

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

*Présenté par : MAHIDDINI Abderrahman*

***Intitulé*** : Etude de modélisation de formation des hydrates de gaz naturel dans des pressions élevées en présence et en absence d'un inhibiteur

***Faculté*** : *Chimie*  
***Département*** : *Génie Chimique*  
***Domaine*** : *Sciences et Technologie*  
***Filière*** : *Génie des Procédés*  
***Spécialité*** : *Ingénierie des Procédés de l'Environnement*

*Devant le Jury Composé de :*

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Mr. DEBAB Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Mr. TCHOUAR Noureddine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Mme. BENYOUNES Hassiba</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Mr. MEROUANI Djillali Reda</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Mosta</i>
<i>Mr. GHEZZAR Mouffok Redouane</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ Mosta</i>

---

---

## شكر و عرفان

---

---

بعد نهاية كل طريق لتحقيق إنجاز عظيم، فإن أقل واجب على المرء أن يقدمه هو شكر الناس الذين ساهموا في تحقيق هذا الإنجاز ولو بكلمة؛ وتقدير مجهوداتهم في رفع المعنويات لتخطي عقبات وتحديات هذا الطريق. ففي خضم الضغوطات الحياتية والاجتماعية تطرأ على المرء أعراض وتقلبات نفسية تدفعه إلى التضحية والتخلي عن أحلامه من أجل تخفيف العبء عن نفسه، تأتي كلمة من أحدهم تشد بها أزرع وتشجع من آخر يعيد ثقته بنفسك ويجعلك تصمد على ذلك الطريق.

قبل كل شيء أود أن أشكر كل أعضاء لجنة التحكيم على قبولهم مناقشة هذه الأطروحة مع تحملهم مشقة التنقل إضافة إلى الاهتمام الذي قدموه لهذا العمل المتواضع وأخص بالذكر السيدة بن يونس حسبية، السيد مرواني جيلالي رضا والسيد غزار موفق رضوان .

شكرا خاص أيضا للسيد دباب عبد القادر الذي شرفني بقبول رئاسة لجنة التحكيم، والذي أكن له تقديرا خاصا كونه المشرف الخاص للمسار الدراسي الذي اخترته إضافة إلى نصائحه وتوجيهاته كما لا أنسى اهتمامه ودعمه المعنوي لي خلال سنوات تلمذتي على يده وخاصة بعد وفاة والدي رحمه الله.

شكر خالص وجزيل للسيد تشوار نور الدين المشرف على هذا العمل لسعة صدره، لتوجيهاته ونصائحه في النقد والتصحيح خلال هذا العمل، كما لا أنسى دعمه المعنوي والتسهيلات المبذولة من خلال التوصيات التي قدمها لي لدى أساتذة أجنب من أجل مد يدي العون والتمكين في بعض أدوات البحث التي لم تكون متوفرة لي.

ومسك الختام أتقدم بالشكر والعرفان لصديقي وأخي السيد حكيم أقدال على وقته الثمين ومجهوداته الحثيثة ونصائحه القيمة التي قدمها لي خلال محاولتي الأخيرة لتصحيح المقال والتي توجت بالقبول بعد ست محاولات فاشلة استهلكت من وقتي وجهدي الكثير. أشكره كذلك على دعمه المعنوي الهائل الذي قدمه لي وتشجيعه وحثه المستمرين لي على المواصلة.

وأخيرا شكرا جزيلا للجميع وجزاكم الله عني كل خير.

---

---

# Remerciements

---

---

Après la fin de chaque chemin vers la réalisation d'un objectif de vie, le moindre devoir que le concerné doit le faire est de remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation de cet objectif même celles qui ont contribué par un mot ; appréciant leurs efforts pour remonter le moral afin de surmonter les obstacles et les contraintes sur ce chemin. Au sein de cette vie, la personne est exposée à des pressions sociales et professionnelles, à cause d'elles, elle développe des sautes d'humeur qui la poussent à sacrifier et à abandonner ses rêves afin de s'alléger, un mot vient d'un ami pour vous serrer le cœur et des encouragements viennent de l'autre qui vous redonne confiance en vous et vous fait tenir sur ce chemin.

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres de mon jury : Mme BENYOUNES Hassiba, M. MEROUANI Djillali Reda et M. GHEZZAR Mouffok Redouane ; pour avoir accepté de lire, de discuter et de juger cette thèse pour avoir supporté la peine du déplacement ainsi pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce modeste travail.

Je remercie particulièrement M. DEBBAB Abdelkader, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury, et pour qui j'ai une reconnaissance particulière pour avoir été le chef du parcours académique que j'ai choisi d'un côté, ainsi pour ses conseils et ses orientations d'un autre côté. N'oubliant aussi pas, son intérêt et son soutien moral pour moi pendant les années de mon apprentissage auprès de lui, surtout après le décès de mon père, que Dieu bénisse son âme.

Mes sincères remerciements à M. TCHOUAR Noureddine, mon encadreur et le directeur de ce travail, pour sa patience, ses conseils et ses critiques durant les phases d'élaboration et de la revue du présent travail. N'oubliant pas aussi son soutien moral ainsi les facilités et les recommandations qu'il m'a données auprès des professeurs étrangers afin de m'avoir le coup de main et l'accès à certains outils de recherche qui n'étaient pas à ma disposition.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements et ma gratitude à mon ami et mon cher frère, M. AGUEDAL Hakim, pour son temps précieux, ses efforts inlassables et ses précieux conseils qu'il m'a donnés lors de ma dernière tentative de correction de mon article scientifique, qui a abouti à l'acceptation après six tentatives infructueuses qui ont consommé beaucoup de mon temps et de mes efforts. Je le remercie également pour son formidable soutien moral et ses encouragements continus à se maintenir sur ce chemin.

Enfin, merci beaucoup à tous et que Dieu vous récompense avec tout le meilleur.

---

---

## إهداء

---

---

إلى أمي العزيزة، المرأة التي ضحت من أجلي وبدلت الثمين والنفيس لأصل إلى ما أنا عليه والمرأة التي أفنت حياتها وتفانت من أجل تشجيعي للصمود والمواصلة، إلى أمي التي حلمت بهذا اليوم أهدي لها تحقيقه. فאלلهم بارك لنا فيها وأسعدها في الدنيا والآخرة وارزقني رضاها

إلى روح أبي رحمة الله عليه، إلى الرجل القدوة وأيقونة التضحية الذي أفنى حياته من أجل تربيتي وتعليمي وتقويتي، إلى أبي الذي غادر هاته الدنيا قبل أن يشهد تحقيق هذا الحلم. فאלلهم اجعل هذا الإنجاز في ميزان حسناته وارحمه كما رباني صغيرا واجعله من ورثة جنة الفردوس

إلى زوجتي الغالية صاحبتني وشريكة حياتي، إلى المرأة التي صبرت والتزمت وتفانت من أجل أن أبقى صامدا على هذا طريق، إلى شريكتي في هذا الإنجاز التي لم تبرح حتى بلغت هذا المنال، فאלلهم اجزها عني كل خير وبارك لها في عمرها وعملها ورضي عنها.

إلى ابنتي ياسمين التي كانت فأل خير لي لتحقيق هذا العمل اللهم بارك لي فيها واحفظها من كل سوء يارب.

---

---

# Dédicace

---

---

À ma chère mère, la femme généreuse qui a sacrifié sa vie et son temps et m'a donné tout ce qu'elle peut pour me rendre ce que je suis aujourd'hui. A ma mère, la femme qui n'a pas cessé de m'encourager pour continuer sur ce chemin. A ma mère qui rêvait de ce jour, je la dédie la réalisation de ce rêve. Que Dieu la bénisse et rend sa vie pleine de bonheur et satisfaction et que Dieu la rend satisfait de moi.

À l'esprit de mon père, que Dieu ait pitié de lui. A mon idole et l'icône du sacrifice qui a consacré sa vie à mon éducation et mon enseignement. A mon très cher père qui a quitté ce monde avant qu'il puisse être présent dans la réalisation de ce rêve. Que Dieu, fait cette réalisation dans le compte de ses bonnes actions, et que lui bénisse comme il m'a élevé lorsque j'étais petit. Que Dieu lui fait parmi les héritiers du paradis.

À ma chère épouse, mon amie et mon partenaire de vie. A la femme qui a été patiente, engagée et épargnée pour rester ferme sur cette voie. A mon partenaire dans cet exploit qui n'a pas abandonné jusqu'à ce que j'atteigne mon but. Que Dieu, lui récompenser avec tous le meilleur et lui bénir dans sa vie et ses actions et Que Dieu soit satisfait d'elle.

À ma fille, Yasmine, qui était un bon présage pour moi de finaliser ce travail. Ô Dieu, la bénisse et la sauve de tout mauvais.

---

---

# Sommaire

---

---

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux .....	IV
Introduction générale.....	1
Chapitre I.....	3
<i>Généralités sur les hydrates de gaz.....</i>	<i>3</i>
I.1. Introduction .....	4
I.2. Structure des hydrates de gaz .....	5
I.3. Structure de l'hydrate de méthane (CH <sub>4</sub> ) .....	7
I.4. Caractéristiques de la molécule piégée.....	8
I.5. Propriétés des hydrates de gaz.....	9
A. Nombre d'hydratation .....	9
B. Volume molaire des hydrates de gaz.....	10
C. La masse volumique .....	10
D. Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz.....	10
I.6. Les conditions de stabilité des hydrates de gaz .....	11
I.7. Méthodes de mesure des conditions de stabilité des hydrates.....	12
I.8. Cinétique de formation et d'agglomération .....	14
I.9. Effet de la structure et de la composition .....	14
I.10. Effet des inhibiteurs.....	15
I.11. Effet des promoteurs.....	16
I.12. Effet des promoteurs.....	16
<u>I.12.1. Risques des hydrates dans les activités de transport de gaz .....</u>	<u>16</u>
<u>I.12.2. Risques des hydrates sure l'environnement.....</u>	<u>16</u>
<u>I.12.3. Les hydrates, une source potentielle d'énergie.....</u>	<u>16</u>
<u>I.12.4. Les hydrates, technique prometteuse pour le dessalement de l'eau .....</u>	<u>16</u>
<u>I.12.5. Les hydrates, technique promotteuse pour la séparation des gaz.....</u>	<u>20</u>
I.13. Conclusion.....	20

Références bibliographiques .....	21
Chapitre II.....	24
<i>Modélisation des conditions de formation des hydrates</i> .....	24
II.1. Introduction .....	25
II.2. Méthodes de modélisation des conditions d'hydrates.....	25
II.2.1. Méthodes graphiques et corrélations empiriques .....	25
II.2.2. Méthode basée sur les constantes d'équilibre K.....	27
II.2.3. Modèles thermodynamiques.....	27
II.3. Principe de calcul des condition de formation des hydrates .....	33
II.4. Caractérisation des phases à l'équilibre .....	35
II.4.1. Phase Hydrate .....	35
II.4.2. Phase aqueuse .....	37
II.5. Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40
Chapitre III .....	43
<i>Modification du modèle actuel des hydrates</i> .....	43
III.1. Introduction .....	44
III.2. Algorithmes de Bakker. ....	44
III.3. Modification du modèle.....	47
III.3.1. Activité de l'eau dans la phase hydrate.....	47
III.3.2. Paramètres du potentiel de Kihara.....	50
III.3.3. Equation d'état pour le calcul de la fugacité de la phase vapeur. ....	51
III.4. Algorithme de calcul.....	52
III.5 Description du code Densité. ....	55
III.6 Description du code Nosalt.....	62
III.7 Conclusion .....	67
III.7 Références bibliographiques .....	68
Chapitre IV .....	70
<i>Résultats et Validation du modèle</i> .....	70
IV.1. Introduction .....	71
IV. 2.Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en absence d'un Inhibiteur.....	71
IV.2.1. Description .....	71
IV.2.2. Selection de l'équation d'état.....	72
IV.2.3. Résultats et discussion .....	73

IV.3. Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en présence d'un inhibiteur.....	74
IV.3.1. Résultats et discussions.....	75
IV.4. Validation du modèle pour la formation d'hydrate du gaz naturel en absence d'un inhibiteur.....	77
IV.5. Validation du modèle pour la formation d'hydrate du gaz naturel en présence d'un inhibiteur.....	79
IV.6. Conclusion.....	80
Références bibliographique.....	83
Chapitre V.....	85
<i>Application du RNA dans la prédiction de la pression de formation en présence d'inhibiteur</i> .....	85
V.1. Introduction.....	86
V.2. Utilisation du réseau de neurones dans la génie chimique.....	86
V.3. Notions fondamentales sur les réseau de neurones artificiels.....	87
V.3.1 Neurones biologiques.....	87
V.3.2 Neurone formel.....	88
V.3.3. Réseau de neurones artificiels : définition et architecture.....	90
V.4. Principe de fonctionnement et d'apprentissage du RNA.....	91
V.5. Test et validation.....	93
V.6. Approche développée.....	94
V.6.1 Principe de l'approche proposée.....	94
V.6.2 Préparation de la base des données.....	96
V.7. Architecture adoptée et méthode de travail.....	98
V.8. Résultats et discussion.....	99
V.8.1 Calcul de performance.....	100
V.9. Conclusion.....	102
Références bibliographique.....	104
Conclusion générale.....	108

---

---

# Liste des figures

---

---

## Chapitre I

Figure I.1 Structure de l'hydrate de méthane.

Figure I.2 Flamme de l'hydrate de méthane.

Figure I.3 Géométrie des structures sI, sII et sH des clathrates (d'après *Sloan* [14]).

Figure I.4 La maille élémentaire de la structure sI de l'hydrate de méthane.

Figure I.5 Cavités à 12 faces pentagonales de l'hydrate de méthane.

Figure I.6 Procédé de la formation de l'hydrate de gaz au laboratoire par un réacteur agité.

Figure I.7 Principe de la formation des cristaux d'hydrate de gaz.

Figure I.8 Photo de cristaux d'hydrate dans un réacteur agité.

Figure I.9 Chemin PT d'un essai PVT.

Figure I.10 Le mécanisme de formation d'hydrate dans la conduite de transport du gaz.

Figure I.11 Limite de stabilité en pression des hydrates de gaz d'eau pure à 273,15 K.

Figure I.12 Conduite détruite suite à la formation d'un bouchon d'hydrate.

Figure I.13 Diagramme de profil de Pression-Température d'un pipeline avec la courbe de formation des hydrates de gaz.

Figure I.14 Dissociation des hydrates dans les sous-marins.

Figure I.15 Caricature de l'effondrement causé par le gazoduc.

## Chapitre II

Figure II.1 Diagramme de Katz pour l'hydrate de méthane.

Figure II.2 Illustration des modèles d'interaction entre la molécule encagé et la structure cristalline : (a) modèle de Holder, (b) modèle de Van der Waals.

Figure II.3 Représentation de l'idéalité d'hydrate dans le modèle de Van der waals.

Figure II.4 Représentation de la non-idéalité d'hydrate dans le modèle de Ballard et al.

## **Chapitre III**

Figure III.1 Algorithme de calcul de la pression de formation d'hydrate.

Figure III.2 Ecran de l'introduction du programme Densité.

Figure III.3 Entrée de la température de fusion de la phase clathrate. Dans cet exemple, le clathrate fond à 1°C, et l'équation d'état Lee et Kesler est choisie.

Figure III.4 Entrée de la composition de la phase non aqueuse (gaz).

Figure III.5 Entrée de la température d'homogénéisation du gaz et le choix de l'équation d'état pour calculer la pression d'homogénéisation de la phase non aqueuse (gaz).

Figure III.6 Entrée de la phase aqueuse.

Figure III.7 Résultats des propriétés de la phase carbonique libérée par l'hydrate.

Figure III.8 Sortie du programme Densité.

Figure III.9 Première interface du programme Nosalt.

Figure III.10 Entrée de l'équation d'état et les différentes phases présentes après la fusion du clathrate.

Figure III.11 Entrée de la composition de la phase homogène du gaz.

Figure III-12 Ecran de sortie du programme Nosalt.

## **Chapitre IV**

Figure IV.1 Comparaison entre les modèles utilisant les équations LKP, PR et SRK avec les données expérimentales et numériques pour la prédiction des conditions de stabilité de l'hydrate de méthane.

Figure IV.2 Limites de stabilité de l'hydrate de méthane.

Figure IV.3 Effet de la concentration du NaCl sur la limite de stabilité de l'hydrate de méthane.

Figure IV.4 Limites de stabilité des hydrates de méthane pour différentes concentrations de NaCl.

Figure IV.5 Limites de stabilité des hydrates de méthane pour différentes concentrations de CaCl<sub>2</sub>.

Figure IV.6 Limites de stabilité des hydrates de gaz naturel à différentes concentrations de NaCl.

Figure IV.7 Effet de la température sur la limite de stabilité des hydrates de gaz naturel dans un milieu salin.

## Chapitre V

Figure V.1 Représentations des neurones biologiques et artificiels.

Figure V.2 Modèle de neurone formel.

Figure V.3 Différentes fonctions de transfert pour le neurone artificiel.

Figure V.4 Perceptron multicouche à une couche cachée.

Figure V.5 Principe de fonctionnement de l'algorithme de test.

Figure V.6 Algorithme de calcul de l'approche proposée.

Figure V.7 Performance du RNA N°1.

Figure V.8 Performance du RNA N°2.

Figure V.9 Pressions prédites à partir des nouvelles données.

---

---

# Liste des tableaux

---

---

## Chapitre I

Tableau II-1 Caractéristiques des trois structures.

## Chapitre II

Tableau II.1 Rayons des couches d'eau entourant les cages de la structure SI (paramètre de maille 12.03 °Å).

Tableau II.2 Rayons des couches d'eau entourant les cages de la structure SII (paramètre de maille 17.1 °Å).

Tableau II.3 Propriétés de l'état de référence.

## Chapitre III

Tableau III.1 Équations d'état pour différents hydrates structurés dans des fichiers avec leurs références.

Tableau III.2 Paramètres pour le calcul des propriétés de la phase de référence (Equations III.2 et III.3).

Tableau III.3 Coefficients d'expansion thermique pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.4).

Tableau III.4 Coefficients de compressibilité pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.4).

Tableau III.5 Constantes de répulsion et diamètres de molécules invitées pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.5).

Tableau III.6 Paramètres de Kihara pour le calcul du Coefficient de Langmuir (Equation II.18 et II.19).

Tableau III.7 Différentes valeurs des constantes de l'équation de Lee et Kesler-Plocker pour des fluides simples et des fluides de références.

## **Chapitre IV**

Table IV.1 Comparaison des conditions de formation des hydrates de gaz naturel avec les données expérimentales de Kharrat et al pour des pressions basses.

Table IV.2 Comparaison des conditions de formation des hydrates de gaz naturel avec les données expérimentales de Yue Hu et al pour des hautes pressions.

## **Chapitre V**

Tableau V.1 La base des données expérimentales utilisée pour la conception du RNA.

## Résumé

La présence d'hydrates de gaz naturel a des implications pratiques à la fois bénéfiques et négatives. De nos jours, les études de modélisation numérique dans le domaine de la formation des hydrates de gaz se sont limitées à une pression de 74 MPa. Cependant, ces composants sont abondamment formés au niveau du permafrost ainsi au fond des océans, dans lesquels la pression dépasse les 100 MPa. Dans cette étude, la prédiction des conditions d'équilibre des hydrates de gaz a été étudiée numériquement pour un gaz pur et un mélange de gaz jusqu'à une pression de 200 MPa. L'inhibition de la formation d'hydrates a été examinée en utilisant les solutions NaCl et CaCl<sub>2</sub> à différentes fractions molaires.

L'équation d'état de Lee-Kesler-Plocker a été sélectionnée comme la plus adéquate pour prédire les limites de stabilité des hydrates de gaz, par rapport aux autres approches numériques. Les résultats de la modélisation indiquent que notre modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à 200 MPa, mais en raison du manque de données dans la littérature, la pression maximale comparée était de 163,25 MPa pour le mélange gazeux dans l'eau pure. L'étude de l'inhibition des sels de chlorure, étudiée dans ce travail, montre également une bonne précision de notre modèle à des fractions molaires inférieures à 0.05 mol/mol dans le gaz pur et le mélange gazeux, cependant, une déviation importante a été remarquée à hautes pression et forte concentration du sel (> 0.05 mol/mol).

Dans le but d'améliorer la prédiction, nous avons introduit un terme correctif à la pression prédite, par le modèle initial, en utilisant des Réseaux de Neurones Artificiels. Les tests de validation de l'approche proposée ont permis de réduire l'erreur de prédiction jusqu'à 3.27 %.

**Mots clés :** Les hydrates de gaz ; Limites de stabilité ; Lee-Kesler-Plocker ; Réseaux de Neurones Artificiels ; Les sels de chlorure.

**Abstract:**

The occurrence of natural gas hydrates has both beneficial and negative practical implications. Nowadays, the numerical studies in gas hydrates formation field were limited to a pressure of 74MPa. However, these components are abundantly formed at permafrost and under the seafloor in which the pressure exceeds 100MPa. In this study, the prediction of equilibrium conditions of gas hydrates was investigated numerically in pure gas and gas mixture up to 200MPa. The inhibition of hydrates formation was examined by using NaCl and CaCl<sub>2</sub> at different molar fractions.

The Lee-Kesler-Plocker equation of state was selected as the most adequate, to predict gas hydrate stability limits, compared to other numerical approaches. The modelling results indicate that our model is in good agreement with experimental findings up to 200 MPa, but due to the lack of data in literature, the maximum pressure compared was 163.25 MPa for gas mixture in pure water. The salt inhibition investigation also shows a good accuracy of our model at molar fractions less than 0.05 in both pure gas and gas mixture. However, a significant deviation was recorded at high pressure and high salt concentration ( $> 0.05$  mol/mol).

In order to improve the prediction we introduced a corrective bias to the predicted pressure, from the initial model, using Artificial Neural Networks. The validation tests of the proposed approach have reduced the prediction error to 3.27 %.

**Keywords :** Gas hydrates; Stability limits; Lee-Kesler-Plocker; Artificial neural network; Chloride salts.

## ملخص:

إن لوجود هيدرات الغاز الطبيعي آثار عملية إيجابية وسلبية. و في الوقت الحاضر ، اقتصرت معظم الدراسات العددية في مجال تكوين هيدرات الغاز على ضغط 74 ميغا باسكال. ومع ذلك ، تتشكل هذه المكونات بكثرة في التربة الصقيعية وفي قاع المحيطات حيث يتجاوز الضغط 100 ميغا باسكال. في هذه الدراسة ، تم دراسة التنبؤ بظروف التوازن لهيدرات الغاز عددياً في غاز نقس و مزيج من الغازات حتى ضغط 200 ميغا باسكال. تم فحص تثبيط تكون الهيدرات باستخدام محاليل كلوريد الصوديوم NaCl و كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  عند تراكيز مولية مختلفة.

تم اختيار معادلة حالة Lee-Kesler-Plocker على أنها الأكثر ملاءمة للتنبؤ بحدود استقرار هيدرات الغاز ، مقارنةً بالطرق العددية الأخرى. تشير نتائج النمذجة إلى أن نموذجنا يتوافق جيداً مع النتائج التجريبية حتى 200 ميغا باسكال ، ولكن نظراً لنقص البيانات في المراجع ، كان الحد الأقصى للضغط المقارن 163.25 ميغا باسكال لمزيج من الغازات في الماء النقي. يُظهر التحقيق في تثبيط الأملاح أيضاً دقة جيدة لنموذجنا عند تراكيز مولية أقل من 0.05 في كل من الغاز النقي ومزيج الغازات. إلا أنه تم ملاحظة انحراف كبير عن البيانات التجريبية بالنسبة للتجارب التي تمت عند ضغط مرتفع وتراكيز مرتفع للملح المثبط ( $>0.05$ ).

من أجل تحسين التنبؤ في مثل هذه الشروط التجريبية قمنا بادخال معامل تصحيحي للضغط المتنبئ به بواسطة النموذج السابق، وذلك باستخدام الشبكات العصبية الاصطناعية. حيث أدت اختبارات التحقق من صحة النمذجة المقترحة إلى تقليص الانحراف إلى 3.27٪.

**الكلمات المفتاحية:** هيدرات الغاز، حدود الإستقرار, Lee-Kesler-Plocker , الشبكات العصبية الاصطناعية, أملاح الكلوريد

---

---

# Introduction générale

---

---

Les hydrates de gaz, appelés aussi les clathrates, sont des solides cristallins ressemblent à des boules de neige inflammables qui se créent à partir de l'eau et du gaz, sous certaines conditions de pressions et de températures, qui est généralement au-dessus du point de congélation de l'eau pure. La découverte de ces éléments était en 1810 par coïncidence dans un laboratoire de recherche de Humphrey Davy et Micheal Faraday.

Depuis leur découverte, beaucoup de travaux ont été réalisés avec plus de cent cinquante (150) publications scientifiques, et ce pour comprendre la cinétique et la thermodynamique de la formation de ces hydrates. Cet intérêt est justifié par l'existence de ces composants dans l'industrie gazière, notamment les conduites de transport d'hydrocarbures, est considérée comme un problème technico-économique majeur, dont le bouchage des conduites et des équipements en cours de l'exploitation conduit à un dégât financier et matériel fabuleux.

Par contre, les hydrates dans les régions froides ou au fond des océans ne posent aucun risque vue leur stabilité, de plus, ils sont considérés comme une source immense d'énergie équivalente à deux fois la quantité d'énergie présente dans toutes les sources conventionnelles. D'autre part, leur formation peut devenir un procédé de séparation ou dépollution : concentration de solutions organiques, dessalement d'eau de mer ou encore le stockage et le transport des gaz.

Pour maîtriser le risque et le bénéfice de ces composants, plusieurs travaux empiriques, de modélisation et de simulation ont été réalisés pour avoir des modèles générales et universels pour aider à la prédiction des conditions de formation et de dissociation des hydrates, car la connaissance de ces conditions aide à éviter ou à promouvoir leur formation selon l'objectif de l'exploitation. A cet effet, une multitude d'équations ont été développées dans la modélisation de l'équilibre thermodynamique Hydrate-Gaz-Eau. Cependant, les résultats rapportés dans la littérature présentent une déviation admissible dans la prédiction des conditions de formation d'hydrates des gaz purs et des mélanges simples et dans un intervalle de pression très restreint ne dépassant pas les 100 MPa. Cette déviation devient assez importante pour les mélanges complexes du gaz, notamment en présence des composants possédant une énergie de polarisation élevée.

L'objectif du présent travail est de développer un modèle permettant la prédiction des conditions de stabilité des hydrates du gaz naturel à des pressions élevées allant à 200 MPA en absence et en présence des inhibiteurs avec une meilleure précision. Dans ce cadre, nous avons utilisé les algorithmes de Bakker disponibles en ligne et qui sont capables de traiter plusieurs types de ces hydrates, notamment, la détermination des propriétés thermodynamiques d'équilibre avec d'autres phases telle que : eau liquide, eau glace, gaz liquide ou vapeur V.

La contribution proposée dans le cadre de ce travail, est d'apporter certaines modifications majeures, notamment, l'ajout d'un terme correctif à la pression de formation d'hydrate des mélanges de gaz prédite par le modèle thermodynamique en exploitant la technique des réseaux neurones et ce pour améliorer la prédiction du modèle dans le cas de la présence d'un inhibiteur.

Dans le but d'atteindre l'objectif de notre travail, la thèse sera organisée comme suit :

- Le premier chapitre fait état de connaissances générales sur les hydrates de gaz. Nous exposons dans ce chapitre la définition des hydrates, leurs structures, caractéristiques et propriétés, cinétique de formation puis quelques perspectives industrielles envisageables à moyen terme pour exploiter leurs applications potentielles.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la modélisation des conditions de formation d'hydrate en expliquant en détail le critère d'équilibre, les modèles et les équations utilisées pour le calcul de chaque paramètre ainsi que les algorithmes nécessaires.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les codes de Bakker ainsi la philosophie adoptée et les modifications mises en place pour avoir une meilleure prédiction des conditions de stabilité des hydrates de gaz.
- Dans l'objectif de tester la modélisation adoptée dans le chapitre précédent, nous présentons dans le quatrième chapitre les résultats du calcul de l'écart relatif entre les pressions réelles, obtenues par divers travaux expérimentaux présentés dans la littérature, et celle prédites par la modélisation thermodynamique.
- Le cinquième chapitre, est une initiation aux notions et définitions liées à l'utilisation des réseaux de neurones. Par la suite, nous décrivons l'approche proposée, l'architecture et la méthode de travail ainsi la présentation des performances des réseaux conçus et les résultats obtenus.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des travaux menés dans cette thèse tout en proposant des pistes d'amélioration et des perspectives pour des travaux futurs.

---

---

# Chapitre I

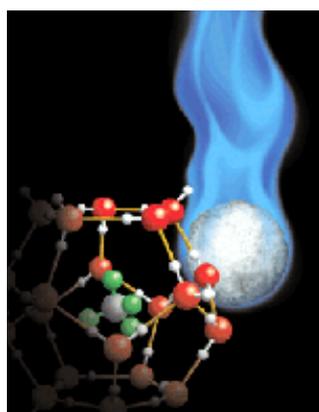
---

---

*Généralités sur les hydrates de gaz*

## I.1. Introduction

Les hydrates de gaz appelés également les clathrates ont été découverts en 1810 par *Humphrey Davy* [1], et ont été considérés comme une curiosité de laboratoire. Durant les années trente, la formation des clathrates s'est révélée être un problème important, colmatant des canalisations pendant le transport du gaz mais ça peut être aussi utile pour le stockage du gaz et pour la dépollution ou le dessalement de l'eau. Les clathrates sont des substances chimiques composées de molécules d'eau enfermant et contenant des molécules de gaz. Les hydrates de gaz naturel ont l'apparence de la glace. Ce sont des molécules de gaz (comme le méthane) entourées par un réseau de molécules d'eau disposées en cage - d'où le nom de clathrate, du latin clatrus, encapsulé (*Figures I-1, I-2*). Dans la nature, ils sont stables dans certaines conditions de température et de pression. De très grandes quantités de gaz peuvent être stockées sous forme d'hydrates. Un volume unitaire d'hydrate peut ainsi emmagasiner (où libérer) 180 volumes de méthane durant sa formation (où sa décomposition) [2,3].



**Figure I.1** Structure de l'hydrate de méthane.



**Figure I.2** Flamme de l'hydrate de méthane.

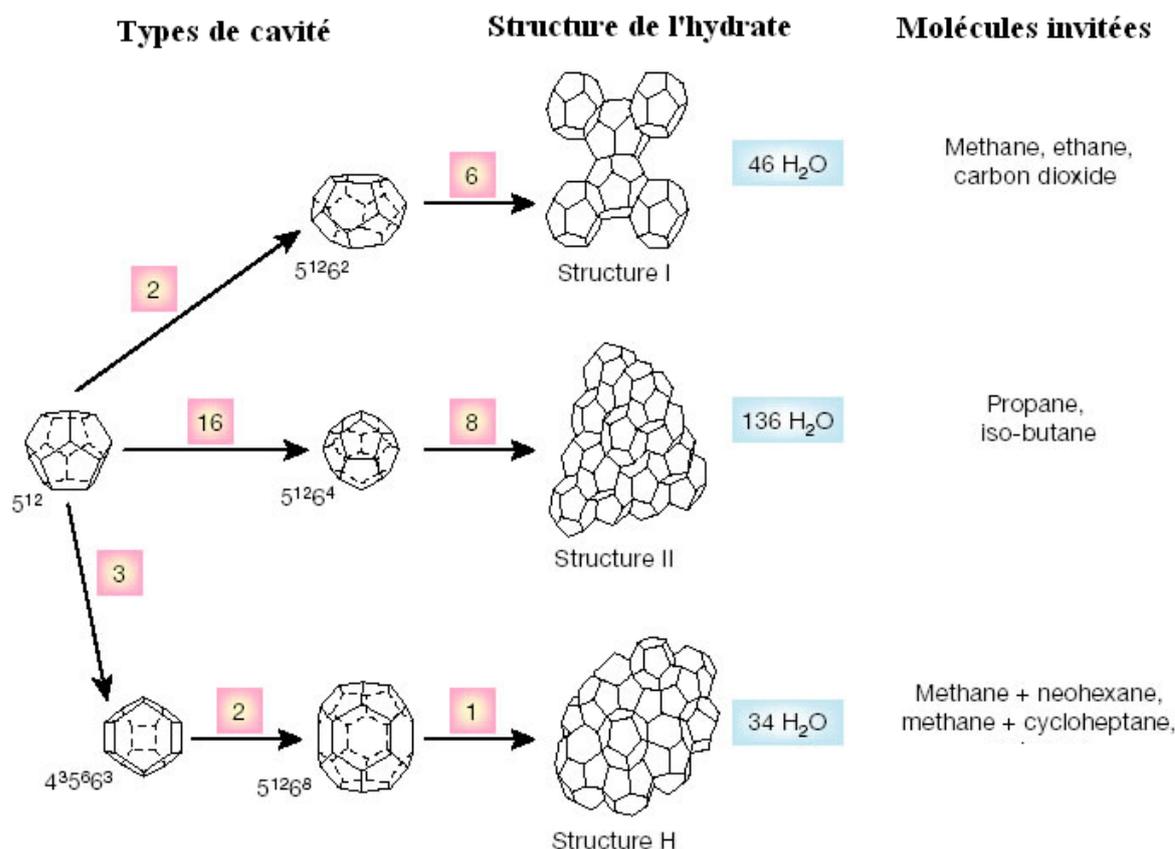
Les hydrates de gaz pourraient bien, dans l'avenir, être à l'origine d'un approvisionnement énergétique à long terme très abondant. Selon US National Research Council et al [1], la quantité de carbone que renferment les hydrates de gaz est estimée, au minimum à deux fois la quantité que recèlent tous les combustibles fossiles connus de la planète. En dehors des problèmes posés par les hydrates de gaz dans le forage, la production ou le transport pétrolier, ces substances suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique et industrielle, justifié par l'existence de quantités énormes d'hydrates à l'état naturel. La dissociation de 1 m<sup>3</sup> de ces hydrates naturels libère environ 180 m<sup>3</sup> de gaz dans les conditions normales, constitué principalement de méthane [2]. Il s'agit alors de réserves énormes de gaz, dont l'exploitation future dans des conditions acceptables de sûreté et de rentabilité pose un réel challenge

technologique. Diverses utilisations des hydrates dans les procédés industriels ont été proposées [3]. Nous pouvons citer les procédés de séparation ou dépollution : concentration de solutions organiques, dessalement d'eau de mer [4], purification des eaux usées, séparation de mélanges gazeux, production et transport de froid. Le stockage et le transport des gaz semblent aussi être une application prometteuse des hydrates [4]. Aucune de ces applications n'a cependant, à ce jour, débouché sur une mise en œuvre industrielle.

## I.2. Structure des hydrates de gaz

Les hydrates de gaz sont des composés d'insertion, formés d'un réseau organisé de molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène, et dont les cavités sont occupées par diverses molécules organiques (gaz) qui stabilisent la structure par les interactions de type Van der Waals qu'elles forment avec le réseau aqueux. L'analyse par rayons **X** des cristaux de différents hydrates a permis d'identifier les trois structures suivantes, présentées dans l'ordre chronologique de leur découverte : la structure **II** (notée **sII**) [5], la structure **I** (notée **sI**) [6] et la structure **H** (notée **sH**) dont la découverte a été publiée en 1987 [7,8]. La figure I-3 représente la géométrie des différentes cavités rencontrées dans chacune des structures **I**, **II** et **H** [9].

La structure **I** est formée par de petits hydrates reliés qui ne pouvant contenir que de petites molécules de gaz comme du méthane ( $\text{CH}_4$ ). La maille élémentaire de la structure **sI** est un cube centré de 12 Å de paramètre, compose de deux petites cavités à 12 faces pentagonales ( $5^{12}$ ) et six grandes cavités à 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales ( $5^{12}6^2$ ). Elle renferme 46 molécules d'eau et peut accueillir 8 molécules de petite taille [9]. La structure **II** plus volumineuse, plus complexe et pouvant contenir de plus grosses molécules d'hydrocarbures. La maille élémentaire de la structure **sII** est un cube de type diamant, de paramètre 17,3Å, constitué de seize petites cavités ( $5^{12}$ ) et huit grandes cavités à 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales ( $5^{12}6^4$ ). Elle comprend 136 molécules d'eau et peut accueillir 24 molécules hôtes, dont 8 de taille supérieure à celle des molécules hôtes de la structure **sI**. La structure **H** peut contenir de l'isopentane, un hydrocarbure à chaîne ramifiée relativement volumineux.



**Figure I.3** Géométrie des structures **sI**, **sII** et **sH** des clathrates (d'après Sloan [9]).

La structure **H** contient 34 molécules d'eau pour 6 cavités : trois petites cavités ( $5^{12}$ ), deux cavités intermédiaires à 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales ( $4^3 5^6 6^3$ ) et une grande cavité à 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales ( $5^{12} 6^8$ ). La grande cavité lui permet d'accueillir des molécules relativement lourdes. L'expression de la composition des hydrates entraîne souvent des confusions car il s'agit de composés non stœchiométriques. On représente généralement la composition d'un hydrate rapportée à une molécule hôte  $M$ , par une formule brute du type  $M.nH_2O$ , ou, dans le cas d'un mélange de gaz  $M_1, M_2, \dots, M_n$  :  $(x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_n M_n).nH_2O$ , avec  $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ . Le ratio entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de cavités de la maille élémentaire donne une limite inférieure au nombre d'hydratation  $n$ , correspondant au cas idéal où toutes les cavités seraient occupées. En fait, le taux d'occupation des cavités varie avec la pression et la nature des molécules hôtes. Dans un hydrate de structure **I**,  $n$  sera au minimum égal à  $46/8 = 5,75$  ; dans la réalité il varie selon les cas entre 5,8 et 7.  $n$  vaudra au minimum  $136/24 = 5,67$  dans un hydrate de structure **II**, et  $34/6 = 5,67$  également dans la structure **H**. Le type de structure de l'hydrate dépend au premier ordre de la taille des molécules insérées [7].

Les principaux paramètres caractérisant chaque structure sont :

- Le nombre de cavités participant à la formation de la maille de chaque structure (N) ;
- Le rayon moyen de cavité (R) ;
- Le nombre de coordinations (Z) : nombre d'atomes d'oxygène par cavité ;
- Le nombre de cavités par molécule d'eau (n) ;
- Le nombre total des molécules d'eau qui constituent la maille de chaque structure (NW).

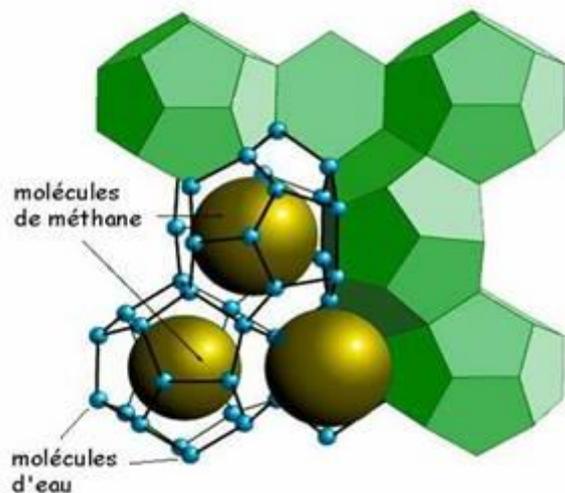
Les caractéristiques géométriques de chaque structure sont illustrées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1 : Caractéristiques des trois structures**

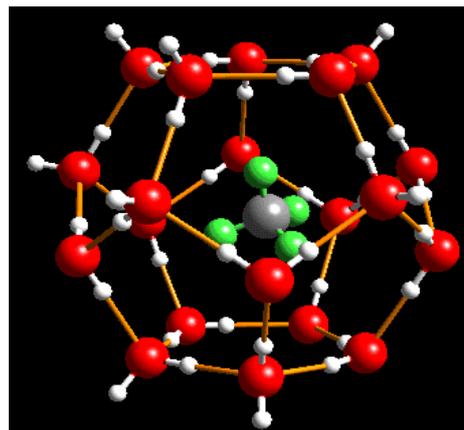
Caractéristiques	SI		SII		SH		
Types de cavité	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
N	2	6	16	8	3	2	1
R (°A)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Z	20	24	20	28	20	20	36
v	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34
N <sub>w</sub>	46		136		34		
Paramètre de maille (°A)	a <sub>me</sub> = 12		a <sub>me</sub> = 17.3		a <sub>me</sub> = 12.2 a <sub>me</sub> = 10.1		

### I.3. Structure de l'hydrate de méthane (CH<sub>4</sub>)

Dans des conditions favorables de température et de pression, le méthane à l'état gazeux se trouve emprisonner par des molécules d'eau et forment une structure solide qui ressemble à la glace. On appelle le clathrate du méthane une association de molécules d'eau qui inclut des molécules de méthane. La composition moyenne en hydrate de méthane est 1 mole de méthane pour chaque 5.75 mol de l'eau [9]. La figure I-4, I-5 représente la géométrie de l'hydrate de méthane observée dans la structure I.



**Figure I.4** La maille élémentaire de la structure SI l'hydrate de méthane.



**Figure I.5** Cavités à 12 faces pentagonales de l'hydrate de méthane.

Un échantillon de l'hydrate de méthane ressemble à une boule de neige qui peut brûler avec une flamme bleue claire. La forme d'hydrate de gaz la plus courante est le clathrate de méthane, mais elle est également formée par l'inclusion de d'autres gaz comme l'éthane, le propane, l'isobutane, le pentane, l'azote, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

#### I.4. Caractéristiques de la molécule piégée

Pour qu'une molécule soit une bonne candidate à la formation d'un hydrate en tant que molécule invitée, elle doit satisfaire deux critères [9].

Le premier critère repose sur la nature physico-chimique de la molécule invitée. La molécule doit appartenir à l'un des groupes suivants :

- Composant hydrophobe (ex :  $\text{CH}_4$ ),
- Gaz acide soluble dans l'eau (ex :  $\text{CO}_2$ ),
- Composant polaire soluble dans l'eau (ex : éther cyclique),
- Sel d'alkyl ammonium ternaire ou quaternaire soluble dans l'eau

Le second critère est dimensionnel : la taille de la molécule invitée détermine sa capacité à entrer à l'intérieur d'une cavité, dont on peut déterminer si une molécule est apte à stabiliser une cavité, en calculant le rapport du diamètre moyen de la molécule invitée sur le diamètre moyen de la cavité. Ce calcul permet de faire une première estimation du lieu où la molécule peut être piégée.

## I.5. Propriétés des hydrates de gaz

Comme tout composant chimique, les hydrates de gaz possédant un ensemble de propriétés physico-chimiques permettant l'étude et le suivi des transformations thermodynamiques ainsi de concevoir les procédés relatifs dans certaines applications industrielles.

Ces propriétés peuvent être déterminées dans nos jours, grâce au progrès technologique dans le domaine des techniques d'analyse, dont plusieurs de ces techniques peuvent être utilisées pour la détermination des propriétés des hydrates.

Parmi ces propriétés, on cite :

### A. Nombre d'hydratation

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

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

En réalité, seulement une fraction des cavités a besoin d'être occupée pour stabiliser la structure de l'hydrate : un taux d'occupation par cavité  $i$ ,  $\theta_{ij}$ , pour chaque molécule invitée  $j$  est alors utilisé pour l'expression du nombre d'hydratation réel. Le nombre d'hydratation réel  $\eta$ , supérieur au nombre d'hydratation idéal, est alors défini par :

$$\eta = \frac{N_{H_2O}}{\sum_i^{N_c} \sum_j^{N_{cp}} v_i \theta_{ij}^H} \quad (I.1)$$

Où

$N_{H_2O}$  est le nombre de molécules d'eau par unité

$v_i$  est le nombre de cavités de type  $i$  par molécule d'eau dans l'unité

$\theta_{ij}$ , est le taux d'occupation de la cavité  $i$  pour chaque molécule invitée  $j$ .

$N_{CP}$  est le nombre total de molécules invitées.

$N_C$  est le nombre total de différentes cavités de l'unité élémentaire.

### B. Volume molaire des hydrates de gaz

Le volume molaire de l'hydrate  $V_m^H$  dépend de sa composition [10]. Il est estimé par la relation :

$$V_m^H = \frac{V_{me}^H N_{AV}}{N_{w,me}^H (1 + \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_{cp}} v_i \theta_{ij}^H)} \quad (I.2)$$

Où :

$N_{w,me}$  est le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire ;

$v_i$  est le nombre de cavités de type  $i$  par molécule d'eau de la maille élémentaire ;

$\theta_{ij}$  est le taux d'occupation de la cavité  $i$  pour chaque molécule invitée  $j$ .

$N_{AV} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , est le nombre d'Avogadro.

$V_m^H$  est le volume de la maille élémentaire de la structure qui peut être estimé selon le paramètre de maille  $a_{me}$ .

Pour une maille cubique, la relation suivante s'applique :  $V_m^H = a_{me}^3$

### C. La masse volumique

Si le taux d'occupation de chaque cavité pour chaque espèce invitée, la structure de l'hydrate ainsi que ses paramètres (nombre de molécules d'eau par maille, nombre de cavités, paramètre(s) de maille...) sont connus, la masse volumique de l'hydrate est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$\rho^H = \frac{N_{w,me}^H M_w + \sum_j^{N_{cp}} v_i \theta_{ij}^H M_j}{V_{me}^H N_{AV}} \quad (I.3)$$

Où

$M_w$  est la masse molaire de l'eau et  $M_j$  est la masse molaire d'une molécule invitée  $j$ .

### D. Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz

La méthode la plus fiable pour déterminer l'enthalpie de dissociation des hydrates  $\Delta H$  est la calorimétrie. Cependant, les données restent limitées car les résultats de la calorimétrie restent difficiles à obtenir malgré leur précision. A cet effet, l'enthalpie de dissociation des hydrates peut être déterminée indirectement à travers les données d'équilibre thermodynamiques (pression et température) en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{ZR} \quad (I.4)$$

Où :

P : la pression d'équilibre,

T : la température d'équilibre,

$\Delta H$  : l'enthalpie de dissociation,

Z : le facteur de compressibilité,

R : la constante des gaz parfaits.

Sloan et Feyfel [11], ont confirmé la validité de l'équation de Clausius-Clapeyron pour le calcul de l'enthalpie de dissociation en comparant leurs résultats aux résultats de Handa [12] qui a déterminé par calorimétrie l'enthalpie de dissociation des paraffines formants des hydrates simples. Le tableau I.2 montre que les résultats de Handa sont en accord avec les calculs de Sloan et Fleyfel.

**Tableau I.2 :** Comparaison des  $\Delta H$  calculées et mesurées.

Composé	$\Delta H_{\text{calculée}}$ (kJ/mol) [11]	$\Delta H_{\text{mesurée}}$ (kJ/mol) [12]
Méthane	56.9	54.2
Ethane	71.1	71.8
Propane	126	129.2
Isobutane	130.4	133.2

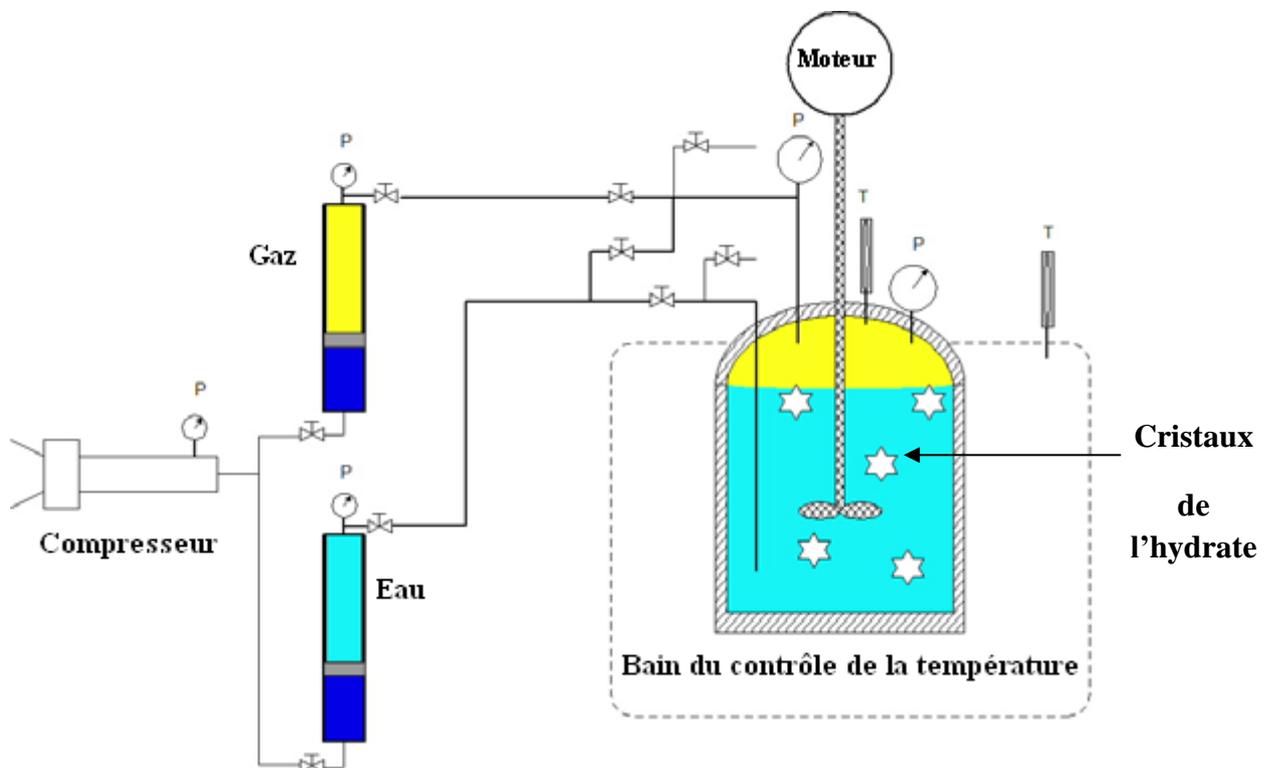
## I.6. Les conditions de stabilité des hydrates de gaz

Dans les conditions d'équilibre d'hydrate, l'hydrate solide peut exister en équilibre avec de l'eau liquide (ou de la glace) et du gaz. Ces conditions de température et de pression sont définies par la courbe d'équilibre des hydrates pour une composition donnée de gaz et d'eau. Les hydrates ne peuvent se former qu'à des températures inférieures à la température d'équilibre et simultanément à des pressions supérieures à la pression d'équilibre. Les courbes d'équilibre des hydrates peuvent être prédites à partir de la thermodynamique statistique en utilisant le modèle de Van der Waals et Platteeuw avec quelques modifications. Il existe également d'autres méthodes plus simples basées sur le calcul manuel et les diagrammes de phases [13] permettant l'établissement des conditions de formation d'hydrate.

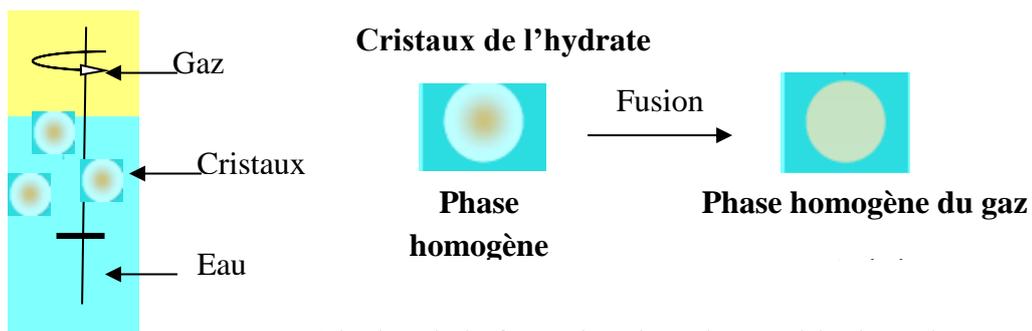
## I.7. Méthodes de mesure des conditions de stabilité des hydrates

Les domaines de stabilité en pression et température des hydrates dépendent de leur structure, de la nature des molécules hôtes, et de la composition des phases aqueuses et gazeuses avec lesquelles ils sont en équilibre. Ils sont délimités par des courbes d'équilibre triphasique liquide, hydrate et vapeur (**LHV**) ou glace, hydrate et vapeur (**IHV**) dont la détermination est essentielle pour prédire les conditions de la formation des hydrates de gaz et tester les différents inhibiteurs. Dans la littérature, on trouve deux méthodes expérimentales de mesure des conditions de formation des hydrates de gaz [14] :

- La méthode optique consiste à maintenir le mélange à pression et température constantes et à détecter la formation de l'hydrate, soit par observation visuelle, soit par turbidimétrie (*Figures I-6, I-7*).



**Figure I.6** Procédé de la formation de l'hydrate de gaz au laboratoire par un réacteur agité.

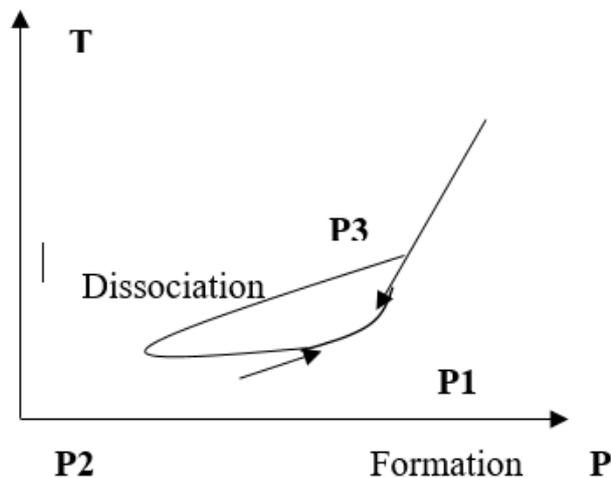


**Figure I.7** Principe de la formation des cristaux d'hydrate de gaz.

- La méthode **PVT** consiste à enregistrer la variation de la pression dans un réacteur de volume constant (*Figure I-8*) lors de la dissociation de l'hydrate sous l'effet d'un programme linéaire de température. La méthode **PVT** est la plus employée pour déterminer les limites de stabilité des hydrates dans l'industrie et la recherche.



**Figure I.8** Photo de cristaux d'hydrate dans un réacteur agité.



**Figure I.9** Chemin **PT** d'un essai **PVT**.

La méthode statique est en principe recommandée pour la détermination de points d'équilibre. Cependant, la détection optique pose des problèmes, et devient impossible quand les systèmes étudiés ne sont pas parfaitement transparents.

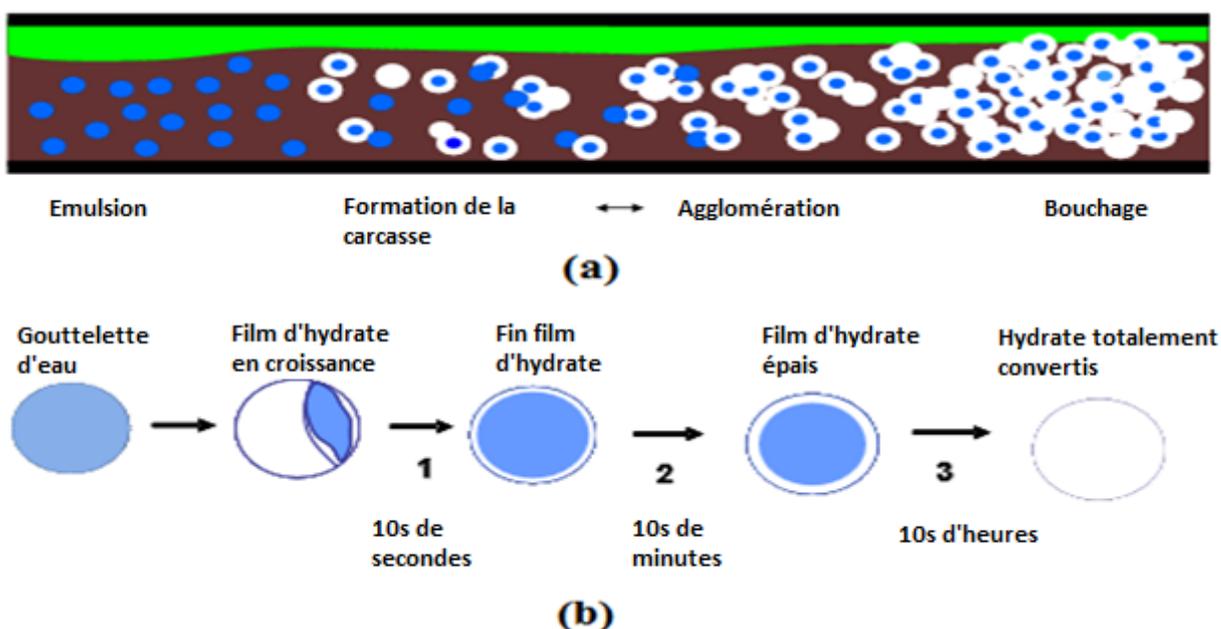
La figure I-9 illustre un chemin (**P, T**) typique enregistré au cours d'un essai **PVT**. Le mélange (phase aqueuse + gaz) est refroidi jusqu'à ce que l'hydrate se forme, au point **P1**. Cette formation est caractérisée par une chute de pression rapide jusqu'à **P2**, du fait du piégeage du gaz, et un léger réchauffement du système dû au caractère exothermique de la réaction. Le mélange est ensuite lentement réchauffé, à une vitesse de 0,2 K/heure, jusqu'à la dissociation complète de l'hydrate. Entre **P2** et **P3** la dissociation libère des quantités importantes de gaz, ce qui augmente la pression du système. Le point **P3** marque une rupture de pente et le retour à la courbe (**P, T**) initiale, indiquant la fin de la dissociation ; c'est donc un point de la courbe d'équilibre **LHV**. La précision de la méthode **PVT** dépend essentiellement de la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique dans le réacteur. Les conditions d'équilibre sont assurées en opérant avec des programmes thermiques à très faible vitesse, conduisant à des temps d'expérimentation très longs.

## I.8. Cinétique de formation et d'agglomération

La formation d'hydrate est liée au temps de la cinétique de formation d'hydrates qui peut englober la nucléation, la croissance et l'agglomération (Figure I.10).

La nucléation est un phénomène microscopique stochastique où la formation des germes, dite « nucléation primaire », s'effectue au sein d'une phase fluide en absence d'interface solide/fluide.

Les germes se développent et se dispersent jusqu'à ce que certains noyaux aient atteint une taille critique. La nucléation peut se produire spontanément (nucléation homogène), ou elle peut être induite autour des impuretés (nucléation hétérogène). Contrairement à la nucléation primaire qui se déclenche sans la présence de cristaux, la nucléation secondaire se produit à proximité de cristaux déjà en croissance dans le système. Tant que ce germe de nucléation n'a pas atteint une taille critique, il est instable et peut se dissocier. Les germes ayant atteint cette taille se développent par croissance. La croissance est directement proportionnelle à l'agitation, en raison de l'augmentation de la surface de contact gaz/liquide, et à la pression à une température constante



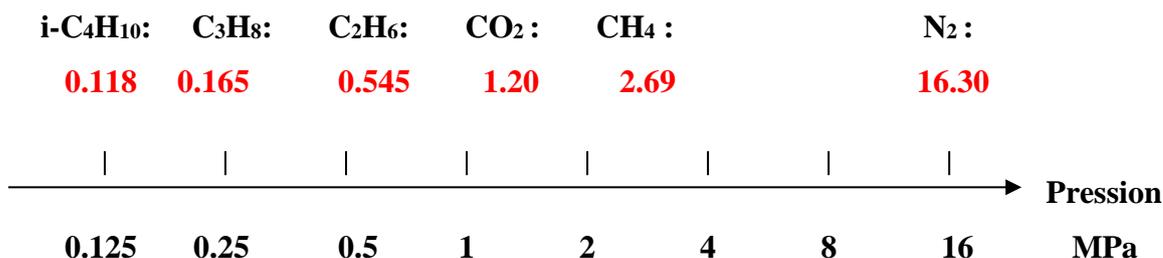
**Figure I.10 :** Le mécanisme de formation d'hydrate dans la conduite de transport du gaz.

## I.9. Effet de la structure et de la composition

De nombreux auteurs ont publié des données de stabilité d'hydrates de gaz purs ou en mélanges binaires, ternaires, et jusqu'à des compositions complexes de gaz naturels et de gaz liquéfiés, contenant 7 ou 8 composants [13]. Les gaz purs les plus étudiés, en raison de leur présence dans les gaz naturels, ont été le méthane, l'éthane, le propane, l'isobutane, le dioxyde de carbone,

l'azote et le sulfure d'hydrogène. On trouvera une compilation des données de mélanges dans l'ouvrage de *Sloan* [13].

Les hydrates des constituants du gaz naturel se forment à haute pression et basse température. Le domaine des pressions d'équilibre décroît rapidement quand la taille de la molécule hôte augmente. On a représenté sur l'échelle ci-dessous (*Figure I-11*) les pressions limites de stabilité de divers hydrates de gaz purs à la même température (ici 273,15 K), tirées des références [15-18].



**Figure I.11** Limite de stabilité en pression des hydrates de gaz d'eau pure à 273,15 K.

Si l'influence de la taille de la molécule hôte semble évidente, l'influence de la structure est plus incertaine. Dans l'échelle ci-dessus, le méthane, le dioxyde de carbone et l'éthane forment naturellement la structure **sI**, tandis que le propane, l'isobutane mais également l'azote sont connus pour former la structure **sII**. D'autre part, les gaz qui forment individuellement de l'hydrate de structure **sI**, donnent la structure **sII** dès lors qu'ils sont associés, même en proportion très faible, à des gaz plus lourds. C'est ainsi que les gaz naturels, bien que constitués majoritairement de méthane, forment tous la structure **sII**. Ce changement de structure est accompagné d'un accroissement notable du domaine de stabilité des hydrates : les hydrates de gaz naturel ont des pressions limites de stabilité bien plus basses (ou des températures limites bien plus hautes) que l'hydrate de méthane.

### I.10. Effet des inhibiteurs

On trouve dans la littérature des données concernant l'effet de quelques inhibiteurs usuels sur les hydrates de gaz simple ou de mélanges de gaz. *Bond et Russell* [19] ont publié des résultats d'équilibre sur l'hydrate de sulfure d'hydrogène en présence de méthanol, de chlorure de sodium, de chlorure de calcium, de dextrose et de sucrose. *Kobayashi et al.* [20] ont étudié la stabilité de l'hydrate de méthane en présence d'éthanol et de chlorure de sodium. *Larson* [21] a étudié l'influence de l'hydroxyde de sodium, du chlorure d'hydrogène et du chlorure de sodium sur la stabilité de l'hydrate de dioxyde de carbone. *De Roo et al.* [22] ont étudié l'influence du chlorure de sodium sur les conditions d'équilibre de l'hydrate de méthane sous

des pressions allant de 2 à 10 MPa. Les points d'équilibre obtenus ont été représentés par une corrélation empirique. Plus récemment, *Jager et Sloan* [23] ont étendu les mesures de températures de stabilité des hydrates de méthane dans les solutions de chlorure de sodium jusqu'à des concentrations supérieures à l'eutectique H<sub>2</sub>O-NaCl, soit environ 23 % en masse, et des pressions de 74 MPa.

En général, il existe deux grandes catégories des inhibiteurs d'hydrates utilisés dans l'industrie [24], qui sont :

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

Les inhibiteurs thermodynamiques empêchent la formation des hydrates en réduisant la température à laquelle se forment les hydrates en changeant le potentiel chimique de l'eau, c.-à-d. décaler la courbe d'équilibre vers des basses températures et hautes pression [25,26,27]. Par contre, les inhibiteurs d'hydrate à faibles faible dose ne changent pas la température de formation, cependant, ils interviennent dans le processus de formation en changeant la cinétique de cette dernière (Inhibiteurs cinétiques) ou ils interfèrent avec l'agglomération des cristaux dans les bouchons (Antiagglomérants). Les antiagglomérants peuvent fournir une protection plus importante que les inhibiteurs cinétiques des hydrates [28,29].

### **I.11. Effet des promoteurs**

En 1999, il a été découvert que la présence de certains constituants dans l'Eau pouvait conduire à la formation d'hydrate de H<sub>2</sub> à des pressions largement inférieures à la pression de formation d'hydrate en présence de l'Eau pure [30]. Aussi, il a été constaté que L'addition de 2.5% de propane permet de réduire la pression de formation des hydrates utilisée pour la récupération du CO<sub>2</sub> à partir les fumées combustion, sans pour autant affecter l'efficacité de la séparation [31]. Par conséquent, la formation d'hydrate a été considérée comme une technologie prometteuse pour le transport et le stockage de l'hydrogène. En conséquence, certaines études ont été menées spécialement sur le comportement d'équilibre de l'hydrate d'hydrogène afin d'examiner les effets des promoteurs.

### **I.12. Enjeux et risques des hydrates de gaz**

Traditionnellement, la recherche sur les hydrates s'est concentrée sur les applications de production de gaz naturel (c'est-à-dire les oléoducs et gazoducs). Cependant, la découverte récente d'hydrates dans le permafrost et les sédiments océaniques profonds a suscité une poussée pour examiner les hydrates dans l'environnement naturel (hydrates naturels). De plus,

vu les enjeux du changement climatique et la carence des ressources d'eau, la formation des hydrates s'est avérée une technique prometteuse pour dans la séparation et la récupération des gaz à effet de serre ainsi le dessalement de l'eau de mer.

### I.12.1. Risques des hydrates dans les activités de transport de gaz

Depuis que Hammerschmidt [32] a découvert que les conduites de transport de gaz naturel pouvaient être bloquées par la formation d'hydrates, presque toutes les recherches se sont concentrées sur les hydrates de gaz naturel.

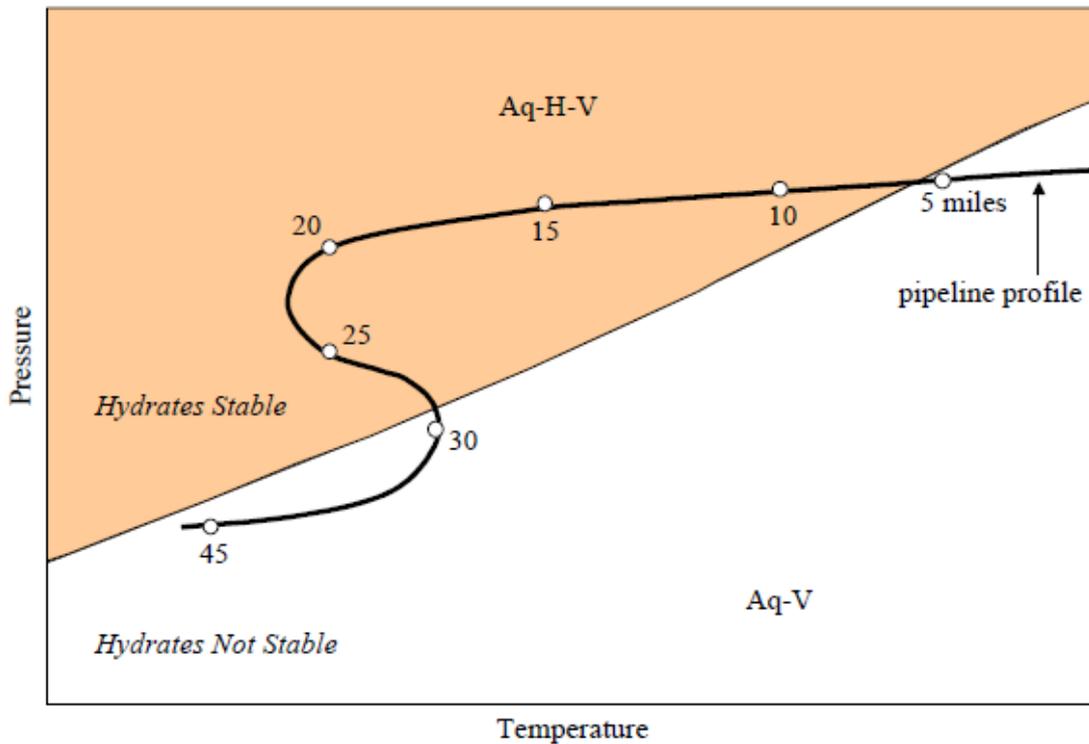
La présence de l'eau en contact avec le gaz naturel pendant la production, le traitement ou même le transport provoque la formation des hydrates et cause le bouchage des conduites de gaz qui finissent par s'obturer totalement, le colmatage des échangeurs cryogéniques ainsi que l'endommagement irréversible des vannes de détente, des turbo-expandeur et d'autres équipements clefs. Ces problèmes induisent, également, des risques de sécurité et des pertes dues aux arrêts d'exploitation.

La figure I.12 montre le une conduite de gaz obturée à cause de formation d'un bouchon d'hydrate, cet accident est survenu au niveau du champ El-Merk du bassin Berkine en Algérie en provoquant un mort et deux blessés.



**Figure I.12** Conduite détruite suite à la formation d'un bouchon d'hydrate.

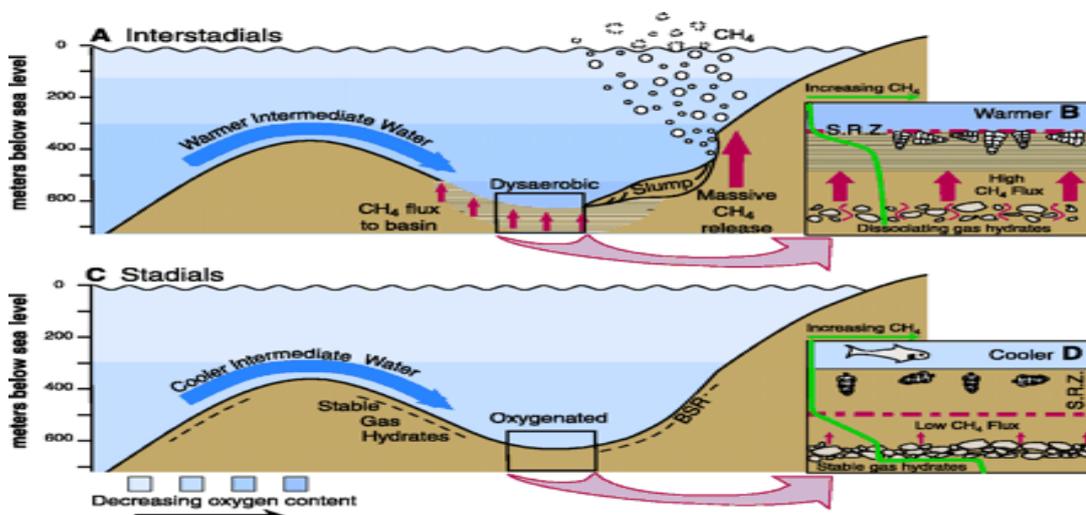
L'objectif de contrôle de la formation des hydrates dans les activités d'assurance des écoulements est de maintenir les conditions opératoires du pipeline en dehors des conditions de formation des hydrates. La figure I.13 est un diagramme montrant les conditions de formation d'hydrates pour un gazoduc, superposé au profil de température et de pression d'un pipeline offshore typique.



**Figure I.13** Diagramme de profil de Pression-Température d'un pipeline avec la courbe de formation des hydrates de gaz

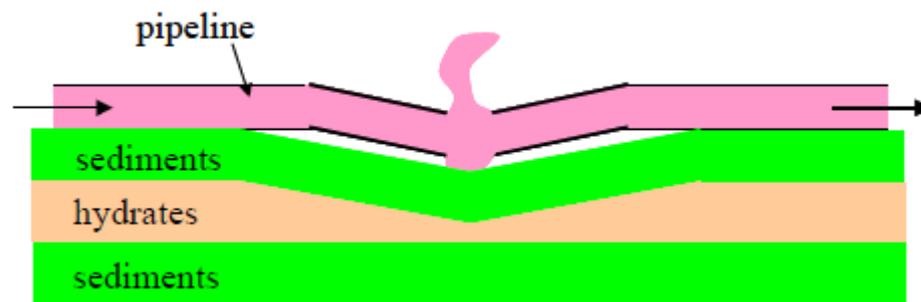
### I.12.2. Risques des hydrates sur l'environnement

Vu que les hydrates se déstabilisent facilement à cause d'une légère variation de température ( $1^{\circ}\text{C}$  ou  $2^{\circ}\text{C}$ ), ces composés sont considérés comme une bombe à retardement climatique, puisque leur dissociation engendre la libération des gaz à effet de serre. Une telle déstabilisation pourrait aussi causer d'immenses glissements de terrain sous-marins sur le talus continental (figure I.14) entraînant des tsunamis très importants.



**Figure I.14** : Dissociation des hydrates dans les sous-marins.

D'un point de vue industriel, les hydrates dans les sédiments océaniques profonds peuvent être nocifs pour les installations sous-marines. Si un pipeline repose sur un lit d'hydrates, la chaleur du pipeline chaud sera transférée aux hydrates naturels dans les sédiments, et si la température des hydrates est supérieure à la température de formation à la pression hydrostatique, les hydrates vont se dissocier en provoquant éventuellement des glissements de terrains [33,34]. Si cela se produit, le pipeline ne pourra pas supporter son propre poids et se brisera, ce qui va engendrer un déversement du gaz et du pétrole dans l'océan ainsi que le gaz méthane emprisonné dans l'hydrate (figure I.15).



**Figure I.15 :** Caricature de l'effondrement causé par le gazoduc.

### **I.12.3. Les hydrates, une source potentielle d'énergie**

Récemment, les hydrates de méthane trouvés dans les sédiments et le permafrost sont considérés comme une source potentielle d'énergie, dont il a été constaté que la densité du méthane est beaucoup plus élevée dans les hydrates que dans la phase vapeur. Pour cette raison, la quantité de méthane dans les hydrates dans ces régions est estimée à des ordres de grandeur supérieurs à la quantité de méthane dans tous les réservoirs de gaz conventionnels connus dans le monde [35].

A cet effet, il a été proposé que ce gaz soit utilisé comme ressource énergétique [36]. Le Japon, un pays avec peu de sources d'énergie indigènes, a mis en place un projet national sur ce sujet et étudie actuellement le potentiel énergétique des hydrates naturels.

### **I.12.4. Les hydrates, technique prometteuse pour le dessalement de l'eau**

Récemment, la technique de dessalement à base d'hydrate de Clathrate a suscité un intérêt considérable [37-39].

Pendant la formation d'hydrate, l'eau et les molécules invitées sont incorporées dans une nouvelle phase solide. L'hydrate formé peut être séparé et récupéré. De plus, les sels sont exclus de la phase cristalline. Par conséquent, l'eau et les molécules invitées peuvent être récupérées après dissociation. Si les molécules invitées sont à l'état gazeux dans des conditions d'exploitation, la séparation sera facile et l'eau « dessalée » sera propre. Si la molécule invitée n'est pas en phase vapeur après dissociation, de l'eau propre est obtenue à condition qu'elle puisse être séparée après dissociation. Les molécules invitées habituellement étudiées pour les applications de dessalement sont les suivants :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et Cyclo-pentane (CP).

#### **I.12.5. Les hydrates, technique prometteuse pour la séparation des gaz**

La capacité des hydrates à emprisonner certains gaz est équivalente à celle d'adsorption des meilleurs charbons actifs et zéolites. Il est donc possible de concentrer un mélange de gaz en un composé donné [40,41].

### **I.13 Conclusion**

La présence d'hydrates de gaz naturel a des implications pratiques à la fois bénéfiques et négatives à l'échelle l'industriel et environnemental.

Dans tous les cas, une très bonne compréhension de la thermodynamique et la cinétique des hydrates est nécessaire afin de concevoir un modèle universel capable de prédire les conditions de formation des hydrates avec une meilleure précision.

La prédiction de la formation des hydrates et la détection de leurs zones de stabilité est une étape primordiale que ce soit pour éviter leur formation dans le domaine d'assurance d'écoulement ou pour promouvoir leur formation dans le domaine de la conception des procédés industriels tels que le dessalement de l'eau de mer et la séparation des gaz.

## Références bibliographiques

- [1] Board, Ocean Studies, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, et al: "Charting the future of methane hydrate research in the United States", 2004.
- [2] Makogon. IUF, et al. "Hydrates of natural gas". Tulsa, Oklahoma: PennWell Books, 1981.
- [3] Englezos, P., (1993), "Clathrate Hydrates", invited review, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 32(7), pp. 1251-1274.
- [4] Knox W. G., M. Hess, G.E. Jones et H.B. Smith, (1961), "The Clathrate Process", *Chem. Eng. Progr.*, 57 (2), pp. 66
- [5] Claussen W.F. (1951), "Suggested Structures of Water in Inert Gas Hydrates", *J. Chem. Phys.*, 19, pp. 259-260.
- [6] Pauling, L. et R.E. Marsh, (1952), "The Structure of Chlorine Hydrate", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 38, pp. 112-118.
- [7] Ripmeester J.A., J.S. Tse, C.I. Ratcliffe et B.M. Powell, (1987), "A New Clathrate Hydrate Structure", *Nature*, 325, pp. 135-136.
- [8] Ripmeester J. A., C. I. Ratcliffe et G.E. McLaurin, (1991), "The Role of Heavier Hydrocarbons in Hydrate Formation", AICHE Spring Meeting, Session 44, Hydrates in the Gas Industry.
- [9] Sloan E.D., (1998) "Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties", *Energy & Fuels*, Vol. 12, No. 2.
- [10] Galfre A., (2014), "Captage du CO<sub>2</sub> par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane : étude thermodynamique et cinétique", École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, thèse de doctorat.
- [11] Sloan E. et Fleyfel F., (1992), "Hydrate Dissociation Enthalpy And Guest Size", *Fluid Phase Equilibria*, 76, pp.123-140.
- [12] Handa Y. et Tse JS., (1986), Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure-II clathrate hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, 90(22), pp.5917-5921.
- [13] Sloan E. D. et Koh C. A., "Clathrate hydrate of natural gases", third edition, CRC press Taylor & Francis group, 2007.
- [14] Lai D. T. et A. K. Dzialowski (1989) "Investigation of natural gas hydrates in various drilling fluids", SPE/IADC 18637, SPE/IADC Drilling Conference, New Orleans, Louisiane.
- [15] Roberts O. L., E. R. Brownscombe et L.S. Howe, (1940), "Methane and ethane hydrates", *Oil & Gas J.*, 39(30), pp.37.

- [16] Thakore J.L. et G.D. Holder, (1987), "Solid vapor azeotropes in hydrate-forming systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, pp. 462.
- [17] Deaton, W. M. et E.M. Frost, J., (1946,) "Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipe lines", U.S. Bureau of Mines Monograph 8.
- [18] Marshall D.R., S. Saito et R. Kobayashi, (1964), "Hydrates at High Pressures. Methane-Water and Argon-Water Systems", *AIChE Journal*, 10, 202, pp.723.
- [19] Bond, D. C., & Russell, N. B. (1949). Effect of antifreeze agents on the formation of hydrogen sulphide hydrate. *Transactions of the AIME*, 179(01), pp.192-198.
- [20] Kobayashi R., H.J. Withrow, G.B. Williams et D.L. Katz, (1951), "Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions", *Proc. Du 30eme Ann. Convention. Natural Gasoline Assoc. Amer.*, pp.27-31.
- [21] Larson S.D., (1955), "Phase Studies of the Two-Component Carbon-Dioxide-Water System", *Involving the Carbon Dioxide Hydrate*, Univ. Illinois.
- [22] De Roo, J. L., G. L. Peters, R. N. Lichtenthaler and G. A. M. Diepen, (1983), "Occurrence of Methane Hydrate in Saturated and Unsaturated Solutions of Sodium Chloride and Water in Dependence of Temperature and Pressure", *AIChE Journal*, 29(4), pp.651-657.
- [23] Jager M.D. et E.D. Sloan, (2001), "The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions", *Fluid Phase Equilibria*, Volume 185, Issues 1-2, pp. 89-99.
- [24] S. Brustad, K. P. Loken, and J. G. Waalman, (2005), "Hydrate prevention using MEG: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG", *Aker Kvaerner Engineering and Technology, Offshore Technology Conference*.
- [25] H. J. Ng, and D. B. Robinson, (1985), "Hydrate formation in systems containing Methane, Ethane, Propane, Carbone Dioxide or Hydrogen sulfide in the presence of Methanol", *Fluid. Phase. Equilibria*, Vol. 21, pp. 145-155.
- [26] M. H. Yousif, (1996), "Effect of Under-Inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the Hydrate Control Process", *Offshore Tech. Conference*, pp. 741-748.
- [27] F. E. Anderson, and J. M. Prausnitz, (1986), "Inhibition of Gas Hydrate by Methanol", *J. AIChE*, Vol. 32, N° 8, pp. 1321-1333.
- [28] W. Ming, W. Shumiao and L. Hongbo, (2007), "A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 16, pp. 81-85.
- [29] H.E. King, J.L. Hutter, M.Y. Lin, and T. Sun, (2000), "Polymer conformations of gas-hydrate kinetic inhibitors: A small-angle neutron scattering study", *J Chem Phys*, Vol. 112, pp. 2523-2532.

- [30] Shahnazar S. et Hasan N., (2014), "Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches", *Fluid Phase Equilibria* 379, pp.72–85.
- [31] Kumar R. et al (2008) Kumar R. , Linga P. ,Moudrakovski I., Ripmeester J. A.,Englezos P. , (2008), "Structure And kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities". *AIChE J.*, 54 (8), pp. 2132–2144.
- [32] Hammerschmidt, E. G, (1934), "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines". *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(8), pp. 851–55.
- [33] Dillon, W.P., Nealon, J.W., and Taylor, M.H. (2001), "Seafloor collapse and methane venting associated with gas hydrate on the Blake Ridge-Causes and implications to seafloor stability and methane release.", *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, Edited by C.K. Paull and W.P. Dillon, American Geophysical Union, pp. 211-233.
- [34] Hovland, M., and Gudmestad, O.T., (2001), "Potential influence of gas hydrates on seabed installations.", *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, Edited by C.K. Paull and W.P. Dillon, American Geophysical Union, pp.307-315.
- [35] Collett, T.S., (2000), "Natural gas hydrate as a potential energy resource. Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments", Edited by M.D. Max, Kluwer Academic, pp.123-136.
- [36] Yamazaki, A., (1997), "MITI's plan of R&D for technology of methane hydrate development as domestic gas resources. Production, treatment, and underground storage of natural gas." *International Gas Union, 20th World Gas Conf.*, pp.355-370.
- [37] Nam Park K. , Hong S.Y. , Lee J.W. , Kang K.C. , Lee Y.C. , Ha M.G. , Lee J.D. , A, (2011), "New apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>)", *Desalination*. 274, pp. 91–96.
- [38] Lee H. , Ryu H. , Lim J.-H. , Kim J.-O., Dong Lee J. , Kim S. , (2016), "An optimal design approach of gas hydrate and reverse osmosis hybrid system for seawater desalination", *Desalin. Water Treat.* 57, pp.9009–9017.
- [39] Kang K.C. , Hong S.Y. , Cho S.J. , Kim D.H. , Lee J.D. , (2017), "Evaluation of Desalination by Nanostructured Hydrate Formation and Pellet Production Process" , *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, pp. 4059–4062.
- [40] Englezos P. , Kumar R.,Ripmeester J. , (2008), "The gas hydrate process for separation of CO<sub>2</sub> from fuel gas mixture: macro and molecular level studies.", *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH)*.
- [41] Bouchafaa W. , (2011), "Mesure et modélisation des conditions de dissociation d'hydrates de gaz stabilisés en vue de l'application au captage du CO<sub>2</sub>", *Ecole Polytechnique, France, thèse de doctorat*.

---

---

# Chapitre II

---

---

*Modélisation des conditions de  
formation des hydrates*

## II.1. Introduction

Un nombre important de publications est consacré aux études expérimentales des conditions thermodynamiques dans lesquelles l'hydrate solide se forme. Parallèlement aux travaux expérimentaux, beaucoup ont essayé de prédire ces phénomènes au moyen de diverses corrélations et méthodes, car il n'est pas pratique de mener des expériences pour chaque composition de mélange gazeux. Le but de ce chapitre est de mettre en revue les travaux de modélisation publiés à ce jour pour cerner le problème de détermination des conditions de formation. Cependant, l'immense nombre de publications dans ce domaine nous a amené à choisir des articles en fonction de leur impact scientifique, du nombre de citations dans les travaux de recherche.

L'objectif principal de l'étude de modélisation des hydrates de gaz est de déterminer les conditions de pression et température de fusion de ces systèmes dans l'une des structures cristallines déjà connues (structure **sI**, et structure **sII** et structure **H**). Cependant, la complexité mathématique d'un modèle physique et chimique ne permet pas des calculs faciles pour les hydrates de gaz.

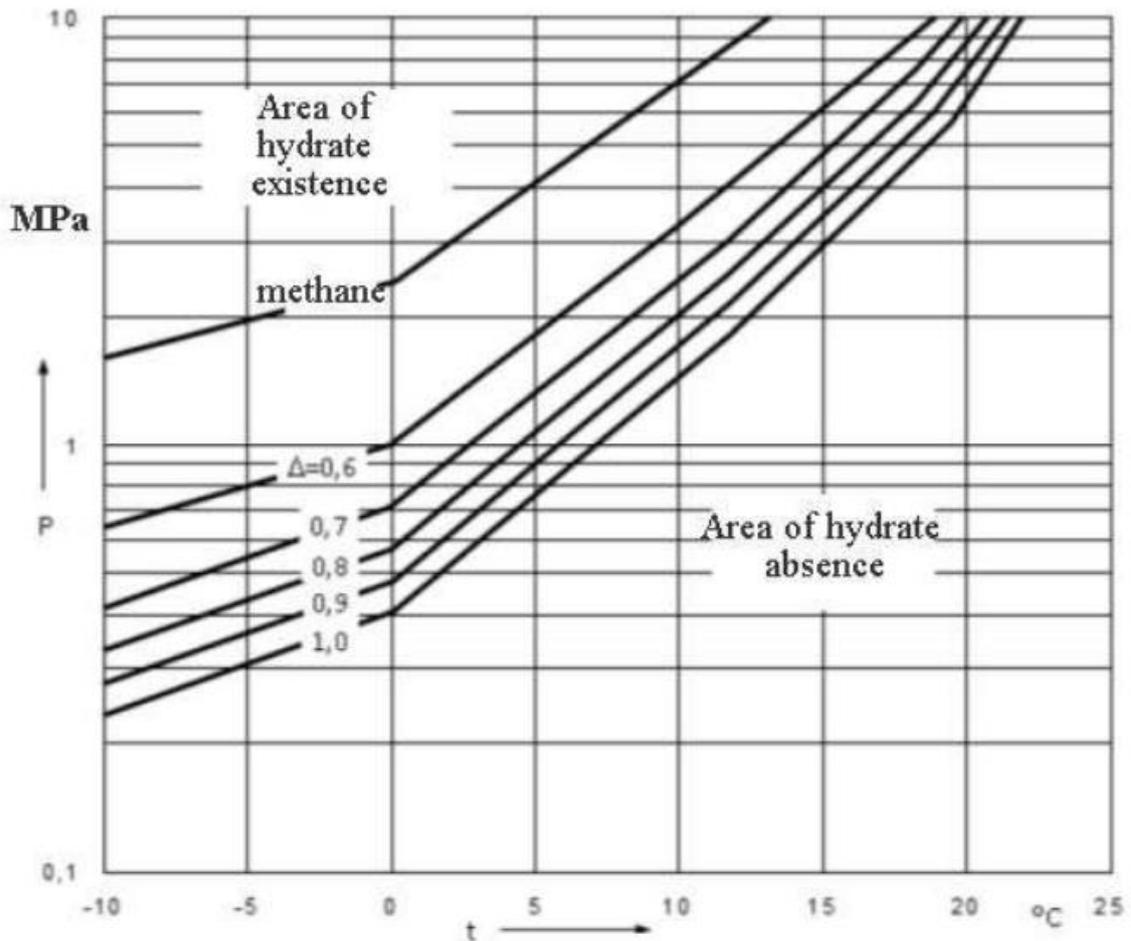
## II.2 Méthodes de modélisation des conditions d'hydrate

Le développement d'un outil de prédiction fiable est d'une grande importance ; pour cela, de nombreuses tentatives, au cours des dernières décennies, ont été faites dans ce domaine et qui pourraient être classées comme suit.

### II.2.1 Méthodes graphiques et corrélations empiriques

Une première approximation pour modéliser les équilibres des phases d'hydrates a été développée par Katz et al [1,2]. Dans cette approche, les températures et les pressions de formation d'hydrates pour plusieurs gaz ont été corrélées à la densité du mélange gazeux.

Par la suite, des simples graphes sous forme des abaques ont générée à partir de ces corrélations dont la densité du mélange est la seule exigence pour localiser les conditions de formation d'hydrates sur ces graphes (figure II.1). Le diagramme de densité de Katz est presque l'outil prédictif le plus populaire dans ce domaine.



**Figure II.1 :** Diagramme de Katz pour l'hydrate de méthane.

Cependant, cette méthode n'est pas très précise et s'est avérée qu'elle montre une déviation considérable pour les densités entre 0,9 et 1. En effet, deux mélanges de gaz de différentes compositions pourraient avoir la même densité mais ne pourraient donner en aucun cas les mêmes conditions de formation d'hydrate, qui n'est pas le cas pour les graphes de Katz.

Il a été prouvé par Sloan [3] que cette méthode peut présenter une erreur de 50% pour divers mélanges de même densité [3].

De plus, lorsque cette méthode a été développée, il n'a pas encore été déterminé qu'il existe plusieurs types de structures d'hydrates ; à cet effet, elle est indépendante de la structure des hydrates et par conséquent elle ne peut déterminer que les températures et les pressions de formation des hydrates et non la composition des hydrates.

Pour cela, une autre méthode a été développée pour tenir compte de la composition des hydrates.

### II.2.2 Méthode basée sur les constantes d'équilibre K

Une deuxième approximation plus détaillée dans la modélisation des équilibres de phase d'hydrate a été conçue par Wilcox et al. [4]. Ils ont constaté que, puisque les hydrates agissent comme une solution solide, les coefficients de distribution (Constante d'équilibre K) pourraient être utilisés pour représenter la fraction molaire, sur une base sans eau, des molécules hôtes dans les phases vapeur et hydrate. Avec ces valeurs K (composition de vapeur sur la composition d'hydrates), qui ne sont en fonction que de la température et de la pression, la formation d'hydrate pouvait être déterminée par l'équation d'équilibre molaire suivante :

$$1 - \sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i} = 0 \quad (\text{II.1})$$

Ou :

$y_i$  est la fraction molaire de la molécule hôte  $i$  dans la phase vapeur

$K_i$  est le coefficient de distribution de la molécule hôte entre la phase vapeur et la phase hydrates, dont les valeurs ont été déterminées par Wilcox [4] et il est donné par la relation suivante :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{II.2})$$

Ou  $x_i$  est la fraction molaire de la molécule hôte dans la phase hydrate.

Cette méthode de calcul est similaire aux calculs du point de rosée vapeur – liquide, dont la température et la pression auxquelles l'équation II.1 est vraie, représentent le point de formation des hydrates.

La présente approche a été également développée indépendamment de la structure des hydrates. Cependant, les corrélations représentent assez bien les points de formation des hydrates de gaz naturel et peuvent donner une approximation de la composition des hydrates.

### II.2.3 Modèles thermodynamiques

Au début des années 1950, von Stackelberg et ses collègues [3] ont déterminé, par diffraction des rayons X, qu'il existait deux types d'hydrates : sI et sII. En connaissant la structure cristalline des hydrates, un modèle thermodynamique statistique des équilibres des phases d'hydrate a été conçu par Van der Waals et Platteeuw et al [5]. Dans ce travail, une expression du potentiel

chimique de l'eau dans n'importe quelle structure d'hydrate a été développée en utilisant une approche analogue à l'adsorption de Langmuir [5].

Le travail de Van de Waals [5] peut être considéré comme étant un des travaux les plus importants dans la modélisation des conditions de formation d'hydrate. Ces études ont conduit à l'apparition d'un modèle statistique avec la fonction potentielle de Leonard – Jones permettant le calcul du potentiel chimique de l'Eau en phase hydrate, la chaleur de formation d'hydrates et en suite l'établissement des conditions d'équilibre. Cependant, ce modèle était difficile à utiliser par rapport aux deux méthodes précédentes. Alors que les méthodes de densité du gaz et des valeurs  $K$  pouvaient être effectuées avec un calcul manuel, la méthode de van der Waals et Platteeuw ne le pouvait pas. Cela a posé des problèmes pour l'applicabilité du modèle de van der Waals et Platteeuw dans le secteur industriel

Avec le progrès qui l'a connu le domaine technologique et l'apparition des ordinateurs et calculateurs puissants, cette méthode est devenue le choix ultime et elle est utilisée jusqu'à nos jours avec quelques modifications dans le calcul de différents paramètres.

En 1964, Saito et al. [6] ont développé des expressions pour calculer les équilibres des phases en utilisant le potentiel chimique de l'eau dans les phases hydrates développés par Van der Waals et Platteeuw [5]. Leur approche a permis de déterminer les pressions et les températures de formation des hydrates en assimilant le potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate à celui de la phase aqueuse ou de glace. Cependant, cette méthode n'était pas largement utilisée jusqu'à ce que Parrish et Prausnitz [7] développent une algorithmie itérative, en utilisant les équations développées par Van der Waals et Platteeuw [5] et Saito et al.[6], pour une utilisation sur un ordinateur. L'algorithme de Parrish et Prausnitz n'intègre pas explicitement la phase hydrate. Par contre, l'équilibre thermodynamique des phases fluides est déterminé puis comparé aux phases hydrates et par conséquent, la température ou la pression est déterminée telle que le potentiel chimique de l'eau soit égal dans toutes les phases (y compris la phase hydrate). Dans leur méthode, Parrish et Prausnitz [7] ont utilisé le modèle de Van der Waals [5] avec le potentiel de Kihara au lieu du potentiel de Leonard – Jones afin de l'élargir au calcul de l'équilibre de phases pour les hydrates de gaz simples et mixtes.

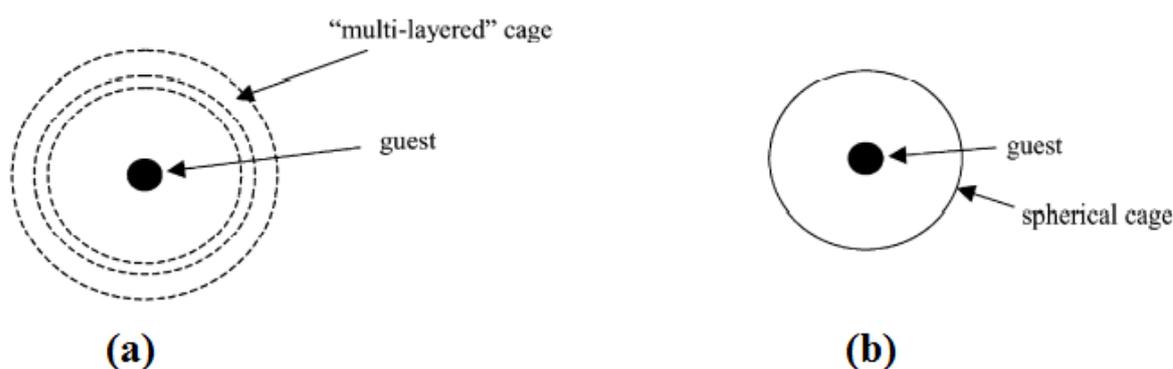
Ce travail a permis, pour la première fois, l'application de la thermodynamique statistique dans un cadre industriel. Le modèle de Van der Waals et Platteeuw couplé à la méthode de Parrish et Prausnitz pour résoudre la formation d'hydrates est resté relativement inchangé pendant plus de 40 ans.

Cependant, la validité de ce modèle n'était valide qu'à un intervalle restreinte de pression qui ne dépasse pas les 15 MPa, pour des hydrates gaz simple ou binaire avec une déviation importante lorsqu'il s'agit des hydrates de gaz ternaire. Par contre, les hydrates formés dans la nature au fond des océans ou dans l'industrie durant les activités d'exploration et d'exploitation se sont des hydrates de gaz naturel qui contient plusieurs constituants ; de plus, la pression aller de 40 MPa [8] à 2 GPa [9].

John et Holder [10] ont justifié que la différence remarquée entre les pressions d'équilibre calculées après l'utilisation de l'algorithme de Parrish et Prausnitz, et celles qui sont obtenues expérimentalement est due à la non-sphéricité des cavités et des molécules gazeuses encagées.

La forme sphérique des deux cavités de la structure II (sII) et la petite cavité de la structure I (sI) permet d'utiliser une énergie moyenne des interactions entre la molécule de gaz et les molécules d'eau qui se trouvent à une distance  $R$  ( $R$  est le rayon de la cavité) du centre de la cavité. Cette approche n'est pas valable pour la grande cavité de la structure I (sI) parce qu'elle a une forme ovale [10].

John et Holder ont proposé que la grande cavité de la structure I (sI) soit sphérique et ils ont déterminé ses caractéristiques optimales (rayon, nombre de coordination) qui minimise la différence entre les pressions calculées et celles obtenues expérimentalement [11]. Pour déterminer l'effet de ces interactions sur les conditions de formation d'hydrates, John et Holder ont supposé que les molécules d'eau soient distribuées dans trois niveaux autour de chaque cavité [12].



**Figure II.2 :** Illustration des modèles d'interaction entre la molécule encagée et la structure cristalline : (a) modèle de Holder, (b) modèle de van der Waals.

Malgré la contribution proposée par Holder, il a été toujours nécessaire d'apporter d'autres modifications sur le modèle Van der Waals-Parrish. L'un des travaux les plus importants, de

notre point de vue, est le travail du géologue R.J. Bakker [13-15] dans le cadre de ces recherches sur les inclusions fluides, cependant, les travaux de ce dernier n'ont pas attiré l'attention communautaire des chercheurs des hydrates de gaz.

Afin de connaître l'histoire et les conditions de la formation des roches, il est nécessaire d'étudier les fluides inclus dans ces roches et qui ont été piégés durant la formation de ces dernières. A cet effet, la connaissance des conditions de la formation rocheuse revient à la connaissance des conditions d'équilibre des phases fluides incluses dans cette formation. Dans les premiers temps, les études dans ce domaine ont été limitées aux phases suivantes : Liquide, Vapeur, Aqueuse, Sel solide. En 1994, R.J. Bakker et al [16] ont jugé qu'il a été nécessaire d'ajouter la phase clathrate pour avoir des prédictions plus précises.

A cet effet, R.J. Bakker et al [13-16] ont effectué une série d'étude expérimentale et de modélisation sur la prédiction des conditions de formation des hydrates de gaz dans les inclusions fluides abouties par un développement d'un programme permettant le calcul des propriétés physico-chimiques des clathrates y compris les hydrates de gaz dans une inclusion fluide.

Le programme est basé sur l'algorithme de Parrich-Prausnitz [7] pour le calcul des conditions de formation d'hydrate, cependant R.J. Bakker [13, 17-19] ont apporté quelques modifications pour que le modèle soit valide dans un intervalle de pression allant de 0 à 200 MPa et un intervalle de température allant de 240 à 320 K.

Les modifications apportées par R.J. Bakker et ses collègues sont :

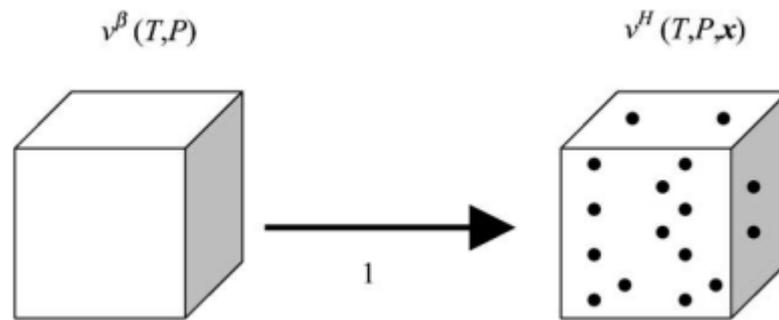
- Optimisation des paramètres du potentiel de Kihara dans l'intervalle de pression de 0 à 200 MPa [14].
- Développement de nombreuses équations d'état pour le calcul de la fugacité et l'activité de l'eau dans la phase aqueuse selon la nature de l'inclusion fluide à étudier [20-25].

Dans les années 2000, l'école des mines de Colorado (CSM) sous la direction de D. Sloan [3] a fait un saut dans le domaine de recherche des hydrates de gaz, dont plusieurs travaux de modélisation des hydrates avec conception d'une série de programmes calculant les conditions de formation des hydrates de gaz. Ces travaux ont été couronnés par le travail de Ballard et al [26,27] ; ce dernier était en parallèle avec les travaux de Bakker et al dans le domaine des hydrates.

Les deux principales contributions de Ballard et al [26,27] étaient :

- La revue de l'hypothèse de Van der Waals relative à l'aspect isochore de la réaction de la formation d'hydrate ;
- Utilisation de l'équation d'état de Helgeson pour le calcul de la fugacité de la phase aqueuse.

Dans son travail original, Van der Waals a considéré la phase hydrate comme une solution solide idéale, c.-à-d. l'effet de changement du volume n'est pas est négligeable durant la formation et la dissociation des hydrates et par conséquent la variation du potentiel chimique entre la phase hydrate et la phase de référence dépend uniquement de l'occupation des cavités par les molécules de gaz invité (Figure II.3).



**Figure II.3** Représentation de l'idéalité d'hydrate dans le modèle de Van der Waals.

La transformation thermodynamique représentée dans la figure II.3, est décrite par l'équation II.3.

$$\Delta\mu_{w,H} = RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_j \theta_{j,m}) \quad (\text{II.3})$$

Où :

$\Delta\mu_{w,H}$  : est la différence du potentiel chimique de l'eau entre la phase hydrate et la phase de référence ;

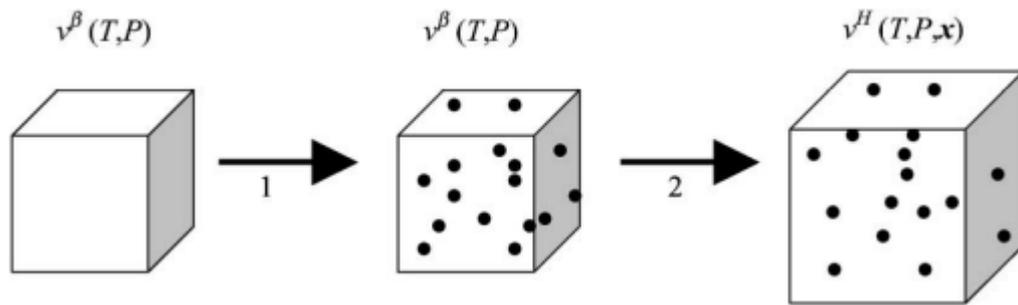
R : est la constante des gaz parfaits (8.3144 J/ (mol.K)) ;

T : Température (K) ;

$\nu_m$  : Nombre de cavité de type m par molécule d'eau ;

$\theta_{j,m}$  : Probabilité d'occupation de la cavité m par la molécule j.

Cependant, Ballard et al [26] a considéré l'effet du changement du volume durant la formation de la phase hydrate en maintenant la non-idéalité de cette phase dans la modélisation thermodynamique de la réaction (Figure II.4).



**Figure II.4** Représentation de la non-idéalité d'hydrate dans le modèle de Ballard et al.

La transformation thermodynamique représentée dans la figure II.4, est décrite par l'équation II.4.

$$\Delta\mu_{w,H} = RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_J \theta_{Jm}) + RT \ln \gamma_{m,H} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$\gamma_{m,H}$  : est le coefficient d'activité de l'eau dans la phase hydrate.

Le modèle proposé par Ballard et al [26,27] a connu une large satisfaction de la part de la communauté des chercheurs, impliqués dans le domaine des hydrates de gaz, et son utilisation a été adoptée dans le secteur industriel, dont le modèle a été intégré dans le software de simulation le plus populaire dans l'industrie du gaz et pétrole "Aspen Hysys". Cependant, le domaine de son applicabilité est limité à des pressions inférieures à 100 MPa, contrairement au modèle de Bakker et al [15].

Dans le cadre d'avoir un modèle de prédiction des conditions d'équilibre des hydrates de gaz avec un large domaine d'applicabilité, nous avons proposé de coupler le modèle de Ballard et [26] avec celui de Bakker et al [15] en intégrant la notion de la non-idéalité de la phase hydrate dans hydrate dans l'algorithme de Bakker. De plus nous avons veillé sur l'utilisation des équations d'états pour le calcul de la fugacité des phases hydrates, vapeur et aqueuses qui minimise les erreurs entre les valeurs prédites par le modèle et celle obtenues par l'expérience.

### II.3. Principe de calcul des conditions de formation des hydrates

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

Pour un système qui comprend une phase d'hydrate, le calcul d'équilibre de phases, par exemple hydrate-eau liquide-gaz (H-L<sub>w</sub>-L<sub>h</sub>-V), est défini comme suit :

$$\mu_i^H = \mu_i^{L_w/I} = \mu_i^{L_h/V} \quad (\text{II.5})$$

Avec  $i=1, n$

Où :

$n$  : nombre de constituants).

$\mu_i^H$  : Potentiel chimique du constituant  $i$  en phase hydrate.

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

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

Le potentiel chimique peut être remplacé par la différence du potentiel chimique ( $\Delta\mu$ ) ou la fugacité ( $f$ ) si on considère le même état de référence pour les phases présentes en équilibre.

Dans ce cas la relation (II.5) s'écrira alors :

$$\Delta\mu_i^H = \Delta\mu_i^{L_w/I} = \Delta\mu_i^{L_h/V} \quad (\text{II.6})$$

Avec

$$\Delta\mu_i^H = \mu_i^H - \mu_i^\beta \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta\mu_i^{L_w/I} = \mu_i^{L_w/I} - \mu_i^\beta \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta\mu_i^{L_h/V} = \mu_i^{L_h/V} - \mu_i^\beta \quad (\text{II.9})$$

Avec :

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

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

$\Delta\mu_i^{LV}$ : Différence du potentiel chimique du constituant  $i$  en phase hydrocarbure (liquide ou vapeur).

$\mu_i^B$ : Potentiel chimique de l'eau en phase hypothétique (état de référence) constituée d'hydrate vide de gaz.

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

$$\Delta\mu_w^{L/I} = \Delta\mu_w^H \quad (\text{II.10})$$

L'équilibre thermodynamique peut être exprimé aussi par l'égalité de la fugacité de l'eau présente dans les différentes phases.

$$f_w^{L/I} = f_w^H \quad (\text{II.11})$$

Sachant que la fugacité de l'eau peut être calculée en fonction de son potentiel chimique selon la relation :

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^H}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

Le terme  $\beta$  en exposant indique la phase hydrate hypothétique (état de référence) constituée d'hydrate vide de gaz.

Avec :

$$f_w^\beta = P_w^\beta \phi_w^\beta \exp \int_{P_w^\beta}^P \left( \frac{\mathcal{V}_w^\beta dP}{RT} \right) \quad (\text{II.13})$$

Où

$P$ ,  $\mathcal{V}$ ,  $\phi$  représentent respectivement la pression, le volume molaire et le coefficient de fugacité.  $P_w^B$  est la pression de vapeur d'eau dans un réseau d'hydrates vide.

Comme la pression de vapeur d'eau est négligeable, le coefficient de fugacité de l'eau, est considéré comme un. Le volume molaire partiel de l'eau dans les réseaux d'hydrates vides est souvent considéré indépendant de la pression, alors l'équation précédente (II.13) peut être réécrite de la façon suivante :

$$f_w^\beta = P_w^\beta \exp\left(\frac{g_w^\beta (P - P_w^\beta)}{RT}\right) \quad (\text{II.14})$$

Le calcul des conditions d'équilibre des trois phases (Hydrate/Gaz/Eau) revient à déterminer les conditions (T, P, x) qui satisfont l'égalité (II.8). Les expressions des différents potentiels chimiques sont bien présentées dans les sections suivantes.

## II.4. Caractérisation des phases à l'équilibre

### II.4.1. Phase Hydrate

Le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate est déterminé par l'utilisation du modèle statistique de Van der Waals et Platteeuw [5, 26, 27]. L'évolution de ce potentiel en fonction des conditions d'équilibre (température, pression, composition du gaz) nécessite le calcul du potentiel d'énergie d'interaction moléculaire et la mise en œuvre d'une équation d'état qui permet d'établissement de la fugacité de tous les constituants.

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw met en relation les caractéristiques microscopiques de la structure formée et les propriétés thermodynamiques du gaz [5, 26, 27]. Le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate est écrit sous la forme :

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) + RT \ln \gamma_w^H \quad (\text{II.15})$$

Cette équation revient à :

$$\Delta \mu_w^H = RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) + RT \ln \gamma_w^H \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$\nu_m$  : Nombre de cavités  $i$  par molécule d'eau ;

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

$T$  : Température (K) ;

$\gamma_w^H$  : Coefficient d'activité de l'eau dans la phase hydrate ;

$\theta_{mj}$  : Possibilité d'occuper la cavité  $i$  par la molécule  $j$

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} \cdot f_j}{1 + \sum_j C_{mj} \cdot f_j} \quad (\text{II.17})$$

Où :

$f_j$  : Fugacité du constituant  $j$  dans la phase gazeuse ;

$C_{mj}$  : Constante de *Langmuir* relative au constituant  $j$  occupant la cavité  $m$ .

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

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R_m - a_j} \exp(-\sum_n W_{mj}(r) / KT) r^2 dr \quad (\text{II.18})$$

Avec :

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

$R_m$  : Rayon moyen de cavité  $m$ ;

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

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

$n$ : nombre de couches formées par les molécules d'eau qui entourent la cavité  $m$ ;

Le potentiel de Kihara est défini par la relation suivante :

$$W(r) = 2Z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$\delta^N = \left[ \left( \frac{1-r}{(R-a)/R} \right)^{-N} - \left( \frac{1+r}{(R-a)/R} \right)^{-N} \right] / N \quad (\text{II.20})$$

Où :

$Z$  : Nombre de coordinations qui désigne le nombre d'atomes d'Oxygène par cavité.

$\delta$ : Fonction donnée par l'équation (III.12) avec  $N=4, 5, 10, 11$ .

$E$  : Énergie d'attraction maximale qu'est souvent dite paramètre d'énergie de Kihara,

$\sigma$  : Paramètre de distance de Kihara,

a : Rayon du noyau solide de la molécule engagée,

R : Rayon moyen de la cavité.

Les nombre de coordination ainsi les rayons moyens des cavités ont été déterminés par Jeffrey et al [28] tels que mentionnés dans les tableaux (II.1 et II.2)

**Tableau II.1** : Rayons des couches d'eau entourant les cages de la structure SI (paramètre de maille 12.03 °A)

	Cavité 5 <sup>12</sup>		Cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>			
Nombre de molécules d'eau	20		24			
Rayon moyen (°A)	3.908		4.326			
Type de couche	(i)	(k)	(i)	(k1)	(k2)	(c)
Nombre de molécules d'eau	8	12	8	8	4	4
Rayon (°A)	3.83	3.96	4.47	4.06	4.645	4.25

**Tableau II.2** : Rayons des couches d'eau entourant les cages de la structure SII (paramètre de maille 17.1 °A)

	Cavité 5 <sup>12</sup>			Cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>		
Nombre de molécules d'eau	20			28		
Rayon moyen (°A)	3.902			4.683		
Type de couche	(a)	(e)	(g)	€	(g1)	(g2)
Nombre de molécules d'eau	2	6	12	4	12	12
Rayon (°A)	3.748	3.845	3.956	4.729	4.715	4.635

Les paramètres de Kihara sont ajustés de façon à ce que la différence entre le potentiel chimique de l'eau en phase hydrate et celui de l'eau en phase aqueuse soit inférieur ou égale à la tolérance cible en utilisant des données expérimentales sur les conditions de formation d'hydrates.

### II.3.2. Phase aqueuse

Dans le principe de calcul, on suppose que la phase hydrate soit en équilibre avec la phase liquide riche en eau ( $L_w$ ) et que les potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases soient égaux. Le potentiel chimique de l'eau en phase aqueuse est donné en fonction de la température

et de la pression par l'expression (II.21) [10-12]. Le développement de cette équation, donnée par Holder et al.

$$\frac{\Delta\mu_w}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V_w}{RT} dP - \ln a_w \quad (\text{II.21})$$

Avec :

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C p_w dT \quad (\text{II.22})$$

Et

$$\Delta C p_w = \Delta C p_w^0 + \alpha(T - T_0) \quad (\text{II.23})$$

Les quatre principaux paramètres de cette relation sont :

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

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

$\Delta V_w$  : Différence entre les volumes molaires de l'eau dans les deux phases mentionnées précédemment ;

$a_w$  : Activité de l'eau.

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

$$a_w = 1 - \sum_{j=1}^n x_j \quad (\text{II.24})$$

$n$  avec  $n$  est le nombre de constituants dissous dans l'eau ;

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

Les valeurs des paramètres, nécessaires pour le calcul du potentiel chimique, sont regroupées dans le tableau III.1 avec  $T_0=273.15\text{ K}$ .

**Tableau II.3** : Propriétés de l'état de référence.

Paramètre		Structure I	Structure II
$\Delta\mu_w^0$ (j/mol)		1297	975
$\Delta h_w^0$ (j/mol)	$T \geq T_0$	-4316	-5226
	$T < T_0$	1395	785
$\Delta V_w$ (ml/mol)	$T \geq T_0$	4.596	4.996
	$T < T_0$	2.996	3.396
$\Delta C_{p_w}^0$ (J/mol.K)	$T \geq T_0$	-34.583	-36.8607
	$T < T_0$	3.315	1.029
$\alpha$ (j/mol.K)	$T \geq T_0$	0.1890	0.1809
	$T < T_0$	0.0121	0.00377

## II.5 Conclusion

D'une manière générale, le calcul d'équilibre hydrate-gaz-eau s'appuie sur l'égalité des deux potentiels chimiques de l'eau en phase hydrate et celui de l'eau en phase aqueuse. Le modèle proposé par Van der Waals et Platteeuw permet l'établissement du potentiel chimique de l'eau en phase hydrate. Cependant, le modèle a subi plusieurs modifications pour être applicable dans un large domaine de pression et de composition de gaz.

Ainsi, dans ce chapitre, nous avons présenté, les équations nécessaires pour la modélisation des conditions de formation d'hydrate ainsi que les relations permettant l'évaluation de la fugacité et l'activité de l'eau.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire notre contribution aux modèles actuels pour élargir le domaine de leur validité, et ce pour achever une meilleur prédiction des conditions de formation d'hydrate,

**Références bibliographiques**

- [1] Katz, D.L., (1945), ‘‘Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases.’’, Trans. AIME, 160, pp.140-149.
- [2] Carson, D.B., and Katz, D.L., (1942), ‘‘Natural gas hydrates.’’, Trans. AIME, 146, pp.150-158.
- [3] Sloan E. D. et Koh C. A., ‘‘Clathrate hydrate of natural gases’’, third edition, CRC press taylor & Francis group, 2007.
- [4] Wilcox, W.I., Carson, D.B., and Katz, D.L., (1941), ‘‘Natural gas hydrates.’’, Ind. Eng. Chem., 33, pp.662.
- [5] Waals, J.H. van der, and Platteeuw, J.C., (1959), ‘‘Clathrate solutions.’’, Adv. Phys. Chem., 2, pp. 1-57.
- [6] Saito, S., Marshall, D.R., and Kobayashi, R., (1964), ‘‘Hydrates at high pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen.’’ AIChE J., 10(5), pp.734-740.
- [7] Parrish, W.R., and Prausnitz, J.M., (1972), ‘‘Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures.’’ Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 11(1), pp.26-35.
- [8] Makogon. IUF, et al. ‘‘Hydrates of natural gas’’. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books, 1981.
- [9] R.J. Bakker, Licensee InTech open access chapter (2012).
- [10] V. T. John and G. D. Holder, (1981), ‘‘Choice of cell size in the cell theory of hydrate phase water Interaction’’, J. Phys. Chem, 85, pp. 1811-1841.
- [11] E. S. Barkan and D. A. Sheinin, (1993), ‘‘A general technique for the calculation of formation conditions of natural gas hydrates’’, Fluid Phase Equil, 86, pp. 111-136.
- [12] V. T. John, G. D. Holder, (1982), ‘‘Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates’’, J. Phys. Chem, 86, pp. 455-459.

- [13] Bakker, R. J., J. Dubessy, and M. Cathelineau., (1996), ‘‘Improvements in clathrate modelling I: the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system with various salts’’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10), pp.1657–1681.
- [14] Bakker, R. J., (1998), ‘‘Improvements in clathrate modelling II: the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> fluid system.’’, *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*, 4, pp.75–105.
- [15] Bakker, R. J., (1997). ‘‘Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures.’’, *Computers and Geosciences* 23(1), pp.1–18.
- [16] Bakker, R. J., & Thiéry, R., (1994), ‘‘Application of clathrates to fluid inclusions studies.’’, *IMA ‘94 Short Course on Fluid Inclusions in Minerals*, pp.191-208.
- [17] Bakker, R. J., (1995), ‘‘Improved model for clathrate stability in the H<sub>2</sub>O- CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> system.’’, *European Union of Geosciences 8, Terra Abstracts*, 7(1), pp. 70.
- [18] Bakker, R. J., Boiron M. C., Thiiry, R., Dubessy, J., and Cathelineau, M., (1996), ‘‘Computerised clathrate stability model: specification of metamorphic fluids in inclusions.’’, *V.M. Goldschmidt Conference (Abstracts)*, 1, pp. 37.
- [19] Bakker, R. J., (2012), ‘‘Thermodynamic Properties and Applications of Modified van-der-Waals Equations of State.’’, *Thermodynamics - Fundamentals and Its Application in Science*, pp.163-190.
- [20] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992), ‘‘an equation of state for the CH<sub>4</sub> –CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system I: Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar.’’, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.2605 – 2617.
- [21] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992), ‘‘An equation of state for the CH<sub>4</sub> –CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar.’’, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.2619 – 2631.
- [22] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992). ‘‘Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20,000 bar.’’, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.3839 – 3845.
- [23] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1995), ‘‘Equation of state for the NaCl – H<sub>2</sub>O –CO<sub>2</sub> system: prediction of phase equilibria and volumetric properties.’’, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, pp.2869 – 2882.

- [24] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1996), "A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, pp.1209 – 1216.
- [25] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1996), "Prediction of the solubility of H<sub>2</sub>S in NaCl aqueous solutions: an equation of state approach.", *Chem. Geol*, 130, pp.15 – 20.
- [26] Ballard, A. L., & Sloan Jr, E. D. (2002), "the next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy.", *Fluid Phase Equilibria*, 194, pp.371-383.
- [27] Jager, M. D., Ballard, A. L., & Sloan Jr, E. D. (2003), "the next generation of hydrate prediction: II. Dedicated aqueous phase fugacity model for hydrate prediction.", *Fluid phase equilibria*, 211(1), pp.85-107.
- [28] McMullan, R.K., and Jeffrey, G.A., (1965), "Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate.", *J. Chem. Phys.*, 42, 8, pp.2725-2732.

---

---

# Chapitre III

---

---

*Modification du modèle actuel des  
hydrates*

### III.1 Introduction

En outre, le grand nombre de variables thermodynamiques intensives et indépendantes, et par conséquent, les différents modèles théoriques employés pour décrire ces systèmes, rendent la programmation sur ordinateur inévitable. Beaucoup de modèles dépendent des méthodes de calculs numériques dues à la complexité des équations d'états incluses. La programmation sur ordinateur est un outil indispensable pour organiser des codes de modélisation et simulation dédiés pour des phénomènes physiques tels que les hydrates de gaz. Ces codes sont conçus grâce à des langages de programmation comme le C++, qui est le langage de base pour tous les logiciels de simulation.

En 1997, *Bakker* [1] avait développé d'autres programmes liés à la fusion des systèmes clathrates formés par l'inclusion des gaz dans l'eau liquide pure et en présence des sels. Ces codes représentent un outil fiable pour étudier les hydrates de gaz. Les programmes de modélisation et de simulation des hydrates de gaz ont été conçus avec le principe de question – réponse, ou n'importe quelle entrée incorrecte est identifiée et rejetée par des procédures de correction.

Les programmes de Bakker permet la prédiction des conditions de fusion des hydrates de gaz dans un intervalle de pression allant à 250 MPa et de température allant de 240 à 320 K grâce à un ensemble d'équations d'état développées dans le cadre des recherches sur les inclusions fluides [2-6].

Vu que le travail le modèle de Bakker était en parallèle avec les travaux de l'école des mines de Colorado, nous trouvons qu'il a maintenu l'hypothèse de l'idéalité de la phase hydrate supposée dans le travail original de van der Waals. A cet effet nous allons dans ce chapitre décrire les programmes de Bakker ainsi la modification apportée et les hypothèses que nous avons établis afin perfectionner la prédiction de ces programmes.

### III.2. Algorithmes de Bakker

Pour modéliser et simuler les hydrates de gaz, Bakker a développé des algorithmes permettant la prédiction les conditions de fusion ainsi les propriétés thermodynamiques des hydrates en utilisant le langage C++ [1]. Une bibliothèque de différents modèles thermodynamiques a été développée par l'insertion d'un nombre d'équations d'état, des procédures numériques et des constantes physiques. Les équations d'état pour les différents hydrates de gaz sont regroupées dans des fichiers de cette bibliothèque.

Ces codes sont appelés respectivement : **Densité**, **Nosalt**, **Q2**, et **Ice** [1], dont chacun a sa fonction. Ils sont conçus pour étudier les hydrates de gaz sous forme cristalline de structure **sI**, la structure la plus abondante dans l'industrie du gaz. En plus de la température de fusion finale des clathrates, Les programmes **Densité** et **Q2** emploient des températures d'homogénéisation de la phase carbonique (gaz) libérée après la fusion de ces systèmes. Le programme **Ice** inclut aussi la température de fusion de la glace. Ces données sont employées pour calculer les propriétés thermodynamiques de chaque phase ainsi que la salinité de la phase aqueuse pendant la fusion finale des hydrates et leurs compositions. Le code **Nosalt** étudie les hydrates de gaz sans la présence du sel. Ces quatre programmes fournissent une évaluation fortement précise des propriétés physico-chimiques qui peuvent être facilement employées pour interpréter la constitution des clathrates. D'après le tableau II-1, la bibliothèque des différentes équations d'états, utilisées par les codes de *Bakker*, nous donne la possibilité d'étudier des différents hydrates de gaz. Par exemple pour un hydrate de type  $H_2O-CO_2-CH_4$ , nous pouvons avoir trois équations d'états d'équilibre liquide-vapeur :

- Equation de *Bowers et Helgeson* (1983) [7].
- Equation de *Duan et al.* (1992, 1996)[2, 3, 6].
- Equation de *Lee et Kesler* (1975) [8].

Chaque fichier énuméré, dans le tableau III-1, inclut des procédures de calculs pour quelques types d'hydrates :

- a) Pression en fonction de la température et du volume molaire ;
- b) Volume molaire en fonction de la température et de la pression ;
- c) Coefficients de fugacité en fonction de la température, de la pression et du volume molaire.

**Tableau III.1 :** Équations d'état pour différents hydrates structurés dans des fichiers avec leurs références.

Nom du fichier	Système fluide	Référence
<b>ANDERKO.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-NaCl	Anderko et Pitzer (1993a, b)
<b>ANGUS76.CPP</b>	CO <sub>2</sub>	Angus et autres. (1976)
<b>ANGUS78.CPP</b>	CH <sub>4</sub>	Angus et autres. (1978)
<b>ANGUS79.CPP</b>	N <sub>2</sub>	Angus et autres. (1979)
<b>BELON.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -CO-H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Belonoshko et Saxena (1991a, b)
<b>BODNAR.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-NaCl	Bodnar et Vityk (1994) Knight et Bodnar (1989)
<b>BOWERS.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> S-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -NaCl	Bowers et Helgeson (1983) Bakker (1999)
<b>CHUEH.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> S	Chueh et Prausnitz (1967)
<b>CHRISTO.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	Christoforakos et Franck (1986)
<b>DUAN92.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	Duan et autres. (1992a, b)
<b>DUAN96.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> S-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Duan et autres. (1992c, 1996)
<b>DUAN95.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl	Duan et autres. (1995)
<b>FRIEND.CPP</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Friend et autres. (1991)
<b>GALLAGHER.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	Gallagher et autres. (1993)
<b>HAAR.CPP</b>	H <sub>2</sub> O	Haar et autres. (1984)
<b>HOLLOWAY.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> S-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Santis et autres. (1974) Holloway (1977, 1981, 1987) Flowers (1979)

<b>KELL.CPP</b>	H <sub>2</sub> O	Kell (1967) Hare et Sorensen (1987) Kell et Whalley (1965)
<b>KERRICK.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	Kerrick et Jacobs (1981) Jacobs et Kerrick (1981)
<b>KESTIN.CPP</b>	H <sub>2</sub> O	Kestin et Sengers (1986)
<b>LEE.CPP</b>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> S-NH <sub>3</sub>	Lee et Kesler (1975)

### III.3. Modification du modèle

Comme discuté dans les chapitres précédents, le modèle de Bakker est basé sur l'hypothèse de van der Waals [9] en ce qui concerne l'idéalité de la phase hydrate. Cette hypothèse a été abandonnée par l'école des mines de Colorado (CSM) [10], en tenant en compte la non idéalité de la phase hydrate, par l'addition du terme qui représente l'effet de l'activité de l'eau en phase hydrate dans l'équation de van der Waals.

A cet effet, nous avons proposé de corriger la partie du code de Bakker relative au calcul du potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate en intégrant le terme correctif proposé par Ballard et al [10] en remplaçant l'équation (II.3) par l'équation (II.4).

#### III.3.1 Activité de l'eau dans la phase hydrate

Le coefficient de l'activité de l'eau dans l'équation (II.4) est donné par la relation suivante [10] :

$$\ln \gamma_w^H = \frac{\Delta g_{w0}^\beta}{RT_0} + \frac{\Delta h_{w0}^\beta}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_H}{RT} dP \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$\Delta g_{w0}^\beta$  : est la variation de l'énergie molaire de Gibbs de la phase de référence à  $T_0=273.15$  K et  $P_0=1$  atm due au changement de volume et elle est définie par :

$$\Delta g_{w0}^\beta = a \Delta v_{H0} \quad (\text{III.2})$$

$\Delta h_{w0}^\beta$  : est la variation l'enthalpie molaire de la phase de référence à  $T_0=273.15$  K et  $P_0=1$  atm due au changement de volume et elle est définie par :

$$\Delta h_{w0}^{\beta} = b\Delta v_{H0} \quad (\text{III.3})$$

$\Delta v_H$  : est la différence du volume molaire entre la phase hydrate et la phase de référence.

La variation du volume molaire dépend fortement de la température, la pression, la composition du gaz et le type de la structure hydrate formée, et elle est décrite par l'équation (III.4) :

$$v_H(T, P, x) = v_0 \exp[\alpha_1(T - T_0) + \alpha_2(T - T_0)^2 + \alpha_3(T - T_0)^3 + \kappa(P - P_0)] \quad (\text{III.4})$$

Où :

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  : sont les coefficients d'expansion thermique et dépendent uniquement de la structure hydrate formée ;

$\kappa$  : est le coefficient de compressibilité et il dépend de la molécule invitée et la structure d'hydrate ;

$v_0$  : est le volume molaire de la phase de référence et il est donné par la relation suivante :

$$v_0 = (a_0^* + \sum_m N_m \sum_i f(\theta_{im}) \Delta r_{im})^3 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

$N_m$  : Nombre de cavité de type m ;

$\Delta r_{im}$  : Constante de répulsion de la molécule i dans la cavité m.

$a_0^*$  : paramètre de maille de la phase référence (hydrate vide) à  $T_0$  et  $P_0$

La fonction  $f(\theta_{im})$  est définie comme suit :

$$f(\theta_{im}) = \frac{(1 + \eta_m)\theta_{im}}{1 + \eta_m\theta_{im}} \exp[D_i - \bar{D}] \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$\eta_m$  : Nombre de coordination de la cage m ( $z_m$ ) par le nombre de molécule d'eau dans la structure hydrate

$\theta_{im}$  : Possibilité d'occupation de la cavité m par la molécule i.

$D_i$  : est le diamètre de la molécule i

$\bar{D}$  : est le diamètre moyen de tous les molécules qui occupent la structure hydrate

Pour la cavité de type 5<sup>12</sup> la fonction f est revient à :

$$f(\theta_{im}) = \frac{(1 + \eta_m)\theta_{im}}{1 + \eta_m\theta_{im}} \quad (\text{III.7})$$

Les paramètres et les constantes figurant dans les équations (III.1-7) sont donnés dans les tableaux (III.2-5) :

**Tableau III.2 :** Paramètres pour le calcul des propriétés de la phase de référence (Equations III.2 et III.3).

Structure d'hydrate	$v_0$ (cm <sup>3</sup> /mole)	$a$ (J/Cm <sup>3</sup> )	$b$ (J/Cm <sup>3</sup> )	$\alpha_1$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_3$ (K <sup>-1</sup> )	$K$ (Bar <sup>-1</sup> )
SI- $\beta$	22.7712	25.74	-481.32	3.3849 10 <sup>-4</sup>	5.4009 10 <sup>-7</sup>	-4.769 10 <sup>-11</sup>	3 10 <sup>-5</sup>
SII- $\beta$	22.9456	260.00	-68.64	2.029 10 <sup>-10</sup>	1.851 10 <sup>-7</sup>	-1.879 10 <sup>-10</sup>	3 10 <sup>-6</sup>

**Tableau III.3 :** Coefficients d'expansion thermique pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.4).

Structure d'hydrate	$\alpha_1$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_3$ (K <sup>-1</sup> )
SI	3.384960 * 10 <sup>-4</sup>	5.400990 * 10 <sup>-7</sup>	-4.769460 * 10 <sup>-11</sup>
SII	2.029776 * 10 <sup>-4</sup>	1.851168 * 10 <sup>-7</sup>	-1.879455 * 10 <sup>-10</sup>

**Tableau III.4 :** Coefficients de compressibilité pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.4).

Gaz invité	SI	SII
Méthane	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
Ethane	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Propane	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
i-Butane	NA	$1.0 \cdot 10^{-8}$
n-Butane	NA	$1.0 \cdot 10^{-8}$
i-Pentane	NA	$1.0 \cdot 10^{-8}$
Nitrogen	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> S	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$

**Tableau III.5 :** Constantes de répulsion et diamètres de molécules invitées pour le calcul du volume molaire d'hydrate (Equations III.5).

Gaz invité	Diamètre (°A)	SI petite cavité	SI Grande cavité	SII petite cavité	SII Grande cavité
Méthane	4.247	$1.7668 \cdot 10^{-2}$	0	$2.0998 \cdot 10^{-3}$	$1.1383 \cdot 10^{-2}$
Ethane	5.076	0	$1.5773 \cdot 10^{-2}$	$2.5097 \cdot 10^{-3}$	$1.4973 \cdot 10^{-2}$
Propane	5.745	0	$2.9839 \cdot 10^{-2}$	0	$2.5576 \cdot 10^{-2}$
n-Butane	6.336	0	0	0	$3.6593 \cdot 10^{-2}$
i-Butane	6.306	0	0	0	$3.6000 \cdot 10^{-2}$
i-Pentane	6.777	0	0	0	$4.7632 \cdot 10^{-2}$
Nitrogen	4.177	$1.7377 \cdot 10^{-2}$	0	$2.0652 \cdot 10^{-3}$	$1.1295 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> S	4.308	$1.7921 \cdot 10^{-2}$	0	$2.1299 \cdot 10^{-3}$	$1.1350 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	4.603	0	$5.8282 \cdot 10^{-3}$	$2.2758 \cdot 10^{-3}$	$1.2242 \cdot 10^{-2}$

### III.3.2 Paramètres du potentiel de Kihara.

Dans la plupart des travaux publiés, les auteurs ajustent les valeurs des paramètres de Kihara en minimisant la différence entre les résultats obtenus et les données expérimentales [10, 11], cependant les modèles obtenus sont limités à des pressions inférieurs à 100 MPa.

Dans le but d'élargir le domaine de validité de notre modèle, nous avons adopté par les paramètres du potentiel de Kihara optimisés par Bakker et al [12] dans un intervalle de pression qui s'étend de 0 à 200 MPa pour l'inclusion fluide de type H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>S qui représente 98 à 99% de la composition du gaz naturel. Pour les molécules de propane et butane nous avons adoptés les paramètres obtenus par Ballard et al [10].

Le tableau III.6 montre les paramètres du potentiel de Kihara utilisés dans la présente étude.

**Tableau III.6** : Paramètres de Kihara pour le calcul du Coefficient de Langmuir [12]

Gaz invité	a (Å)	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)
Méthane	0.3832	3.5548	157.73
Ethane	0.5631	3.803	176.81
Propane	0.6502	3.4167	192.855
n-Butane	0.9379	3.51726	197.254
i-Butane	0.8706	3.41691	198.333
CO <sub>2</sub>	0.6805	3.6585	174.45
Nitrogen	0	3.4917	124.51
H <sub>2</sub> S	0.3600	3.10000	212.047

### III.3.3. Equation d'état pour le calcul de la fugacité de la phase vapeur

Dans la modélisation des conditions de formation d'hydrate, la vérification du critère d'équilibre de phases exprimé par la relation (II.6), (II.10) ou (II.11), est primordiale. Les équations d'état de Peng Robinson, SRK ont été choisies par plusieurs auteurs pour évaluer la fugacité (et le coefficient de fugacité) des hydrocarbures capables de former des hydrates. Le modèle établie par le groupe de l'école des mines de Colorado est basé sur l'équation de SRK. En effet ces équations, dans leur format original, sont incapables de calculer la fugacité des constituants polaires comme l'Eau, le Méthanol, les Glycols et les électrolytes (sels) souvent utilisés pour inhiber la formation d'hydrate. Dans l'objectif d'avoir des résultats précis dans le calcul des pressions des différents systèmes d'hydrates de gaz étudiés, nous avons utilisé l'équation de *Lee-Kesler-Plocker* [8] généralement appliquée à des systèmes fluides non polaires et polaires et leurs mélanges. Sa première version a été conçue pour étudier des gaz d'hydrocarbures et leurs états d'équilibre liquide-vapeur mais elle a été modifiée à d'autres gaz comme H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et N<sub>2</sub>. L'intégralité de cette équation est donnée par la formule suivante [8]:

$$P = \frac{RT}{V} \times \left( 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \times \left( \beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \times \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \right) \quad (\text{III.8})$$

avec :

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (\text{III.9})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (\text{III.10})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{III.11})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{III.12})$$

$$V_r = \frac{P_c \times V}{R \times T_c} \quad (\text{III.13})$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{III-14})$$

Le tableau III-7 donne les différentes valeurs des constantes de l'équation de *Lee, Kesler* et *plocker* pour des fluides simples et des fluides de références.

**Tableau III.7 :** Différentes valeurs des constantes de l'équation de **Lee et Kesler-Plocker** pour des fluides simples et des fluides de références.

Constantes	Fluides simples	Fluides de références
<b>b<sub>1</sub></b>	0.1181193	0.2026579
<b>b<sub>2</sub></b>	0.265728	0.331511
<b>b<sub>3</sub></b>	0.154790	0.027655
<b>c<sub>1</sub></b>	0.0236744	0.0313385
<b>c<sub>2</sub></b>	0.0186984	0.0503618
<b>c<sub>3</sub></b>	0.0	0.016901
<b>d<sub>1</sub> *10<sup>4</sup></b>	0.155488	0.48736
<b>d<sub>2</sub> *10<sup>4</sup></b>	0.623689	0.0740336
<b>β</b>	0.653920	1.226
<b>δ</b>	0.060167	0.03754

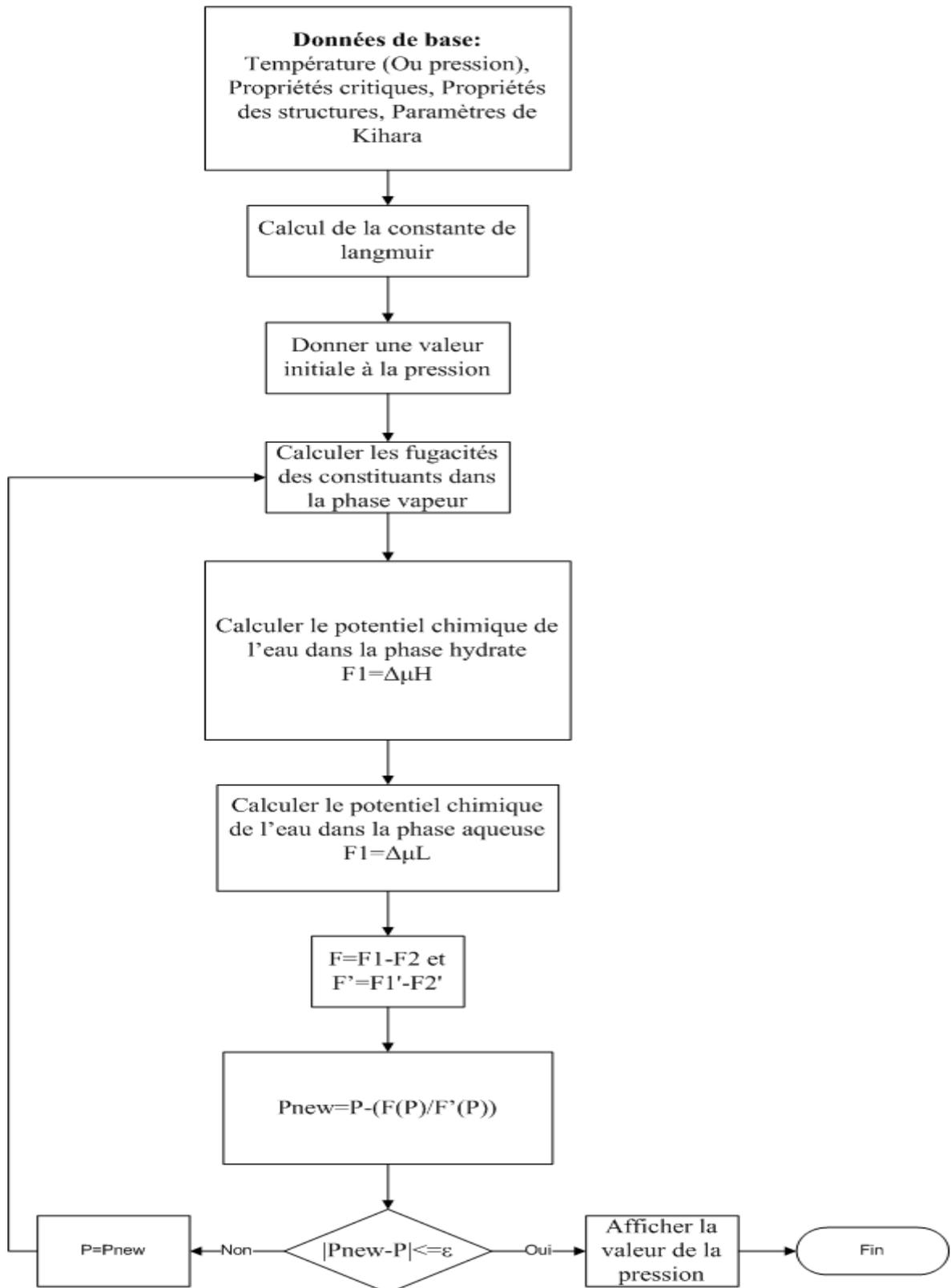
Fluides simples : **Argon, Krypton, Méthane.**

Fluides de références : **n-Octane, n-Décane, Propane, n-Butane et n-Pentane.**

### III.4. Algorithme de calcul

La figure III.1, illustre l'organigramme qui explique le fonctionnement de l'algorithme pour la détermination de la pression de formation d'hydrates à une température donnée ou la détermination de la température de formation d'hydrates à une pression donnée, à savoir :

- Pour une température, fixée dans les données du problème, nous supposons, d'abord, la formation d'une certaine structure et nous déterminons la pression de formation de cette structure d'hydrate ;
- Pour une pression, fixée dans les données du problème, nous supposons, d'abord, la formation d'une certaine structure et nous déterminons la température de formation de cette structure d'hydrate ;



**Figure III.1** Algorithme de calcul de la pression de formation d'hydrate.

L'obtention de la pression de formation d'hydrates revient à résoudre l'équation non linéaire à une seule variable suivante :

$$F(P) = \Delta\mu_w^H - \Delta\mu_w^{LI} \quad (\text{III.15})$$

$F(P)$  est la fonction objective à minimiser.

La méthode souvent utilisée pour la résolution d'une équation non linéaire est celle de Newton-Raphson, elle est simple à programmer et nécessite l'évaluation de la dérivée de la fonction  $F$  par rapport la variable  $P$ .

$$F'(P) = \frac{d(\Delta\mu_w^H)}{dP} - \frac{d(\Delta\mu_w^{LI})}{dP} \quad (\text{III.16})$$

La nouvelle valeur de pression est obtenue à partir de la relation :

$$P_{new} = P - \frac{F(p)}{F'(P)} \quad (\text{III.17})$$

Le calcul des potentiels chimiques est refait en estimant une nouvelle valeur de pression jusqu'à ce que la différence entre la nouvelle et l'ancienne valeur de pression soit inférieure (ou égale) au seuil de précision ( $\varepsilon = 10^{-6}$  MPa = 1 Pa).

### III.5. Description du code Densité

Dans notre étude de modélisation et de simulation des systèmes clathrates, nous avons commencé par utiliser le premier code **Densité** proposé parmi les quatre codes de *Bakker* [1]. Une fois, nous exécutons ce programme, une première interface s'affiche (figure III.2) qui nous donne toutes les caractéristiques du code (nom et la version du code) et ses options de calculs possibles.

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE
CLATHRATES, package of computer programs for fluid inclusion studies
Program 2: DENSITY, version 23/02/00

Product from Ronald J. Bakker

The fluid system H2O-CO2-CH4-N2-C2H6 with NaCl-KCl-CaCl2-MgCl2
Limits of the model are between 0-200 MPa and 250-320 K.
Input of the program includes :
  1. final clathrate melting temperature
  2. composition of the homogeneous non-aqueous phase
  3. density of the non-aqueous phase
  4. composition of salt
Optionally:
  5. volume-fractions of the non-aqueous phase

This program will calculate the properties of the individual phases
present in fluid inclusions, and properties of the total inclusion,
if the volume-fractions are known.
This program is NOT suitable for clathrate melting at Q2 conditions.
Ref.: - Bakker RJ, Thiery R (1994) IMA Short Course, p.191-214.
      - Bakker RJ et al. (1996) Geochim.Cosmochim.Acta, v.60, 1657-1681.
      - Bakker RJ (1997) Computers & Geosciences, v.23, 1-18.
      - Bakker RJ (1998) Geol. Soc., London, Spec. Publ, v.137, 75-105.

Press any key to continue

```

Figure III.2 : Ecran de l'introduction du programme Densité.

La première interface du code donne la nature des fluides dans un milieu inhibiteur de mélange de sels ainsi que la limite du modèle numérique, dans un intervalle bien précis de température et de pression, pour étudier le système hydrate choisi. Les différents paramètres à introduire et les propriétés calculées par ce programme sont aussi indiqués.

Dans l'interface qui suit (figure III-3), le programme nous permet de choisir la température de fusion du système clathrate pour calculer la pression du gaz libéré et donner aussi les propriétés physico-chimiques de la phase clathrate.

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE
THE CLATHRATE PHASE
What is the final Clathrate Melting Temperature?
T (<°Celsius>) = 1
Equation of state to calculate fugacities in clathrate equilibria:
<0> Chueh & Prausnitz (1967) : <H2O>-CO2-CH4-N2-C2H6
<1> Soave (1972) : <H2O>-CO2-CH4-N2-C2H6
<2> Lee & Kesler (1975) : <H2O>-CO2-CH4-N2-C2H6
<3> Duan et al. (1992a,b) : H2O-CO2-CH4
<4> Duan et al. (1996) : H2O-CO2-CH4-N2
                                choose number: 2_

```

**Figure III.3** : Entrée de la température de fusion de la phase clathrate. Dans cet exemple, le clathrate fond à 1°C, et l'équation d'état *Lee* et *Kesler* est choisie.

Une fois que la température de fusion sera fixée, le programme donne au choix cinq équations d'états pour calculer les fugacités des gaz inclus et en équilibre avec la phase clathrate (figure III-3). L'équation d'état de *Lee* et *Kesler* correspond à un système de mélange d'eau et de gaz qui traite un système hydrate de gaz inclus de type : (H<sub>2</sub>O)-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE
<1> Soave (1972) : <H2O>-CO2-CH4-N2-C2H6
<2> Lee & Kesler (1975) : <H2O>-CO2-CH4-N2-C2H6
<3> Duan et al. (1992a,b) : H2O-CO2-CH4
<4> Duan et al. (1996) : H2O-CO2-CH4-N2
                                choose number: 2
NON-AQUEOUS PHASE mixture of CO2-CH4-N2-C2H6
What is the composition (0-100 mole%), based on a H2O-free system:
x<CO2> = 90
x<CH4> = 10
x<N2> = 0
x<C2H6> = 0
Is the volume % of homogeneous carbonic phase known?, after hydrate melting
(y/n): n
Density of homogeneous CO2-CH4-N2-C2H6 is obtained from :
<0> Molar Volume (in cc/mol)
<1> Density (in g/cc)
<2> Homogenisation Temperature (in metastable absence of clathrate)
<3> Homogenisation Pressure (in metastable absence of clathrate)
                                choose number: 2

```

**Figure III.4** Entrée de la composition de la phase non aqueuse (gaz).

Le choix de la composition de la phase homogène et non aqueuse (gaz) qui apparaît lors de la fusion du clathrate, se fait sur un mélange de gaz (mixture) ou sur un seul gaz pur présent dans le système hydrate de gaz (figure III-4). La densité du gaz libéré après la fusion du clathrate est obtenue à partir de l'une des grandeurs physiques supposées connues :

- Volume molaire en cc/mole ;
- Densité ou masse volumique de la phase clathrate en g/cc;
- Température d'homogénéisation de la phase carbonique à la fin de la fusion en °C ;
- Pression d'homogénéisation en MPa.

Nous avons considéré les conditions de fusion du clathrate et d'homogénéisation du gaz libéré à la même température (figures III.3, III.5). ( $T_f = T_h$ ) et le gaz peut se trouver à l'état d'équilibre liquide-vapeur selon sa nature et sa température critique ( $T_c$ ) à une pression élevée.

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE
<2> Homogenisation Temperature <in metastable absence of clathrate>
<3> Homogenisation Pressure <in metastable absence of clathrate>
                                choose number: 2

Homogenisation Temperature <°C> = 1
Mode of homogenisation :
    <0> Vapour
    <1> Liquid
    <2> Critical
                                choose number: 0

Equation of state to calculate liquid-vapour equilibrium:
<0> Redlich & Kwong <1949>: CO2-CH4-N2-C2H6
<1> Chueh & Prausnitz <1967> : CO2-CH4-N2-C2H6
<2> Soave <1972> : CO2-CH4-N2-C2H6
<3> Lee & Kesler <1975> : CO2-CH4-N2-C2H6
<4> Holloway <1977, 1981> Flowers <1979> : H2O-CO2-CH4-N2-C2H6
<5> Bakker <1999> Bowers & Helgeson <1983> : H2O-CO2-CH4-N2-C2H6
<6> Duan et al. <1992a,b> : H2O-CO2-CH4
<7> Thiery et al. <1994> : CO2-CH4-N2
<8> Duan et al. <1996> : H2O-CO2-CH4-N2
                                choose number: 3
  
```

**Figure III.5 :** Entrée de la température d'homogénéisation du gaz et le choix de l'équation d'état pour calculer la pression d'homogénéisation de la phase non aqueuse (gaz).

Une deuxième liste d'équations d'état est illustrée (figure III.5), employée pour déterminer les conditions de l'équilibre liquide-vapeur, complètement indépendant des équations d'état précédemment mentionnées pour la phase clathrate (figure III.3). Ces équations sont utilisées pour calculer les pressions d'équilibres liquide-vapeur de gaz pur ou des mélanges gazeux à des températures données. Ce programme nous propose huit équations d'état pour calculer les différentes propriétés à l'équilibre liquide-vapeur. Chaque équation correspond à un système donné.

L'interface suivante (figure III.6), nous donne la composition de la phase aqueuse avec les sels qui résulte de la fusion de la phase clathrate. Pendant la formation du clathrate, les molécules du sel se regroupent pour former des saumures pendant que les molécules d'eau enferment les molécules du gaz. On aperçoit ce phénomène pendant la congélation de l'eau salée. De ce fait, l'hydrate de gaz ne forme pas un état homogène avec le sel ou un autre inhibiteur. Le code **Densité**, nous donne les paramètres et les quantités suivantes :

- Pressions d'homogénéisation en MPa ;
- Températures de fusion en K ;
- Fractions molaires des constituants du gaz à l'état vapeur ou liquide ;
- Coefficients de fugacités de chaque constituant du gaz dans la phase non aqueuse.

```

G:\TESTSD-1\BAKKER\DENSITY.EXE
Equation of state to calculate liquid-vapour equilibrium:
(0) Redlich & Kwong (1949): CO2-CH4-N2-C2H6
(1) Chueh & Prausnitz (1967) : CO2-CH4-N2-C2H6
(2) Soave (1972) : CO2-CH4-N2-C2H6
(3) Lee & Kesler (1975) : CO2-CH4-N2-C2H6
(4) Holloway (1977, 1981) Flowers (1979) : H2O-CO2-CH4-N2-C2H6
(5) Bakker (1999) Bowers & Helgeson (1983) : H2O-CO2-CH4-N2-C2H6
(6) Duan et al. (1992a,b) : H2O-CO2-CH4
(7) Thiery et al. (1994) : CO2-CH4-N2
(8) Duan et al. (1996) : H2O-CO2-CH4-N2
choose number: 3

AQUEOUS PHASE mixture H2O-NaCl-KCl-CaCl2-MgCl2
Ratio of salts in solution (0-100 mole%) :
NaCl = 25
KCl = 25
CaCl2 = 25
MgCl2 = 25

FILE INFORMATION
Results will be available in file : TEST1

```

Figure III.6 : Entrée de la phase aqueuse.

Pour un hydrate de mélange de gaz inclus, la phase homogène du mélange de gaz réel libéré de constituant (i), la fugacité du gaz réel ( $f_i$ ) désigne la pression du gaz (i) dans le mélange gazeux ( $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2$ ). Les valeurs des fugacités sont calculées par l'équation :

$$f_i^v = \phi_i \cdot x_i \cdot P \quad (\text{III.18})$$

Où ( $\phi_i$ ) désigne le coefficient de fugacité de chaque constituant du gaz de fraction molaire ( $x_i$ ) et sous la pression P du mélange homogène dans l'état vapeur.

A la fin du programme (figures III.7, III.8), les résultats détaillés concernant les propriétés chimiques et thermodynamiques de chaque phase de l'hydrate de gaz sont enregistrés dans le fichier **TEST1** attribué sur l'interface ci-dessus (figure III.6).

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE
PROPERTIES OF THE CARBONIC PHASES (mixture CO2-CH4-N2-C2H6)
*****
Homogenisation conditions are numerically analysed. Conversion depends on
the chosen initial parameters. The trivial solution may regularly occur,
especially if the temperature exceeds the immiscibility field.
You may adjust the initiation until you reach a satisfying result.

Iteration number:  0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23
                  24 25 26 27 28 29 30 31
*****
Result Liquid-Vapour Equilibria Calculations

Temperature = 274.15 K, 1 Celsius
Pressure = 4.04167 MPa, 40.416699 bar
Zero function = -2.662315e-13
Amount of iterations : 31

      Uapour  Liquid  Fugacity (MPa)
Um      383.859  48.356
xCO2     90      97.8    2.673
xCH4     10      2.2     0.421
sum      100     100
Do you want to change the numerical approximation? <y/n> n

```

Figure III.7 : Résultats des propriétés de la phase carbonique libérée par l'hydrate.

```

G:\TESTSD~1\BAKKER\DENSITY.EXE

      Uapour  Liquid  Fugacity (MPa)
Um      383.859  48.356
xCO2     90      97.8    2.673
xCH4     10      2.2     0.421
sum      100     100

Do you want to change the numerical approximation? <y/n> n

*****

Do you want to continue with clathrate stability calculations?

      <y/n>:  y

Do you want a limit check? <y/n> : n

Iteration procedure: ddddd
Results are now available in file : TEST1

Press any key to return to DOS

```

Figure III.8 : Sortie du programme Densité.

L'exemple du fichier nommé **TEST1** (Voir Annexe A), nous donne les résultats calculés pour le système clathrate ( $\text{CH}_4=10\%$ ,  $\text{CO}_2=90\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6=0\%$  et  $\text{N}_2=0\%$ ) à la température d'homogénéisation et de fusion de  $1^\circ\text{C}$ .

Ce fichier contient toutes les données du programme informatique dédié pour une étude de fusion des hydrates de gaz formés par l'inclusion des gaz. Ces résultats sont regroupés en trois parties qui concernent séparément chaque phase de l'hydrate de gaz et qui sont les suivantes :

- Les propriétés thermodynamiques du système clathrate à la fin de la fusion ;
- Les propriétés thermodynamiques de la phase non aqueuse après la fusion du clathrate;
- Les propriétés de la phase aqueuse après la fusion de l'hydrate de gaz.

### III.6. Description du code Nosalt

Le code **Nosalt** de modélisation et de simulation des hydrates de gaz, développé par *Bakker* [1], utilise les mêmes procédures de calculs que le code **Densité**, sans la présence du sel dans la phase aqueuse de l'hydrate de gaz. Ce programme donne les températures et les pressions de la fusion de l'hydrate de gaz.

En exécutant ce programme, une interface s'affiche (figure III.9) qui nous donne toutes les caractéristiques du code (nom et la version du programme) ainsi que toutes les options de calculs.

```

G:\TESTSD-1\BAKKERWOSALT.EXE
CLATHRATES, package of computer programs for fluid inclusion studies.
Program 1: NOSALT, version 23/02/00
Product from Ronald J. Bakker
The fluid system H2O-CO2-CH4-N2-C2H6 (NO SALTS!)
Limits of the model are between 0-200 MPa and 240-320 K.
Input of the program includes :
    1. final clathrate melting temperature
    2. composition of the homogeneous non-aqueous phase
Optionally :
    3. volume fraction of non-aqueous phase
This program will calculate the properties of the individual phases
present in fluid inclusions, and the properties of the total inclusion,
if the volume-fractions are known.
Ref.: - Bakker RJ, Thiery R (1994) IMA Short Course, p.191-214.
      - Bakker RJ et al. (1996) Geochim.Cosmochim.Acta, v.60, 1657-1681.
      - Bakker RJ (1997) Computers & Geosciences, v.23, 1-18.
      - Bakker RJ (1998) Geol. Soc., London, Spec. Publ., v.137, 75-105.
Press any key to continue
  
```

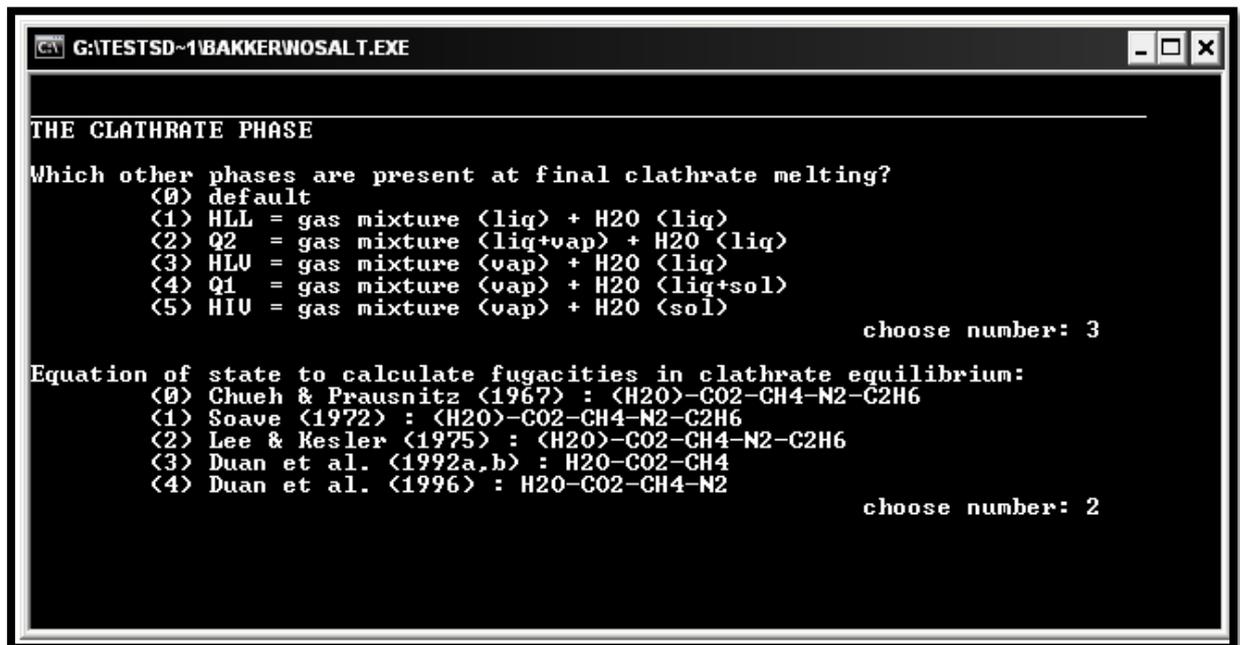
Figure III.9 : Premier interface du programme Nosalt.

Dans cette interface figure le type du clathrate étudié sans la présence du sel et les intervalles de la température et de la pression considérés dans le calcul des propriétés thermodynamiques des différentes phases de l'hydrate de gaz. Les paramètres à introduire dans le programme, tel

que la température finale de la fusion du clathrate, la composition du gaz libéré dans la phase homogène après la fusion et les fractions en volume de chaque constituant du gaz, sont indiqués sur la figure III.9.

L'interface (Figure III.10) suivante du programme présente les différentes phases de l'hydrate de gaz. Le programme permet de choisir les phases dans lesquelles se trouve l'hydrate de gaz et de déterminer leurs propriétés thermodynamiques. Le choix de ces phases se fait sur l'écran de la figure III.10 ainsi que l'une des équations d'état qui calcule les pressions du gaz libéré après la fusion du clathrate. Chaque chiffre désigne des phases du clathrate en équilibre :

- 0) Par défaut ;
- 1) **H.L.L.** : Cristaux d'hydrate + mélange de gaz (liquide) + H<sub>2</sub>O (liquide) ;
- 2) **Q2** : Cristaux d'hydrate + mélange de gaz (liquide et vapeur) + H<sub>2</sub>O (liquide) ;
- 3) **H.L.V.** : Cristaux d'hydrate + mélange de gaz (vapeur) + H<sub>2</sub>O (liquide) ;
- 4) **Q1** : Cristaux d'hydrate + mélange de gaz (vapeur) + H<sub>2</sub>O (liquide et glace) ;
- 5) **H.I.V.** : Cristaux d'hydrate + mélange de gaz (vapeur) + H<sub>2</sub>O (glace) ;



**Figure III.10** : Entrée de l'équation d'état et les différentes phases présentes après la fusion du clathrate.

La figure III.11 donne la composition de la phase non aqueuse du gaz (carbonique) à l'homogénéisation et la température de fusion de l'hydrate qui doit être située dans l'intervalle de -33°C à 47°C (figure III.9).

```

G:\TESTSD~1\BAKKERWOSALT.EXE
(0) Chueh & Prausnitz (1967) : (H2O)-CO2-CH4-N2-C2H6
(1) Soave (1972) : (H2O)-CO2-CH4-N2-C2H6
(2) Lee & Kesler (1975) : (H2O)-CO2-CH4-N2-C2H6
(3) Duan et al. (1992a,b) : H2O-CO2-CH4
(4) Duan et al. (1996) : H2O-CO2-CH4-N2
                                choose number: 2

NON-AQUEOUS PHASE: mixture of CO2-CH4-N2-C2H6

What is the composition of the homogeneous phase (0-100 mole%):
CO2 = 90
CH4 = 10
N2 = 0
C2H6 = 0

Is volume % of carbonic phase(s) known, after final clathrate melting?
(y/n) : n

CALCULATION INSTRUCTIONS

What is the final Clathrate Melting Temperature?
T (<Celsius>) = 5

```

Figure III.11 : Entrée de la composition de la phase homogène du gaz.

Les résultats du calcul, pour le système clathrate choisi ( $\text{CH}_4=10\%$ ,  $\text{CO}_2=90\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6=0\%$  et  $\text{N}_2=0\%$ ) à la température de fusion de  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , sont enregistrés dans le fichier illustré dans la figure III.12.

```

G:\TESTSD~1\BAKKERWOSALT.EXE

CALCULATION INSTRUCTIONS

What is the final Clathrate Melting Temperature?
T (<Celsius>) = 5

FILE INFORMATION

Results will be available in file : TEST5

Do you want a limit check (calculation of maximum temperature)?
(y/n) : n

Iterative procedures
nnnnnn

Results are now available in file : TEST5

Press any key to return to DOS_

```

Figure III-12 : Ecran de sortie du programme Nosalt.

### **III.7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une description détaillée du programme établi par Bakker, ses fonctionnalités ainsi la bibliothèque qui regroupe des modèles numériques adéquats pour le traitement des systèmes d'hydrates.

Le modèle est capable de prédire les conditions de formation à des pressions allant à 200 MPa ce qui lui donne un grand avantage par rapport aux modèles actuels, cependant, le modèle traite la phase hydrate comme une solution solide idéale.

Dans le but de combler cet écart, nous avons présenté dans le présent chapitre les modifications que nous avons apportées afin de perfectionner la prédiction du modèle.

Dans le chapitre suivant, une étude comparative avec les modèles actuels ainsi les résultats des travaux expérimentaux afin de valider le modèle obtenu.

**Références bibliographiques**

- [1] Bakker, R. J., (1997). "Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures.", *Computers and Geosciences* 23(1), pp.1–18.
- [2] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992), "an equation of state for the CH<sub>4</sub> –CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system I: Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.2605 – 2617. [21] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992), "An equation of state for the CH<sub>4</sub> –CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.2619 – 2631.
- [3] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1992). "Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20,000 bar.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp.3839 – 3845.
- [4] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1995), "Equation of state for the NaCl – H<sub>2</sub>O –CO<sub>2</sub> system: prediction of phase equilibria and volumetric properties.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, pp.2869 – 2882.
- [5] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1996), "A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties.", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, pp.1209 – 1216.
- [6] Duan, Z., Møller, N., Weare, J.H., (1996), "Prediction of the solubility of H<sub>2</sub>S in NaCl aqueous solutions: an equation of state approach.", *Chem. Geol*, 130, pp.15 – 20.
- [7] Bakker RJ, (1999), "Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-NaCl system.", *Chemical Geology*, 154, pp.225-236.
- [8] Lee, B. I., and M. G. Kesler., (1975), "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states.", *AIChE Journal*, 21, 3, pp.510–27.
- [9] Waals, J.H. van der, and Platteeuw, J.C., (1959), "Clathrate solutions.", *Adv. Phys. Chem.*, 2, pp. 1-57.
- [10] Ballard, A. L., & Sloan Jr, E. D. (2002), "the next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy.", *Fluid Phase Equilibria*, 194, pp.371-383.
- [11] Holder G. D. et al, Holder G. D., Zetts S.P. Pradhan N., (1988), "Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates", *Rev. Chem. Eng*, 5, ppp.1-70.

[12] Bakker, R. J., (1998), "Improvements in clathrate modelling II: the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> fluid system.", Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change, 4, pp.75–105.

---

---

# Chapitre IV

---

---

*Résultats et Validation du modèle*

## IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous étudions des propriétés thermodynamiques des systèmes d'hydrates de gaz purs par la modélisation en utilisant le code de Bakker modifié. La validation des résultats sera effectuée par comparaison avec ceux issus des travaux expérimentaux trouvés dans la littérature ainsi avec d'autre modèle numérique connus dans le domaine de calcul des conditions de formation des hydrates.

La validation du modèle sera passée par quatre (04) étape :

- Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en absence d'un inhibiteur.
- Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en présence d'un inhibiteur.
- Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz naturel en absence d'un inhibiteur.
- Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz naturel en présence d'un inhibiteur.

## IV. 2. Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en absence d'un inhibiteur.

### IV.2.1. Description

Les expériences de modélisation et de simulation sont conduites sur des systèmes d'hydrates de mélange d'eau pure (H<sub>2</sub>O) et de gaz inclus purs. Dans ce cas, le calcul des conditions d'équilibre hydrate – liquide - gaz revient à déterminer les conditions (P, T) qui satisfont à l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant (gaz, eau) entre ces trois phases.

De Roo et al. [1] ont étudié l'influence du chlorure de sodium sur les conditions d'équilibre de l'hydrate de méthane sous des pressions allant de 2 à 10 MPa. Les points d'équilibre obtenus ont été représentés par la corrélation empirique suivante :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{atm}}}\right) = -\frac{8160,43}{T} + 33,1103 - 128,65 \cdot x + 40,28 \cdot x^2 - 138,49 \cdot \ln(1 - x) \quad (\text{IV.1})$$

Où  $x$  désigne la fraction molaire de chlorure de sodium (NaCl),  $P$  la pression en atm et  $T$  la température en K. Plus récemment, *Jager et Sloan* [2-4] ont étendu les mesures de températures de stabilité des hydrates de méthane dans les solutions de chlorure de sodium jusqu'à des concentrations supérieures à l'eutectique H<sub>2</sub>O-NaCl, soit environ 23 % en masse, et des pressions de 74 MPa. Les points d'équilibre obtenus ont été représentés par la corrélation empirique suivante :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{atm}}}\right) = (-5,8361 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 5,074 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 14,581 \cdot T + 1389,794 - \frac{21,9026}{T} + 108,9628 \cdot x^2 + 13,5861 \cdot x) \cdot (1 + (1,2944 \cdot x^2 - 9,1233 \cdot 10^{-3} \cdot x + 3,7766 \cdot 10^{-4}) \cdot (T - 299,84 + 247,52 \cdot x)) \quad (\text{IV.2})$$

#### IV.2.2. Sélection de l'équation d'état

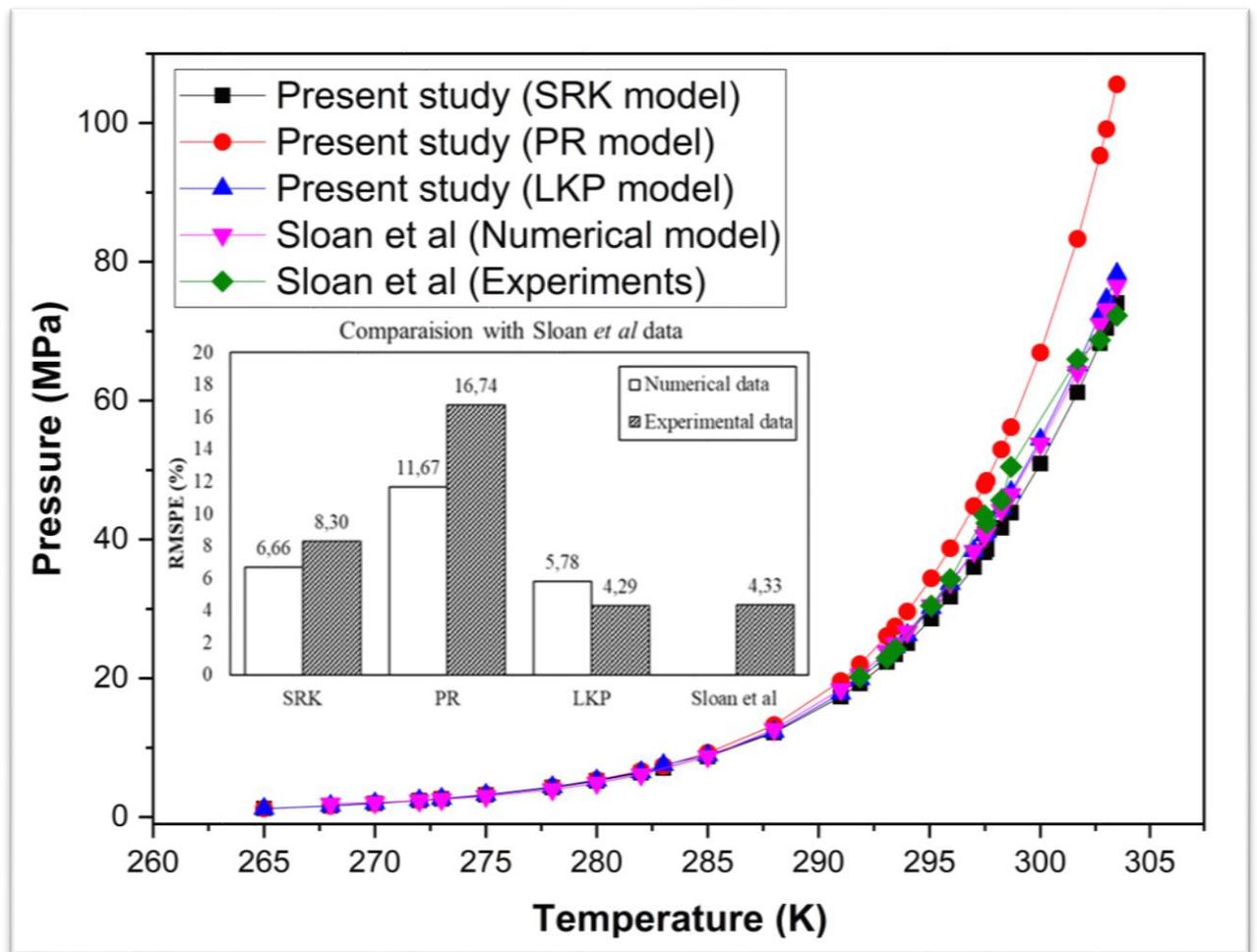
D'après la littérature, les équations d'état les plus utilisées pour le calcul de flash dans l'industrie du gaz sont Soave Redlich Kwong (SRK) (Soave, 1972) et Peng Robinson (PR) (Peng and Robinson, 1976) et dans la dernière priorité on a l'équation de LKP Eos (Lee and Kesler, 1975).

Afin de sélectionner l'équation d'état la plus appropriée pour le calcul des conditions de formation d'hydrates, nous avons décidé de faire une comparaison entre les résultats obtenus par les trois équations d'état citées ci-dessus et ceux obtenus à partir de la littérature.

La comparaison a été effectuée entre les conditions de stabilité d'hydrate de méthane pur calculées par notre modèle et les résultats expérimentaux et numériques obtenus par le groupe de CSM [2-4] pour des pressions allant à 100 MPa (1000 bars).

La figure IV.1 montre que l'équation de LKP est la plus adéquate pour le calcul de stabilité d'hydrate d'où le RMSPE obtenu par rapport aux données expérimentales était 4.29 % qui est inférieur à ceux obtenus par les équations PR et SRK, dont les RMPSE relatifs sont, 16.74 % et 8.30 % respectivement. En ce qui concerne, la comparaison par rapport au modèle numérique du CSM, l'équation de LKP a démontré une meilleure performance avec une RMSPE de 5.79 % contre 11.67 % et 6.66 % pour PR et SRK respectivement.

La comparaison montre que notre modèle donne une prédiction plus précise que celle donnée par le modèle numérique de Sloan lui-même (Modèle du groupe CSM).



**Figure IV.1 :** Comparaison entre les modèles utilisant les équations LKP, PR et SRK avec les données expérimentales et numériques pour la prédiction des conditions de stabilité de l'hydrate de méthane.

### IV.2.3. Résultat et discussion

Dans ce travail, nous avons étudié la fusion<sup>2</sup> des systèmes d'hydrates de méthane formés dans de l'eau pur et dans un domaine de températures allant de 265 K à 317 K en utilisant le code de Nosalt.

La figure IV.2 montre les conditions de formation d'hydrate du méthane en absence du sel inhibiteur dans l'intervalle de température sélectionné. La figure représente trois régions différentes. Deux régions biphasiques dont la première se situe au-dessous de la courbe et elle correspond à l'équilibre liquide-gaz, et la deuxième se situe au-dessus de la courbe dont elle correspond à l'équilibre entre l'hydrate et autres phases, cette dernière représente la région de

stabilité de l'hydrate de méthane. Cependant, la courbe séparant entre ces deux régions représente une région d'équilibre triphasique qui correspond à l'équilibre liquide-hydrate-gaz.

Les résultats obtenus ont été comparés avec les données expérimentales de Jager and Sloan [2], De Roo et al. [1], Menezes et al. [5], Nakano et al. [6] et Kharrat and Dalmazzone [7], à noter que le domaine de validité de ces données est limité à 70 MPa, 11 MPa, 100 MPa, 200 MPa et 11 MPa respectivement. La comparaison montre une très bonne fidélité du modèle avec les données expérimentales, avec un RMSPE de 5.61 % avec Jager and Sloan [2], 5.91 % avec De Roo et al. [1], 2.43 % avec Kharrat and Dalmazzone [7], 6.29 % avec Menezes et al. [5] et 9.36 % avec Nakano et al. [6] pour une pression allant à 200 MPa.

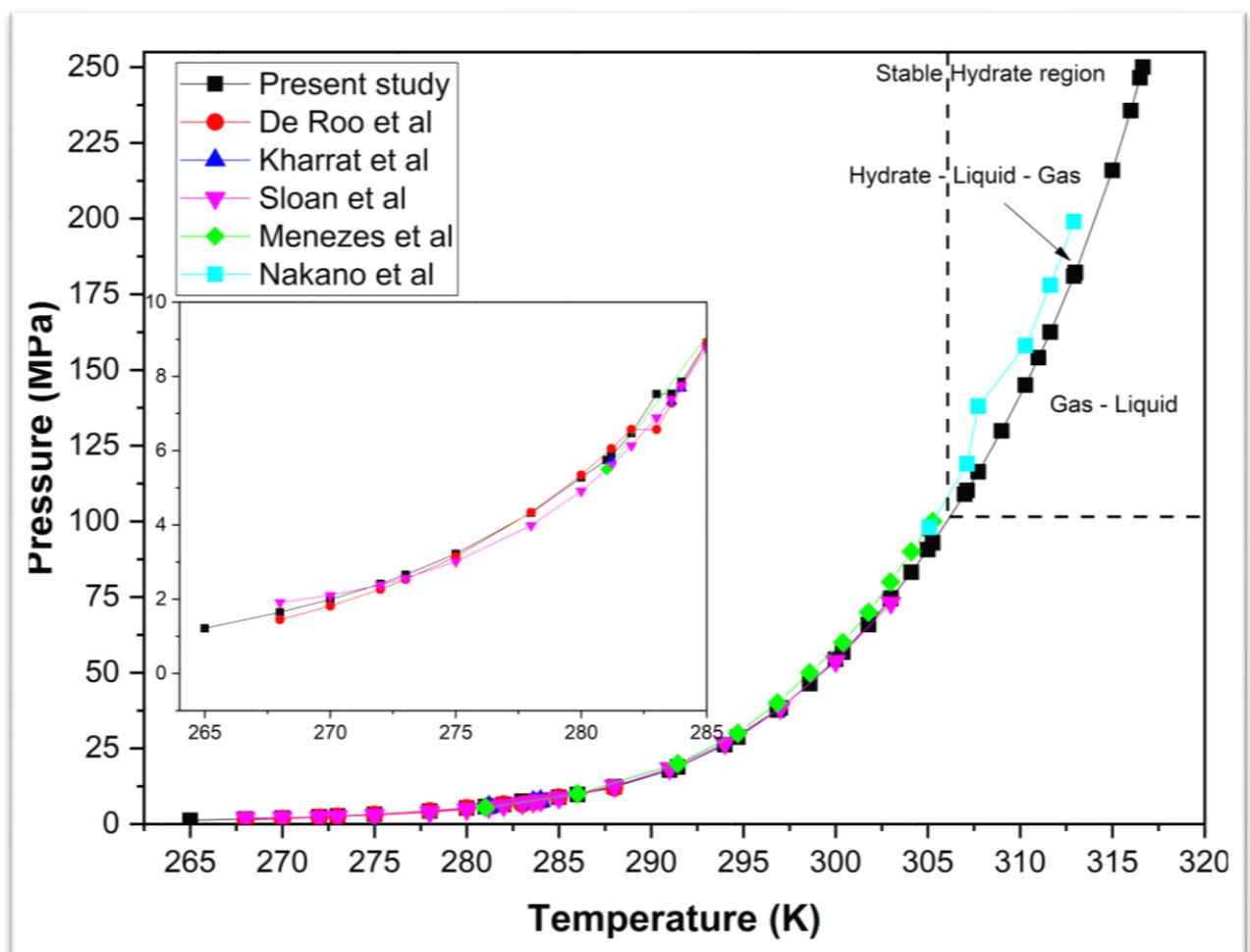


Figure IV.2 : Limites de stabilité de l'hydrate de méthane en absence d'un inhibiteur.

### IV.3. Validation du modèle pour la formation d'hydrate d'un gaz pur en présence d'un inhibiteur.

Le chlorure de sodium a été largement utilisé avec des concentrations élevées dans les fluides de forage durant lequel le problème de la formation d'hydrates pouvait persister. Dans ce travail,

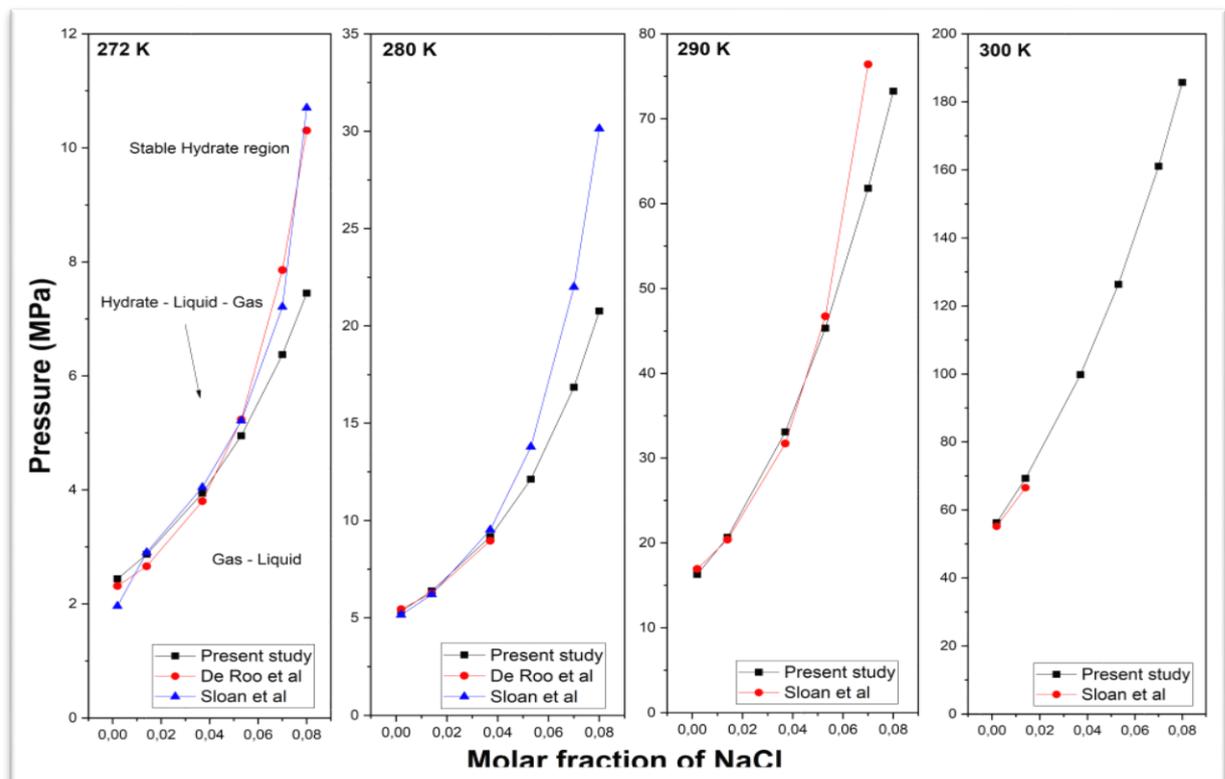
le chlorure de sodium a été sélectionné comme inhibiteur et son effet sur les conditions de stabilité des hydrates de gaz a été évalué à différentes températures 272, 280, 290 et 300 K et différentes fraction molaire de 0,001 à 0,08.

### IV.3.1. Résultats et discussion.

Le modèle a été comparé avec les données des travaux effectués par Roo et al. [1] et Jager et Sloan [2], dont les résultats sont représenté dans la figure IV.3.

Le modèle présente une très bonne fidélité pour fraction molaire du NaCl au-dessous de 0.05 mol/mol. Le RMSPE du modèle par rapport aux données par Roo et al. [1] et Jager et Sloan [2], est donné respectivement comme suit : 4.6 and 8.3 % à une température 272 K et 2.1 and 6.08 % à une température 280 K.

Vue la limitation du modèle de Roo et al. [1], le modèle a été comparé uniquement avec les résultats Jager and Sloan, [2] pour les températures du 290 K et 300 K avec un RMSPE de 2.9 % et 3.11 % respectivement. Pour des concentrations du sel supérieures à 0.07 mol/mol, le model présente une déviation de 15 % par rapport à celle de l'expérience ce qui montre la sensibilité du modèle aux grandes concentrations de l'électrolyte.

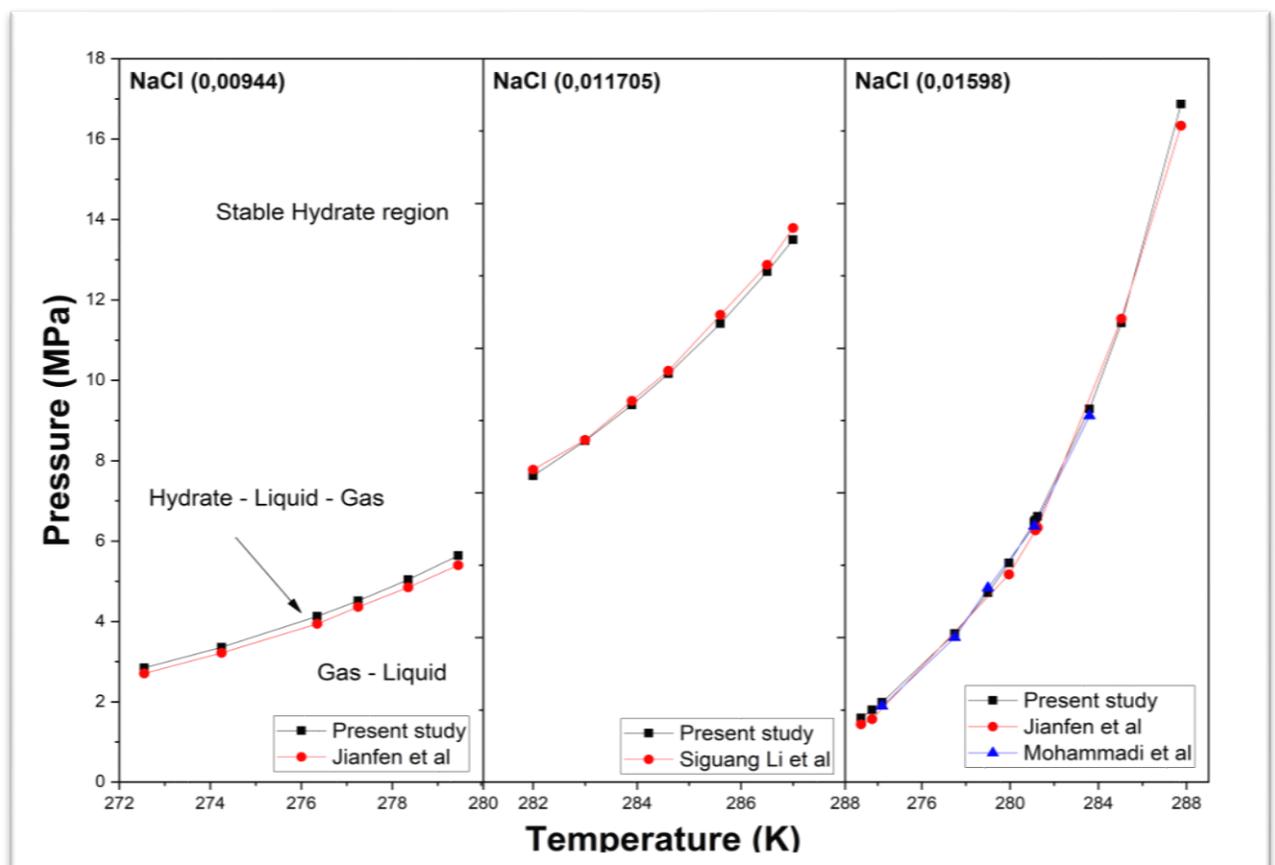


**Figure IV.3** Effet de la concentration du NaCl sur la limite de stabilité de l'hydrate de méthane.

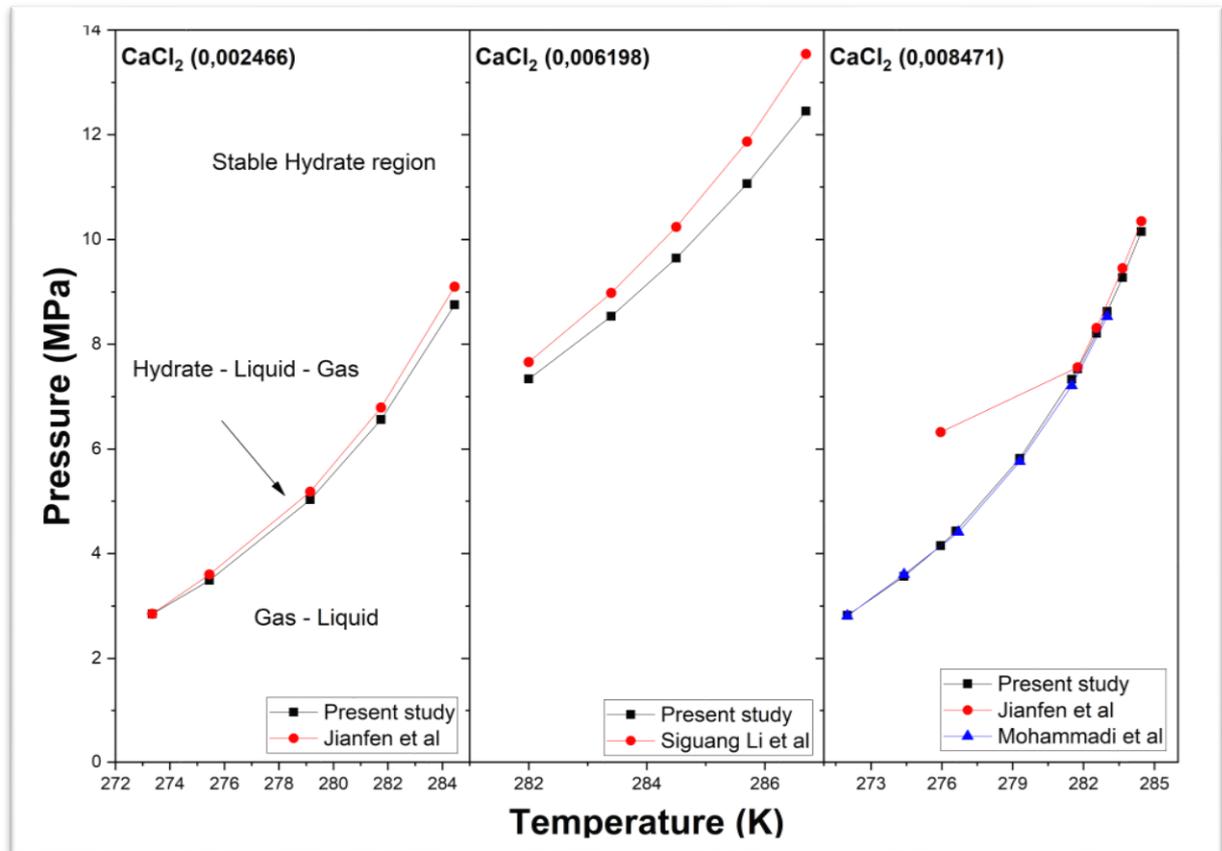
Une seconde comparaison a été effectuée avec d'autres travaux expérimentaux de Du et al [8] Li et al. [9] et Mohammadi et al. [10], en présence du sel de Chlorure de sodium (NaCl) et Chlorure de Calcium ( $\text{CaCl}_2$ ).

Les figures IV.4 et IV.5 montrent que l'augmentation de la concentration du sel et de la température conduit à l'augmentation de la pression de formation des hydrates, et par conséquent la région de stabilité de ces derniers est déplacée vers des hautes pressions et basses températures. De plus, la formation des hydrates dans le milieu salin nécessite une énergie libre supplémentaire à partir du système, cette énergie était habituellement fournie par les molécules d'eau libres, et puisque ces dernières ont plus d'affinité à réagir avec l'électrolyte que les hydrates leurs activités pour la formation d'hydrates a été diminuée. A noter que la quantité d'eau libre dans le système dépend de l'effet électrolytique des sels et de sa concentration. D'après les résultats dans les figures IV.4 et IV.5, il a été constaté aussi que le NaCl a un effet inhibiteur plus élevé que le  $\text{CaCl}_2$ , la même conclusion a également été rapportée par Du et al [8].

**Figure IV.4** Limites de stabilité des hydrates de méthane pour différentes concentrations de NaCl



**Figure IV.4** Limites de stabilité des hydrates de méthane pour différentes concentrations de NaCl.



**Figure IV.5** Limites de stabilité des hydrates de méthane pour différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$

#### IV.4. Validation du modèle pour la formation d'hydrate du gaz naturel en absence d'un inhibiteur.

Dans cette section, un mélange complexe de gaz sera examiné dans la prédiction des conditions de formation des hydrates. Pour cette raison, deux compositions de gaz ont été choisies selon la littérature disponible pour cet objectif. Les compositions de gaz sont rapportées dans les tableaux IV.1 et IV.2.

**Table IV.1 :** Comparaison des conditions de formation des hydrates de gaz naturel avec les données expérimentales de Kharrat et al pour des pressions basses.

Notre travail		Kharrat <i>et al</i> [7]		Erreur relative (%)
Température (K)	Pression (MPa)	Température (K)	Pression (MPa)	
94.38 % CH <sub>4</sub> , 2.85 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 2.35 % N <sub>2</sub> , 0.42 % CO <sub>2</sub>		94.19 % CH <sub>4</sub> , 2.66 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 0.5 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 0.0078 % n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 0.088 % i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 2.17 % N <sub>2</sub> , 0.2424 % CO <sub>2</sub>		
282,00	5,28			
285,10	7,51	285,10	8,06	7,39
285,20	7,59	285,20	8,10	6,66
287,30	9,79	287,30	10,05	2,68
287,40	9,91	287,40	10,17	2,62
288,70	11,67	288,70	11,54	1,10
291,00	15,94			
294,00	24,32			
RMSPE = 4,78 %				

**Table IV.2:** Comparaison des conditions de formation des hydrates de gaz naturel avec les données expérimentales de Yue Hu et al pour des hautes pressions.

Notre travail		Yue Hu <i>et al</i> [11]		Erreur relative (%)
74.7 % CH <sub>4</sub> et 25.3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		74.7 % CH <sub>4</sub> et 25.3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
Température (K)	Pression (MPa)	Température (K)	Pression (MPa)	
299,05	37,16	299,05	33,70	9,30
303,85	68,09	303,85	65,80	3,36
304,25	71,02	304,25	68,00	4,25
308,65	106,63	308,65	107,20	0,53
314,45	163,25	314,45	172,80	5,85
RMSPE = 5,48 %				

En comparant avec les résultats présentés par Kharrat et Dalmazzone [7] dans l'intervalle de validité de son travail qui s'étend de 8 à 11,5 MPa. Il s'avère que notre modèle présente une très bonne performance avec les données expérimentales obtenues par Kharrat et Dalmazzone [7] dont le RMSPE calculé est de l'ordre de 4,78 %, sachant que cette erreur diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui pourrait rendre notre modèle plus approprié à être applicable pour les hautes pressions. La seconde comparaison a fait l'objet d'une évaluation de notre modèle par rapport au constat expérimental de Hu et al. [11] validé dans un intervalle de pression de 33 à 172 MPa. On peut déduire à partir des résultats présentés dans le tableau IV.3 que les données expérimentales de Hu et al. [11] corroborent la précision des prédictions de notre modèle obtenues dans la présente étude ; ceci est également confirmé par un RMSPE de 5,48 %.

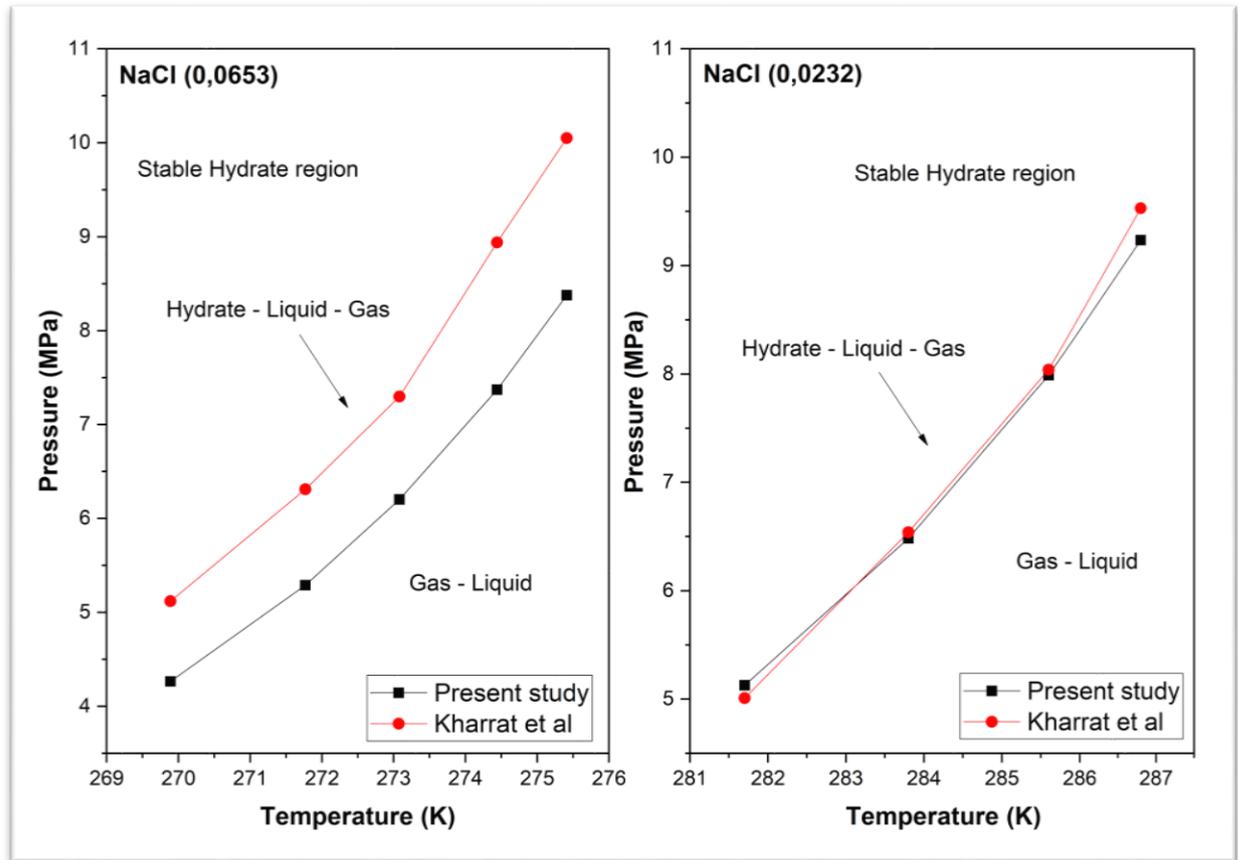
## IV.5 Validation du modèle pour la formation d'hydrate du gaz naturel en présence d'un inhibiteur.

L'effet du sel a également été aussi examiné dans le cas d'un mélange complexe du gaz comme le gaz naturel.

Dans cette partie la comparaison a été effectuée en deux étapes comme suit :

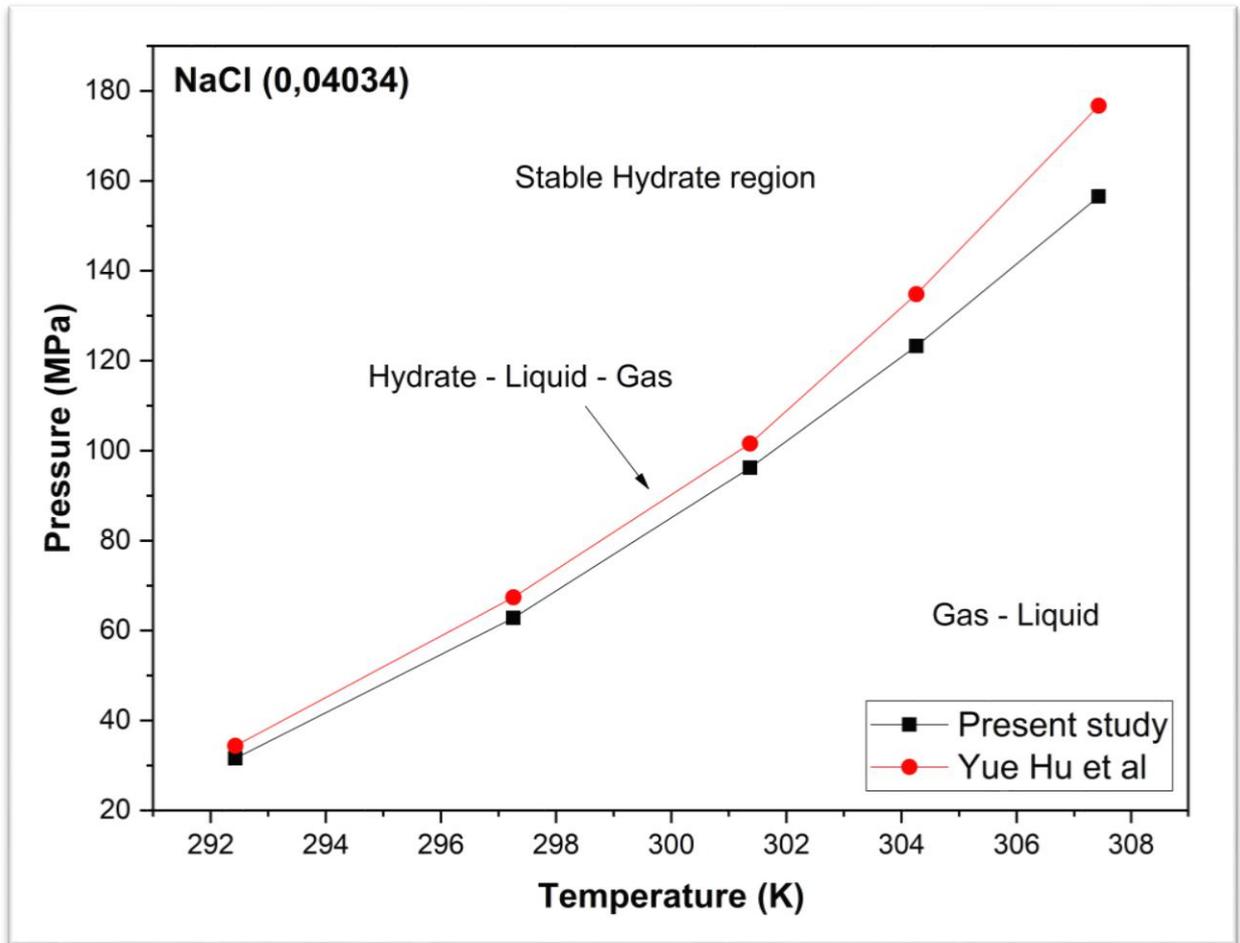
- A basse pression : dont deux fractions molaires de chlorure de sodium 0,0232 et 0,0653 ont été évaluées et les résultats obtenus ont été comparés avec Kharrat et Dalmazzone [7] ;
- À haute pression, une solution aqueuse contenant 0,04034 mol/mol de chlorure de sodium a été évaluée et comparée aux résultats expérimentaux de Hu et al. [11]

La figure IV.6 représente les limites de stabilité de la formation d'hydrates de gaz naturel à basse pression dans laquelle, il a été observé que l'augmentation de la concentration en sel conduit à la diminution de la température de formation à pression de fonctionnement constante. La présence de sels diminue les températures de fusion du clathrate en raison de la diminution de l'activité de l'eau. La comparaison entre Kharrat et Dalmazzone [7] donne un RMSPE de 2,04 et 19,62 % pour la fraction molaire de 0,0232 et 0,0653 respectivement. La faiblesse du modèle adéquat à forte concentration de NaCl (0,0653 mol/mol) est due à la divergence du modèle numérique dans un système électrolytique fort.



**Figure IV.6 :** Limites de stabilité des hydrates de gaz naturel à différentes concentrations de NaCl.

En ce qui concerne l'effet du NaCl (0,04034 mol/mol) à haute pression de service, nos résultats ont été comparés avec les données expérimentales obtenues par Hu et al. [11] La figure IV.7 montre une bonne concordance pour des températures inférieures à 304 K avec un RMSPE de 7,39 %, cependant cette erreur augmente à 9,14 % pour une plage de température allant jusqu'à 307 K. Étant donné que l'efficacité du modèle numérique a été fortement affectée par l'effet électrolytique des sels, et que l'effet électrolytique est proportionnel à la température, donc, l'augmentation de la température dans un milieu salin conduit à la divergence du modèle numérique.



**Figure IV.7 :** Effet de la température sur la limite de stabilité des hydrates de gaz naturel dans un milieu salin.

## IV.6 Conclusion

L'examen des résultats de comparaison montre que notre modèle permet la prédiction, avec une très bonne précision, les conditions de formation d'hydrates des gaz purs et des mélanges de gaz simples. Cependant, une déviation importante a été enregistrée pour les systèmes contenant des concentrations élevées en inhibiteurs précisément à hautes températures et pour les mélanges de plusieurs constituants, cette erreur peut être expliquée par la présence des interactions qui ont été mal modélisée ou négligée.

D'après la revue bibliographique des travaux de modélisation des conditions de formation des hydrates dans un milieu inhibiteur, on n'a constaté que la majorité des modèles numériques présentes des déviations importante dans des concentrations élevées d'inhibiteur, ce qui nous ramène à conclure la modélisation d'un tel système nécessite un outil puissant qui traiter ces système profondément à l'échelle microscopique tel que la thermodynamique statistique et la modélisation moléculaire.

Dans ce travail, nous avons proposé d'exploiter l'un des outils de l'Intelligence Artificiel qui le réseau neurone artificiel afin d'avoir terme correctif qui sera ajouté à la pression calculée pour un système qui contient un inhibiteur afin de minimiser l'erreur entre le modèle et l'expérience. A cet effet, le chapitre suivant sera consacré pour la description de cette approche ainsi les résultats obtenus.

**Références bibliographiques**

- [1] De Roo, J. L., C. J. Peters, R. N. Lichtenthaler, and G. A. M. Diepen., (1983), ‘‘Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure.’’, *AIChE Journal*, 29, 4, pp.651–57.
- [2] Jager, M. D., and E. D. Sloan., (2001), ‘‘the effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions.’’, *Fluid Phase Equilibria*, 185, 1–2, pp.89–99.
- [3] Ballard, A. L., & Sloan Jr, E. D. (2002), ‘‘the next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy.’’, *Fluid Phase Equilibria*, 194, pp.371-383.
- [4] Jager, M. D., Ballard, A. L., & Sloan Jr, E. D. (2003), ‘‘the next generation of hydrate prediction: II. Dedicated aqueous phase fugacity model for hydrate prediction.’’, *Fluid phase equilibria*, 211(1), pp.85-107.
- [5] De Menezes, D. É. S., de Alcântara Pessôa Filho, P., & Fuentes, M. D. R., (2020), ‘‘Phase equilibrium for methane, ethane and carbon dioxide hydrates at pressures up to 100 MPa through high-pressure microcalorimetry: Experimental data, analysis and modeling.’’, *Fluid Phase Equilibria*, 518, 112590.
- [6] Nakano, S., Moritoki, M. and Ohgaki, K., (1999), ‘‘High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Microprobe Spectroscopic Studies on the Methane Hydrate System’’, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 2, pp.254–57.
- [7] Kharrat, M., and D. Dalmazzone, (2003), ‘‘Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry.’’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35,9, pp.1489–1505.
- [8] Du, J., X. Wang, H. Liu, P. Guo, Z. Wang, and S. Fan., (2019), ‘‘Experiments and prediction of phase equilibrium conditions for methane hydrate formation in the NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> electrolyte solutions.’’, *Fluid Phase Equilibria*, 479, pp.1–8.
- [9] Li, S., J. Wang, X. Lv, K. Ge, Z. Jiang, and Y. Li., (2020), ‘‘Experimental measurement and thermodynamic modeling of methane hydrate phase equilibria in the presence of chloride salts.’’, *Chemical Engineering Journal*, 395, pp.125-126.

[10] Mohammadi, A. H., W. Afzal, and D. Richon., (2008), ‘‘Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions.’’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 12, pp.1693–97.

[11] Hu, Y., T. Y. Makogon, P. Karanjkar, K. H. Lee, B. R. Lee, and A. K. Sum., (2018), ‘‘Gas hydrates phase equilibria for structure I and II hydrates with chloride salts at high salt concentrations and up to 200 MPa.’’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 117, pp.27–32.

---

---

# Chapitre V

---

---

*Application du RNA dans la prédiction  
de la pression de formation en  
présence d'inhibiteur*

## V.1. Introduction

Les résultats illustrés dans le chapitre précédent présentent une très bonne cohérence avec les données réelles de formation d'hydrate des gaz purs et de mélange des gaz. Cependant, une déviation assez importante a été enregistrée par rapport aux données réelles de formation d'hydrate dans un système à forte concentration d'électrolyte, sachant que la connaissance précise de ces conditions est jugée cruciale dans l'industrie gazière notamment dans les activités d'exploration durant la détermination de la concentration optimale du sel dans la boue de forage est nécessaire pour éviter la formation des hydrates durant ces activités. Ce problème, nous a amené à proposer une approche basée sur la combinaison de deux techniques numériques, la modélisation thermodynamique décrit dans les chapitres précédents et les réseaux de neurones artificiels permettant d'approximer une fonction quelconque à condition qu'on dispose des données suffisantes pour l'opération.

Dans ce chapitre, nous allons présenter, au départ, quelques notions fondamentales sur les neurones. Ensuite, nous allons expliquer comment peut-on les utiliser pour améliorer la précision de la prédiction des conditions de formation d'hydrates d'un gaz réel en présence d'un inhibiteur. Nous testons, à la fin du chapitre, la fiabilité de l'application et nous analyserons les résultats obtenus.

## V.2. Utilisation du réseau de neurones dans le génie chimique

L'application du RNA dans la prédiction des propriétés thermodynamique des différents constituants dont les résultats sont très satisfaisants à fait l'objet d'une littérature abondante. On cite :

- La solubilité de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S dans différents solvants [1- 3] ;
- La température d'ébullition normale [4,5] ;
- Les propriétés critiques des constituants [6], la température et l'enthalpie de fusion [7] ;
- La température initiale minimale d'un gaz naturel passant via une expansion JT sans risque de formation d'hydrates [8]
- La température de dissociation de la cire [9]
- La température du point d'éclair [10]
- Le point de congélation [11].

### **V.3. Notions fondamentales sur les réseaux de neurones artificiels**

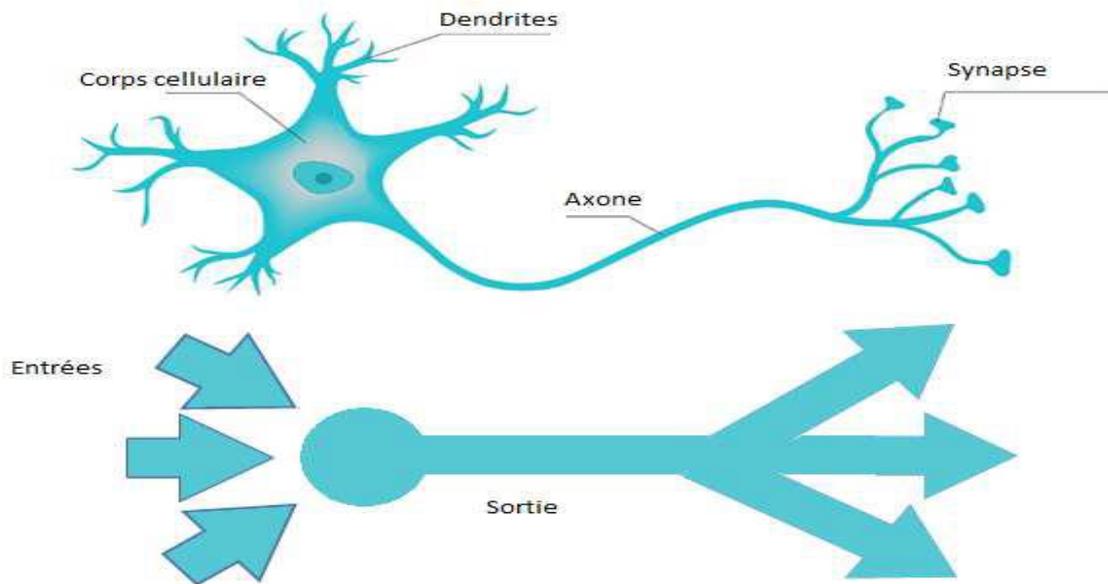
Dans les paragraphes suivants, nous présentons quelques notions fondamentales utilisées dans les réseaux de neurones nécessaires pour la compréhension de l'approche développée. On se limite, donc, aux caractéristiques des neurones biologiques puis artificiels. Ensuite, nous décrivons les différentes étapes utilisées pour la construction d'un réseau de neurones multicouches.

#### **V.3.1. Neurones biologiques**

Le cerveau est un organe de notre corps chargé de la perception et de l'interprétation des informations. Il est composé d'une myriade de cellules nerveuses, appelées neurones, qui forment un réseau de connexions extrêmement efficace.

Le neurone biologique est composé de quatre parties distinctes (figure V.1) :

- Le corps cellulaire, qui contient le noyau de la cellule nerveuse ; c'est en cette endroit que prend naissance l'influx nerveux, qui représente l'état d'activité du neurone ;
- Les dendrites, ramifications tubulaires formant une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire ; ce sont les entrées principales du neurone qui captent l'information venant d'autres neurones ;
- L'axone, fibre nerveuse qui se ramifie à son extrémité ; c'est la sortie du neurone et le support de l'information vers les autres neurones ;
- La synapse, qui communique l'information aux autres neurones.



**Figure V.1 :** Représentations des neurones biologiques et artificiels [12, 13].

Le neurone reçoit des informations, venant d'autres neurones, grâce à ses dendrites. Lorsque le neurone reçoit suffisamment de signaux en un temps donné, il déclenche son propre signal (potentiel d'action) qui sera transmis le long de l'axone jusqu'aux terminaisons synaptiques.

A cet endroit, lors de l'arrivée du signal, des vésicules synaptiques vont venir fusionner avec la membrane cellulaire, ce qui permet la libération des neurotransmetteurs (médiateurs chimiques) dans la fente synaptique permettant donc le passage des informations d'un neurone à un autre.

### V.3.2. Neurone formel

Un neurone formel est un modèle mathématique d'un neurone biologique [11,12]. Il s'agit d'un système élémentaire qui possède plusieurs entrées et une sortie, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Il effectue une somme pondérée de ses entrées et le résultat obtenu représente l'activité du neurone notée  $a_i$ . L'activité du neurone est donnée par la relation :

$$a_i = \sum_{j \in P_i} w_{ij} x_j \quad (V.1)$$

Où  $P_i$  est l'ensemble des indices  $\{j\}$  des entrées du neurone  $i$ ,  $w_{ij}$  sont des coefficients de pondération des entrées du neurone, appelés souvent poids [11, 12].

Il applique une fonction, généralement non linéaire, appelée fonction d'activation, pour calculer la sortie  $i$  du neurone ( $i$ ) :  $y = f(a)$  [12,13].

La figure (V.2) schématise le modèle de neurone formel.

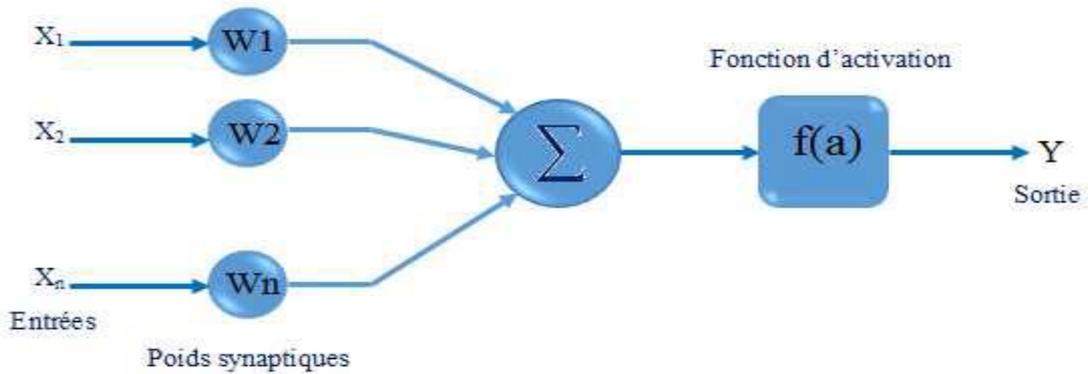


Figure V.2 : Modèle de neurone formel.

Il existe de nombreuses formes possibles pour la fonction d'activation. Les plus courantes sont présentées dans la figure V.3. On note que la plupart des fonctions de transfert sont continues offrant une infinité de valeurs dans l'intervalle  $[0, +1]$  (ou  $[-1, +1]$ ) différemment des neurones biologique dont l'état est binaire [12,14].

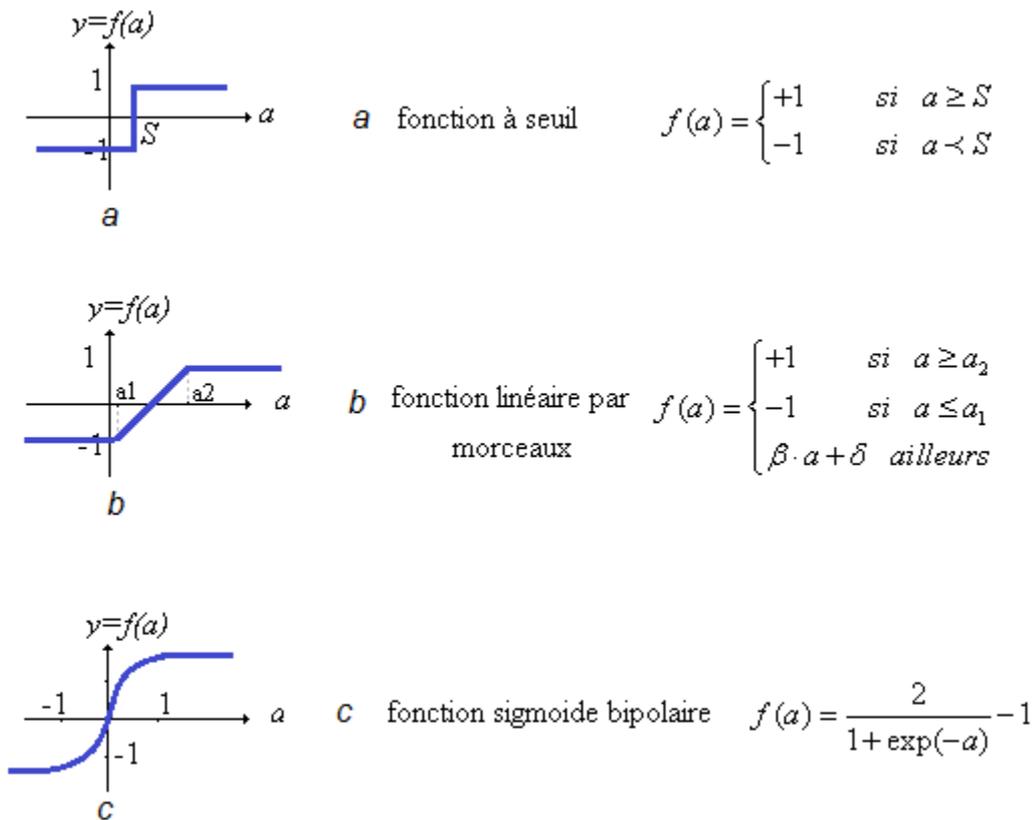


Figure V.3 : Différentes fonctions de transfert pour le neurone artificiel.

### V.3.3. Réseau de neurones artificiels : définition et architecture

Un Réseau de Neurones Artificiel (RNA) est un ensemble de neurones connectés entre eux [12-14] dont la connexion des neurones peut être :

1. Totale, où chaque neurone est connecté à l'ensemble des neurones y compris lui-même [12]
2. Partielle, les neurones ne sont connectés qu'à un nombre limité de neurones [12].

Le nombre de couches et la structure de connexion déterminent l'architecture d'un réseau de neurones. On trouve des réseaux à une simple couche, bicouches, ou multicouches avec une structure de connexion totale ou partielle [12, 14].

L'architecture, la plus souvent, utilisée pour l'approximation d'une fonction à partir des données expérimentales, est le Perceptron Multi Couche (PMC) [13-15]. Le PMC, illustré dans la figure V.4, est une mise en cascade de neurones où le vecteur d'entrée est communiqué à tous les neurones de la première couche, les sorties des neurones de cette couche sont alors communiquées aux neurones de la couche suivante, et ainsi de suite. La dernière couche du réseau est appelée couche de sortie, les autres étant désignées sous le terme de couches cachées. On note, qu'aucune connexion entre les neurones de la même couche n'aura lieu et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches en aval. Dans les perceptrons, on utilise généralement une fonction sigmoïde, au lieu d'une simple fonction de seuil, pour déterminer la sortie de chaque nœud [13, 14].

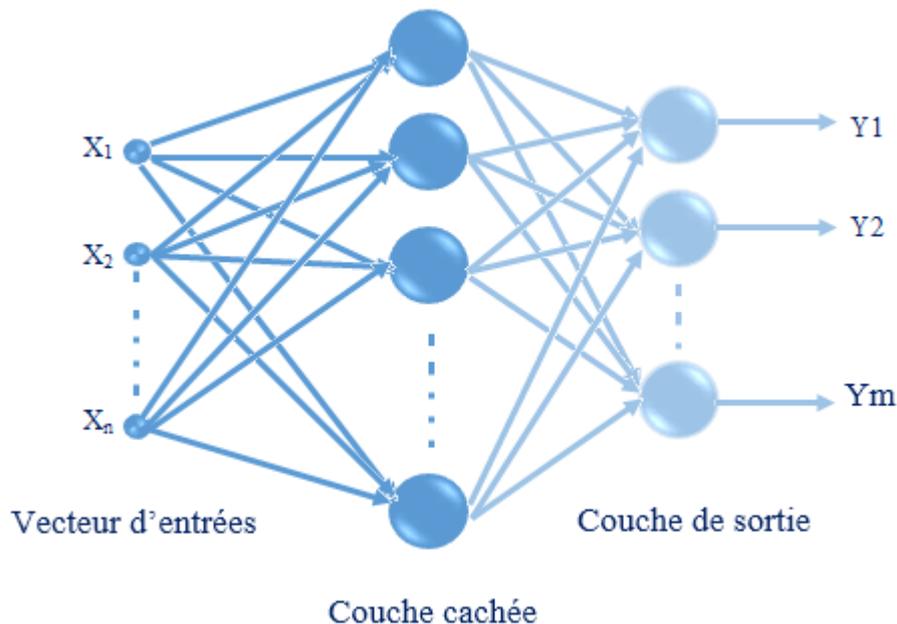


Figure V.4 : Perceptron multicouche à une couche cachée.

#### V.4 Principe de fonctionnement et d'apprentissage du RNA :

Un réseau de neurones n'est pas en mesure de faire des prévisions s'il n'a pas été entraîné préalablement sur des exemples connus sous le nom de données d'apprentissage. Les données d'apprentissage sont généralement constituées de couples entrée-cible qui sont présentés au réseau les uns après les autres lors de la phase d'apprentissage afin d'apprendre. Vous pouvez considérer les instances des entrées comme des "questions" et les valeurs ciblées comme des "réponses". Ainsi, à chaque fois qu'un couple d'entrée-cible est présenté au réseau de neurones, ce dernier connaît la réponse pour une question donnée. Il n'en demeure pas moins qu'à chaque instance, le réseau de neurones doit faire une supposition à l'aide des valeurs actuelles des poids, et ses performances sont alors testées en utilisant un critère connu sous le nom de fonction d'erreur. Si la performance n'est pas adéquate, les poids du réseau sont alors ajustés afin de produire une réponse exacte (ou du moins, plus exacte) par rapport à la précédente tentative.

L'apprentissage est basé sur le renforcement de la perception du réseau neurone par une série de nombre consistant d'exemples ; il repose sur la série d'étapes ci-dessous :

- Présenter au réseau le couple entrée-cible (Base des données préparée) ;
- Calculer les prévisions du réseau pour les cibles.
- Utiliser la fonction d'erreur pour (Equation V.2), calculer la différence entre les prévisions (sorties) du réseau et les valeurs cible. Reprendre l'étape 1 et 2 jusqu'à ce que tous les couples entrée-cible aient été présentés au réseau.
- Utiliser l'algorithme d'apprentissage afin d'ajuster les poids du réseau de telle sorte qu'il produise de meilleures prévisions à chaque couple entrée-cible. Remarque : les étapes 1 à 5 constituent un seul cycle d'apprentissage ou itération. Le nombre de cycles nécessaire pour entraîner un modèle de réseaux de neurones n'est pas connu a priori mais peut être défini dans le cadre du processus d'apprentissage.
- Répéter à nouveau les étapes 1 à 5 pendant un certain nombre de cycles d'apprentissage ou d'itérations jusqu'à ce que le réseau commence à produire des résultats suffisamment fiables (c'est-à-dire des sorties qui se trouvent assez proches des cibles compte tenu des valeurs d'entrée). Un processus d'apprentissage type pour les réseaux de neurones est constitué de plusieurs centaines de cycles.

La fonction erreur est un indicateur de performance du réseau, dont elle calcul à chaque itération la déviation des valeurs prédites par rapport aux données réelles fournis dans pour l'apprentissage et elle est donnée par la relation suivante :

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i^k \sum_j^m (Y^k(w) - o^k)^2 \quad (V.2)$$

Avec :

K : nombre d'expériences utilisées pour l'apprentissage ;

m : nombre des valeurs à prédire (dépend de la taille du vecteur de sortie [m, 1])

$Y^k(W)$  : les valeurs prédites par le réseau et qui dépend des poids ajustés à chaque itération

$O^k$  : les valeurs réelles du vecteur de sortie ;

La performance et l'efficacité de l'apprentissage d

Les réseaux de neurones sont des outils fortement non-linéaires qui utilisent généralement des techniques itératives pour l'apprentissage. Parmi les algorithmes dans l'apprentissage du réseau neurones, on cite :

- **Décence de gradient** : Elle est une des méthodes les plus utilisées dans l'apprentissage de réseaux de neurones. Elle se base sur la décente du gradient et elle est aussi connue par la méthode de Rétropropagation du gradient. Cette méthode est une simple application de la règle de dérivation des fonctions composées, elle est certainement l'un des algorithmes les plus simples et les plus efficaces pour les perceptrons multicouches. L'apprentissage de l'architecture développée dans cette thèse se fait en utilisant cette méthode.

Le vecteur de recherche du minima est utilisé pour l'ajustement des poids est donné par la relation suivante :

$$d_k = -\nabla E(w_k) \quad (V.3)$$

Dont les poids sont ajustés comme suit :

$$w_{k+1} = w_k - \eta_k \nabla E(w_k) \quad (V.4)$$

Où  $\eta$  est le pas ou le taux d'apprentissage

- **Méthode de Newton** : elle utilise la courbure (dérivée seconde) de la fonction E pour atteindre le minimum. Le calcul séquentiel de w est donné par la relation :

$$w_{k+1} = w_k - \frac{\nabla E(w_k)}{\nabla^2 E(w_k)} \quad (\text{V.5})$$

Où  $\eta$  est le pas ou le taux d'apprentissage.

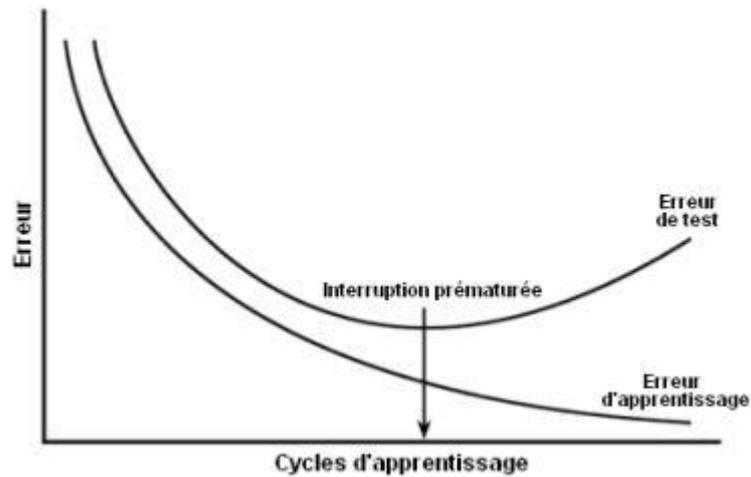
## V.5 Test et validation

La base des données fournis au RAN, est subdivisée en trois catégories :

- Un ensemble utilisé pour l'apprentissage du réseau qui constitue en générale 70% à 80% des données de la base ;
- Un ensemble utilisé pour le test du réseau qui constitue en générale 10 à 15% des données de la base ;
- Un ensemble utilisé pour la validation du réseau qui constitue en générale 10 à 15% des données de la base ;

L'optimisation d'un réseau de neurones s'effectue à l'aide d'un ensemble d'apprentissage. Un ensemble de test distinct est ensuite utilisé pour interrompre l'apprentissage afin de limiter le phénomène de sur-ajustement. Le processus d'interruption de l'apprentissage du réseau de neurones en vue d'éviter le surajustement et d'améliorer le pouvoir de généralisation est connu sous le nom d'interruption prématurée (early stopping). Cette technique modifie sensiblement l'algorithme d'apprentissage afin de :

- Présenter au réseau un couple de valeurs entrées-cible issu de l'ensemble d'apprentissage ;
- Calculer les prévisions du réseau pour les valeurs cible.
- Utiliser la fonction d'erreur pour calculer la différence entre les prévisions (sorties) du réseau et les valeurs cible.
- Continuer avec l'étape 1 et 2 jusqu'à ce que tous les couples de valeurs entrées-cible de l'ensemble d'apprentissage aient été présentées au réseau.
- Utiliser l'algorithme d'apprentissage pour ajuster les poids du réseau afin d'améliorer les prévisions pour toutes les valeurs entrée-cible.
- Envoyer l'ensemble du jeu de test au réseau, effectuer les prévisions, et calculer la valeur de l'erreur de test du réseau.
- Comparer l'erreur de test à celle de l'itération précédente. Si l'erreur continue de diminuer, l'apprentissage se poursuit ; dans le cas contraire, l'apprentissage prend fin (Figure V.5).



**Figure V.5 :** Principe de fonctionnement de l'algorithme de test.

Pour nous assurer que ce n'est pas le cas, nous recourons souvent à un autre jeu de données connu sous le nom d'échantillon de validation. Tout comme l'échantillon de test, l'échantillon de validation n'est jamais utilisé pour l'apprentissage du réseau de neurones. Nous l'utilisons en revanche à l'issue de l'apprentissage comme une vérification supplémentaire de la performance du modèle. Si la performance du réseau est tout à fait correcte à la fois sur l'échantillon de test et sur l'échantillon de validation, nous pouvons raisonnablement considérer que le réseau possède un bon pouvoir de généralisation sur des données inconnues.

## V.6. Approche développée

Nous avons constaté, dans le chapitre 4, que la prédiction des conditions de formation d'hydrate d'un mélange de gaz dans un milieu à forte concentration d'inhibiteur n'est pas aussi efficace.

Dans ce qui suit nous présentons le principe d'utilisation de la technique des réseaux neurones artificiels dans la prédiction des conditions de formation dans un tel système.

### V.6.1. Principe de l'approche proposée

Notre proposition consiste à établir un modèle qui combine la modèle développé dans le chapitre 3 et le réseau de neurones. Dans cette proposition :

- Le modèle thermodynamique établi précédemment prédit la pression d'inhibition pour une température donnée, composition de gaz ainsi la concentration d'inhibiteur donnée.
- D'après l'expérience l'hydrate apparaît à une pression réelle différente de celle prédite par le modèle suite à l'erreur constaté précédemment ;

- Afin d'ajuster la prédiction du modèle un terme correctif (un bias) va être ajouté au modèle pour minimiser l'erreur ;
- Le bias est une fonction de la température, la composition du gaz ainsi la concentration d'inhibiteur **Bias= f(T, Comp Gaz, Conc Inhib)**
- La fonction f est obtenue grâce la programmation d'un RNA et qui nous va permettre de déterminer  $P_{new}$  proche de la valeur réelle de la pression de formation d'hydrates ( $P_{real} = P_{new}$ ), cette pression est donnée par l'équation (V.2).

$$P_{new}=P_{Them}+ f(T, Comp Gaz, Conc Inhib) \quad (V.6)$$

Avec  $P_{Them}$  est la pression prédite p.ar le modèle thermodynamique

Nous rappelons que l'application de réseau de neurones pour l'approximation d'une fonction quelconque est possible tant que nous possédons un nombre suffisant de données qui caractérisent les Entrées / Sorties de la fonction objet de l'approximation. Dans notre approche, le vecteur d'entrées de la fonction objet de l'approximation comporte les variables : la composition du gaz, la température et la concentration de l'inhibiteur à laquelle nous souhaitons calculer la pression de formation d'hydrate. Le vecteur de sortie ne comporte qu'une seule composante qui est la correction à rajouter à la pression pour qu'elle soit la plus proche de celle fournie expérimentalement.

La figure V.6 montre la nouvelle algorithme de calcul de la pression réelle de formation d'hydrate en présence d'inhibiteur en combinant le code de Bakker modifié et le script du RNA développé.

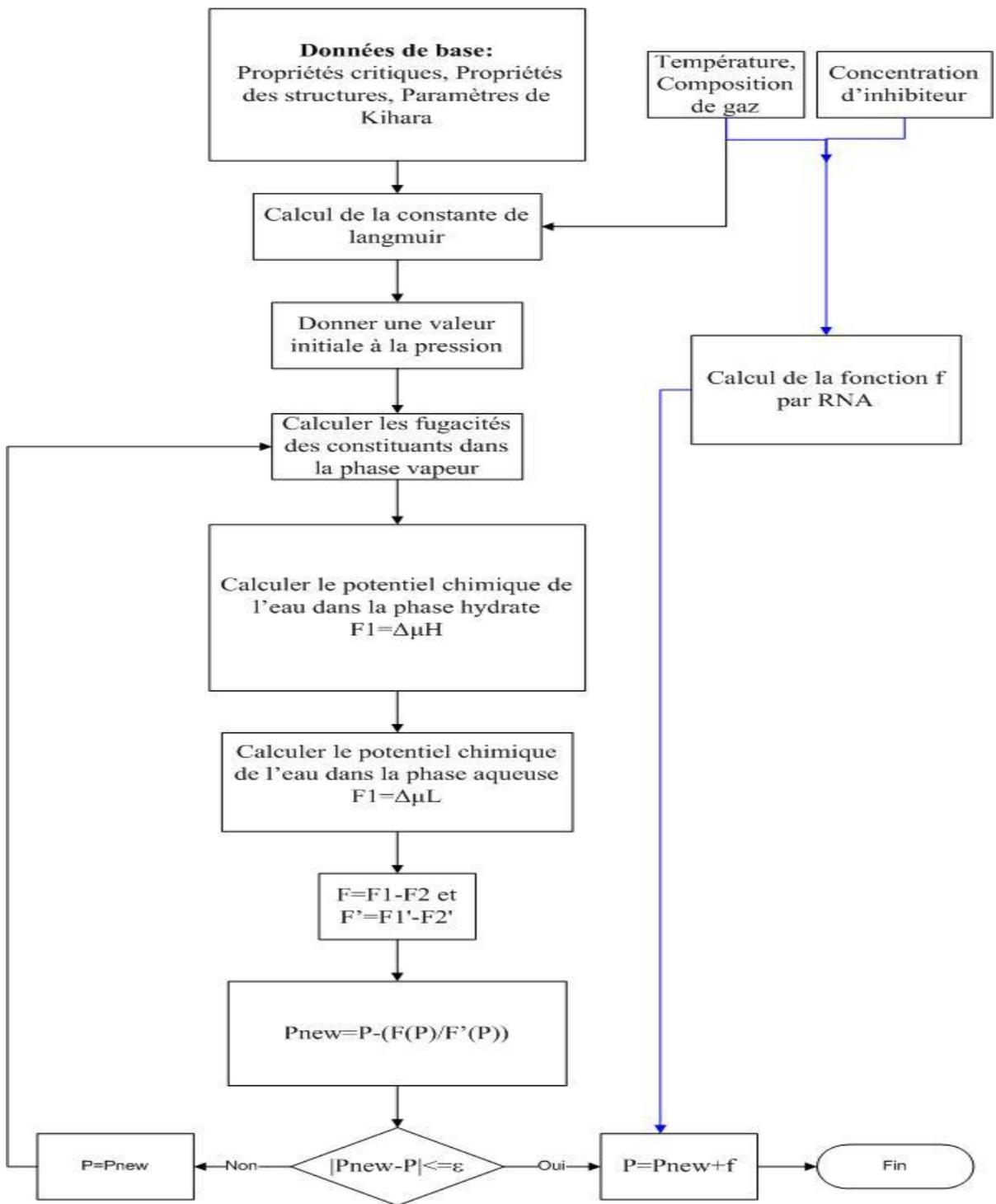


Figure V.6 : Algorithme de calcul de l'approche proposée.

### V.6.2. Préparation de la Base des données

Pour construire une base de données comportant des exemples Entrées / Sortie nous avons procédé à la collection des données expérimentales relatives à l'étude de formation des hydrates dans un milieu inhibiteur, dont nous avons pu obtenir 883 points expérimentaux depuis la littérature disponible selon les critères suivants :

- Un travail tenant en considération les constituants souvent rencontrés dans le gaz naturel ;
- Les travaux examinant les effets des sels de chlorure : NaCl, CaCl<sub>2</sub> et KCl.
- Les travaux examinant les conditions de formation des hydrates de gaz à pression élevées allant à 200 MPa ;

Le tableau V.1 montrent l'ensemble des travaux consultés ainsi les domaines de validité des paramètres examinés ;

**Tableau V.1** : La base des données expérimentales utilisée pour la conception du RNA.

Sel	Références	Concentration (wt%)	Température (K)	Pression (Mpa)	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
NaCl	Yu Hu et al [16]	5,44 - 26	275-315	4 -200	0-100	0-100	0-100	0-100
	Kharrat et al [17]	11,9	272-278	04-08				
	Maekawa et al [18]	3,5-20	263-283	3-8				
	Dee Roo et al [19]	11,7-24,1	268-278	2-8				
	Mohammadi et al [20]	5	272-285	0,5-3				
	Atik et al [21]	3,1-20	268-287	0,7-3				
	Tohidi et al [22]	10-15	272-280	0,8-3				
	Dholabhai et al [23]	20	266-272	0,6-2				
	Englezos et al [24]	20	265-272	0,7-2				
	D.Mei et al [25]	5-10	269,9-279,8	3,72-11,16				
	Kobayashi et al [26]	10-20	270-285	2,6-14				
	Jager et al [27]	6-24	280-300	6-74				
	Fan, S et al [28]	10	272-278	1-5				
	Siguang Li et al [29]	3,5	282-287	7-14				
Jianfen Du et al [30]	3-5	272-288	2-15					
CaCl <sub>2</sub>	Yu Hu et al [16]	20-32	260-300	4-200	0-100	0-100	0-100	0-100
	Kharrat et al [17]	3,51-7,14	278-285	5-11				
	Atik et al [21]	17,05	264-282	3-23				
	Mohammadi et al [20]	05-15	267-282	3-9				

	Englezos et al [24]	12,3	269-279	0,5-2				
	Dholabhai et al [23]	3-20	259-281	1-4				
	D.Meï et al [25]	5-10	269,9-279,8	3,72-11,16				
	Siguang Li [29]	3,5	282-287	7-14				
	Jianfen Du et al [30]	1,5-10	273-282	2,85-10				
KCl	Yu Hu et al [31]	6,83-23	282-300	4-180	0-100	0-100	0-100	0-100
	Mohammadi et al [20]	5-10	275-285	2,7-10				
	Haghighi et al [32]	15	276-285	6-18				
	Englezos et al [24]	15	265-275	0,5-2				
	Tohidi et al [22]	10	273-279	1-4				
	Dholabhai et al [23]	3-15	269-282	1-4				
	Siguang Li [29]	3,5	282-287	7-14				

## V.7 Architecture adoptée et Méthode de travail

Dans l'objectif d'éviter les problèmes souvent rencontrés pendant l'apprentissage d'un réseau de neurones en utilisant des données présentant une très forte non-linéarité (Comportement à basse pression et Comportement à haute pression), Nous avons divisé la base de données en trois sous-ensembles :

- Le premier ensemble contient les données dont la pression est inférieure à 20 MPa et il comporte 740 vecteurs (points d'expérience) ;
- Le deuxième ensemble contient les données dont la pression est supérieure ou égale à 20 MPa et il couvre 119 vecteurs.
- Le dernier groupe qui comporte 24 points dont la pression est supérieur à 20 MPa et la concentration du Sel supérieur à 20 wt % et sera utilisé uniquement pour vérifier l'efficacité du modèle pour la prédiction des données inconnues

Les variables d'entrée pour chaque réseau neurone sont :

- Fraction molaire du méthane ;
- Fraction molaire de l'éthane ;
- Fraction molaire du dioxyde de carbone ;
- Fraction molaire de l'azote ;

- Fraction massique du NaCl ;
- Fraction massique de CaCl<sub>2</sub> ;
- Fraction massique de KCl ;
- Température.

Le nombre réduit des données à haute pression est due à l'insuffisance des travaux effectués dans cette condition vue la difficulté technique et économique à réaliser de telles expériences.

Nous rappelons que le modèle thermodynamique établie dans le chapitre III donne une très bonne précision à des pression inférieure à 20 MPa et à des concentrations de sel inférieure à 10 wt %, à cet effet l'objectif de la modélisation par RNA est de perfectionner la prédiction du modèle thermodynamique au-dessus de ces limites.

Dans ce travail, le réseau de neurones classique de perceptron multicouches est appliqué pour améliorer la prédiction des conditions de formation d'hydrate. La fonction d'activation sigmoïde est appliquée pour les neurones cachés et le neurone de sortie et que la méthode de Rétro-propagation du gradient est choisie pour l'apprentissage de ces réseaux. Le nombre des couches cachés a été varié afin d'obtenir la configuration qui donne la meilleur précision de prédiction.

Le nombre de neurones et la couche cachée et les paramètres d'ajustement sont déterminés par tâtonnement selon les étapes suivantes :

- 1- On choisit le nombre de neurones cachés, puis on fixe le nombre d'itérations à  $10^6$  :
- 2- On varie les paramètres d'ajustement, l'un après l'autre, jusqu'à ce que l'erreur calculée sur la base de données soit la plus petite possible.
- 3- On varie le nombre de neurones dans la couche cachée et on refait le tâtonnement. Le nombre de neurones, ainsi que les paramètres d'ajustement qui correspondent à la convergence la plus rapide sont adoptés pour la phase d'apprentissage.
- 4- On répète les étapes 1-4 jusqu'à l'obtention la meilleure configuration d'un point de vue précision de prédiction.

## V.8. Résultats et discussion

Durant ce travail, nous avons essayé plusieurs configurations du réseau en termes de nombre de neurones et nombre des couches cachés pour les deux sous-ensembles créés précédemment.

Pour le premier groupe, la meilleure configuration du réseau était un réseau de 3 couches cachées avec 8 neurones pour chaque couche, tandis que le pour le deuxième a comporté deux couches cachées avec 10 neurones pour chaque couche.

### V.8.1 Calcul de performance

#### A. RNA N°1 :

Le premier réseau a démontrés une très bonne performance avec une très bonne distribution de valeurs calculée avec un degré de dispersion insignifiant autour des valeurs réelle dont le coefficient de détermination était supérieur à 98% pour l'apprentissage, le test et la validation (figure V.7)

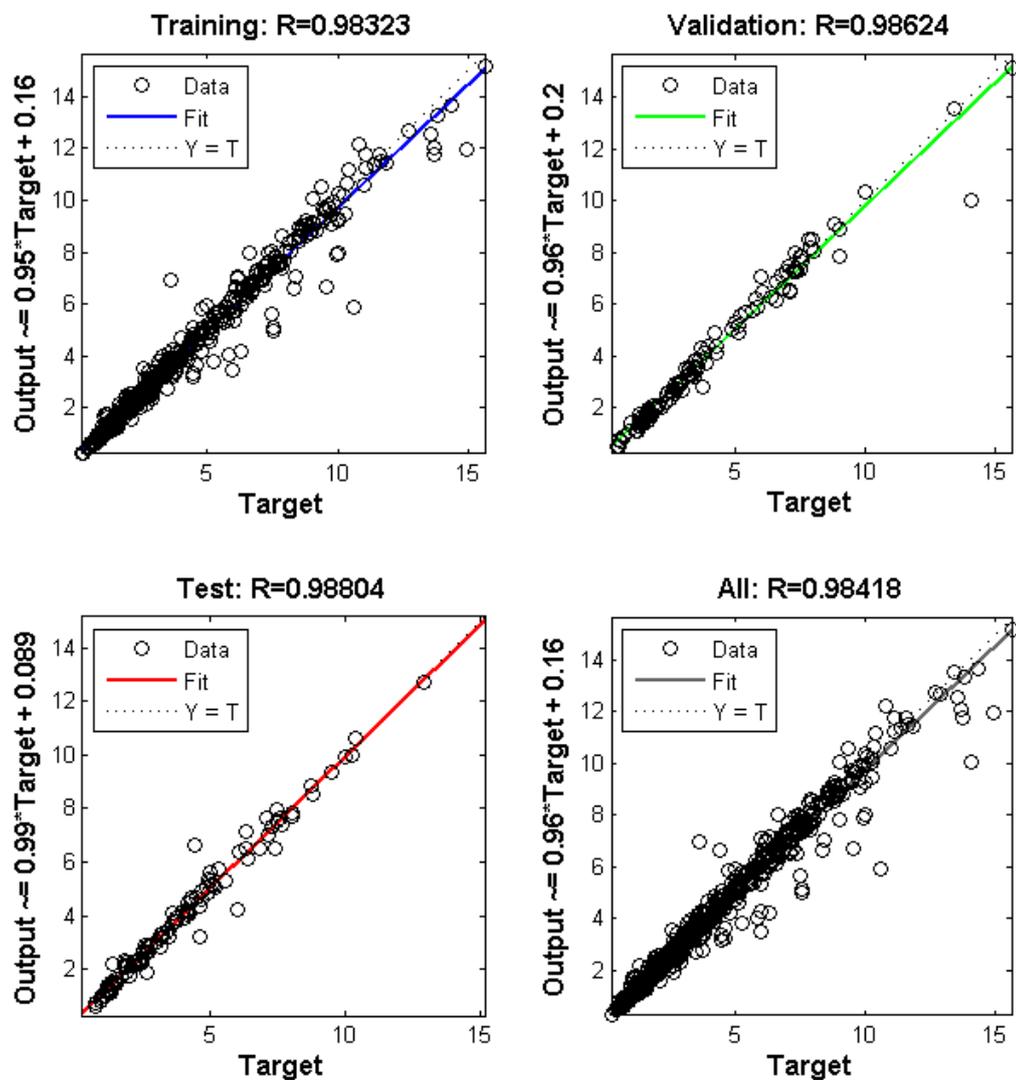


Figure V.7 : Performance du RNA N°1.

Un coefficient de détermination de 98% pour l'ensemble de validation décrit la capacité du modèle à donner des prédictions avec une haute précision pour des nouvelles données.

Dans le cas de la basse pression et des concentrations supérieures à 10%wt, le RMSPE calculée était de l'ordre de 4 %. A noter que le modèle thermodynamique a donné un RMSPE de 19 % dans les mêmes conditions.

B.RNA N°2

Le réseau conçu pour la modélisation des hautes pressions et hautes concentrations a démontré un comportement meilleur celui du premier RNA. Le coefficient de détermination était supérieur à 99% (Figure V.8) pour l'apprentissage, le test et la validation.

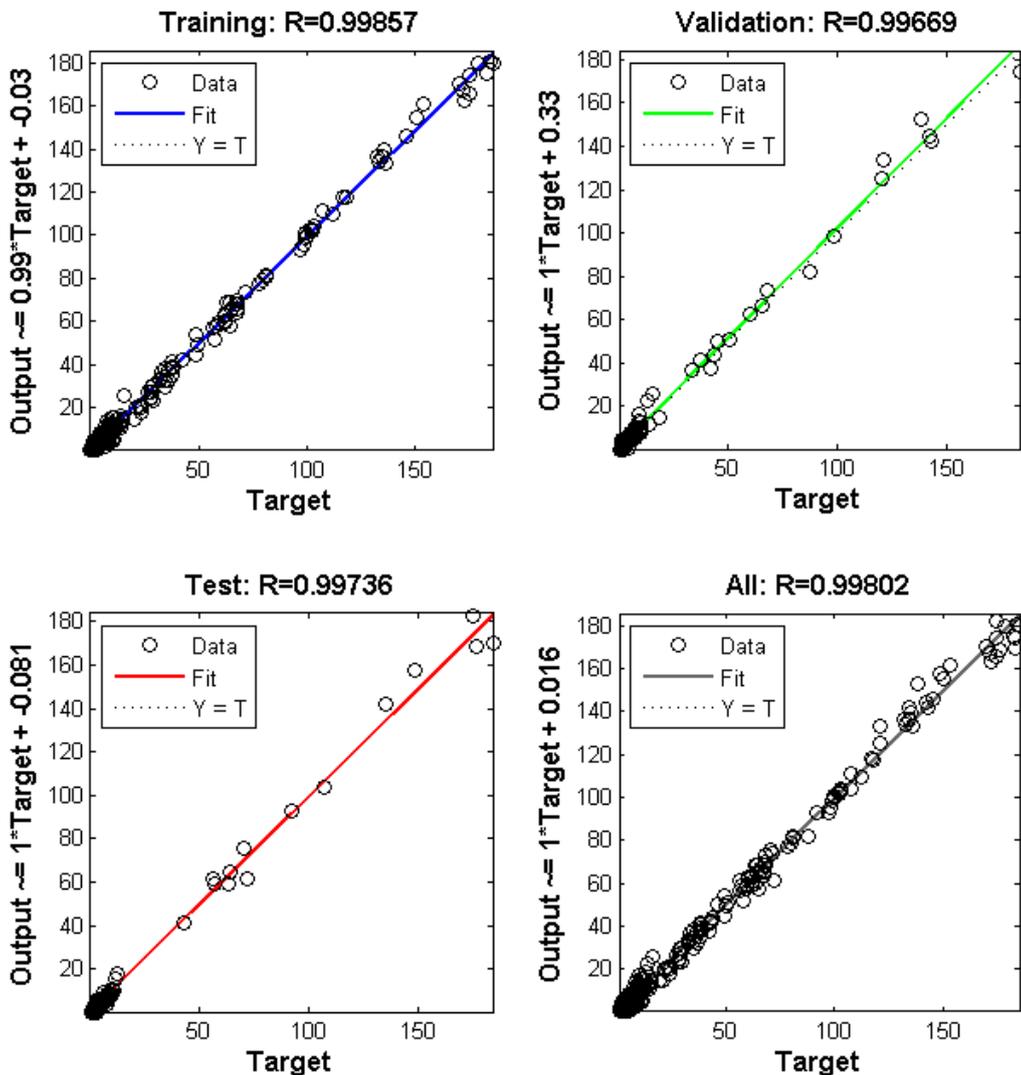


Figure V.8 : Performance du RNA N°2.

Afin de vérifier la capacité du modèle dans la prédiction à partir des nouvelles données, on a appliqué le modèle sur le troisième groupe constitué de 24 points expérimentaux.

Le modèle a démontré une très bonne efficacité dans la prédiction dans l'intervalle de l'étude qui s'étend de 20-200 MPa pour les pressions avec des concentrations d'inhibiteur supérieures à 20 wt % (Figure V.9). Le RMSPE calculée est de l'ordre 3.27 % sachant que celui du modèle thermodynamique a atteint les 15 % dans un même intervalle.

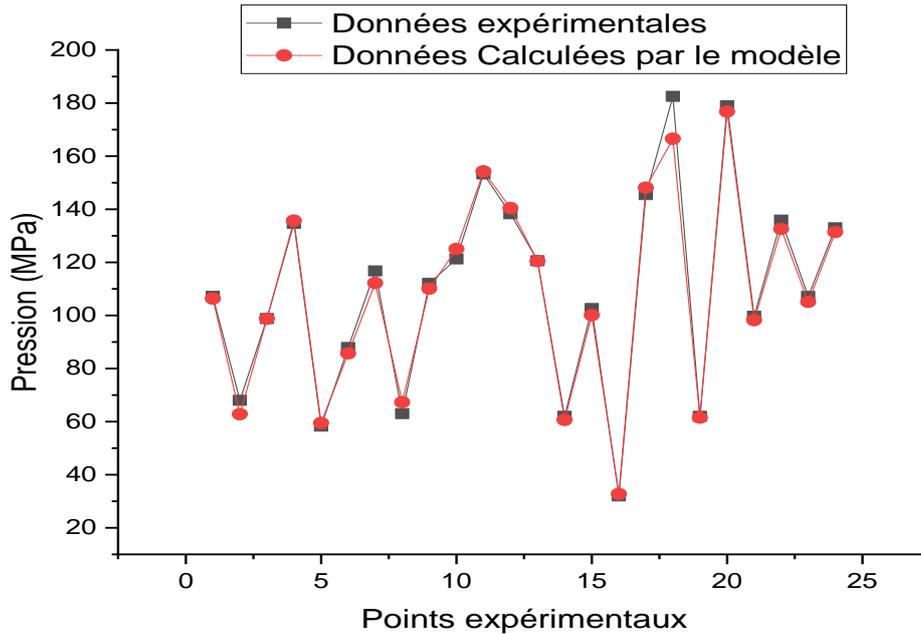


Figure V.9 : Pressions prédites à partir des nouvelles données.

## V.9. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, une introduction aux théories utilisées dans les réseaux de neurones. Nous avons mentionné le vocabulaire nécessaire pour comprendre le neurobiologique. Ensuite, nous avons présenté les étapes de construction et fonctionnement d'un réseau de neurones,

Notre contribution consiste à ajouter un terme correctif à la pression de formation d'hydrate prédite par la modélisation thermodynamique afin de la rendre plus proche aux conditions réelles de leur formation.

Afin d'atteindre cette objectif et d'éviter les problèmes issus de la complexité des réseaux de neurones ainsi le degré de non-linéarité élevée présenté par la problématique de cette étude, nous avons subdivisé les données en trois groupe, selon l'intervalle de la pression expérimentale, notamment (basse pression < 20 MPa, et haute pression  $\geq$  20MPa) ; le

troisième groupe a été réservé pour la validation modèle à hautes pression et hautes concentration du sel.

L'architecture adoptée dans ce travail pour la construction des réseaux neurones est le perceptron multicouches dont la taille de chaque réseau a été ajustée afin d'avoir un meilleur résultat.

La validation du modèle démontre une très bonne performance pour les deux réseaux avec un RMSPE de 4 % pour le réseau utilisé dans la prédiction des basses pressions à haute concentration d'inhibiteur et 3.27 % dans le réseau utilisé pour la prédiction des hautes pressions à haute concentration d'inhibiteur.

## **Références bibliographiques**

- [1] Chen G. ,Luo X. , Zhang H., Fu K. , Liang Z. , Rongwong W. , Tontiwachwuthikul P., Idem R., (2015), ‘‘Artificial neural network models for the prediction of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous amine solutions’’, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, pp.174-184.
- [2] Garg S. , Shariff A.M. , Shaikha M.S., Lal B. , Suleman H. , Faiqa N., (2017), ‘‘Experimental data, thermodynamic and neural network modeling of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous sodium salt of L-phenylalanine’’, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 19, pp.146–156.
- [3] Liu H.et al. (2019) Liu H. , Chan C. , Tontiwachwuthikul P. ,Idem R , (2019), ‘‘Analysis of CO<sub>2</sub> equilibrium solubility of seven tertiary amine solvents using thermodynamic and ANN models’’, *Fuel*, 249, pp.61–72.
- [4] Varamesh A. , Sarapardeh A. H. , Dabir B. , Mohammadi A. H., (2017), ‘‘Development of robust generalized models for estimating the normal boiling points of pure chemical compounds’’, *Journal of Molecular Liquids*, 242, pp.59–69.
- [5] Fissa M. R. ,Lahiouel Y. , Khaouane L. , Hanini S., (2019), ‘‘QSPR estimation models of normal boiling point and relative liquid density of pure hydrocarbons using MLR and MLP-ANN methods’’, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 87, pp.109-120.
- [6] Varamesh A. , Sarapardeh A. H. , Moraveji M. K. , Mohammadi A. H., (2017), ‘‘Generalized models for predicting the critical properties of pure chemical compounds’’, *Journal of Molecular Liquids*, 240, pp.777–793.
- [7] Wang D., Yuan Y. ,Duan S. , Liu R. , Gu S. , Zhao S. , Liu L. , Xu J., (2015), ‘‘QSPR study on melting point of carbocyclic nitroaromatic compounds by multiple linear regression and artificial neural network’’, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*,143, pp.7-15.
- [8] Yarveicy H. , Ghiasi M. M. , Mohammadi A. H., (2018), ‘‘Determination of the gas hydrate formation limits to isenthalpic Joule–Thomson expansions’’, *Chemical Engineering Research and Design*, 132, pp.208–214.
- [9] Moradi G., Mohadesi M., Moradi M. R., (2013), ‘‘Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural networks’’, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 108, pp.74–81.

- [10] Albahria T. A., Esmael N. A.M., (2018), ‘‘SGC based prediction of the flash point temperature of pure compounds’’, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 54, pp.303–311.
- [11] Yarveicy H., Moghaddam A. K., Ghiasi M. M., (2014), ‘‘Practical use of statistical learning theory for modeling freezing point depression of electrolyte solutions: LSSVM model’’, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 20, pp.414-421.
- [12] Touzet C., ‘‘Les réseaux de neurones artificiels, introduction au connexionnisme’’, Edition EERIE, (1992).
- [13] Gosselin B., (1996), ‘‘Application de réseaux de neurones artificiels à la reconnaissance automatique de caractères manuscrits’’, Thèse de Doctorat, faculté polytechnique de Mons.
- [14] Ksabov N. K., *Fondations of neural networks, fuzzy systems, and knowledge engineering*, Edition Press Cambridge, England, (1998).
- [15] Stricker M., *Réseaux de neurones pour le traitement automatique du langage : conception et réalisation de filtre d'informations*, Thèse de Doctorat : Ecole Doctorale d'Informatique, Télécommunications et Electronique de paris, (2004).
- [16] Hu, Y., T. Y. Makogon, P. Karanjkar, K. H. Lee, B. R. Lee, and A. K. Sum., (2018), ‘‘Gas hydrates phase equilibria for structure I and II hydrates with chloride salts at high salt concentrations and up to 200 MPa.’’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 117, pp.27–32.
- [17] Kharrat, M., and D. Dalmazzone, (2003), ‘‘Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry.’’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35,9, pp.1489–1505.
- [18] Maekawa T, Imai N., (2000), ‘‘Equilibrium conditions of methane and ethane hydrates in aqueous electrolyte solutions.’’, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 912, 1, pp.932-939.
- [19] De Roo, J. L., C. J. Peters, R. N. Lichtenthaler, and G. A. M. Diepen., (1983), ‘‘Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure.’’, *AIChE Journal*, 29, 4, pp.651–57.
- [20] Mohammadi, A. H., W. Afzal, and D. Richon., (2008), ‘‘Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl<sub>2</sub> aqueous

solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions.”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 12, pp.1693–97.

[21] Atik Z, Windmeier C, Oellrich LR., (2006), “Experimental gas hydrate dissociation pressures for pure methane in aqueous solutions of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> and for a (methane+ ethane) gas mixture in an aqueous solution of (NaCl+ MgCl<sub>2</sub>).” , *J. Chem. Eng. Data.*, 51, 5, pp. 1862-1867.

[22] Tohidi B, Danesh A, Todd A, Burgass R., (1997), “Hydrate-free zone for synthetic and real reservoir fluids in the presence of saline water.”, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 19, pp. 3257-3263.

[23] Dholabhai PD, Kalogerakis N, Bishnoi PR., (1993), “Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions.”, *J. Chem. Eng. Data.*, 38, 4.

[24] Englezos P, Bishnoi P., (1991), “Experimental study on the equilibrium ethane hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions.”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 7, pp.1655-1659.

[25] Mei, D. H., Liao, J., Yang, J. T., & Guo, T. M., (1996)., “Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane+ nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions.”, *Industrial & engineering chemistry research*, 35, 11, pp.4342-4347.

[26] Kobayashi, R. [Riki], Withrow, H. J. [Harold J.], Williams, B. [Brymer], Katz, D. L. [Donald L.], (1951), “Gas Hydrate Formation with Brine and Ethanol Solutions.”, 30th Annual Convention Natural gasoline Association of America, pp. 27-31.

[27] Jager, M. D., and E. D. Sloan., (2001), “the effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions.”, *Fluid Phase Equilibria*, 185, 1–2, pp.89–99.

[28] Fan, S. S., & Guo, T. M., (1999), “Hydrate formation of CO<sub>2</sub>-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions.”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 4, pp.829-832.

[29] Li, S., J. Wang, X. Lv, K. Ge, Z. Jiang, and Y. Li., (2020), “Experimental measurement and thermodynamic modeling of methane hydrate phase equilibria in the presence of chloride salts.”, *Chemical Engineering Journal*, 395, pp.125-126.

[30] Du, J., X. Wang, H. Liu, P. Guo, Z. Wang, and S. Fan., (2019), ‘‘Experiments and prediction of phase equilibrium conditions for methane hydrate formation in the NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> electrolyte solutions.’’, *Fluid Phase Equilibria*, 479, pp.1–8.

[31] Hu, Y., Lee, K. H., Lee, B. R., & Sum, A. K., (2017), ‘‘Gas hydrate formation from high concentration KCl brines at ultra-high pressures’’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, pp.142-146.

[32] Haghghi H, Chapoy A, Tohidi B. (2009), ‘‘Methane and water phase equilibria in the presence of single and mixed electrolyte solutions using the cubic-plus-association equation of state.’’, *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 64, 2, pp.141-154.

---

---

# Conclusion générale

---

---

Les hydrates de gaz font l'objet d'un intérêt scientifique et économique croissant en raison des catastrophes générées à cause leur formation à dans la chaîne de traitement et du gaz naturel ainsi que le surcoût engendré par l'endommagement des équipements et le manque à production. En phase de construction ou durant l'exploitation d'une usine de traitement ou de liquéfaction de gaz naturel, la connaissance et la prédiction des conditions de formation des hydrates est parmi les premières préoccupations des ingénieurs et des exploitants. Une mauvaise prédiction peut conduire à un dégât matériel et humain, tandis que la surprotection dans la prédiction de ces conditions peut aussi conduire à un coût supplémentaire tel que la consommation excessive des inhibiteurs ou le fonctionnement dans des conditions d'exploitation non-optimales. L'objectif de cette étude est d'améliorer la précision de la prédiction des conditions de formation d'hydrate du gaz naturel.

Afin d'atteindre l'objectif fixé, nous avons modélisé l'équilibre de phases Hydrate-Gaz-Eau pour déterminer les conditions d'apparition d'hydrate. L'équilibre des phases s'appuie sur l'égalité des potentiels chimiques dans la phase hydrate et la phase liée à l'eau qui peut être de la glace ou de l'eau liquide.

En effet, dans une littérature abondante sur la modélisation des conditions de formation d'hydrate notamment les modèles de l'école des mines de Colorado (CSM) qui sont considérés comme référence à l'échelle scientifique et industrielle dans le domaine de modélisation des hydrates de gaz. Cependant le domaine d'applicabilité de ces modèles ne dépasse pas les 100 MPa. D'autre part, nous avons trouvé un modèle, établi par des géologues, capable de prédire des pressions allant à 200 MPa utilisé dans le domaine de recherche de la géologie. En outre, ce modèle n'a pas attiré l'attention de la communauté des chercheurs spécialistes dans les hydrates de gaz, vu qu'il a été utilisé uniquement dans le domaine de la géologie.

Le modèle est basé sur l'hypothèse de Van der Waals en considérant l'hydrate comme phase solide idéale, contrairement, au dernier modèle établi par CSM qui a écarté cette hypothèse. Notre travail a été consacré à la modification du modèle de Bakker en introduisant la notion de la non-idéalité, l'utilisation des paramètres du potentiel du Kihara ainsi des

équations d'état pour la phase aqueuse applicables à des pressions très élevées. Contrairement aux modèles précédents, nous avons utilisé l'équation d'état de Lee-Kesler-Plocker, dans le calcul de des fugacités dans la phase hydrate et la phase vapeur, au lieu de SRK et PR.

L'examen des résultats de comparaison montre que notre modèle permet la prédiction, avec une très bonne précision, les conditions de formation d'hydrates des gaz purs et des mélanges de gaz simples. Cependant, une déviation importante a été enregistrée pour les systèmes contenant des concentrations élevées en inhibiteurs précisément à hautes températures et pour les mélanges de plusieurs constituants. Cette erreur peut être expliquée par la présence des interactions qui ont été mal modélisée ou négligée.

Afin de réduire l'écart enregistré entre la pression réelle de formation d'hydrate des mélanges de gaz et celle prédite par la modélisation thermodynamique un terme correctif est ajouté à cette dernière en utilisant le réseau de neurone artificiel. Dans cette étude, nous avons élaboré deux réseaux de neurones, RNA 1 pour la prédiction des basses pressions et fortes concentrations d'inhibiteurs et RNA 2 pour la prédiction des hautes pressions et fortes concentrations d'inhibiteur. La validation des deux modèles a démontré une haute performance des deux réseaux, dont nous avons pu réduire la déviation du modèle thermodynamique de 19 % à 4 % par le RNA 1 et de 15 % à 3.27 % par le RNA 2. En effet, l'ajout d'un terme correctif, développé à l'aide d'ANN, nous a permis non seulement d'avoir des résultats efficaces mais aussi d'éviter tous les problèmes compliqués de résolution numérique des équations en présence des règles de mélange complexes et ce pour une très large gamme de température et de composition.

Notre travail ouvre par ailleurs de nombreuses perspectives d'amélioration et d'extension à savoir :

- Le suivi des conditions de formation d'hydrate en présence d'autres inhibiteurs thermodynamiques tel que le méthanol et l'éthylène glycol et les inhibiteurs cinétiques.
- Notre travail ouvre aussi l'aspect cinétique de la formation des hydrates gaz et son exploitation dans la prédiction des conditions de formation des hydrates.
- L'effet de la présence des promoteurs d'hydrates sur les conditions de formation des hydrates et essentiellement dans les applications de stockage des gaz à effet de serre et le dessalement de l'eau qui utilisent la technique de séparation par hydrate.

A la fin de ce travail, il nous semble particulièrement important de souligner qu'un meilleur contrôle de la formation d'hydrates dans l'industrie gazière dépend essentiellement de la modélisation de l'équilibre Hydrate-Gaz-Eau au même titre que la modélisation est dépendante des mesures expérimentales de formation d'hydrates.

---

---

# Annexes

---

---

## Annexe A : Fichier Test généré par le programme

---

CLATHRATES, package of computer programs for fluid inclusion studies  
Program 2: DENSITY version 23/02/00  
Product from Ronald J. Bakker  
Filename : TEST1

---

CLATHRATE PHASE (at final melting conditions)

Clathrate Structure 1

Tm (K) 274.150000  
Pm (MPa) 4.040704  
Vm (cc/mol) 22.348150  
D (g/cc) 0.971106

mole fractions

H2O 0.851069  
CO2 0.142351  
CH4 0.006580

Equation of state for fugacity calculations in clathrate equilibria:  
Lee & Kesler (1975) Am.Inst.Chem.Eng.J., 21, 510-527.

---

NON-AQUEOUS PHASE (after final clathrate melting)

mole fractions

H2O 0.000301  
CO2 0.899729  
CH4 0.099970

Fugacity coefficients

H2O 0.436530  
CO2 0.734920  
CH4 1.041124

Homogenisation conditions, in metastable absence of clathrate:

Th (K) 274.150000  
Ph (MPa) 4.041670  
Vh (cc/mol) 383.858886  
Dh (g/cc) 0.107365

Equation of state for liquid-vapour equilibria:  
Lee & Kesler (1975) Am.Inst.Chem.Eng.J., 21, 510-527.

---

AQUEOUS SOLUTION (after final clathrate melting)

EOS : Duan et al. (1992a,b) approximation of volumetric values

Vm (cc/mol) 18.703617

D (g/cc) 1.072373

Activity(H2O) 0.868841

mole fractions

H2O 0.887075

CO2 0.024592

CH4 0.000103

Na+ 0.008823

K+ 0.008823

Ca++ 0.008823

Mg++ 0.008823

Cl- 0.052938

Salinity Aqueous Phase (associated salt molecules)

	Weight	Molality
NaCl	3.125835	0.552110
KCl	3.953315	0.552110
CaCl2	5.773700	0.552110
MgCl2	4.994117	0.552110

---

**Annexe B: Article “Numerical prediction of phase equilibrium conditions of gas hydrates up to 200 MPa in the presence of sodium and calcium chloride solutions”**