5.2.3.

L'ensemble du circuit ne se trouve pas à la même température. Nous calculons donc une température moyenne T_{moy} fonction de la température des différentes parties du circuit et de leurs proportions relatives en terme de volume. Le circuit est divisé en trois parties :

- La cellule saphir ainsi que les lignes se trouvant à l'intérieur de l'enceinte thermostatique à la température T_1 de l'équilibre. Ce volume représente environ 30 % du volume total du circuit.
- La pompe volumétrique à la température T_2 égale à la température ambiante. Son volume représente environ 60 % du volume total du circuit.
- L'ensemble des lignes à l'extérieur de l'enceinte thermostatique surchauffée à une température $T_3 = 373$ K. Leur volume représente environ 10 % du volume total du circuit.

Les tableaux 6-25, 6-26 et 6-27 fournissent la quantité d'hydrates formée pour les mélanges Mixte1, Mixte2 et Mixte3.

Tableau 6-25 : *Quantité d'hydrates formée avec le mélange Mixte1*

Mélange	P (MPa)	Teneur moyenne en eau (ppm)	T (K)	Teneur moyenne en eau de la phase vapeur (ppm)	Quantité d'hydrates formée x 10 ⁵ (mol/mol de gaz)
Mixte1-1	4	187	246,0	20	3,91
			258,6	55	3,41
			272,8	148	1,91
Mixte1-2	4	190	246,2	39	3,83
			259,9	59	3,54
			268,0	120	2,65
			271,3	148	2,34
			273,1	167	2,22
Mixte1-3	4	290	245,3	45	5,60
			261,3	73	5,14
			269,4	106	4,86
			272,1	160	4,35
			273,9	178	4,30
			275,9	205	4,14
			278,2	252	3,65
Mixte1-4	1.3	495	259,0	107	5,88
			263,8	192	4,66
			264,5	196	4,77
			265,6	212	4,72
			266,8	266	4,17
			268,2	318	3,68
			269,3	371	3,23
Mixte1-5	1.3	233	258,8	107	1,96
			262,8	137	1,57
			264,6	154	1,39
			265,7	195	0,92
			266,8	214	0,75

Tableau 6-26 : *Quantité d'hydrates formée avec le mélange Mixte2*

Mélange	P (MPa)	Teneur moyenne en eau (ppm)	T (K)	Teneur moyenne en eau de la phase vapeur (ppm)	Quantité d'hydrates formée x 10 ⁵ (mol/mol de gaz)
Mixte2-1	5	137	244,0	28	1,95
			255,4	32	1,92
			265,9	66	1,81
			268,0	77	1,19
			272,4	98	1,16
			275,0	127	0,43

Tableau 6-27 : *Quantité d'hydrates formée avec le mélange Mixte3*

Mélange	P (MPa)	Teneur moyenne en eau (ppm)	T (K)	Teneur moyenne en eau de la phase vapeur (ppm)	Quantité d'hydrates formée x 10 ⁵ (mol/mol de gaz)
Mixte3-1	5,06	151	247,2	24	2,26
			258,6	40	2,08
			268,0	77	1,63
			272,7	95	1,4
			275,9	133	0,91
Mixte3-2	7,0	105	242,9	28	1,37
			256,4	44	1,11
			266,0	79	0,62

Nous constatons que les quantités d'hydrates formées sont très faibles et sont comprises entre $0,43 \cdot 10^{-5}$ et $5,88 \cdot 10^{-5}$ mol/mol de gaz. L'incertitude sur la mesure de ces quantités, obtenue par calcul de propagation des erreurs est d'environ $\pm 10\%$.

Ces valeurs seront ultérieurement comparées aux quantités d'hydrates calculées par notre modèle thermodynamique (cf. partie modélisation).

6.4 Bilan de la partie expérimentale

La méthode expérimentale que nous avons mis au point a permis de déterminer la température de dissociation des hydrates de méthane, d'éthane, de dioxyde de carbone et de trois hydrates mixtes de mélanges gazeux dont le dernier simule un gaz naturel en l'absence d'une phase aqueuse (à une exception près) à différentes pressions et pour différentes teneurs en eau.

La comparaison avec les rares données de la littérature montre un accord tout à fait satisfaisant.

Nous avons également déterminé les quantités d'hydrates mixtes formées dans le domaine diphasique. Ces quantités sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de micromoles par mole de gaz.

Nous constatons, dans la plupart des séries de mesures, une faible variation de la teneur en eau de la phase vapeur (y_{eau}), dans le domaine monophasique vapeur en fonction de la température. Cette légère variation est due en partie à l'incertitude des mesures de la teneur en eau par coulométrie Karl Fischer et à des phénomènes d'adsorption dans les différentes parties du montage expérimental.

Le tableau 6-28 est un récapitulatif de l'ensemble de nos résultats.

Tableau 6-28 : Bilan des séries de mesures effectuées

Mélange		Yeau, exp (ppm)	P (MPa)	Présence d'eau liquide	T _d exp (K)
CH ₄ -H ₂ O	M-1	227 ± 11	5,0	non	278,2
	M-2	183 ± 9	3,5	non	273,5
	M-3	182 ± 9	3,0	non	271,8
C ₂ H ₆ -H ₂ O	E-1	292 ± 15	1,5	non	271,3
	E-2	378 ± 19	1,5	non	275,6
CO ₂ -H ₂ O	C-1	357 ± 18	2,0	non	276,2
	C-2	280 ± 14	2,0	non	272,5
	C-3	252 ± 13	2,0	non	271,4
CH ₄ -C ₂ H ₆ -CO ₂ -H ₂ O	Mixte1-1	187 ± 9	4,0	non	275,0
	Mixte1-2	190 ± 10	4,0	non	274,4
	Mixte1-3	290 ± 15	4,0	non	280,2
	Mixte1-4	495 ± 25	1,3	oui	270,2
	Mixte1-5	233 ± 12	1,3	non	266,2
CH ₄ -C ₃ H ₈ -H ₂ O	Mixte2-1	137 ± 7	5,0	non	275,0
	Mixte2-2	391 ± 20	2,07	non	279,8
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ - CO ₂ -H ₂ O	Mixte3-1	151 ± 8	5,06	non	276,7
	Mixte3-2	105 ± 5	7,0	non	272,8

Nous constatons qu'en l'absence d'une phase aqueuse, lorsque la teneur en eau du mélange augmente, la température de dissociation de l'hydrate augmente également.

Le coulomètre Karl Fischer s'est avéré tout à fait adapté à notre étude. Les résultats expérimentaux obtenus sont répétables, fiables et précis et le déroulement des manipulations est satisfaisant même si les équilibres de phase sont particulièrement longs à atteindre. Comme nous l'avons souligné, les mesures coulométriques réalisées sur les mélanges préparés par des sociétés spécialisées sont en excellent accord avec les teneurs en eau garanties.

Deuxième partie

Définition d'un modèle thermodynamique pour représenter les équilibres hydrates-vapeur

Dans la première partie de ce travail, nous avons présenté de nouvelles données d'équilibre entre une phase vapeur et une phase hydrate. Nous allons maintenant examiner la modélisation de telles données ; notre propos est de proposer un modèle capable de prédire les températures de dissociation d'hydrates, notamment en absence d'une phase aqueuse. Nous examinerons également les quantités d'hydrates formées dans notre équipement en fonction de la température.

Comme pour tous les équilibres de phase, l'équilibre entre une phase hydrate de structure donnée et une autre phase α consiste à écrire l'égalité des potentiels chimiques (ou des fugacités) de tous les constituants entre les différentes phases. Chaque structure d'hydrate (I, II ou H) doit être considérée comme étant une phase indépendante. Les hydrates mixtes peuvent exister dans les systèmes contenant plusieurs formateurs d'hydrates. Dans un cas très général, les autres phases en équilibre avec les hydrates peuvent être : aqueuse (W), glace (I), vapeur (V), hydrocarbure liquide (L_{HC}) ou d'autres solides.

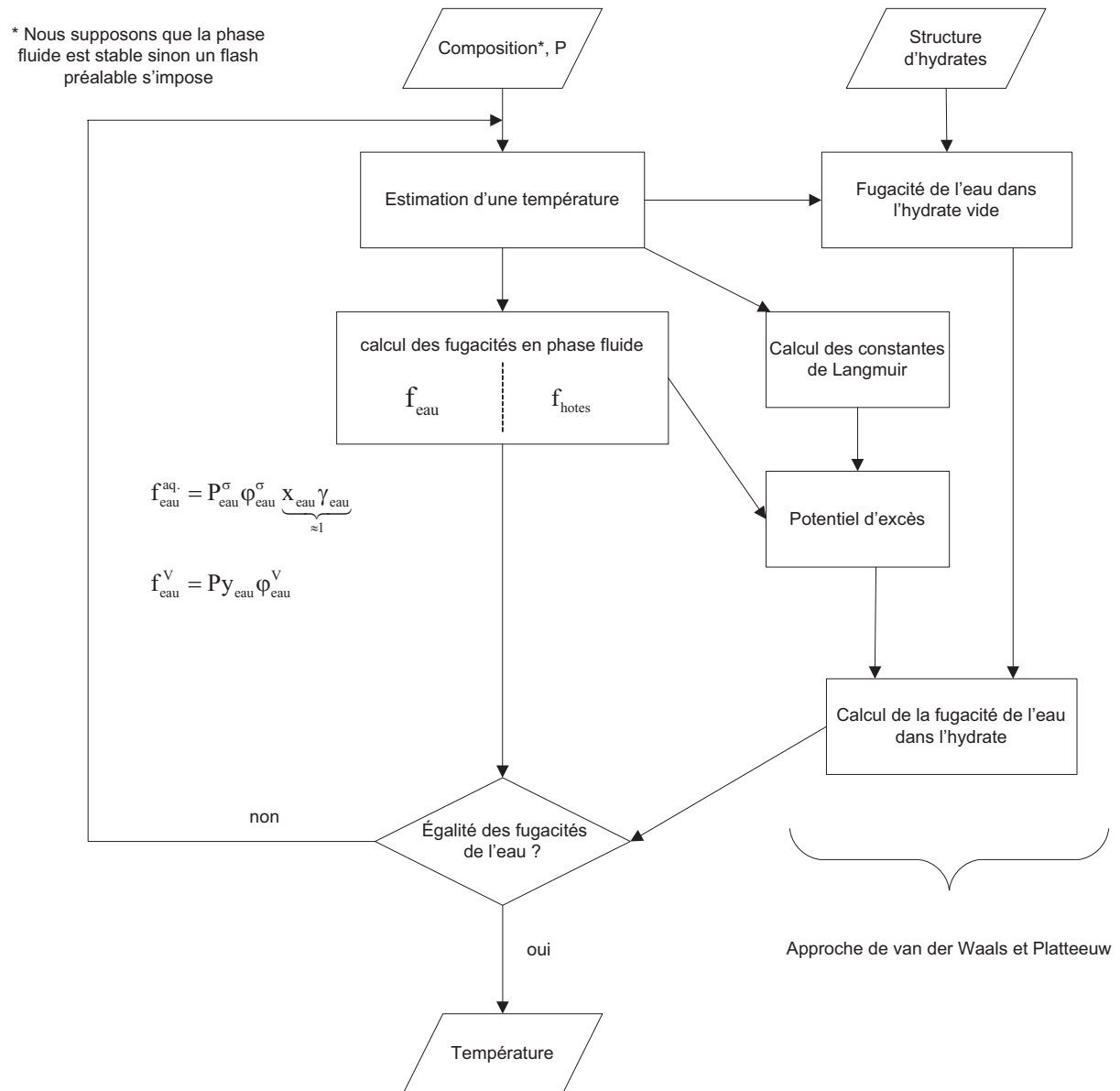
La modélisation thermodynamique des hydrates en présence d'une phase aqueuse a été largement étudiée dans la littérature et ces modèles prédisent correctement les températures de dissociation des différentes structures d'hydrates. Le premier modèle établi pour modéliser la phase hydrate a été effectué par Katz (1945) et est basé sur la densité du gaz. Cependant, comme les structures des hydrates étaient inconnues à cette époque, ce modèle détermine la dissociation des hydrates, mais pas sa composition. La détermination des structures des hydrates dans les années 1950 a rendu possible le calcul de propriétés macroscopiques basées sur des données microscopiques Ceci a permis le développement de modèles plus précis et plus fiables dont le premier a été développé par van der Waals et Platteeuw (1959). Il s'agit d'un exemple d'usage industriel de la thermodynamique statistique. Saito et *al.* (1964) ont proposé des nouvelles expressions pour le calcul du potentiel chimique de l'eau dans la phase eau liquide ou solide, permettant ainsi de décrire l'équilibre entre la phase hydrate et les phases aqueuses.

Les travaux de référence sur la modélisation des équilibres avec hydrates sont ceux de l'équipe de D. Sloan (Sloan, 2007). Dans l'approche la plus récente, Ballard (2002) a ainsi développé un programme : GSMG (Colorado School of Mines Energy Minimisation) qui intègre en son sein de nombreuses données relatives aux phases hydrates (spectroscopie et données d'équilibre). Se basant sur une minimisation de l'enthalpie libre, ce modèle est capable de prédire le nombre et la composition de nombreuses phases en équilibre ; il est ainsi possible de traiter les équilibres faisant intervenir plusieurs structures de phases hydrates. Les compléments apportés par Ballard (2002) permettent notamment de mieux prédire la dissociation des hydrates à des pressions plus extrêmes.

La situation est moins tranchée pour les équilibres hydrates–vapeur. Parmi les rares travaux sur ce sujet publiés dans la littérature, quatre équipes seulement font état d'une modélisation qui reste très préliminaire puisqu'il s'agit essentiellement d'un ajustement de manière à reproduire un ensemble très réduit de données. Selon les cas, leurs données servent à

optimiser le calcul de la fugacité de l'eau en phase vapeur. Nous proposons ici une voie de développement quelque peu différente ; elle consiste à développer une approche prédictive en se basant sur les modèles disponibles pour représenter les différentes phases en équilibre. Si nécessaire, le modèle ainsi défini sera ajusté sur les données binaires de manière à pouvoir prédire ensuite les températures de dissociation des hydrates dans le cas de mélanges gazeux.

L'organigramme ci-dessous présente de manière très succincte les différents éléments qui interviennent dans le calcul de la température de dissociation des hydrates.



D'un côté, nous avons le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959) qui permet d'accéder à la fugacité (ou au potentiel chimique) de l'eau dans le réseau et de l'autre côté, nous retrouvons l'expression de la fugacité de l'eau en phase fluide. La température de dissociation

est déterminée par itérations tant que les potentiels dans les différentes phases ne sont pas identiques.

En présence d'une phase aqueuse, comme cette dernière est principalement composée d'eau, les hydrocarbures ou gaz acides ne sont présents qu'à raison de quelque pourcentage, la fugacité de l'eau reste donc très proche de celle de l'eau pure. En première approximation, la fugacité de l'eau en phase aqueuse est donc principalement fonction de la température ; la composition de la phase fluide n'a guère d'impact sauf si des inhibiteurs (alcool, sel) sont employés.

Ce n'est plus le cas en présence d'une phase vapeur unique qui est essentiellement composée d'hydrocarbures. La fugacité de l'eau en phase vapeur dépend des conditions de température et de pression et de la teneur en eau. L'étude des températures de dissociation dans ces situations hydrate-vapeur exacerbe donc le rôle des interactions entre l'eau et les hydrocarbures. D'ores et déjà, nous pouvons nous attendre à ce qu'il faille mettre en œuvre des modèles très précis quant au calcul des fugacités de l'eau en phase hydrocarbonée pour réaliser des calculs précis de température de dissociation.

Nous allons donc tout d'abord présenter les modèles thermodynamiques permettant de représenter les phases hydrates et les phases fluides. Dans un second temps, nous testerons le modèle d'équilibre proposé en employant nos données expérimentales ainsi que des données de la littérature avant de conclure sur la définition d'un modèle d'équilibre hydrate-vapeur.

7. Modèle thermodynamique des phases hydrates

Le premier modèle thermodynamique, qui prévoit le comportement thermodynamique des hydrates de gaz a été défini par van der Waals et Platteeuw (1959). Ce modèle statistique sert de base à la totalité des approches employées actuellement pour modéliser ces systèmes. Il est inspiré de la théorie d'adsorption de molécules hôtes dans le réseau de molécules d'eau et est basé sur plusieurs hypothèses :

- i) La contribution des molécules d'eau à l'énergie libre est indépendante du mode d'occupation des cavités ; le gaz ne déforme pas les cavités.
- ii) Les molécules gazeuses se trouvent dans les cavités qui sont supposées être sphériques. Chaque molécule gazeuse peut tourner librement dans la cavité.
- iii) Une cavité est occupée au maximum par une seule molécule de gaz.
- iv) Les interactions entre les molécules gazeuses (formateurs d'hydrates) sont considérées comme négligeables.

A partir de ces hypothèses, van der Waals et Platteeuw (1959) expriment le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate μ_w^H selon la relation :

$$\mu_w^H = \mu_w^{MT} + RT \sum_m v_m \ln \left(1 - \sum_j \theta_{mj} \right) \quad (1)$$

Dans cette expression, le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate s'exprime en fonction d'un terme de référence hypothétique μ_w^{MT} qui est celui du réseau de l'hydrate vide, fonction de la température et de la pression. R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en kelvin. v_m est le nombre de cavités de type m rapporté au nombre total de molécules d'eau dans une structure donnée. J est un type de molécule hôte et θ_{mj} est la fraction d'occupation de la cavité m par la molécule J . Il s'agit d'une forme généralisée de la loi de Raoult pour les solvants, avec des interactions soluté-soluté négligeables. Lorsque les cavités sont remplies par les molécules hôtes, le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate diminue, ce qui rend compte de la stabilité de la phase hydrate. La fraction d'occupation des cavités de type m par les molécules gazeuses j (θ_{mj}) s'exprime de la manière suivante, similaire à un processus d'adsorption, avec une expression de type Langmuir :

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} \cdot f_j}{1 + \sum_k C_{mk} \cdot f_k} \quad (2)$$

La constante de Langmuir C_{mj} détermine l'affinité d'une molécule à occuper une certaine cavité. Elle représente les interactions entre la molécule hôte et ses voisins, les molécules d'eau. f_j est la fugacité des molécules hôtes. La plupart des modèles présents dans la littérature et des modèles industriels sont des variations autour de ce modèle statistique (Sloan, 2007).

Nous venons de présenter le modèle de van der Waals et Platteeuw en terme de potentiel chimique, mais il peut également être écrit en terme de fugacité :

$$f_w^H = f_w^{MT} \cdot \exp \frac{-\Delta\mu_w^H}{RT} \quad (3)$$

où $\Delta\mu_w^H$ est la différence de potentiels chimiques de l'eau entre la structure hypothétique hydrate vide et l'hydrate. f_w^H et f_w^{MT} sont respectivement les fugacités de l'eau dans l'hydrate et dans l'hydrate vide.

La fugacité de l'eau dans la phase hydrate est donc le produit de deux termes : un terme de référence qui ne dépend que de la température, de la pression et de la structure de l'hydrate et un terme de mélange qui prend en compte la présence des molécules hôtes au sein de l'hydrate.

Le modèle statistique de van der Waals et Platteeuw permet donc de déterminer le potentiel chimique (ou la fugacité) de l'eau stabilisée par les molécules hôtes dans la phase hydrate connaissant les conditions de température, de pression et les fugacités des molécules hôtes.

Nous allons maintenant examiner différentes approches pour exprimer les paramètres de ce modèle qui sont la fugacité de référence de l'eau dans le réseau d'hydrate vide et les constantes de Langmuir. Le calcul des fugacités des molécules hôtes sera détaillé ultérieurement (cf. section 8.).

7.1 Expression des constantes de Langmuir

Différentes approches ont été décrites dans la littérature pour calculer les constantes de Langmuir. Dans cette section, nous allons décrire et comparer les 2 approches les plus couramment utilisées. La première utilise un formalisme de potentiel d'interaction et la seconde est purement empirique.

7.1.1 Approche par potentiel d'interaction

Dans cette première approche, les interactions entre le réseau de molécules d'eau et les molécules hôtes sont modélisées par un potentiel. La cavité sphérique est moyennée et un potentiel symétrique $W(r)$ est défini en fonction de la distance r entre la molécule hôte et le centre de la cavité. Ce potentiel est calculé en définissant au préalable un potentiel d'interaction $\varphi(r)$ entre une molécule hôte et une molécule d'eau, puis en sommant cette interaction sur les Z molécules distribuées sur la surface de la cavité moyenne afin d'obtenir $W(r)$. Dans leur modèle original, van der Waals et Platteeuw (1959) ont employé le potentiel pair 6-12 de Lennard-Jones :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (4)$$

où σ correspond à la distance r pour laquelle le potentiel est nul et ε est la profondeur du puits de potentiel d'interaction (obtenu pour $r = \sqrt[6]{2}\sigma$). Mckoy et Sinanoglu (1963) ont montré qu'un autre type de potentiel, celui de Kihara (Kihara, 1951) prédit mieux les pressions de dissociation des hydrates en prenant en compte le caractère non sphérique de certaines molécules hôtes. Ici, la seule différence avec le potentiel de Lennard-Jones est que les molécules sont considérées avec des rayons non nuls :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right) \quad \text{pour } r > 2a = a_H + a_W \quad (5)$$

$$\varphi(r) = \infty \quad \text{pour } r \leq 2a \quad (6)$$

où a_H est le rayon de la molécule hôte et a_w celui de la molécule d'eau (figure 7-1).

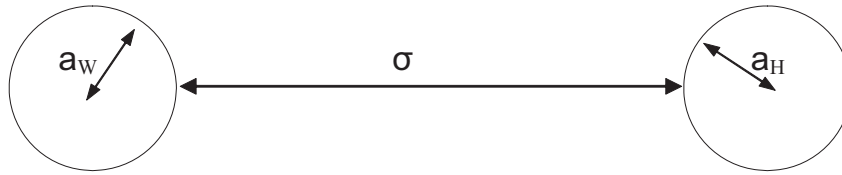


Figure 7-1 : Détails des notations pour le potentiel de Kihara

Le potentiel de Kihara s'exprime selon :

$$W(r) = 2Z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{r} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{r} \delta^5 \right) \right] \quad (7)$$

sachant que :

$$\delta^i = \frac{\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-i} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-i}}{N} \quad (8)$$

Z est le nombre de molécules d'eau par cavité et R est le rayon de la cavité. La figure 7-2 présente la forme du potentiel de Lennard-Jones, sachant que celui de Kihara s'en déduit par simple translation.

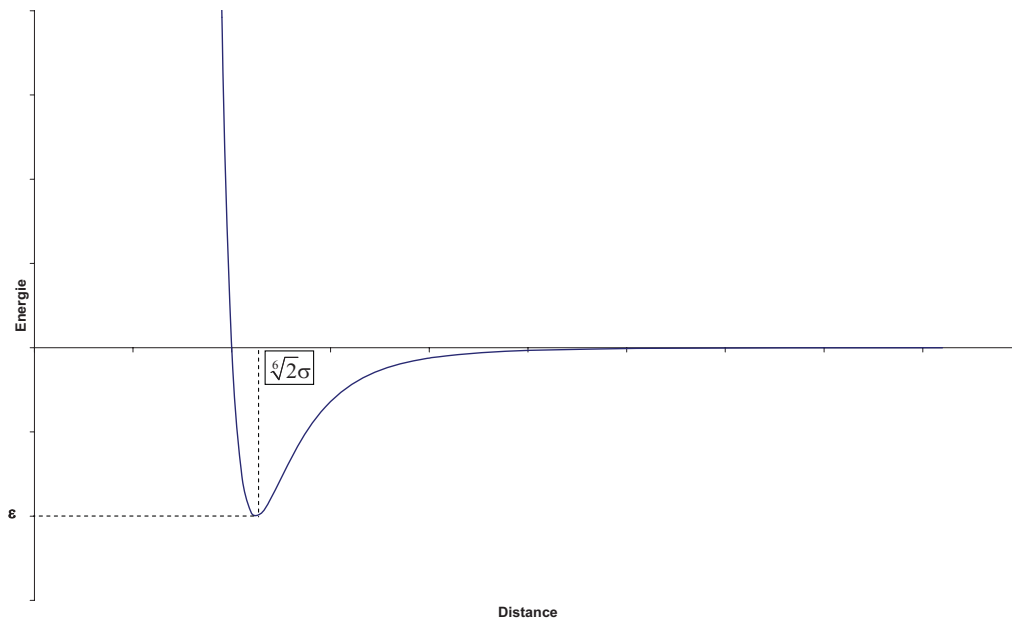


Figure 7-2 : Forme du potentiel de Lennard-Jones

Une fois connu le potentiel $W(r)$, la constante de Langmuir est exprimée selon la relation :

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R-a} \exp\left(\frac{-W(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (9)$$

dans laquelle k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, a est la demi somme des rayons de la molécule hôte a_H et de la molécule d'eau a_W . D'un point de vue pratique, il n'existe pas d'expression analytique de cette constante avec le potentiel de Kihara et l'intégrale est résolue de manière numérique en employant la méthode de quadrature de Gauss – Legendre. Le tableau 7-1 résume les caractéristiques des structures d'hydrates nécessaires au calcul des constantes de Langmuir.

Tableau 7-1 : *Caractéristiques des trois structures d'hydrates pour le calcul des constantes de Langmuir selon le formalisme par potentiel d'interaction (Sloan, 2007)*

Structure	SI		SII		SH		
Géométrie	Cubique		Cubique		Hexagonale		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de cavités/unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	2
Rayon de la cavité (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,94	4,04	5,79
Z	20	24	20	28	20	20	36

Il existe différentes valeurs des paramètres de Kihara dans la littérature. Nous avons utilisé deux sources : la première donnée par Sloan (1998) et la seconde récemment proposée par ce même auteur (2007). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 7-2 et le tableau 7-3.

Tableau 7-2 : *Paramètres de Kihara (Sloan, 1998)*

Gaz	ε/k (K)	σ (Å)	a (Å)
CH ₄	154,54	3,1650	0,3834
C ₂ H ₆	176,40	3,2641	0,5651
C ₃ H ₈	203,31	3,3093	0,6502
C ₄ H ₁₀	209,00	2,9125	0,9379
C ₆ H ₆	223,802	3,25176	1,2
H ₂ S	204,85	3,1530	0,36
N ₂	125,15	3,0124	0,3526
CO ₂	168,77	2,9818	0,6805
i-butane	225,16	3,0822	0,8706

Tableau 7-3: Paramètres de Kihara (Sloan, 2007)

Gaz	ε/k (K)	σ (Å)	a (Å)
CH ₄	155,593	3,14393	0,3834
C ₂ H ₆	188,181	3,24693	0,5651
C ₃ H ₈	192,855	3,41670	0,6502
C ₄ H ₁₀	197,254	3,51726	0,9379
C ₆ H ₆	223,802	3,25176	1,2
H ₂ S	212,047	3,10	0,36
N ₂	127,426	3,13512	0,3526
CO ₂	175,405	2,97638	0,6805
i-butane	198,333	3,41691	0,8706

Aucune explication n'est donnée par l'auteur sur les écarts entre ces valeurs. Dans nos comparaisons nous utiliserons ces deux sources.

7.1.2 Approche empirique

Une seconde approche, plus empirique, a été proposée par Parrish et Prausnitz (1972) pour calculer la constante de Langmuir. Ils considèrent que sur une gamme réduite de températures, cette constante peut être simplifiée et calculée de la manière suivante :

$$C_{mj}(T) = \frac{A_{mj}}{T} \exp\left(\frac{B_{mj}}{T}\right) \quad (10)$$

Cette forme est cohérente avec l'expression qui est déduite en utilisant le potentiel de Lennard-Jones dans l'approche précédente, mais ces paramètres ne possèdent pas de sens physique. Des valeurs de A_{mj} et B_{mj} ont été données par Parrish et Prausnitz (1972) et sont présentées dans le tableau 7-4 pour les corps qui nous intéressent dans ce travail (les paramètres de tous les composés sont regroupés dans l'annexe B).

Tableau 7-4 : Valeurs des Paramètres A_{mj} et B_{mj} (Parrish et Prausnitz, 1972)

Gaz	Petites cavités		Larges cavités	
	$A_{mj} \cdot 10^2$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)	$A_{mj} \cdot 10$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)
	Structure I			
Méthane	3,6748	2,7088	1,8131	2,7379
Éthane	0	0	0,6815	3,6316
Propane	0	0	0	0
Dioxyde de carbone	1,1821	2,8605	0,8395	3,2779

	Structure II			
Méthane	2,9172	2,6951	7,5070	2,2027
Éthane	0	0	4,0282	3,0384
Propane	0	0	1,2191	4,4061
Dioxyde de carbone	0,8972	2,6954	4,7629	2,5718

Ces valeurs peuvent être utilisées dans le domaine de température suivant : $260 \leq T \text{ (K)} \leq 300$. Les valeurs des paramètres A et B sont nulles pour l'éthane dans les petites cavités des structures I et II et pour le propane pour les petites et grandes cavités de la structure I et les petites cavités de la structure II. Ceci s'explique par le fait que l'éthane ne peut pas occuper les petites cavités des structures cubiques I et II et le propane ne peut pas occuper les cavités des structures cubiques I ainsi que les petites cavités des structures cubiques II.

7.1.3 Comparaison de ces approches

La figure 7-3 présente une comparaison des constantes de Langmuir en fonction de la température calculée par ces différentes approches pour le dioxyde de carbone dans les petites cavités de type I.

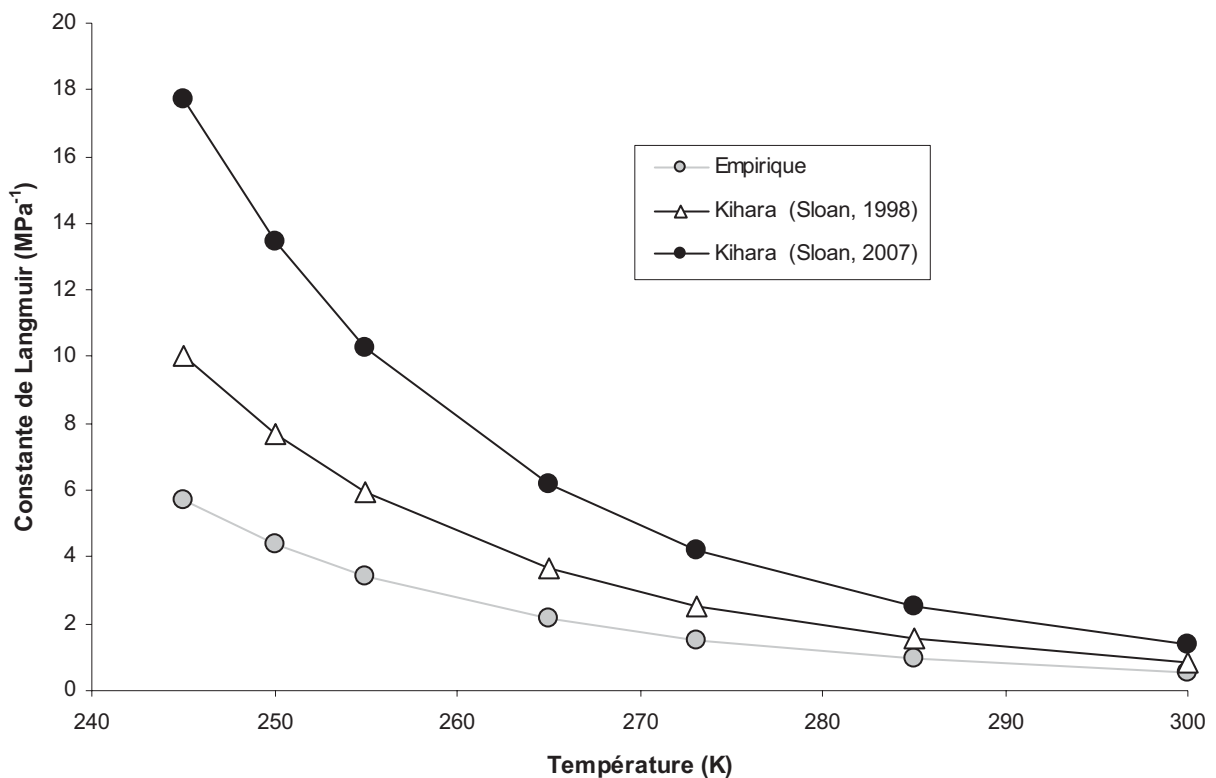


Figure 7-3 : Comparaison des différentes approches de calcul des constantes de Langmuir du dioxyde de carbone pour les petites cavités de la structure cubique I

Cette figure montre que les constantes de Langmuir calculées sont très différentes avec des écarts pouvant aller jusqu'à un facteur 3 à basse température. Nous obtenons des résultats similaires pour les autres cavités. Cette conclusion est également transposable à l'éthane (tableau 7-5). En revanche, pour le méthane et le propane, les constantes de Langmuir calculées par ces différentes approches sont très proches (tableau 7-5).

Tableau 7-5 : Présentation des écarts relatifs entre les différentes approches de calcul des constantes de Langmuir

	Écart entre l'approche empirique et celle de Kihara (Sloan, 1998)	Écart entre l'approche du potentiel de Kihara Sloan, (1998) et Sloan (2007)
CH ₄	0,1- 15 %	5 - 7 %
C ₂ H ₆	0,1 - 140 %	77 - 172 %
C ₃ H ₈	5 - 10 %	0,9 – 17 %
CO ₂	53 – 77 %	63 – 77 %

Cette comparaison directe ne permet pas de trancher sur le choix de l'approche à utiliser dans notre modèle thermodynamique. Nous examinerons ultérieurement l'impact de ces approches sur les valeurs calculées avec notre modèle thermodynamique afin de décider laquelle retenir.

7.2 Calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide (f_w^{MT})

La seconde propriété nécessaire à notre modèle thermodynamique est la fugacité de l'eau dans la structure hypothétique d'hydrate vide (f_w^{MT}). Là aussi, de nombreuses approches pour calculer cette grandeur ont été publiées. Nous allons présenter et comparer les deux approches les plus couramment utilisées.

7.2.1 Première approche

Cette première voie de représentation calque le calcul de la fugacité sur celle d'un solvant liquide. La fugacité de l'eau dans l'état de référence hydrate vide f_w^{MT} , fonction de la température et de la pression, est exprimée comme le produit d'une tension de vapeur, d'un coefficient de fugacité à saturation et d'une correction de pression (Sloan *et al.*, 1976 ; Anderson et Prausnitz, 1986) :

$$f_w^{MT} = P_w^{MT} \phi_w^{MT} \exp\left(\int_0^{P_w^{MT}} \frac{V_w^{MT}}{RT} dP\right) \quad (11)$$

P_w^{MT} est la pression de vapeur de l'eau dans l'état hypothétique d'hydrate vide, ϕ_w^{MT} est le coefficient de fugacité correspondant et V_w^{MT} est le volume molaire partiel de l'eau dans l'hydrate vide. R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Dans la littérature ouverte, il existe plusieurs approches pour calculer le volume molaire de l'eau dans l'hydrate vide. Des corrélations pour les structures cubiques I et II ont été proposées par Von Stackelberg et Muller (1954) et Avlonitis (1994a et 1994b). Sloan *et al.* (1976) ont proposé de considérer le volume molaire partiel de l'eau dans l'hydrate vide égal à celui de l'hydrate. Pour notre part, nous avons utilisé les valeurs données par Parrish et Prausnitz (1972) :

$$V_w^{MT} = 2,2655 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{pour la structure I}$$

$$V_w^{MT} = 2,3055 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{pour la structure II}$$

Le volume molaire de l'eau dans l'hydrate vide utilisé n'est pas égal au volume molaire de la glace et il est considéré indépendant de la pression.

Pour exprimer la tension de vapeur de la structure hydrate vide, Dharmawardhana (1980) considère le cas limite de l'équilibre triphasique hydrate–vapeur–glace ; il utilise l'égalité des fugacités de l'eau suivante :

$$f_w^H = (f_w^V =) f_w^I \quad (12)$$

Ce qui équivaut à :

$$P_{ice}^\sigma \phi_{ice}^\sigma \exp \int_{P_{ice}^\sigma}^P \frac{V_{ice}^\sigma}{RT} dP = P_w^{MT} \phi_w^{MT} \exp \int_{P_{ice}^\sigma}^P \frac{V_w^{MT}}{RT} dP \cdot \exp \frac{\Delta\mu_w^H}{RT} \quad (13)$$

P_{ice}^σ et ϕ_{ice}^σ sont respectivement la pression de sublimation de la glace et le coefficient de fugacité dans les conditions de saturation. V_{ice}^σ est le volume molaire de la glace à saturation. Il déduit la pression de vapeur de l'eau dans l'hydrate vide en fonction de la température pour plusieurs systèmes eau-hydrocarbures. Les pressions de vapeur sont représentées par la figure 7-4 et la figure 7-5.

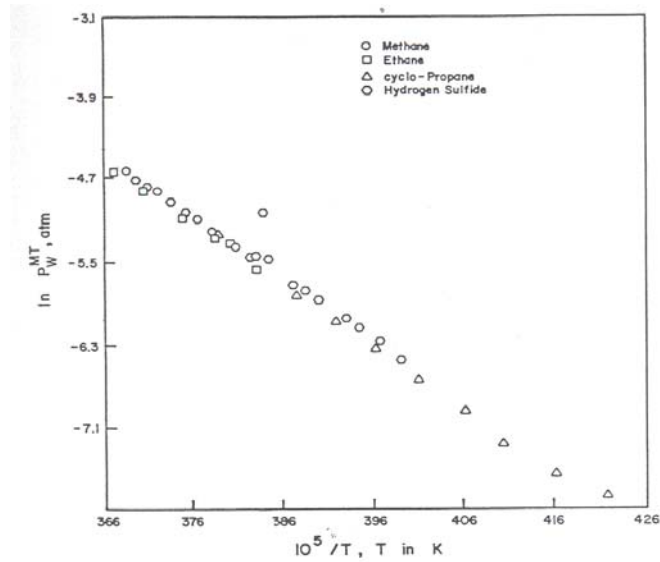


Figure 7-4 : Calcul de la pression de vapeur de l'eau dans l'hydrate vide en fonction de la température - Structure I

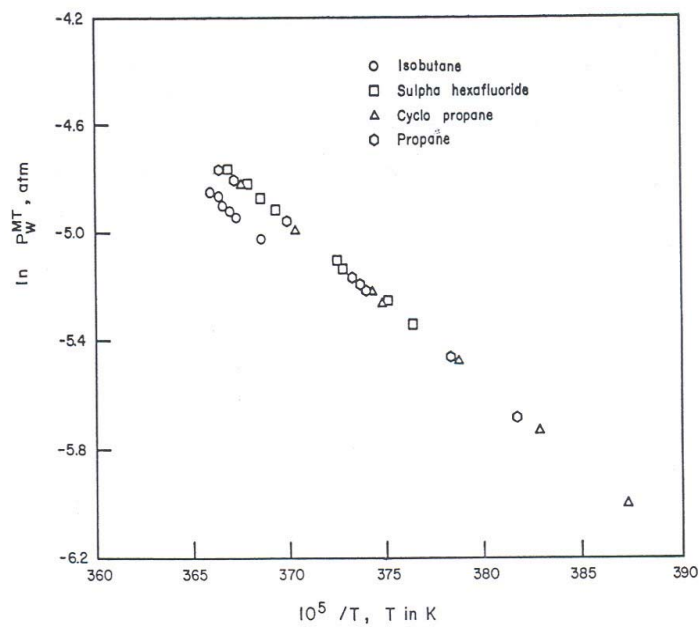


Figure 7-5 : Calcul de la pression de vapeur de l'eau dans l'hydrate vide en fonction de la température - Structure II

Dharmawardhana en déduit ensuite l'expression de P_w^{MT} en fonction de la structure de l'hydrate et de la température :

$$\text{Structure I :} \quad \ln P_w^{MT} = 15,150 - \frac{6003,9}{T} \quad (14)$$

$$\text{Structure II :} \quad \ln P_w^{MT} = 15,042 - \frac{6017,6}{T} \quad (15)$$

Dans ces expressions, la tension de vapeur est exprimée en MPa. La pression de vapeur de l'eau dans l'hydrate vide est très faible (inférieure à 10^{-4} MPa pour des températures inférieures à 270 K) et le coefficient de fugacité de l'eau dans l'état hydrate vide est donc considéré égal à l'unité.

7.2.2 Seconde approche

Cette seconde approche consiste à écrire la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide (f_w^{MT}) comme étant le produit de deux termes avec la fugacité de l'eau liquide et un terme de transfert :

$$f_w^{MT} = f_w^L \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{Tr}}{RT}\right) \quad (16)$$

avec le terme de transfert : $\Delta\mu_w^{Tr} = \mu_w^{MT} - \mu_w^L$. Pour calculer la fugacité de l'eau dans l'état liquide, nous utilisons l'approche retenue par Ballard (2002) :

$$f_w^L = f_w^\circ \exp\left(\frac{\mu_w^L - \mu_w^\circ}{RT}\right) \quad (17)$$

L'exposant $^\circ$ symbolise l'état de référence gaz parfait à la pression de 0,1 MPa et à la température du système T. La fugacité de l'eau dans cet état de référence est égale à la pression, il vient donc en exprimant la fugacité en MPa :

$$f_w^{MT} = 0,1 \times \exp\left(\frac{\mu_w^L - \mu_w^\circ}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{Tr}}{RT}\right) \quad (18)$$

La fugacité de l'eau dans l'état hypothétique hydrate vide se calcule donc en exprimant des potentiels chimiques ou leurs différences. Ces expressions sont exprimées en employant la relation générale suivante :

$$\left(\frac{\mu}{RT}\right) - \left(\frac{\mu}{RT}\right)_{ref} = - \int_{T_{ref}}^T \frac{h}{RT^2} dT + \int_{P_{ref}}^P \frac{v}{RT} dP \quad (19)$$

Ainsi la différence de potentiels chimiques de l'eau entre les états de référence hydrate vide et liquide, donnée par Munck et al. (1988) est :

$$\left(\frac{\Delta\mu_w^{Tr}}{RT}\right) - \left(\frac{\Delta\mu_w^{Tr}}{RT}\right)_{ref} = - \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta h_w^{Tr}(T_{ref}) + \Delta C_p^{Tr}(T - T_{ref})}{RT^2} dT + \int_{P_{ref}}^P \frac{\Delta v_w^{Tr}}{RT} dP \quad (20)$$

Dans cette expression, la température de référence est prise égale à 273,15 K, Δh_w^{Tr} , ΔCp_w^{Tr} et Δv_w^{Tr} sont respectivement les différences d'enthalpie, de capacité calorifique et de volume molaire à la température de référence. La pression de référence est la tension de vapeur de l'eau à la température de référence qui est considérée comme nulle. Les constantes permettant de calculer cette différence de potentiels chimiques dépendent de la structure de l'hydrate. Munck et *al.* (1988) ont utilisé les valeurs proposées par Erickson (1983) données dans le tableau 7-6.

Tableau 7-6 : Valeurs des constantes (Erickson, 1983)

Propriétés	Unité	Structure I	Structure II
$\Delta\mu_w^{Tr}(T_{ref})$	J.mol ⁻¹	1264	883
$\Delta h_w^{Tr}(T_{ref})$	J.mol ⁻¹	-4858	-5201
$\Delta v_w^{Tr}(T_{ref}) \times 10^6$	m ³ .mol ⁻¹	4,6	5
$\Delta Cp_w^{Tr}(T_{ref})$	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	-39,16	-39,16

L'expression de l'eau dans l'état gaz parfait sous la pression de 0,1 MPa est donnée par Ballard (2002) :

$$\left(\frac{\mu_w^\circ}{RT}\right) - \left(\frac{\mu_w^\circ}{RT}\right)_{ref} = - \int_{T_{ref}}^T \frac{h_w^\circ}{RT^2} dT \quad (21)$$

avec :

$$h_w^\circ(T) = h_w^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T Cp_w^\circ(T) dT \quad (22)$$

$$Cp_w^\circ(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (23)$$

Dans ces expressions, la température de référence est prise égale à 298,15 K et la pression est de 0,1 MPa. Les valeurs de référence et les paramètres de la capacité calorifique sont résumés dans le tableau 7-7.

Tableau 7-7 : Propriétés de l'eau dans l'état gaz parfait (Ballard, 2002)

$g_{w_{T_0}}^0$ (J.mol ⁻¹)	$h_{w_{T_0}}^0$ (J.mol ⁻¹)	a_0/R	a_1/R (10 ²) (K ⁻¹)	a_2/R (10 ⁵) (K ⁻²)	a_3/R (10 ⁹) (K ⁻³)
-228700	-242000	3,8747	0,0231	0,1269	-0,4321

Enfin, l'expression du potentiel chimique de l'eau liquide est également donnée par Ballard, qui a repris les expressions de Jager (2001) :

$$\left(\frac{\mu_w^L}{RT}\right) - \left(\frac{\mu_w^L}{RT}\right)_{\text{ref}} = - \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{h_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_{\text{ref}}}^P \frac{v_w^L}{T} dP \quad (24)$$

L'enthalpie liquide de l'eau est supposée indépendante de la température et prise égale à celle de la température de référence. Le volume molaire de l'eau dans la phase aqueuse a été régressé et exprimé en fonction de la température et de la pression par Jager (2001) :

$$v_w^L = \sum_{i=0}^3 (a_{1i} + a_{2i}P + a_{3i}P^2 + a_{4i}P^3) \Gamma^i \quad (25)$$

Les constantes permettant de calculer ce potentiel chimique sont résumées dans le tableau 7-8 et le tableau 7-9. Les valeurs de a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} et a_{4i} utilisées sont celles de Jager et al. (2003) et les valeurs de $\mu_w^L(T_{\text{ref}})$ et $h_w^L(T_{\text{ref}})$ sont données par la banque DIPPR ; la température de référence est de 298,15 K.

Tableau 7-8 : Enthalpie et enthalpie libre standard de l'eau pure liquide

$\mu_w^L(T_{\text{ref}})$ (J.mol ⁻¹)	$h_w^L(T_{\text{ref}})$ (J.mol ⁻¹)
-228590	-241814

Tableau 7-9 : Paramètres permettant de calculer le volume molaire de l'eau

	i = 0	i = 1 (K ⁻¹)	i = 2 (K ⁻²)	i = 3 (K ⁻³)
a_{1i}	31,1251	-1,14154.10 ⁻¹	3,10034.10 ⁻⁴	-2,48318.10 ⁻⁷
a_{2i} (MPa ⁻¹)	-2,46176.10 ⁻³	2,15663.10 ⁻⁵	-6,48160.10 ⁻⁸	6,47521.10 ⁻¹¹
a_{3i} (MPa ⁻²)	8,69425.10 ⁻⁸	-7,96939.10 ⁻¹⁰	2,45391.10 ⁻¹²	-2,51773.10 ⁻¹⁵
a_{4i} (MPa ⁻³)	-6,03348.10 ⁻¹³	5,57791.10 ⁻¹⁵	-1,72577.10 ⁻¹⁷	1,77978.10 ⁻²⁰

Bien que plus complexe au niveau des calculs, cette approche repose sur des hypothèses très proches de la première.

7.2.3 Comparaison des deux approches

Nous comparons ces deux approches en exprimant les fugacités de l'eau dans l'état hypothétique d'hydrate vide en fonction de la température. Cette comparaison est illustrée par la figure 7-6 et la figure 7-7.

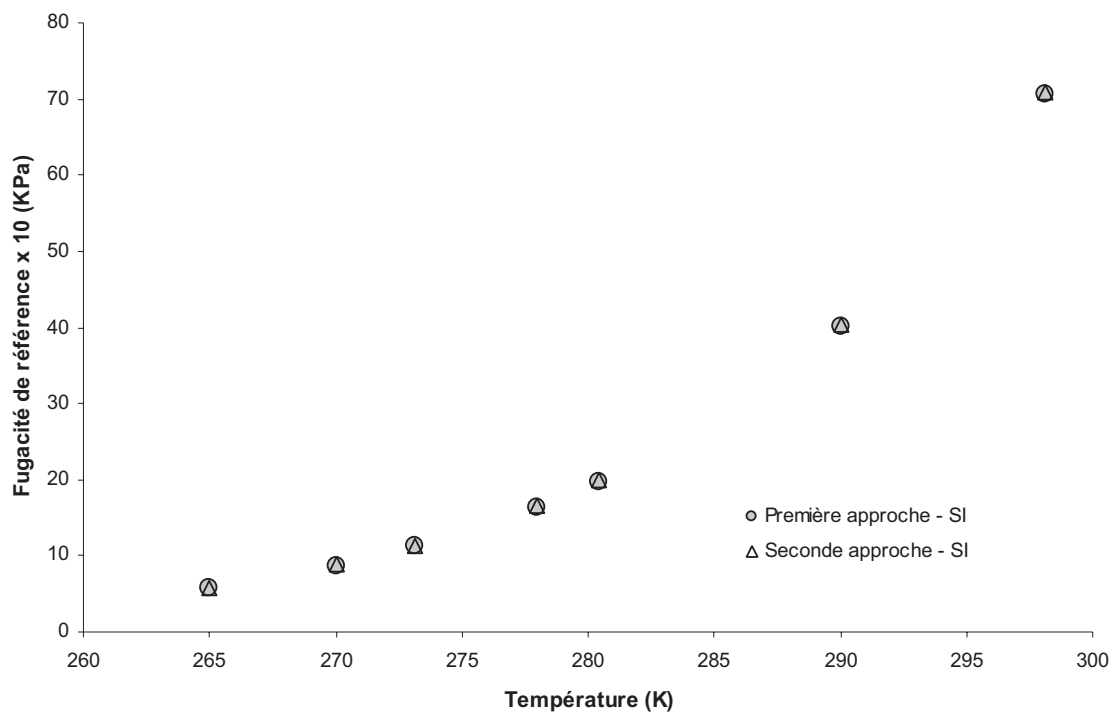


Figure 7-6 : Comparaison des différentes approches de calcul de la fugacité de référence de l'eau, pour les hydrates de structure cubique I

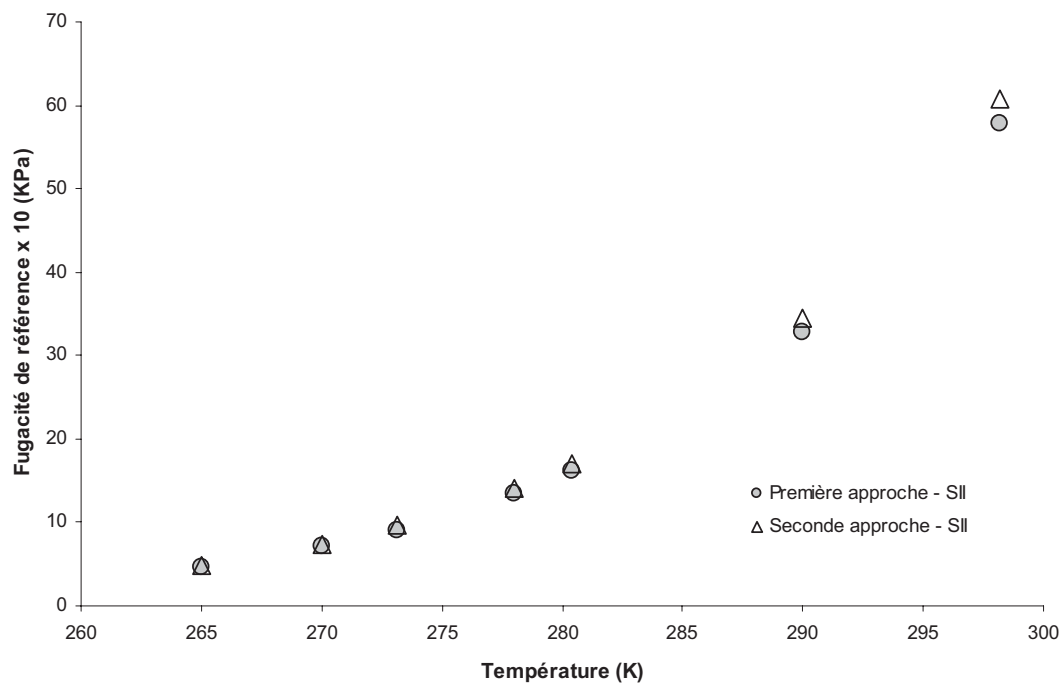


Figure 7-7 : Comparaison des différentes approches de calcul de la fugacité de référence de l'eau, pour les hydrates de structure cubique II

Pour les hydrates de structure cubique I, l'écart relatif entre ces deux approches est compris entre 0,6 et 1,8 %. Pour les hydrates de structure cubique II, l'écart est compris entre 5,0 et 5,6 %. Ces deux approches aboutissent donc à des pressions de référence très proches.

En raison de sa simplicité, la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide sera calculée, dans notre modèle, suivant la première approche.

8. Modèles thermodynamiques pour les phases fluides

Dans ce paragraphe, nous présenterons un aperçu de la modélisation thermodynamique de la phase fluide (eau liquide, hydrocarbure liquide et vapeur). Le choix de l'équation d'état à utiliser est primordial afin de bien décrire la phase fluide et prédire correctement la température de dissociation de l'hydrate par notre modèle thermodynamique, qui sera présenté dans la partie suivante. Dans ce but, nous examinerons plus particulièrement l'utilisation de deux équations d'état : une cubique simple et une autre qui tiennent compte du caractère associatif de certaines molécules, comme la molécule d'eau.

La description thermodynamique des phases fluides a été largement étudiée dans la littérature. Lorsque le fluide étudié est composé exclusivement de corps apolaires tels que des hydrocarbures, les équilibres de phase sont bien restitués par les équations d'état cubiques classiques telles que celle de Soave-Redlich-Kwong, SRK (1972) ou celle de Peng et Robinson, PR (1976). La même équation est utilisée pour modéliser les deux phases en présence : il s'agit d'une représentation homogène. L'équilibre de phases d'un constituant i s'écrit alors :

$$f_i^L = P x_i \varphi(T, P, x_i) = P y_i \varphi(T, P, y_i) = f_i^V \quad (26)$$

avec P la pression, T la température absolue, φ_i le coefficient de fugacité calculé par l'équation d'état. x_i et y_i sont respectivement les titres molaires en phases liquide et vapeur.

En revanche, en présence de corps polaires tels que l'eau, ces équations d'état ne permettent pas de reproduire simplement les équilibres de phase entre une phase aqueuse et une phase hydrocarbonée, qu'il s'agisse d'une phase vapeur ou une phase liquide. Il est alors nécessaire de distinguer la modélisation de la phase liquide aqueuse de celle de la phase hydrocarbonée. Il s'agit d'une représentation hétérogène. Ce comportement est exacerbé en présence d'alcools qui sont des inhibiteurs d'hydrates. Dans cette situation, la (ou les) phase(s) hydrocarbonée(s) est(sont) presque toujours modélisée(s) par une équation d'état cubique telle que SRK ou PR. En revanche, la phase aqueuse est souvent représentée en distinguant le solvant (l'eau) des solutés (les hydrocarbures).

Le solvant est représenté par la relation :

$$f_w^L = \left(P_w^\sigma \varphi_w^\sigma \int_{P_w^\sigma}^P \frac{V_w^\sigma}{RT} dP \right) x_w \gamma_w = P y_w \varphi_w^V = f_w^V \quad (27)$$

Les solutés sont représentés par la relation :

$$f_i^L = \left(H_i \int_{P_i^\sigma}^P \frac{V_i^\sigma}{RT} dP \right) x_i \gamma_i^* = P y_i \varphi_i^V = f_i^V \quad (28)$$

Dans la modélisation de la phase aqueuse, cette approche fait intervenir la tension de vapeur du solvant P^σ , son coefficient de fugacité φ^σ et son volume molaire à saturation v^σ . Les solutés sont caractérisés par leur constante de Henry dans le solvant considéré H , et leur volume molaire à dilution infinie v^∞ . Des coefficients d'activité permettent de prendre en compte la non idéalité de la solution le cas échéant.

L'inconvénient d'une telle approche hétérogène réside dans son manque de continuité. Avec ce type de modèle, il n'est pas envisageable d'examiner les équilibres à proximité des situations critiques. D'un point de vue numérique, l'approche hétérogène ne permet pas de mettre en œuvre des algorithmes de flash performants comme celui du plan tangent (minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs) proposé par Michelsen (1982). Il est possible de remédier à ces problèmes en utilisant des équations d'état plus complexes comme les cubiques simples. Ainsi Vidal (1978) a proposé de nouvelles lois de mélange pour les équations d'état cubiques. Avec une telle approche, il est possible de représenter les équilibres de phase de systèmes eau-hydrocarbures avec le même modèle thermodynamique ; cette approche permet ainsi de prédire les équilibres liquide aqueux-vapeur mais aussi les équilibres triphasiques liquide aqueux-liquide hydrocarboné-vapeur. Une autre voie de modélisation consiste à employer de nouvelles équations d'état telle que l'équation Cubic Plus Association (CPA). Cette équation, décrite plus loin, intègre un terme spécifique à l'association ce qui permet de bien reproduire la présence de corps polaires. Elle permet de modéliser les équilibres de phase des systèmes eau-hydrocarbonée avec le même modèle, mais elle n'est plus cubique et elle est plus complexe à résoudre.

Dans le contexte des équilibres de phase en présence d'hydrates, les phases fluides sont souvent représentées par l'approche hétérogène présentée plus haut. Ainsi Song et Kobayashi, (1982) décrivent la phase vapeur en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong tandis que Sloan et *al.* (1976) et Aoyagi et *al.* (1980) emploient une équation du viriel. Dans nos modélisations, nous allons employer deux modèles pour représenter les phases fluides. Tout d'abord en nous restreignant aux seules équilibres vapeur-hydrates, nous allons évaluer l'emploi de l'équation cubique classique. Dans un second temps, nous examinerons l'apport de l'équation CPA. Nous pouvons d'ores et déjà noter qu'avec cette équation, il sera possible d'examiner les situations hydrates-vapeur mais aussi les situations hydrates-phase aqueuse.

8.1 L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

L'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (1972) est l'une des équations d'état les plus utilisées dans le domaine pétrolier. Sous la forme du facteur de compressibilité, elle s'exprime selon la relation :

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT(V+b)} \quad (29)$$

Z est le facteur de compressibilité. V est le volume molaire. $a(T)$ et b représentent respectivement le paramètre d'attraction et le covolume. R est la constante des gaz parfaits. Cette équation fait intervenir un terme d'attraction $a(T)$ fonction de la température :

$$a(T) = a_0 \alpha(T_r) \quad (30)$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2 \quad (31)$$

avec :

$$c_1 = M_0 + M_1 \omega + M_2 \omega^2 \quad (32)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (33)$$

ω est le facteur acentrique, T_r est la température réduite et T_c est la température critique. Les constantes de M_0 , M_1 et M_2 valent respectivement : 0,48 ; 1,574 et -0,176. Le terme a_0 et le covolume b sont reliés aux coordonnées critiques par les relations suivantes :

$$a_0 = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \quad (34)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (35)$$

avec P_c la pression critique. Les valeurs de Ω_a et Ω_b sont respectivement égales à 0,42748 et 0,086640. Pour traiter des mélanges, nous avons utilisé les règles de mélange classiques suivantes :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (36)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (37)$$

sachant que :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (38)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (39)$$

où k_{ij} ($=k_{ji}$) est le coefficient d'interaction binaire qui est ajusté sur des données d'équilibre. Pour bien reproduire la fugacité de l'eau en phase vapeur, il est nécessaire d'employer des paramètres d'interaction entre les hydrocarbures et l'eau. Les valeurs des paramètres que nous avons utilisés sont résumées dans le tableau 8-1. Ils ont été définis par Munck *et al.* (1988) et sont spécifiques de la phase vapeur. Pour les binaires hydrocarbures-CO₂, nous fixons le paramètre d'interaction à une valeur constante de 0,1 qui est couramment admise pour ce type de systèmes et nous supposons que les mélanges d'hydrocarbures sont bien reproduits sans paramètres d'interaction.

Tableau 8-1 : Coefficients d'interaction binaire pour l'équation d'état SRK en phase vapeur

k_{ij}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ O
CH ₄		0	0	0	0,1	0,55
C ₂ H ₆	0		0	0	0,1	0,51
C ₃ H ₆	0	0		0	0,1	0,50
C ₄ H ₁₀	0	0	0		0,1	0,53
CO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1		0,25
H ₂ O	0,55	0,51	0,50	0,53	0,25	

Nous discuterons par la suite de l'incidence de ces paramètres d'interaction sur les restitutions des équilibres de phase.

8.2 L'équation Cubic Plus Association (CPA)

Cette équation a été proposée par Kontogeorgis *et al.* (1996 et 1999) et dérive des travaux de Wertheim (1984). Ces derniers ont permis de développer de nouvelles équations d'état basées sur la théorie de la perturbation telle que l'équation SAFT qui inclut un terme spécifique pour prendre en compte des liaisons associatives. Kontogeorgis et ses collaborateurs ont proposé d'ajouter ce nouveau terme à une équation d'état cubique classique comme SRK. Cela permet de conserver le formalisme classique pour les corps apolaires. Elle est appliquée aux équilibres de phase des mélanges contenant de l'eau, des alcools ou du glycol. Elle décrit correctement les équilibres liquide-liquide et vapeur-liquide-liquide pour les systèmes eau-hydrocarbures (Folas *et al.*, 2007).

Avant de décrire l'équation CPA, il est nécessaire de présenter des exemples de sites d'association qui sont à la base du nouveau terme. La figure 8-1 et la figure 8-2 représentent des exemples d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'eau qui possèdent respectivement deux et quatre sites d'association :

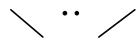


Figure 8-1 : Représentation d'une molécule d'alcool ayant deux sites d'association

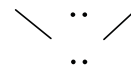


Figure 8-2 : Représentation d'une molécule d'eau possédant quatre sites d'association

Ces sites correspondent soit aux doublets électroniques sur l'atome d'oxygène, soit aux déficits électroniques de l'atome d'hydrogène. Entre deux molécules d'alcools distinctes, il est possible d'avoir une interaction entre le site A d'une molécule et le site B d'une autre. Pour l'eau, nous aurons des associations entre les sites A et les sites B. Le choix du schéma d'association conditionne la qualité des résultats de la modélisation. La fraction non liée correspond à la proportion de molécules non affectée par l'association.

En terme de facteur de compressibilité, l'équation CPA est la somme d'un terme physique et d'un terme associatif de SAFT :

$$Z^{CPA} = Z^{physique} + Z^{associatif} \quad (40)$$

Le terme physique a déjà été décrit dans le paragraphe 8-1 :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT(V+b)} \quad (41)$$

L'association entre deux sites A et B de deux molécules i et j est caractérisée par deux paramètres : un volume d'association $\beta^{A_i B_j}$ et une énergie d'association $\varepsilon^{A_i B_j}$. L'énergie résiduelle d'association de Helmholtz pour un corps pur s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_A [\ln X^A - \frac{X^A}{2}] + \frac{1}{2} M \quad (42)$$

M est le nombre de sites d'association sur chaque molécule, X^A est la fraction molaire des molécules non liées par le site A et \sum_A représente la somme sur tous les sites associatifs

d'une molécule. En dérivant cette relation par rapport au volume, nous obtenons le terme de pression qui permet de déduire l'expression du facteur de compressibilité associatif :

$$Z^{\text{assoc}} = \rho \sum_A \left[\left(\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \right] \quad (43)$$

avec

$$X^A = \frac{1}{(1 + \rho \sum_B X^B \Delta^{AB})} \quad (44)$$

où $\rho = \frac{1}{V}$ est la densité molaire et V est le volume molaire. L'expression de la pression requiert donc le calcul des fractions non liées. La quantité clé du terme associatif est la force d'association Δ^{AB} . Cette dernière, est calculée par la relation suivante (Kontogeorgis et *al.*, 1996) :

$$\Delta^{AB} = g(b, V) \beta^{AB} b \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (45)$$

qui fait intervenir le covolume de la partie physique b et où $g(b, V)$ est la fonction de distribution radiale. k est la constante de Boltzmann, T est la température absolue. La fonction de distribution radiale est fonction du volume molaire et du covolume :

$$g(b, V) = \frac{1}{1 - \frac{1,9b}{4V}} \quad (46)$$

Lors de la résolution de l'équation CPA, il faut donc déterminer les valeurs des fractions non liées X^A qui sont fonction du type d'association. Dans les cas les plus simples, il existe des expressions analytiques (Huang et Radosz, 1990), mais dans les cas les plus complexes, la résolution ne peut être que numérique.

Dans le formalisme CPA, un corps apolaire est toujours caractérisé par les trois paramètres classiques : température et pression critiques et facteur acentrique. En revanche, pour un corps associatif, cinq paramètres sont nécessaires : les trois paramètres pour la partie physique (a_0 , c_1 et b) et les deux paramètres pour la partie associative ($\varepsilon^{A_i B_j}$ et β^{AB}). Les paramètres utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau 8-2 et le tableau 8-3.

Tableau 8-2 : Paramètres critiques et facteur acentrique des corps apolaires

Composé	T _c (K)	P _c (MPa)	ω
Méthane	190,6	4,6	0,0110
Éthane	305,4	4,88	0,099
Propane	369,83	4,25	0,152
Dioxyde de carbone	304,2	7,38	0,2250

Tableau 8-3 : Paramètres de l'eau pour l'équation CPA – schéma 4C

Composé	a ₀ (×10 ⁷) (MPa·m ³ ·mol ⁻¹)	C ₁	b (×10 ⁵) (m ³ ·mol ⁻¹)	ε (MPa·m ³ ·mol ⁻¹)	β
Eau	1,2277	0,67359	1,4515	0,016655	0,0692

Les paramètres de l'équation CPA sont calés de manière à restituer les valeurs expérimentales de tension de vapeur et du volume molaire liquide à saturation.

L'extension de l'équation CPA aux systèmes multiconstituant nécessite que soient définies des règles de mélanges. Nous ne nous restreignons ici qu'aux mélanges avec un seul corps associatif et les lois de mélange ne concernent que la partie physique. Nous conservons les lois classiques des équations d'état cubiques (cf. paragraphe 8-1). Dans ce travail, nous avons utilisé les paramètres d'interaction binaires résumés dans le tableau 8-4. Ces paramètres sont fonction de la température selon la relation :

$$k_{ij} = k_1 T + k_2 \quad (47)$$

Tableau 8-4 : Coefficients des paramètres d'interaction binaire

Binaire	k ₁	k ₂
H ₂ O-CH ₄	0,00149	-0,46400
H ₂ O-C ₂ H ₆	0,00178	-0,51400
H ₂ O-C ₃ H ₈	0,000786	-0,23700
H ₂ O-CO ₂	0,00040	-0,18780

Les valeurs de ces paramètres ont été déterminées par Ruffine (2005), à l'exception du paramètre eau-dioxyde de carbone que nous avons optimisé sur la base des données d'équilibre liquide-vapeur. Nous pouvons constater que les valeurs des paramètres d'interaction binaire (K_{ij}) sont très faibles ; cela montre que l'équation CPA employée, sans paramètre d'interaction, c'est-à-dire de manière prédictive, permet d'obtenir de bonnes estimations des équilibres de phase eau-hydrocarbure ce qui n'est pas le cas de l'équation

SRK. Cela est confirmé par Folas et *al.* (2007) qui ont montré que l'équation CPA sans paramètre d'interaction décrit correctement l'équilibre de phase pour le binaire CH₄-H₂O pour des pressions inférieures à 100 MPa et des températures inférieures à 573 K.

Dans la littérature, l'équation CPA a été rarement utilisée pour décrire la phase fluide en équilibre avec l'hydrate. Lorsque cela a été le cas, le système étudié contient une phase aqueuse. Haghghi et *al.* (2009a, 2009b) ont utilisé avec succès l'équation CPA pour décrire les phases fluides en équilibre avec des hydrates pour des mélanges de méthane-eau-éthylène glycol, gaz naturel-eau-éthylène glycol, méthane -eau - méthanol et gaz naturel-eau-méthanol. Ces systèmes font intervenir des inhibiteurs d'hydrates dans la gamme de pression comprise entre 2 à 37 MPa.

9. Définition du choix de modèle de constantes de Langmuir

Nous venons de passer en revue les modèles thermodynamiques utilisés permettant de décrire la phase hydrates et les phases fluides. Nous avons vu, en comparant ces approches, qu'il subsiste une indétermination à propos du choix du modèle de constantes de Langmuir. Dans ce paragraphe, nous allons finaliser ce choix en employant comme critère de validation la détermination des températures de dissociation des hydrates en présence d'une phase aqueuse. En effet, la littérature contient de nombreuses données sur ces conditions qui sont maintenant parfaitement connues. Cela est également cohérent avec notre démarche de modélisation qui consiste à définir notre modèle à partir des propriétés en présence de phase aqueuse. L'objectif final est toujours de disposer d'un modèle unique pour traiter à la fois les équilibres des hydrates en présence et en absence de phase aqueuse. En préalable à ce choix de constante de Langmuir, nous allons présenter l'algorithme de calcul des températures de dissociation.

9.1 Algorithme de calcul de température de dissociation

Pour calculer les températures de dissociation à pression et composition molaire de la phase vapeur imposées, nous écrivons la condition de l'équilibre de phase hydrate–vapeur : égalité de la fugacité de l'eau dans la phase hydrate et dans la phase vapeur. Soit :

$$f_W^H = f_W^{\text{fluide}} \quad (48)$$

Ainsi, nous obtenons la relation suivante :

$$f_W^{\text{MT}} \exp \left(\sum_m v_m \ln \left(1 - \sum_j \frac{C_{mj} f_j(T, P, y_i)}{1 + \sum_k C_{mk} f_k(T, P, y_i)} \right) \right) = f_W(T, P, y_i) \quad (49)$$

La température de dissociation est déterminée de manière itérative. Supposant une température de dissociation, la fugacité des différents corps en phase fluide est calculée en employant l'équation d'état. On en déduit la différence de fugacité de l'eau entre les deux phases. Cette différence est comparée à un critère de convergence et les itérations sur la température sont poursuivies tant qu'un critère d'arrêt n'est pas atteint.

9.2 Choix du modèle de constantes de Langmuir

Lors de la description des modèles de la phase hydrate, nous avons présenté plusieurs approches pour le calcul des constantes de Langmuir et montré qu'elles conduisaient à des valeurs très différentes. De plus, nous avons aussi rappelé que les constantes de Langmuir calculées par l'approche empirique ne devaient être utilisées que dans un domaine de température compris entre 260 et 300 K. Afin de choisir l'approche à retenir dans notre modèle, nous allons comparer aux données de la littérature les températures de dissociation des hydrates de méthane, éthane, propane et CO₂, en présence d'une phase aqueuse, calculées en utilisant les valeurs des constantes de Langmuir déterminées par ces différentes approches.

La température de dissociation sera déterminée en utilisant l'équation d'état CPA pour le calcul de la fugacité de l'eau dans la phase liquide. Pour aider à la comparaison, nous noterons, pour le calcul des constantes de Langmuir :

- Modèle 1 : approche empirique de Parrish et Prausnitz (1972) ;
- Modèle 2 : approche de Kihara avec paramètres de Sloan (1998) ;
- Modèle 3 : approche de Kihara avec paramètres de Sloan (2007).

La figure 9-1 compare les températures de dissociation de l'hydrate de méthane calculées avec ces 3 modèles aux données expérimentales lissées de Verma et *al* (1974).

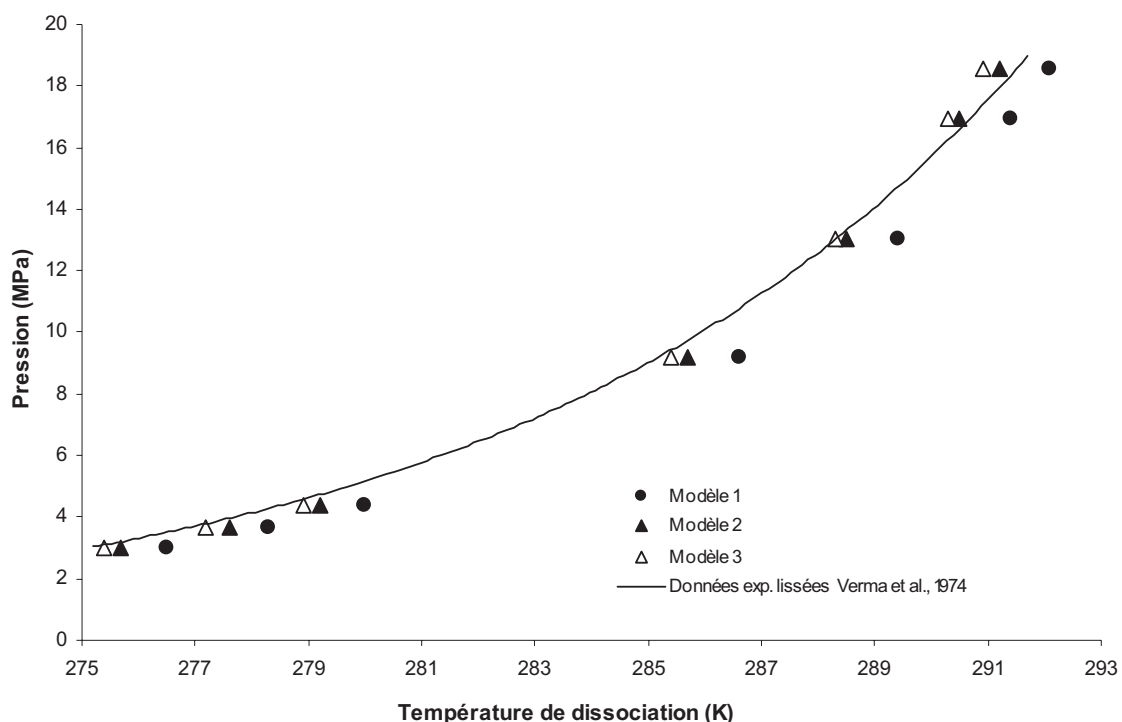


Figure 9-1 : Comparaison entre les températures de dissociation expérimentales de l'hydrate de méthane, en présence d'eau liquide, et celles prédites par les modèles

Nous constatons que les écarts moyens entre les températures de dissociation expérimentales et les températures prédites sont respectivement de 1,1 K pour le Modèle 1, de 0,4 K pour le Modèle 2 et de 0,3 K pour le Modèle 3. La température de dissociation de l'hydrate de méthane est bien prédite quelle que soit l'approche choisie pour le calcul des constantes de Langmuir.

La figure 9-2 présente la même comparaison pour l'hydrate d'éthane par rapport aux données expérimentales lissées de Avlonitis (1988). Nous remarquons que les écarts moyens sont de 1,0 K pour le Modèle 1, de 1,4 K pour le Modèle 2 et de 8,7 K pour le Modèle 3.

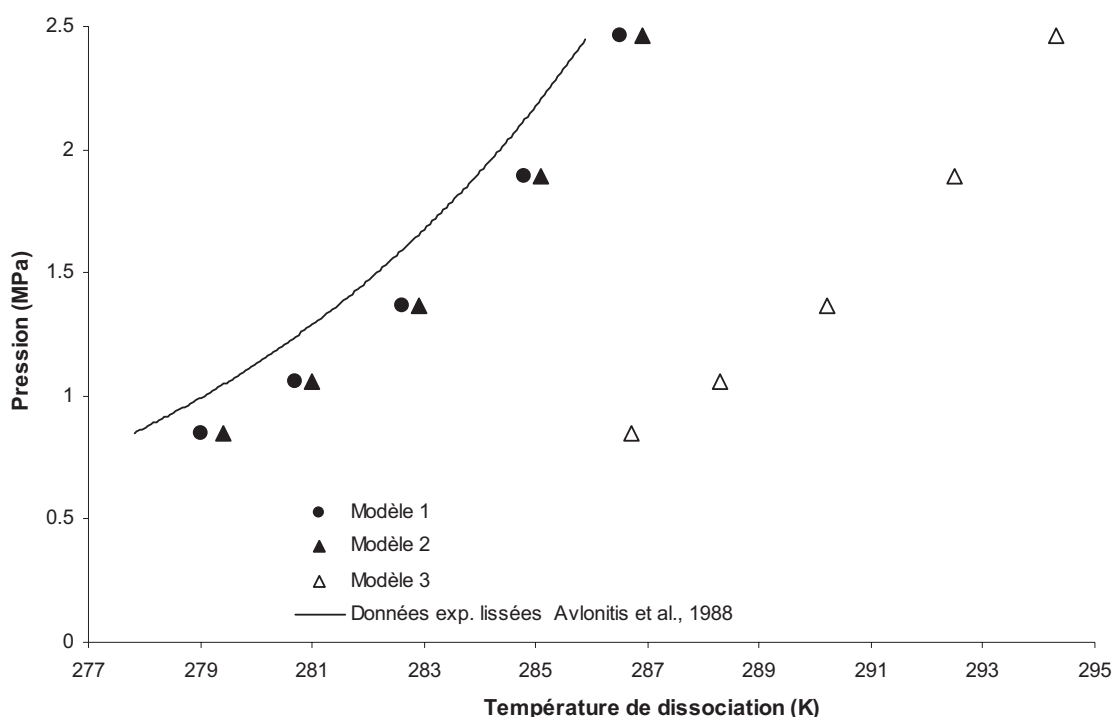


Figure 9-2 : Comparaison entre les températures de dissociation expérimentales de l'hydrate d'éthane, en présence d'eau liquide, et celles prédites par les modèles

La température de dissociation de l'hydrate d'éthane en présence d'une phase aqueuse est très bien prédite avec les constantes de Langmuir déterminées en utilisant l'approche empirique ou l'approche de Kihara avec les paramètres de Sloan (1998). En revanche, l'emploi des paramètres Sloan (2007) ne permet pas de prédire correctement les températures de dissociation des hydrates d'éthane.

La figure 9-3 illustre le cas des hydrates de dioxyde de carbone en employant les données de Robinson et Mehta (1971) et de Ng et Robinson (1985). Nous constatons que les écarts moyens sont de 1,8 K avec le Modèle 1, de 1,5 K avec le Modèle 2 et de 6,5 K avec le Modèle 3. Comme pour l'hydrate d'éthane, la température de dissociation de l'hydrate de dioxyde de carbone est très mal prédite en utilisant l'approche de Kihara avec les paramètres de Sloan (2007).

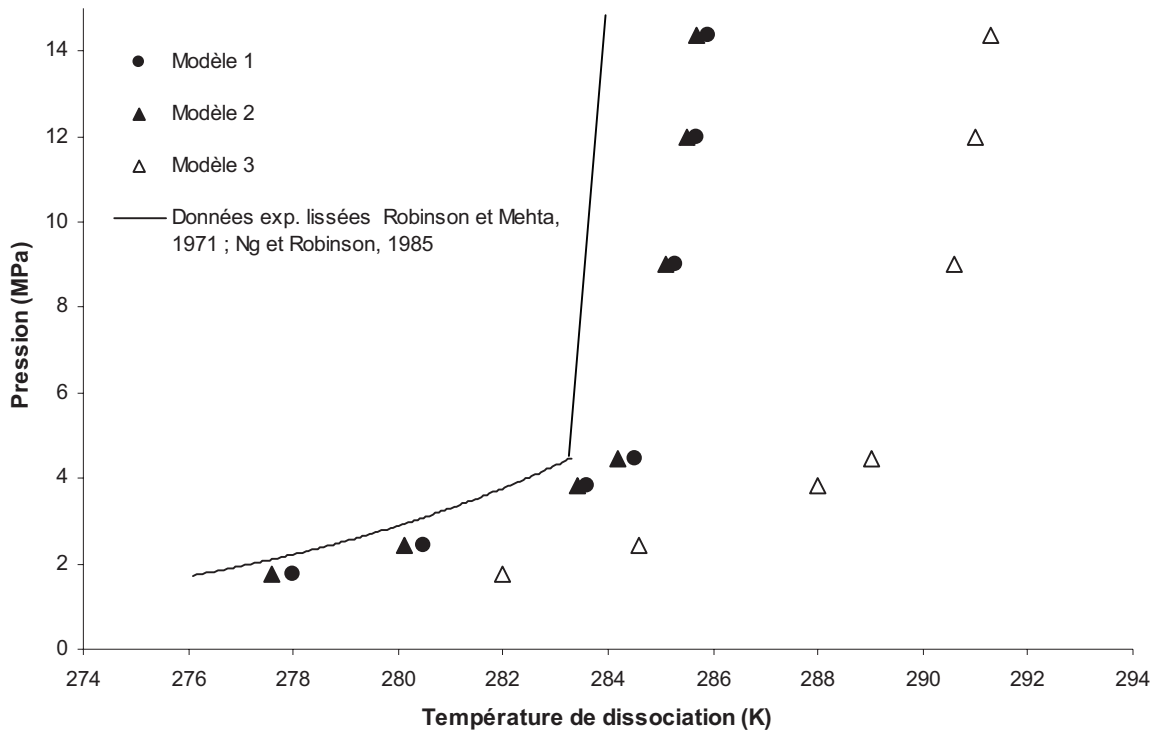


Figure 9-3 : Comparaison entre les températures de dissociation expérimentales de l'hydrate de CO_2 , en présence d'eau liquide, et celles prédites par les modèles

Enfin, la figure 9-4 correspond à l'hydrate de propane avec les données de Verma (1974).

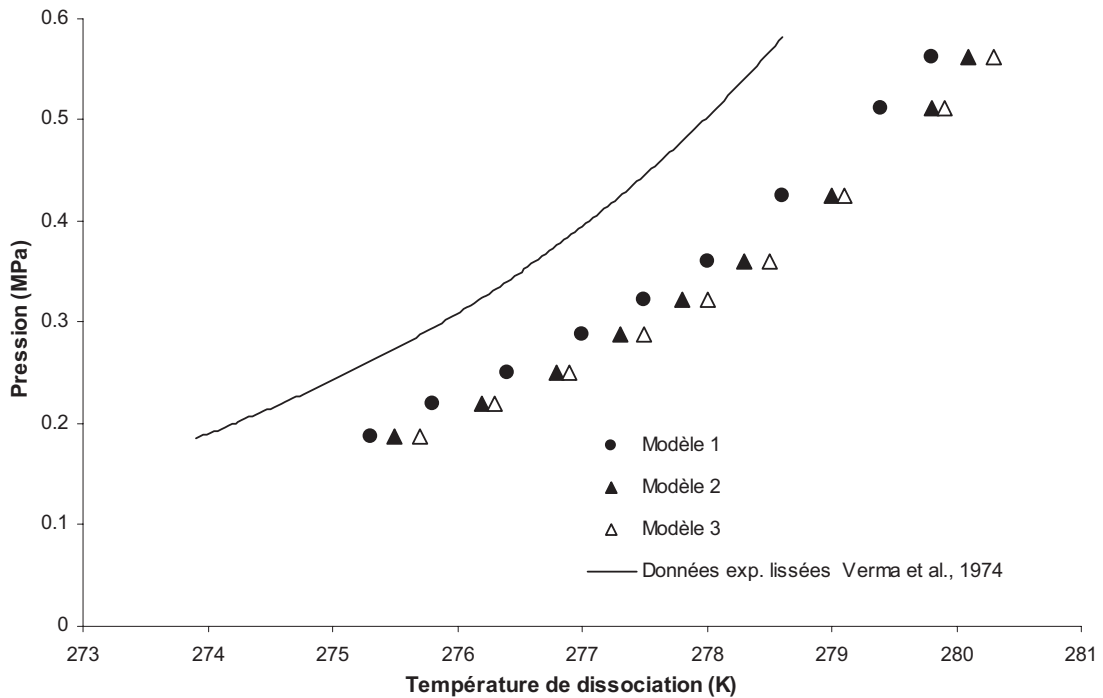


Figure 9-4 : Comparaison entre les températures de dissociation expérimentales de l'hydrate de propane, en présence d'eau liquide, et celles prédites par les modèles

Nous constatons que les trois modèles fournissent des écarts moyens très proches, respectivement de 1,3, 1,6 et 1,8 K. Comme pour l'hydrate de méthane, la température de dissociation de l'hydrate de propane en présence d'une phase aqueuse est bien prédite quelle que soit l'approche utilisée pour le calcul de la constante de Langmuir.

Le tableau 9-1 résume l'ensemble des résultats obtenus pour la prédiction des températures de dissociation en présence de phase aqueuse.

Tableau 9-1 : *Synthèse des résultats obtenus pour la prédiction des températures de dissociation – écart modèle vs expérience*

	Écart en moyen en K		
	Modèle 1 Parrish et Prausnitz	Modèle 2 Sloan, 1998	Modèle 3 Sloan, 2007
Méthane	1,1	0,4	0,3
Éthane	1,0	1,4	8,7
Propane	1,3	1,6	1,8
CO ₂	1,8	1,5	6,5

Il est clair que le calcul des constantes de Langmuir, à partir du potentiel de Kihara et des paramètres de Sloan, 2007 (modèle 3) conduit à des résultats très médiocres. Comme l'approche empirique (modèle 1) est limitée en température, nous avons décidé d'utiliser dans notre modèle l'approche de Kihara avec les paramètres de Sloan, 1998 (modèle 2).

Une autre validation du modèle de la constante de Langmuir consiste à examiner la restitution du nombre d'hydratation ; il s'agit du rapport entre le nombre de molécules d'eau et celui des molécules hôtes :

$$n = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{hôtes}}} \quad (50)$$

qui pour un corps pur J peut se calculer selon l'expression :

$$n = \frac{1}{\sum_m \nu_m \cdot \theta_{mj}} \quad (51)$$

dans laquelle θ_{mj} représente la fraction d'occupation des cavités de type m par les molécules j et ν_m le rapport du nombre de cavités de type m sur le nombre de molécule d'eau. Le nombre

d'hydratation peut donc être calculé à partir des fugacités des molécules hôtes et des constantes de Langmuir.

Comme la fugacité des hydrocarbures légers en phase vapeur est très bien prédite avec des équations d'état standard, le calcul du nombre d'hydratation de ces hydrates est directement un test de la qualité du modèle de calcul des constantes de Langmuir.

Dans le tableau 9-2, nous comparons les nombres d'hydratation calculés avec l'approche de Kihara munie des paramètres de Sloan (1998) pour la détermination des constantes de Langmuir à des valeurs expérimentales déduites de mesures spectroscopiques. L'utilisation du modèle empirique de constante de Langmuir de Parrish et Prausnitz (1972) fournit des résultats analogues.

Tableau 9-2 : Comparaison des nombres d'hydratation des hydrates simples entre les données de la littérature et notre modèle

Gaz	Référence	T (K)	P (MPa)	$n_{\text{littérature}}$	$n_{\text{modèle}}$	Δn (%)
CH ₄	Galloway <i>et al.</i> (1970)	283,2	7,10	5,84	5,95	1,9
				6,16		3,5
		283,2	7,12	6,0	5,95	0,8
				6,11		2,7
288,7	13,11	6,19	5,90	5,0		
		6,34		7,5		
288,7	13,11	6,01	5,90	1,9		
		6,3		6,8		
CH ₄	Handa <i>et al.</i> (1986)	253	3,40	6	5,86	2,3
C ₂ H ₆		253	1,16	7,67	7,62	0,6

Nous constatons que l'écart relatif moyen sur le nombre d'hydratation (Δn) est de 3,3 %, ce qui correspond approximativement à l'incertitude expérimentale donnée par les auteurs. Compte tenu de ces résultats, nous en concluons que l'approche empirique ou l'approche de Kihara avec les paramètres de Sloan (1998) pour la détermination des constantes de Langmuir conduit à une prédiction correcte de la température de dissociation des l'hydrates de méthane, d'éthane, de dioxyde de carbone et de propane en présence d'eau liquide.

En conclusion, notre modèle d'équilibre de phase est défini avec l'équation d'état CPA pour représenter les phases fluides aqueuse ou hydrocarbure. Dans le cas particulier d'une seule phase vapeur, nous examinerons également l'équation d'état SRK comportant des paramètres d'interaction binaire (cf. tableau 8-1) afin de quantifier l'incidence de la modélisation de la fugacité de l'eau dans l'équilibre de phase. Pour la phase hydrate, nous utiliserons le modèle classique de van der Waals et Platteeuw avec les fugacités de référence des hydrates vides calculées selon l'approche de Dharmawardhana et les constantes de Langmuir déduites du formalisme du potentiel de Kihara avec les paramètres de Sloan (1998).

10. Comparaison du modèle avec des données expérimentales, en absence d'une phase aqueuse

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que notre modèle thermodynamique calcule correctement la température de dissociation des hydrates en présence d'eau liquide. Dans ce paragraphe, nous allons tester le modèle sur des données en absence d'eau liquide. Ces données rassemblent nos mesures et celles de la littérature et elles correspondent à des hydrates simples et mixtes. Comme nous examinons uniquement des équilibres vapeur-hydrates, nous allons examiner les prédictions avec le modèle CPA et le modèle SRK.

10.1 Comparaison avec nos données expérimentales

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec le modèle thermodynamique est présentée dans le tableau 10-1 et les figures 10-1 et 10-2. Nous avons indiqué les températures de dissociation calculées selon les deux approches pour représenter la fugacité de l'eau en phase vapeur : l'équation CPA et l'équation SRK.

Tableau 10-1 : Comparaison des températures de dissociation expérimentales des hydrates, en absence d'eau liquide, avec celles prédites par notre modèle selon les versions CPA et SRK

Mélange	$y_{\text{eau exp}}$ (ppm)	P (MPa)	Absence d'eau liquide	$T_{d \text{ exp}}$ (K)	T_d modèle CPA (K)	T_d modèle SRK (K)
M-1	227	5	Oui	278,2	278,9	279.2
M-2	183	3,5	Oui	273,5	272,2	272.5
M-3	182	3	Oui	271,8	270,4	270.6
E-1	292	1,5	Oui	271,3	270,7	270.5
E-2	378	1,5	Oui	275,6	273,6	273.4
C-1	357	2	Oui	276,2	274,9	273.1
C-2	280	2	Oui	272,5	272,1	270.3
C-3	252	2	Oui	271,4	270,9	269.1
Mixte1-1	187	4	Oui	275,0	275,2	274.0
Mixte1-2	190	4	Oui	274,4	275,4	274.2

Mixte1-3	290	4	Oui	280,2	280,5	279.4
Mixte1-4	495	1,3	Non	270,2	271,1	272.1
Mixte1-5	233	1,3	Oui	266,8	264,0	263.6
Mixte2-1	137	5	Oui	275,0	274,9	274.9
Mixte2-2	391	2,07	Oui	279,8	277,1	277.1
Mixte3-1	151	5,06	Oui	276,7	276,1	275,7
Mixte3-2	105	7	Oui	272,8	275	274,5

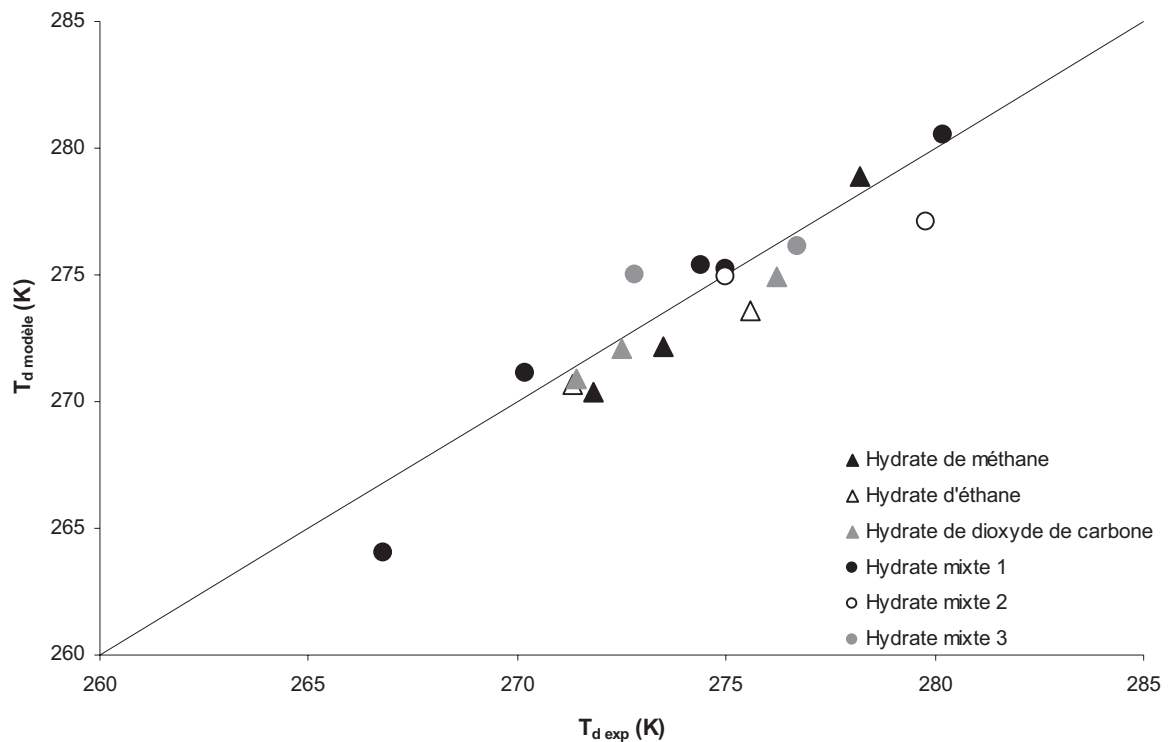


Figure 10-1 : Comparaison des températures de dissociation expérimentales avec les températures de dissociation prédites par notre modèle avec l'approche CPA pour la phase vapeur–Absence d'eau liquide

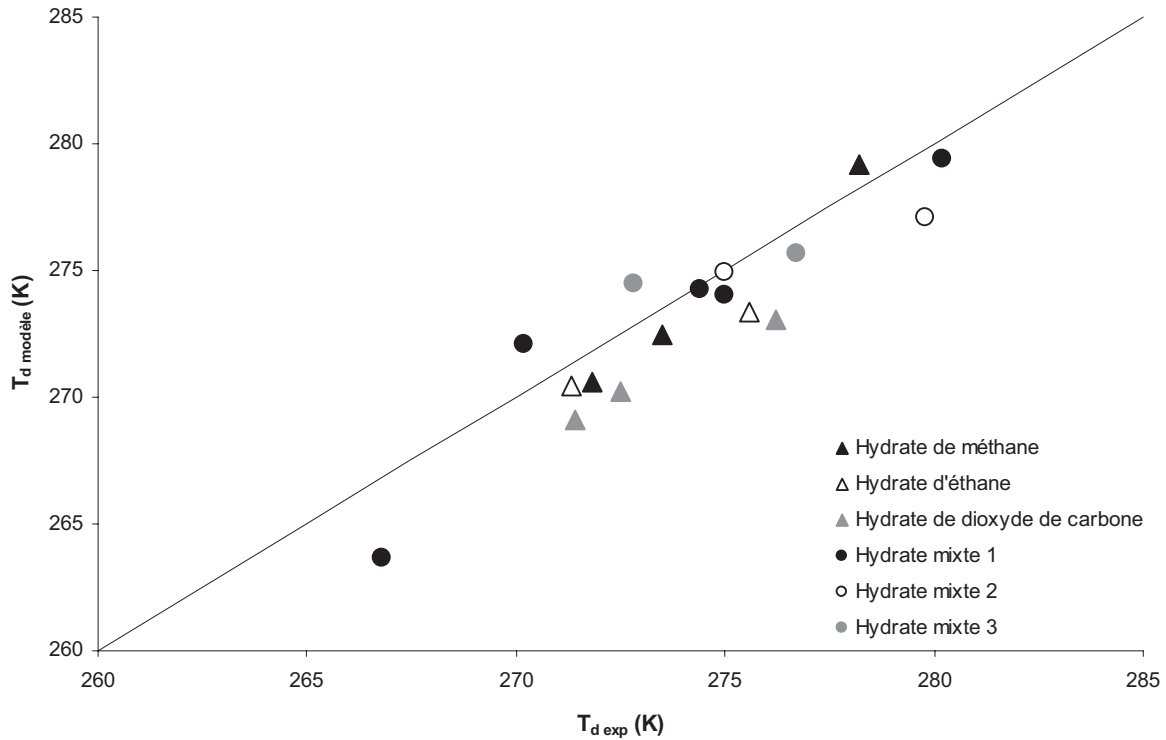


Figure 10-2 : Comparaison des températures de dissociation expérimentales avec les températures de dissociation prédites par notre modèle avec l'approche SRK pour la phase vapeur–Absence d'eau liquide

Les résultats sont synthétisés sous la forme d'écart moyen :

$$\text{Ecart moyen} = \frac{\sum_n |T_{d,\text{exp}} - T_{d,\text{modèle}}|_n}{n} \quad (52)$$

L'écart moyen entre les températures de dissociation des hydrates prédites par notre modèle et les températures expérimentales est de 1,1 K avec l'approche CPA et de 1,6 K avec l'approche SRK. Nous remarquons que pour la majorité de nos séries de mesures, notre modèle sous-estime la température de dissociation des hydrates. Les Figure 10-1 et Figure 10-2 montrent que les écarts de température les plus importants sont obtenus pour les mélanges Mixte1-5 et Mixte2-2. Pour le mélange Mixte1-5, le domaine biphasique hydrate-vapeur est étroit et la pression du mélange est faible, ce qui a un impact sur la précision de mesure de la température de dissociation de l'hydrate (cf. partie expérimentale). Pour le mélange Mixte2-2, la pression est également faible.

Nous avons réalisé le même type de calcul avec les équations CPA et SRK, mais sans paramètre d'interaction binaire et nous obtenons les résultats suivants. Avec CPA sans paramètre d'interaction, l'écart moyen entre le modèle et nos mesures reste de 1,1 K ; en revanche, en absence de paramètre d'interaction, le modèle avec l'équation SRK reproduit

nettement moins bien nos données puisque l'écart moyen est de 5,3 K. Ce résultat nous permet de tirer deux conclusions. Tout d'abord cela montre que sans paramètre d'interaction binaire, l'équation d'état SRK n'est pas capable d'exprimer la fugacité de l'eau en phase vapeur, ce qui se traduit par une moindre prédiction des températures de dissociation d'hydrates. D'autre part, l'apport du terme associatif dans le modèle CPA permet de remédier à ce problème ; les propriétés de l'eau en phase vapeur, même sans paramètre d'interaction, sont bien reproduites et le modèle devient prédictif.

10.2 Comparaison avec des données de la littérature

Nous avons ensuite comparé les températures de dissociation des hydrates en absence d'eau liquide données dans la littérature avec celles prédites par notre modèle thermodynamique. Comme précédemment, nous avons employé les équations d'état CPA et SRK pour représenter la phase vapeur. Pour les différents hydrates, les résultats sont résumés dans les tableaux de l'annexe C. Nous obtenons des résultats équivalents à ceux observés avec nos données : les deux versions du modèle permettent de bien reproduire les données expérimentales de température de dissociation. La synthèse de cette comparaison est donnée dans le tableau 10-2.

Tableau 10-2 : *Comparaison entre notre modèle et les données expérimentales de la littérature*

Mélange	Domaine de teneur en eau (ppm)	Écart moyen avec le modèle CPA (K)	Écart moyen avec le modèle SRK (K)
CH ₄ - H ₂ O	0,05 - 221,2	2,3	2,6
C ₂ H ₆ - H ₂ O	346,4 - 568,8	1,8	1,9
CO ₂ - H ₂ O	89 - 488,5	2,6	1,3
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O	1,15 - 427,3	1,8	1,8
<i>Écart moyen global</i>		2,2	2,1
<i>Écart moyen global sans paramètre d'interaction binaire</i>		2,5	11,4

Pour toutes les mesures effectuées en absence d'eau liquide, l'écart moyen entre la température de dissociation expérimentale et celle prédite par notre modèle est de 2,2 K avec l'équation CPA et de 2,1 K avec l'équation SRK. Nous remarquons que pour la majorité des données, notre modèle surestime la température de dissociation des hydrates. Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons obtenus expérimentalement sachant que les données

de la littérature couvrent un domaine de teneurs en eau plus large avec des conditions plus sévères. Ils montrent que nos données s'intègrent parfaitement à celles de la littérature.

Comme précédemment, nous avons également examiné la restitution de ces données avec les équations CPA et SRK, mais sans paramètre d'interaction. Le résultat avec l'équation CPA de base est excellent puisque l'écart relatif moyen est de 2,5 K, tandis qu'avec l'équation SRK sans paramètre d'interaction, l'écart moyen passe à 11,4 K. Nous retrouvons le fait que l'équation SRK ne permet pas de reproduire la fugacité de l'eau en phase vapeur sans paramètre d'interaction et que cela a une incidence sur la prédiction des températures de dissociation. Les écarts entre les données et le modèle SRK sans paramètre d'interaction, augmentent lorsque la teneur en eau diminue. Cette faiblesse de l'équation cubique est résolue par l'introduction du terme associatif dans l'équation CPA.

Compte tenu de ces résultats et de ceux obtenus dans la partie précédente, nous concluons que le modèle thermodynamique que nous avons développé prédit correctement la température de dissociation des hydrates en absence d'eau liquide.

11. Développement d'un flash biphasique hydrate-fluide

Nous venons de valider notre modèle thermodynamique en vérifiant qu'il permet de prédire correctement les températures de dissociation d'hydrates d'hydrocarbures légers et de dioxyde de carbone. Lors de nos mesures, nous avons eu accès à une autre information : la quantité d'hydrates formés dans le domaine hydrate-vapeur. Dans ce qui suit, nous allons donc examiner le comportement de notre modèle dans ce domaine et vérifier sa capacité à prédire ces conditions d'équilibre. Pour cela, nous avons développé un calcul d'équilibre (flash) à température et pression imposées. Nous allons d'abord présenter cet outil de calcul avant d'examiner la restitution des quantités d'hydrates formés dans notre équipement.

11.1 Algorithme de flash vapeur-hydrate

Le développement d'un flash à pression et température imposées biphasique impliquant une phase hydrate s'effectue d'une manière quelque peu différente de celle d'un flash liquide-vapeur classique. Avant de préciser ces particularités, nous allons succinctement rappeler le principe d'un flash usuel.

11.1.1 Principe d'un algorithme de flash

Dans un flash classique, les données d'entrée sont la pression, la température et les titres molaires globaux des constituants (z_i). Une initialisation des constantes d'équilibre ($K_i = y_i/x_i$) est d'abord mise en œuvre. Elle permet ensuite de résoudre l'équation de Rachford-Rice pour obtenir la fraction vaporisée (β) :

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (53)$$

Une fois la valeur de la fraction vaporisée connue, la composition de chaque phase peut alors être calculée selon les relations :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (54)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (55)$$

Ces compositions ainsi calculées permettent ensuite de déterminer les fugacités des différents constituants dans les deux phases, ce qui se traduit par une nouvelle estimation des constantes d'équilibre. Le processus de résolution de l'équation de Rachford-Rice et des compositions des phases en équilibre est recommencé tant qu'un critère de convergence n'est pas atteint. Le principe de cet algorithme de flash est repris par la figure 11-1.

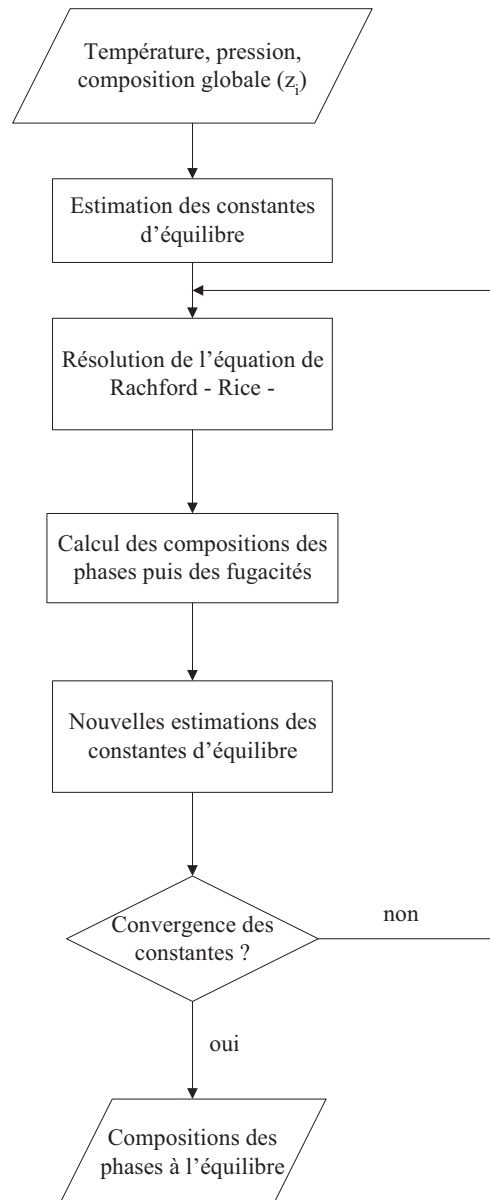


Figure 11-1 : Schéma de principe d'un algorithme de flash

11.1.2 Calcul des fugacités en phase hydrate

Comme nous venons de le rappeler dans le paragraphe précédent, les données cruciales pour le calcul de flash sont les fugacités des différents corps dans les différentes phases en équilibre. Pour la phase hydrate, le modèle classique de van der Waals et Platteeuw exprime la fugacité de l'eau en fonction des conditions de température et de pression et en fonction des fugacités des molécules hôtes. Pour mettre en œuvre le flash, il est donc nécessaire de réaliser un calcul quelque peu différent : il faut être capable de déterminer l'ensemble des fugacités à partir de la connaissance des conditions de température, de pression et de la composition de la phase hydrate. Pour cela, nous utilisons le schéma de résolution proposé par Michelsen (1991).

Ce calcul réciproque repose sur les équations suivantes :

$$N_k = \frac{x_k}{x_w} = v_1 n_{k1} + v_2 n_{k2} \quad (56)$$

avec :

$$n_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_m C_{mi} f_m} \quad (57)$$

N_k est le nombre de moles de molécules hôtes rapporté à celui du nombre de moles d'eau ; il s'agit de l'inverse du nombre d'hydratation. Ces grandeurs sont connues lorsque la composition de la phase hydrate est postulée. Introduisant la fraction de cavité j vide n_{0j} , Michelsen démontre la relation suivante :

$$\frac{n_{k1}}{n_{k2}} = \frac{C_{k1}}{C_{k2}} \frac{n_{01}}{n_{02}} = \alpha_k \frac{n_{01}}{n_{02}} \quad (58)$$

Cette relation permet ensuite, au travers d'un bilan sur l'ensemble des cavités vides, d'exprimer les quantités $v_j n_{kj}$ en fonction des quantités N_k , de la fraction de cavité vide de type 2, θ , et des variables α_k . L'écriture de l'équation de clôture au niveau des cavités de type 2 permet alors de déterminer la quantité θ selon la relation :

$$\sum_k N_k \frac{\theta}{\theta + \alpha_k (1 - \theta)} + \theta N_0 - v_2 = 0 \quad (59)$$

La fugacité de l'eau et des molécules hôtes est ensuite calculée grâce aux relations suivantes :

$$\ln f_w^H - \ln f_w^{MT} = v_1 \ln \left[\frac{N_0 (1 - \theta)}{v_1} \right] + v_2 \ln \left[\frac{N_0 \theta}{v_2} \right] \quad (60)$$

et pour les molécules hôtes :

$$f_k = \frac{N_k}{N_0} \frac{1}{C_{k2}} \frac{1}{\theta + \alpha_k (1 - \theta)} \quad (61)$$

Ce schéma de calcul permet donc de traiter un flash avec une phase hydrate de manière identique à celui d'un flash entre phases fluides. Nous allons maintenant développer le dernier aspect particulier de ce type de calcul : l'initialisation des constantes d'équilibre.

11.1.3 Initialisation des constantes d'équilibre

Pour assurer la convergence du schéma de flash, la qualité de l'initialisation des constantes d'équilibre ($K_i = y_i/x_i$) est primordiale. Or, les initialisations conventionnelles des flashes eau-hydrocarbures ne permettent pas de garantir la convergence du calcul de flash en présence d'hydrates. Nous avons donc développé une initialisation particulière qui est la suivante :

- à partir de la composition du gaz considéré, estimation de sa saturation en eau ;
- calcul des fugacités en phase vapeur de ce gaz saturé ;
- calcul d'une composition de l'hydrate en équilibre avec ce gaz ;
- calcul d'une estimation des constantes d'équilibre à partir des compositions en phase vapeur et hydrates.

Cette initialisation a permis de réaliser nos calculs de flash sans problème de convergence. Dans une phase de vérification de notre algorithme, nous avons comparé notre outil avec celui du logiciel industriel d'Infochem (programme Multiflash). Il s'est avéré que nous obtenons des résultats très proches avec des écarts de l'ordre de 1,5 % dans des conditions classiques d'emploi. Ce résultat est satisfaisant sachant que nous n'avons aucune information sur le détail des modèles thermodynamiques des phases en équilibre et que ce ne sont pas ceux développés dans nos travaux.

11.2 Calcul des quantités d'hydrates formées

Dans ce paragraphe, nous comparons les quantités d'hydrates formées expérimentalement avec celles calculées avec notre modèle. Comme mentionné précédemment dans la partie expérimentale, la quantité d'hydrates formée, exprimée en mole/mole de gaz, est égale à :

$$Q_H = \frac{n_{H_2O}^H}{n \cdot n_{gaz}^T} \quad (62)$$

dans laquelle $n_{H_2O}^H$ représente le nombre de moles d'eau sous forme d'hydrate et n_{gaz}^T le nombre de moles de gaz total dans le circuit. Le nombre de moles d'eau sous forme d'hydrate correspond à la différence entre le nombre de moles d'eau introduit dans la cellule et celui mesuré dans le domaine biphasique. Pour nos calculs, nous reprenons les mêmes quantités de gaz et d'eau initiales. La seule différence entre la quantité d'hydrates formée expérimentalement et celle calculée réside dans la teneur en eau de la phase vapeur. Ici, nous utilisons une valeur calculée par le modèle à la place de la valeur expérimentale. Le nombre d'hydratation reste le même que nous manipulons la quantité expérimentale ou celle calculée et il est exprimé selon :

$$n = \frac{x_{\text{eau}}}{\sum x_{\text{formateur}}} = \frac{x_{\text{eau}}}{(1 - x_{\text{eau}})} \quad (63)$$

Pour effectuer nos calculs, nous utilisons uniquement l'équation d'état CPA puisque nous avons vu que la version du modèle avec l'équation SRK fournissait les mêmes conclusions. La comparaison des quantités expérimentales et calculées est donnée par les tableaux 11-1 à 11-3 et les figures 11-2 à 11-4.

Tableau 11-1 : Quantités d'hydrates formées expérimentales et calculées avec le mélange Mixte1

Mélange	T (K)	Q _{Hydrate exp} X 10 ⁵ (mol/mol de gaz)	Q _{Hydrate cal} X 10 ⁵ (mol/mol de gaz)	ΔQ (%)
Mixte1-1	246,0	3,91	4,05	3,52
	258,6	3,41	3,65	7,01
	272,8	1,91	1,86	2,65
Mixte1-2	246,2	3,83	4,29	12,13
	259,9	3,54	3,75	5,77
	268,0	2,65	3,00	13,42
	271,3	2,34	2,60	10,78
	273,1	2,22	2,42	9,09
Mixte1-3	245,3	5,60	6,18	10,45
	261,3	5,14	5,48	6,62
	269,4	4,86	4,77	1,74
	272,1	4,35	4,65	6,97
	273,9	4,30	4,50	4,69
	275,9	4,14	4,28	3,23
	278,2	3,65	3,87	5,94
Mixte1-4	259,0	5,88	5,31	9,74
	263,8	4,66	4,12	11,60
	264,5	4,77	4,07	14,64
	265,6	4,72	3,88	17,74
	266,8	4,17	3,66	12,02
	268,2	3,68	3,36	8,84
	269,3	3,23	3,16	2,17
Mixte1-5	258,8	1,96	1,43	26,95
	262,8	1,57	0,52	66,59
	264,6	1,39	0,25	82,35
	265,7	0,92	0,37	59,81
	266,8	0,75	0,48	36,14

Tableau 11-2 : Quantités d'hydrates formées expérimentales et calculées avec le mélange Mixte2

Mélange	T (K)	$Q_{\text{Hydrate exp}} \times 10^5$ (mol/mol de gaz)	$Q_{\text{Hydrate cal}} \times 10^5$ (mol/mol de gaz)	ΔQ (%)
Mixte2-1	244,0	1,95	2,31	18,63
	255,4	1,92	2,07	7,99
	265,9	1,81	1,88	3,68
	268,0	1,19	1,23	2,79
	272,4	1,16	0,96	16,99
	275,0	0,43	0,26	38,22

Tableau 11-3 : Quantités d'hydrates formées expérimentales et calculées avec le mélange Mixte3

Mélange	T (K)	$Q_{\text{Hydrate exp}} \times 10^5$ (mol/mol de gaz)	$Q_{\text{Hydrate cal}} \times 10^5$ (mol/mol de gaz)	ΔQ (%)
Mixte3-1	247,2	2,26	2,31	2,44
	258,6	2,08	1,88	9,72
	268,0	1,63	1,15	29,27
	272,7	1,4	0,64	55,38
	275,9	0,91	0,62	31,91
Mixte3-2	242,9	1,37	1,64	19,75
	256,4	1,11	1,25	12,55
	266,0	0,62	0,71	15,85

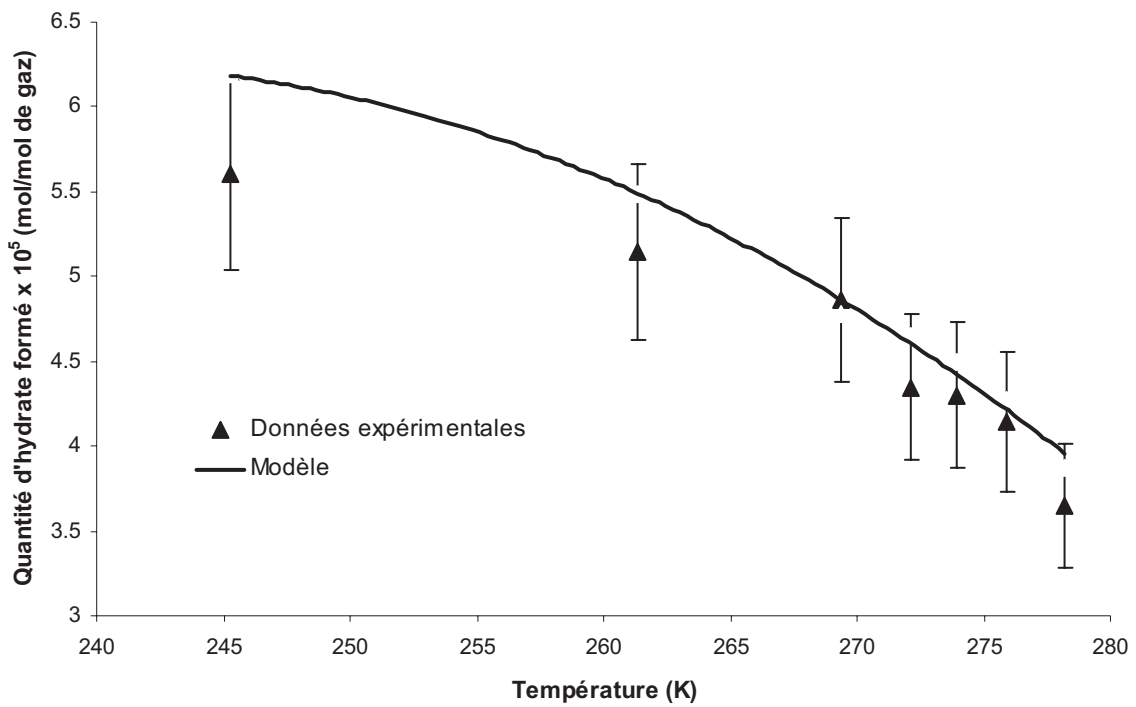


Figure 11-2 : *Quantité d'hydrates formée en fonction de la température pour le mélange Mixte1-3*

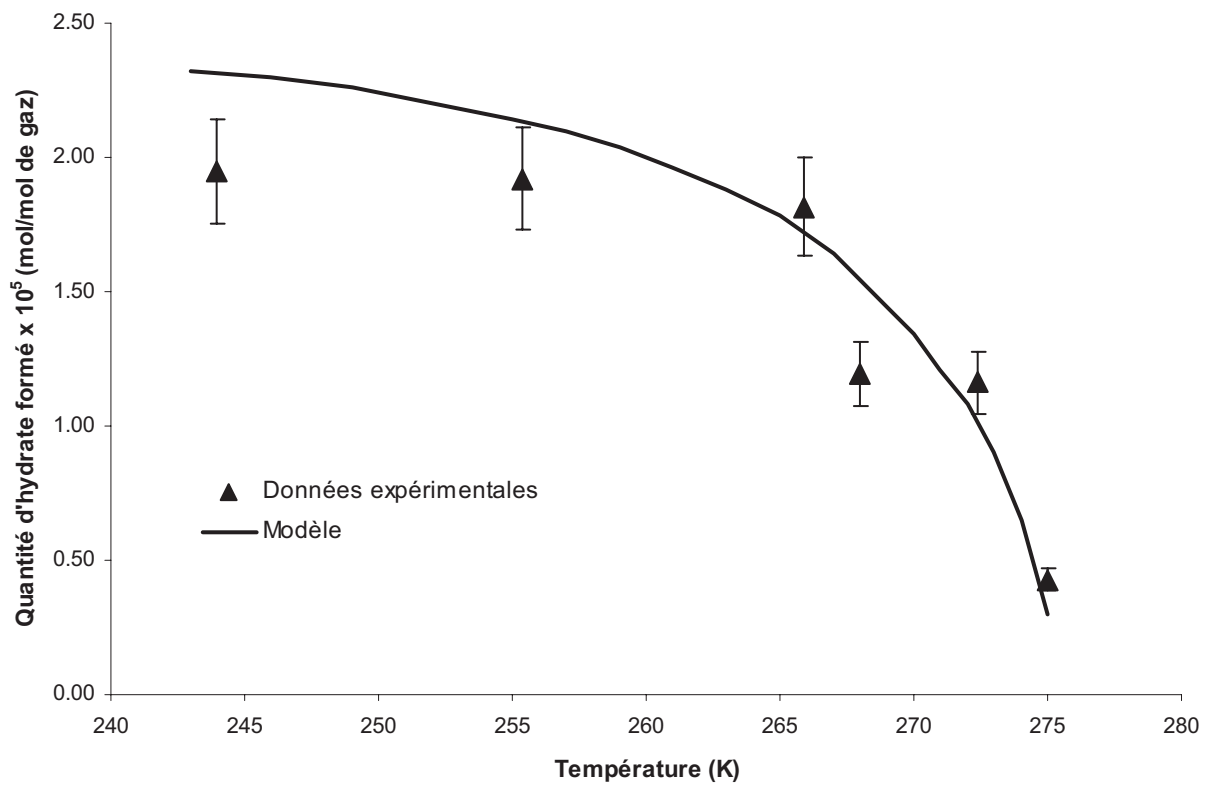


Figure 11-3 : *Quantité d'hydrates formée en fonction de la température pour le mélange Mixte2-1*

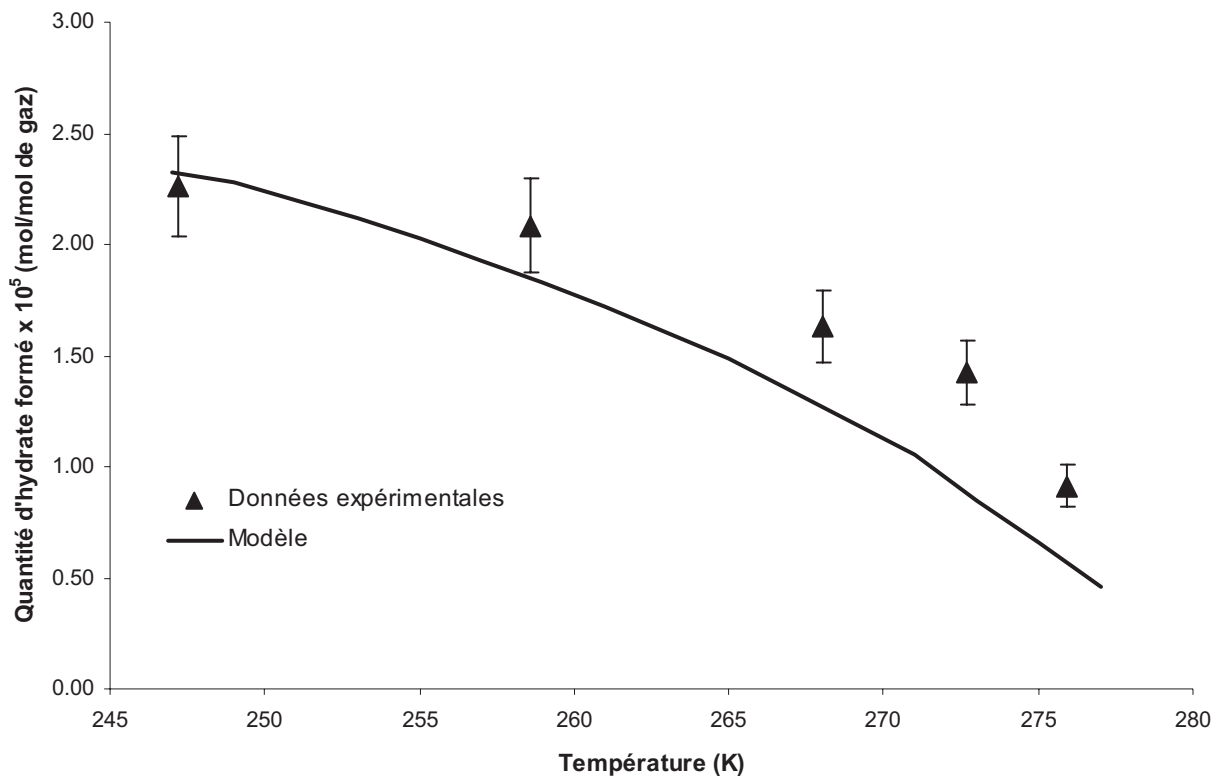


Figure 11-4 : *Quantité d'hydrates formée en fonction de la température pour le mélange Mixte3-1*

Nous constatons que notre modèle restitue correctement les quantités d'hydrates formées en fonction de la température : les quantités décroissent lorsque la température augmente. Pour le mélange Mixte1, à l'exception du cas Mixte1-5, nous obtenons un bon accord entre les mesures expérimentales et notre modèle. Ainsi, pour les quatre premières conditions expérimentales, l'écart relatif moyen entre les mesures et notre modèle est de 8,2 %. Pour la dernière condition, l'écart relatif est de 55 %, mais il faut se rappeler qu'il s'agit des conditions pour lesquels notre modèle prédit le moins bien la température de dissociation. Cette conclusion s'applique aussi aux mélanges Mixte2 et Mixte3, même si les écarts relatifs sont moins importants (14,7 % et 21,9 %). Ces écarts plus grands s'expliquent par des quantités d'hydrates formées plus faibles. Nous en concluons que notre modèle thermodynamique permet de calculer les quantités d'hydrates formées et qu'il représente non seulement la transition hydrate–vapeur mais également ce domaine biphasique.

12. Bilan de la partie modélisation

Dans cette seconde partie, nous avons présenté un modèle thermodynamique capable de prédire la température de dissociation des hydrates simples et mixtes, en présence et en absence d'une phase aqueuse ainsi que les équilibres de phase correspondants. Ce modèle est basé sur l'approche de van der Waals et Platteeuw (1959) pour la phase hydrate et sur l'utilisation d'une équation d'état pour la phase fluide. Ce choix a été retenu après un examen de différents modèles de la littérature.

Pour la description de la phase hydrate, la constante de Langmuir, représentant les interactions entre les molécules d'eau et les molécules hôtes, est calculée en employant une approche par potentiel d'interaction et nous avons retenu le potentiel de Kihara avec les paramètres définis par Sloan (1998). La fugacité de référence de l'eau dans l'hydrate vide est calculée en faisant intervenir la tension de vapeur de ce réseau cristallin hypothétique tel que défini par Dharmawardhana (1980). Ainsi défini dans la base de données d'équilibre en présence d'une phase aqueuse, ce modèle est totalement prédictif lorsque nous considérons l'absence de phase liquide.

Pour représenter les phases fluides, nous avons considéré deux équations d'état. La première est celle de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ; comportant des paramètres d'interaction spécifiques entre l'eau et des hydrocarbures, cette équation ne peut représenter que la phase vapeur. La seconde équation envisagée est l'équation d'état CPA (Cubic Plus Association) qui est une extension de la précédente incluant un terme associatif. Elle permet de modéliser avec le même jeu de paramètres la phase hydrocarbonée et la phase aqueuse.

Le modèle thermodynamique ainsi défini a permis de prédire les températures de dissociation d'hydrates déterminées expérimentalement avec un écart moyen de l'ordre de 1,1 K avec CPA et 1,6 K avec SRK. Ce résultat a été obtenu sans aucun ajustement en utilisant uniquement des approches définies en présence de phase aqueuse. Une étude de sensibilité relative à la prédiction de la fugacité de l'eau en phase vapeur a été menée en faisant varier les paramètres d'interaction eau–hydrocarbure. Il s'avère que sans paramètre d'interaction, l'équation SRK ne peut pas prédire les températures de dissociation tandis que l'équation d'état CPA conduit à des résultats acceptables. Cela montre que la prédiction des températures de dissociation des hydrates impose un modèle précis pour représenter la fugacité de l'eau en phase vapeur. Prenant en compte implicitement les associations intermoléculaires, l'équation CPA permet d'effectuer cette modélisation sans paramètre d'interaction.

Nous avons également développé un flash biphasique hydrate–vapeur de manière à pouvoir accéder aux quantités d'hydrates formées. Là encore, notre modèle s'est avéré capable de reproduire les données expérimentales.

13. Conclusion générale

Le travail de thèse que nous avons présenté s'insère dans le cadre général d'amélioration des procédés de traitements de gaz naturels au niveau de leur déshydratation. Afin d'éviter la formation d'hydrates, il est nécessaire de maîtriser leur condition de formation ce qui rend indispensable un modèle thermodynamique capable de prédire précisément la température de dissociation des hydrates pour des mélanges plus ou moins complexes en présence et en absence de phase aqueuse. La littérature s'est surtout focalisée sur les systèmes incluant la présence d'eau liquide et les modèles thermodynamiques classiques qui ont été calés sur ces données, prédisent correctement les conditions de dissociation dans de telles situations. En revanche, très peu de données existent dans la littérature en absence d'eau liquide et les modèles usuels ne prédisent pas parfaitement les conditions de dissociation. L'objectif de la thèse était de développer un modèle thermodynamique capable de prédire la dissociation des hydrates en présence et en absence d'eau liquide. Dans ce but, étant donné le manque de données expérimentales quant à la formation des hydrates en absence d'une phase aqueuse, il était nécessaire d'en acquérir davantage. Nous avons également voulu quantifier les quantités d'hydrates formées.

Lors de la première partie de la thèse, à partir d'un équipement expérimental existant, nous avons développé un protocole expérimental original permettant de mesurer les températures de dissociation des hydrates en l'absence d'une phase aqueuse. Nous avons utilisé un mode opératoire permettant d'éviter au maximum la formation d'eau métastable ou de la glace. Ces mesures sont basées sur le suivi de la teneur en eau d'une phase vapeur par coulométrie Karl Fischer en fonction de la température. Dans le domaine monophasique vapeur, les teneurs en eau mesurées sont constantes lorsque la température varie. La formation d'hydrates est accompagnée d'une forte chute de la teneur en eau avec la température. Il est donc possible de déterminer la température de dissociation par la rupture de pente de la courbe de teneur en eau de la phase vapeur. Les mesures effectuées par le coulomètre sont reproductibles et l'incertitude sur ses mesures est d'environ 5 %. Pour tous les mélanges étudiés, la pression est choisie afin d'obtenir un domaine biphasique vapeur-hydrate le plus large possible, facilitant ainsi la détermination expérimentale de la température de dissociation.

Nous avons ainsi pu déterminer, dans un premier temps, la température de dissociation de l'hydrate de méthane, d'éthane et de dioxyde de carbone en l'absence de phase aqueuse à différentes pressions et pour différentes teneurs en eau. Nous avons ensuite déterminé la température de dissociation de plusieurs hydrates mixtes, dont les compositions s'approchent de celle d'un gaz naturel lors de son transport dans les gazéoducs. Nous avons vérifié que pour une teneur en eau fixe, la température de dissociation de l'hydrate augmente avec la pression. Nous avons également vérifié que pour une pression fixe, la température de dissociation de l'hydrate augmente avec la teneur en eau. Nous avons ainsi acquis de nouvelles données expérimentales sur la dissociation des hydrates en absence d'une phase aqueuse. La comparaison avec les rares données de la littérature montre des résultats très proches.

D'un point de vue modélisation, notre objectif est de développer une approche capable de déterminer les températures de dissociation dans les cas avec et sans phase aqueuse. Nous avons défini notre modèle en nous appuyant sur les situations en présence de phase aqueuse qui sont les plus documentées. Dans cette démarche, nous avons cherché à être le plus prédictif possible.

Pour la modélisation de la phase hydrate, nous avons utilisé le modèle classique de van der Waals et Platteeuw (1959). Nous avons testé plusieurs approches pour le calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide (fugacité de référence) et de la constante de Langmuir (terme d'excès). Il s'est avéré que l'approche de Dharmawardhana (1980), pour le calcul de la fugacité de référence et l'utilisation du potentiel de Kihara avec les paramètres de Sloan (1998), pour le calcul de la constante de Langmuir, aboutissent aux meilleurs résultats en présence d'eau liquide.

Pour la représentation des phases fluides, nous employons une équation d'état. Nous considérons d'une part l'équation d'état cubique classique de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et d'autre part, l'équation Cubic Plus Association (CPA). L'équation CPA est une extension de l'équation SRK incluant un terme associatif représentatif des liaisons de type hydrogène. L'équation SRK, malgré la prise en compte de paramètres d'interaction binaire, n'est pas capable de reproduire les équilibres de phase entre de l'eau et des hydrocarbures ; elle ne peut que représenter les fugacités d'une seule des deux phases. Du fait de la présence du terme associatif, l'équation CPA évite ce problème ; il s'agit un modèle homogène utilisant les mêmes valeurs des paramètres d'interaction binaire (qui sont d'ailleurs faibles) pour toutes les phases fluides. Elle tient compte très efficacement des phénomènes d'association entre les molécules d'eau et les hydrocarbures. Nous avons ainsi finalement décidé d'utiliser l'équation CPA pour décrire les phases fluides.

Nous avons combiné la modélisation de chaque phase pour développer notre modèle thermodynamique, sans calage sur nos données expérimentales. Ce modèle est capable de représenter correctement les équilibres de phases vapeur-hydrate et vapeur-eau liquide-hydrate et de prédire la dissociation des hydrates simples ou mixtes, en présence ou en absence d'une phase aqueuse en fonction de la composition du mélange et de la pression. Nous avons ainsi atteint l'objectif de la thèse.

Ce modèle a permis de prédire les températures de dissociation d'hydrates déterminées expérimentalement avec un écart moyen de l'ordre de 1,1 K avec CPA et 1,6 K avec SRK. Nous avons aussi vérifié que sans paramètres d'interaction binaires, l'équation SRK ne peut pas prédire les températures de dissociation tandis que l'équation d'état CPA conduit à des prédictions correctes. Des résultats équivalents ont été obtenus avec les données de la littérature disponibles.

Le bon comportement de notre modèle dépend essentiellement de trois facteurs :

- Utilisation de l'approche de Dharmawardhana (1980) pour le calcul de la fugacité de l'eau dans l'hydrate vide.
- Utilisation du potentiel de Kihara et des paramètres de Sloan (1998) pour le calcul de la constante de Langmuir.
- Utilisation de l'équation d'état CPA pour la modélisation des phases fluides.

Les deux premiers facteurs concernent simultanément les équilibres en présence et en absence de phase aqueuse tandis que le dernier est plus spécifique à l'absence d'une phase aqueuse. Dans ces conditions, la prédiction rigoureuse des températures de dissociation requiert un modèle précis pour le calcul des fugacités de l'eau en phase vapeur, et il s'est avéré que le terme associatif de l'équation CPA permet de prédire les températures de dissociation sans paramètre d'interaction.

Nous avons également développé un flash biphasique (T, P) hydrate–vapeur, ce qui nous permet d'accéder aux quantités d'hydrates formées et calculées. Nous avons comparé les quantités d'hydrates formées expérimentalement avec celles calculées, en utilisant les résultats de ce flash, et nous obtenons un écart relatif moyen de 17 %.

Notre mode opératoire, qui consiste à suivre en continu la composition de la phase vapeur, s'est révélé comme étant un excellent moyen pour déterminer la cristallisation des composés à l'état de trace en phase vapeur. Ce type de mesure peut être étendue à d'autres impuretés en adaptant la méthode analytique. Il est ainsi possible d'envisager que la cristallisation d'hydrocarbures lourds puisse être déterminée en suivant l'évolution de leur teneur par CPG.

Le modèle thermodynamique que nous avons développé devra être étendu de manière à considérer un nombre plus important de phases fluides. Il faudra également être capable de prédire des systèmes plus complexes avec des équilibres faisant intervenir plus d'une phase hydrates.

14. Bibliographie

- Althaus, K., *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 3-Nr.679 (2000).
- Anderson, F. E., Prausnitz, J. M., *Fluid Phase Equilibria*, **32**, 63-76 (1986).
- Anderson, F. E., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **32**, 1321 (1986).
- Aoyagi, K., Song, K. Y., Kobayashi, R., Sloan, E.D., Dharmawardhana, P.B., *Gas Proc. Assn. Res. Report*, No. 45, Tulsa OK, Decembre 1980.
- Arla, D., Decarre, S., Jussaume, L., Maurel, P., Pauchard, V., Palermo, T., Siquin, A., *Rapport interne IFP*, n° 58834, (2005).
- Avlonitis, D., Danesh, A., Todd, A. C., BHRA Conference on operational consequences of Hydrate Formation and Inhibition Offshore, Cranfield, UK, Nov. 3 (1988).
- Avlonitis, D. A., Multiphase Equilibria in Oil-Water Hydrate Forming Systems, Mémoire de Master de Herriot-Watt University, Edinburgh, Ecosse (1988).
- Avlonitis, D. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (12), 3247-3255 (1994a).
- Avlonitis, D. A., *Chem. Eng. Sci.*, **49** (8), 1161-1173 (1994b).
- Ballard, A.L., a non ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program, PhD Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (2002).
- Bloch, M. G., Lifland, P. P., *Chem. Eng. Prog.*, **69** (9), 49 (1973).
- Carroll, J. J., *Natural Gas Hydrates : A Guide for Engineers*, Elsevier Science (2003).
- Claussen, W. F., *J. Chem. Phys.*, **19**, 662 (1951a).
- Claussen, W. F., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1425 (1951b).
- Dharmawardhana, P. B., The measurement of the thermodynamic parameters of the hydrate structure and the application of them in the prediction of the properties of natural gas hydrates, PhD thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (1980).
- Dharmawardhana, P. B., Parrish, W. R., Sloan, E.D., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 410-414 (1980).
- Dong, H., Bi, P., Cao, J., Zhao, S., *Analytical Sciences*, **21**, 421-423 (2005).
- Energy Information Administration (EIA), *International Energy Annual* (2005), www.eia.doe.gov/iea.
- Erickson, D.D., Development of a natural gas hydrate prediction computer program, PhD Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (1983).

Ertl, H., Khoury, F., Sloan, D., Kobayashi, R., *Chem. Ing. Tech.*, **48**, 811 (1976).

Folas, G. K., Froyna, E. W., Lovland, J., Kontogeorgis, G. M., Solbraan E., *Fluid Phase Equilibria*, **252**, 162-174 (2007).

Galloway, T.J., Ruska, W., Chappellear, P.S., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 2 (1970).

Gudmundsson, J., Parlaktuna, M., Khokhar, A., *SPE Prod. Facilities*, **69** (1994).

Gupta, A., Methane Hydrate Dissociation Measurements and Modeling : The Role of Heat Transfer and Reaction Kinetics, PhD thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (2007a).

Gupta, A., Dec, S. F., Koh, C. A., Sloan, E. D., *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 2341 (2007b)

Haghoghi, H., Chapoy, A., Burgess, R., Tohidi, B., *Fluid Phase Equilibria*, **276**, 24-30 (2009).

Haghoghi, H., Chapoy, A., Burgess, R., Mazloun, S., Tohidi, B., *Fluid Phase Equilibria*, **278**, 109-116 (2009)

Handa, Y. P., Calorimetric Studies of Laboratory Synthesized and Naturally Occuring Gas Hydrates, *AIChE Annual Meeting Miami Beach*, 2-7 Novembre, **28** (1986a).

Handa, Y. P., *J. Phys. Chem.*, **90**, 5497 (1986b).

Handa, Y. P., *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915 (1986c)

Handa, Y. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 872 (1988).

Holder, G. D., Grigoriou, G. C., *J. Chem. Thermo.*, **12**, 1093 (1980a).

Holder, G. D., Corbin, G., Papadopoulos, K. D., *Ind. Chem. Fundam.*, **19**, 282-286 (1980b).

Holder, G.D., Hand, J. H., *AIChE J.*, **28**, 44 (1982).

Huang, S. H., Radosz, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294 (1990).

Jager, M. D., High Pressure Studies of Hydrate Phase Inhibition Using Raman Spectroscopy, PhD thesis, university of Colorado (2001).

Jager, M. D., Ballard, A. L., Sloan, E. D., *Fluid Phase Equilibria*, **211**, 85-107 (2003).

Jhaveri, J., Robinson, D. B., *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 75 (1965).

Kang, S. P., Lee, J. W., Ryu, H. J., *Fluid Phase Equilibria*, **274**, 68 (2008).

Katz, D. L., *Trans. AIME*, **160**, 140-149 (1945).

Kharrat, M., Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage, thèse de l'Ecole des Mines de Paris (2004).

Kihara, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 289 (1951).

Kihara, T., *Reviews in Modern Physics*, **25**, 831-843 (1953).

Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V., Tassios, D. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4310-4318 (1996).

- Kontogeorgis, G. M., Yakoumis, I. V., Meijer, H., Hendriks, E. M., Moorwood, T., *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, 201 (1999).
- Lederhos, J.P., Long, J. P., Sum, A., Christiansen, R.L., Sloan, E.D., *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1221 (1996).
- Lekse, J., Taylor, C. E., Ladner, E. P., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **56**, 97-100 (2007).
- Ma, C. F., Chen, G. J., Wang, F., Sun, C. Y., Guo, T. M., *Fluid Phase Equilibria*, **191**, 41-47 (2001).
- Ma, Q. L., Chen, G. J., Ma, C. F., Zhang, L. W., *Fluid Phase Equilibria*, **265**, 84-93 (2008).
- Mckoy, V., Sinanoglu, O., *J. Chem. Phys.* **38**, 2946-2956 (1963).
- Michelsen M., *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 1-19 (1982).
- Michelsen, M., L., *Chemical Engineering Science*, **46**, 4, 1192-1193 (1991).
- Miller, B., Strong, E. R., *Proc. Am. Gas. Assoc.*, **27**, 80 (1945).
- Mohammadi, A. H., Anderson, R., Tohidi, B., *AIChE J.*, **51**, 1 (2005).
- Mohammadi, A. H., Kraouti, I., Richon, D., *J. Chem. Thermodynamics*, accepté en 2009.
- Mooijer-Van den Heuvel, M. M., Witteman, R., Peters, C.J., *Fluid Phase Equilibria*, **182**, 97 (2001).
- Mooijer, M. M. – Van den Heuvel, Phase behaviour and Structural Aspects of Ternary Clathrate Hydrate Systems : The role of additives, thèse de Technische Universiteit Delft, Pays Bas (2004).
- Munck, J., Skjol-Jorgensen, S., Rasmussen, P., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 10, 2661 (1988).
- Muroi, K., Ono, M., *Microchemical Journal*, **18**, 234-239 (1973).
- Nakamura, T., Makino, T., Sugahara, T., Ohgaki, K., *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 269 (2003).
- Nakano, S., Moritoki, M., Ohgaki, K., *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 807 (1998).
- Nakano, S., Moritoki, M., Ohgaki, K., *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 254 (1999).
- Ng, H. J. et Robinson, D. B., *Fluid Phase Equilibria*, **21**, 145 (1985).
- Nguyen, H. D., Chauvy, F., Herri, J. M., *Energy Conversion and Management* (2006).
- Parrish, W. R., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11**, 26 (1972).
- Pauling, L., Marsh, R. E., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **38**, 112 (1952).
- Peng, Y. D., Robinson, D. B., *I.E.C. Fundam.*, **15**, 1, 59-64 (1976).
- Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe, C. I., Powell, B.M., *Nature*, **325**, 135 (1987).
- Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C. I., *J. Phys. Chem.*, **92**, 337 (1988).
- Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C. I., *J. Struct. Chem.*, **40**, 654 (1999).
- Robinson, D. B., Mehta, B. R., *J. Can. Pet. Tech.*, **10**, 33 (1971).

- Ruffine, L., Barreau, A., Mougin, P., Brunella, I., Jose, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8387-8392 (2005).
- Ruffine, L., Équilibres de phases à basse température de systèmes complexes CO₂ - Hydrocarbures légers – Méthanol - eau : Mesures et modélisation, thèse de l'Université Lyon1 (2005).
- Rovetto, L. J., Bowler, K. E., Stadterman, L. L., Dec, S. F., Koh, C. A., Sloan, E. D., *Fluid Phase Equilibria*, **261**, 407 (2007).
- Rueff, R. M., Sloan, E. D., Yesavage, V. F., *AIChE Journal*, **34**, 1468-1476 (1988).
- Saito, S., Marshall, D. R., Kobayashi, R., *AIChE J.*, **10**, 734 (1964).
- Sloan, E. D., Khoury, F. M., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 4, 318-323 (1976).
- Sloan, E. D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd edition, Marcel Decker, New York (1998).
- Sloan, E.D., *Nature*, **426**, 353-359 (2003).
- Sloan, E. D., Koh, C. A., Clathrate Hydrates of Natural gases, 3rd edition, CRC Press (2007).
- Soave, G., *Chemical Engineering Science*, **27**, 1197-1203 (1972).
- Song, K. Y.; Kobayashi, R. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 4 (1982).
- Song, K. Y., Kobayashi, R., *SPE Formation Evaluation*, 500-508 (décembre 1987).
- Song, K. Y., Kobayashi, R., *Fluid Phase Equilibria*, **95**, 281-298 (1994).
- Song, K.Y., Yarrison, M., Chapman, W., *Fluid Phase Equilibria*, **224**, 271-277 (2004).
- Subramanian, S., Measurements of Clathrate Hydrates Containing Methane and Ethane Using Raman Spectroscopy, PhD thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (2000).
- Sugahara, K., Tanaka, Y., Sugahara, T., Ohgaki, K., *J. Supramol. Chem.*, **2**, 365 (2002).
- Sum, A., Measurements of Clathrate Hydrate Properties Via Raman Spectroscopy, PhD thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (1996).
- Tohidi, B., Burgass, R. W., Danesh, A., Ostergaard, K. K., Todd, A. C., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **912**, 924 (2000).
- Van der Walls J. H., Platteeuw J. C., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959).
- Verma, V. K., Gas Hydrates from liquid Hydrocarbon-Water Systems, PhD Thesis, University of Michigan, Ann Arborn, MI (1974)
- Vidal, J., Thermodynamique : Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière, éditions Technip (1997).
- Vidal, J., *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 787-791(1978).
- Von Stackelberg, M., *Naturwiss*, **36**, 359 (1949).
- Von Stackelberg, M., *Z. Elektrochem.*, **58**, 104 (1954).

Von Stackelberg, M., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **75**, 902 (1956).

Von Stackelberg, M., Muller, H.R., *Naturwiss*, **38**, 456 (1951a).

Von Stackelberg, M., Muller, H. R., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1319 (1951b).

Von Stackelberg, M., Muller, H. R., *Z Elektrochem.* **58**, 25 (1954).

Wertheim, M. S., *Stat. Phys.*, **35**, 35 (1984).

Annexe A

Tableau A-1 : Comparaison des températures de dissociations expérimentales, en l'absence d'une phase aqueuse

P (MPa)	Mélange Gazeux	Références	y_{eau} (ppm)	T_d Exp. (K)	T_d Multiflash (K)	ΔT
6,96	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	221	279,6	282,8	3,2
6,97	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	218	280	282,8	2,8
7,01	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	74	265,8	272,6	6,8
7,03	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	74	265,7	272,7	7
10,3	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	136	277,3	285,1	7,8
10,24	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	129	277,2	284,4	7,2
10,19	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	45	266,1	271,8	5,7
10,27	CH ₄ - H ₂ O	Sloan et al., 1976	43	265,9	271,3	5,4
3,45	CH ₄ - H ₂ O	Aoyagi et al., 1980	178	270	273,5	3,5
3,45	CH ₄ - H ₂ O	Aoyagi et al., 1980	78	260	264,3	4,3
6,89	CH ₄ - H ₂ O	Aoyagi et al., 1980	94	270	275,2	5,2
10,34	CH ₄ - H ₂ O	Aoyagi et al., 1980	64	270	276	6
3,45	CH ₄ - H ₂ O	Song et al., 2004	181	270	273,7	3,7
3,45	CH ₄ - H ₂ O	Song et al., 2004	45	254,1	258,5	4,4
6,9	CH ₄ - H ₂ O	Song et al., 2004	40	260,2	265,6	5,4
2,483	C ₂ H ₆ - H ₂ O	Song et Kobayashi., 1994	345	276,2	279,4	3,2
2,483	C ₂ H ₆ - H ₂ O	Song et Kobayashi., 1994	455	280	282,7	2,7
2,483	C ₂ H ₆ - H ₂ O	Song et Kobayashi., 1994	575	283,6	285,6	2,3
0,69	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	180	251,8	255,5	3,7
0,69	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	219	254,2	257,5	3,3
1,38	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	114	255,2	259,1	3,9
1,38	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	147	258	261,8	3,8
1,38	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	220	262,2	266,1	3,9
1,38	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	489	271,2	274	2,8
2,07	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	278	273,2	274,2	1
2,07	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	437	275,7	277,5	1,8
2,07	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	232	268,8	272,1	3,3
2,07	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	119	260,7	264,8	4,1
2,07	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	89	257,2	261,7	4,5
3,45	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	241	274,2	280,3	6,1
3,45	CO ₂ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1987	379	278,7	281,4	2,7
2,07	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	42	251,7	254,1	2,4
2,07	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	85	260,1	261,2	1,1
2,07	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	162	266,5	268	1,5

2,07	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	427	277,2	279,1	1,9
3,45	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	79	263,2	266,5	3,3
3,45	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	188	274,7	276,2	1,5
6,89	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	104	276,2	278,4	2,2
10,34	CH ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂ O	Song et Kobayashi, 1982	81	277,6	280,8	3,2

Annexe B

Tableau B-1 : Paramètres de la constante de Langmuir (Parrish et Prausnitz, 1972)

	Structure I				Structure II			
	Petites cavités		Larges cavités		Petites cavités		Larges cavités	
	$A_{mj} \cdot 10^2$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)	$A_{mj} \cdot 10$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)	$A_{mj} \cdot 10^2$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)	$A_{mj} \cdot 10$ (K/MPa)	$B_{mj} \cdot 10^{-3}$ (K)
Méthane	3,6748	2,7088	1,8131	2,7379	2,9172	2,6951	7,5070	2,2027
Éthane	0	0	0,6815	3,6316	0	0	4,0282	3,0384
Éthylène	0,0819	2,3969	0,5376	3,6638	0,0633	2,0425	3,4481	3,1071
Propane	0	0	0	0	0	0	1,2191	4,4061
Propylène	0	0	0	0	0	0	1,9909	4,0057
Cyclopropane	0	0	0,1430	4,5796	0	0	1,2964	4,6534
Isobutane	0	0	0	0	0	0	1,5524	4,453
Azote	3,7587	2,2055	1,8178	2,3013	2,9887	2,175	7,4163	1,8606
Oxygène	17,1350	2,2893	5,6974	1,9354	14,2412	2,3826	15,1801	1,5187
Dioxyde de carbone	1,1821	2,8605	0,8395	3,2779	0,8972	2,6954	4,7629	2,5718
Sulfure d'hydrogène	2,9945	3,736	1,6520	3,6109	2,3446	3,7506	7,2665	2,8541
Argon	25,4407	2,227	7,4423	1,9181	21,6050	2,3151	184,1550	1,5387
Krypton	16,6407	2,8405	5,6451	2,4460	13,8089	2,9478	152,6913	1,9492
Xénon	4,0288	3,6063	2,0386	3,4133	3,1864	3,6467	8,2483	2,7090
sulfure d'hexafluorure	0	0	0	0	0	0	1,3937	4,5653

Annexe C

Tableau C-1 : Comparaison des températures de dissociations expérimentales de la littérature avec celles de nos deux versions de modèle pour l'hydrate de méthane–Absence d'eau liquide

* : Sloan et al. (1976) ; ** : Song et al. (2004) et *** : Aoyagi et al. (1980).

Mélange	$y_{\text{eau exp}}$ (ppm)	P (MPa)	T_d exp. (K)	T_d cal.CPA (K)	T_d cal.SRK (K)
CH ₄ - H ₂ O*	221,2	6,964	279,6	282,2	282,6
CH ₄ - H ₂ O*	218,7	7,067	280,0	282,2	282,6
CH ₄ - H ₂ O*	74,2	7,012	265,8	269,0	269,4
CH ₄ - H ₂ O*	74,2	7,033	265,7	269,0	269,4
CH ₄ - H ₂ O*	21,7	6,902	250,0	255,1	255,7
CH ₄ - H ₂ O*	20,0	6,902	250,0	254,3	254,9
CH ₄ - H ₂ O*	136,3	10,301	277,3	279,8	280,5
CH ₄ - H ₂ O*	128,9	10,239	277,2	279,0	279,7
CH ₄ - H ₂ O*	45,3	10,191	266,1	266,1	266,9
CH ₄ - H ₂ O*	43,2	10,273	265,9	265,6	266,4
CH ₄ - H ₂ O*	10,3	10,232	249,7	249,4	250,6
CH ₄ - H ₂ O*	11,4	10,439	249,3	250,5	251,7
CH ₄ - H ₂ O**	172,7	3,450	270,0	271,4	271,6
CH ₄ - H ₂ O**	42,4	3,450	254,1	256,0	256,3
CH ₄ - H ₂ O**	11,7	3,450	239,7	243,4	243,7
CH ₄ - H ₂ O**	2,17	3,450	224,3	228,6	229,0
CH ₄ - H ₂ O**	0,55	3,450	212,8	217,7	218,1
CH ₄ - H ₂ O**	0,06	3,450	196,4	202,5	203,0
CH ₄ - H ₂ O**	41,6	6,900	260,2	262,2	262,7
CH ₄ - H ₂ O**	20,7	6,900	254,1	254,6	255,2
CH ₄ - H ₂ O**	9,48	6,900	245,8	246,6	247,3
CH ₄ - H ₂ O**	2,09	6,900	230,4	232,2	233,2
CH ₄ - H ₂ O**	0,23	6,900	213,1	213,3	214,9
CH ₄ - H ₂ O**	0,07	6,900	204,2	202,8	205,6
CH ₄ - H ₂ O**	0,05	6,900	202,4	200,3	203,5
CH ₄ - H ₂ O***	12,3	3,447	240,0	243,9	244,2
CH ₄ - H ₂ O***	5,60	6,895	240,0	241,45	242,2
CH ₄ - H ₂ O***	2,72	10,342	240,0	235,6	237,3
CH ₄ - H ₂ O***	32,2	3,447	250,0	253,2	253,5

CH ₄ - H ₂ O***	15,5	6,895	250,0	251,6	252,2
CH ₄ - H ₂ O***	8,47	10,342	250,0	247,3	248,6
CH ₄ - H ₂ O***	78,3	3,447	260,0	262,5	262,8
CH ₄ - H ₂ O***	39,6	6,895	260,0	261,6	262,2
CH ₄ - H ₂ O***	24,3	10,342	260,0	258,9	259,9
CH ₄ - H ₂ O***	178,2	3,447	270,0	271,8	272,0
CH ₄ - H ₂ O***	94,5	6,895	270,0	271,7	272,1
CH ₄ - H ₂ O***	64,3	10,342	270,0	270,3	271,2

Tableau C-2 : Comparaison des températures de dissociations expérimentales de la littérature avec celles de nos deux versions de modèle pour l'hydrate d'éthane–Absence d'eau liquide

* : Song et Kobayashi (1994).

Mélange	y _{eau exp} (ppm)	P (MPa)	T _{d exp.} (K)	T _{d cal.CPA} (K)	T _{d cal.SRK} (K)
C ₂ H ₆ - H ₂ O*	346,4	2,482	276,2	279,2	278,7
C ₂ H ₆ - H ₂ O*	455,1	2,482	280,0	278,2	282,0
C ₂ H ₆ - H ₂ O*	568,8	2,482	283,7	283,0	284,8

Tableau C-3 : Comparaison des températures de dissociations expérimentales de la littérature avec celles de nos deux versions de modèle pour l'hydrate de dioxyde de carbone–Absence d'eau liquide

* : Song et Kobayashi (1987).

Mélange	y _{eau exp} (ppm)	P (MPa)	T _{d exp.} (K)	T _{d cal.CPA} (K)	T _{d cal.SRK} (K)
CO ₂ - H ₂ O*	180,0	0,689	251,8	255,0	254,4
CO ₂ - H ₂ O*	219,0	0,689	254,2	256,9	256,3
CO ₂ - H ₂ O*	114,2	1,379	255,2	258,1	256,8
CO ₂ - H ₂ O*	147,1	1,379	258,0	260,7	259,5
CO ₂ - H ₂ O*	220,1	1,379	262,2	265,0	263,8
CO ₂ - H ₂ O*	488,5	1,379	271,2	273,9	272,7
CO ₂ - H ₂ O*	277,5	2,068	273,2	272,4	270,5
CO ₂ - H ₂ O*	436,8	2,068	275,7	277,7	275,8
CO ₂ - H ₂ O*	232,1	2,068	268,8	270,3	268,5
CO ₂ - H ₂ O*	119,4	2,068	260,7	263,1	261,1
CO ₂ - H ₂ O*	89,0	2,068	257,2	260,0	258,0
CO ₂ - H ₂ O*	241,0	3,447	274,2	276,9	273,2
CO ₂ - H ₂ O*	379,4	3,447	278,7	282,4	278,9

Tableau C-4 : Comparaison des températures de dissociations expérimentales de la littérature avec celles de nos deux versions de modèle pour l'hydrate mixte–Absence d'eau liquide

* : Song et al. (1982).

Mélange	Y _{eau exp} (ppm)	P (MPa)	T _{d exp.} (K)	T _{d cal.CPA} (K)	T _{d cal.SRK} (K)
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	427,3	2,068	277,15	278,1	278,1
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	162,0	2,068	266,48	267,0	267,0
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	85,2	2,068	260,04	260,2	260,1
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	41,5	2,068	251,71	252,9	252,9
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	24,3	2,068	246,21	247,8	247,7
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	6,86	2,068	234,21	236,5	236,4
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	187,9	3,446	274,65	274,5	274,5
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	78,8	3,446	263,15	264,8	264,7
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	27,5	3,446	252,04	253,9	253,8
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	13,9	3,446	246,21	247,2	247,1
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	3,47	3,446	234,21	234,8	234,7
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	103,7	6,893	276,15	274,9	274,8
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	35,8	6,893	263,15	262,7	262,6
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	25,4	6,893	260,04	259,0	258,9
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	12,3	6,893	252,04	251,5	251,3
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	7,03	6,893	246,21	246,0	245,8
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	1,92	6,893	234,21	233,9	233,7
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	81,2	10,339	277,59	275,2	275,2
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	26,8	10,339	266,48	262,1	262,1
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	14,67	10,339	260,04	255,5	255,4
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	7,33	10,339	252,04	248,1	248,0
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	3,75	10,339	246,21	241,2	241,2
CH ₄ (94,7 %) - C ₃ H ₈ (5,3 %) - H ₂ O*	1,15	10,339	234,21	229,7	229,7

Etude thermodynamique de la formation d'hydrates en absence d'eau liquide : mesures et modélisation Ziad Youssef

Résumé : 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 entraîner 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 coulométrie Karl Fischer, a permis la détermination de la température de dissociation de plusieurs hydrates simples et mixtes à des teneurs en eau et pressions différentes ainsi que les quantités d'hydrates formées dans ces conditions.

Sur la base de ces nouvelles données, nous avons défini un modèle thermodynamique basé 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 (Cubic Plus Association) pour la modélisation des phases fluides. Nous avons montré 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 biphasique hydrate-fluide nous a permis de calculer les quantités d'hydrates mixtes formées et de les comparer à nos données expérimentales.

Mots-clés : Hydrate, eau liquide, équilibre vapeur-hydrate, SRK, CPA, mesures basses températures et Karl Fischer.

Abstract: In industrial applications and during natural gas transport, the presence of water under liquid form or within a vapour phase can lead to gas hydrate formation causing the blockage of industrial units and transport lines. Hence, in order to avoid such situation, it is very important to well determine its formation conditions. It is occurred by using a rigorous thermodynamic model. Due to the lack of data in the literature concerning gas hydrates formation in the absence of an aqueous phase, usual thermodynamic models predict correctly gas hydrate dissociation temperature only in the presence of aqueous water. Our purpose is to propose a thermodynamic model with hydrate phase that can predict gas hydrate dissociation temperature in both cases: with and without water liquid phase.

At first, using an existing apparatus, we have developed a new experimental protocol in order to measure gas hydrate dissociation temperature in the absence of liquid water. It consists in measuring the water content in the vapour phase as a function of the temperature by using a Karl Fischer coulometer. We have measured the dissociation temperature of many simple and mixture hydrates.

We have also developed a thermodynamic model that is able to predict correctly gas hydrate dissociation temperature, in the absence and in the presence of liquid water. This model is based on the use of Dharmawardhana's approach for the calculation of hydrate fugacity in the empty hypothetical hydrate, Kihara potential for the calculation of the Langmuir constant and CPA EoS for fluid phases modelling. We have shown that the use of CPA EoS improves the prediction of gas hydrate dissociation temperature. We have also developed a biphasic flash (hydrate-fluid) allowing the calculation of the formed mixture hydrate amounts. The calculated amounts are in agreement with the experimental ones.

Keywords: Hydrate, liquid water, vapour-hydrate equilibria, SRK, CPA, low temperature measurements and Karl Fischer.