

# Dépôts de soufre dans le gaz naturel : modélisation et étude expérimentale

Pierre Cézac

# LaTEP : Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés



**Des compétences scientifiques : expérimentation, modélisation, simulation**

**en thermodynamique des systèmes réactifs (ou pas), en transferts (matière et thermique) et (...) en procédés.**

**Mises en application dans 2 axes :**

**ENERGIE et PROCÉDES POUR L'ENVIRONNEMENT**

**Focus : dépôts de soufre dans le gaz naturel**

# SOMMAIRE

- Présentation du contexte
- Etape de modélisation
- Etape expérimentale
- Conclusions et perspectives



## Présentation du contexte

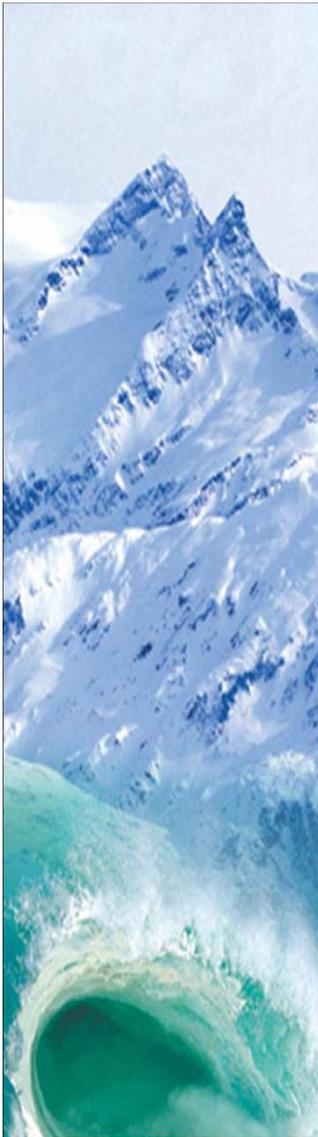
Initialement, un secteur industriel : le transport du gaz naturel

En France, 2 transporteurs gazier (TIGF et GDF)

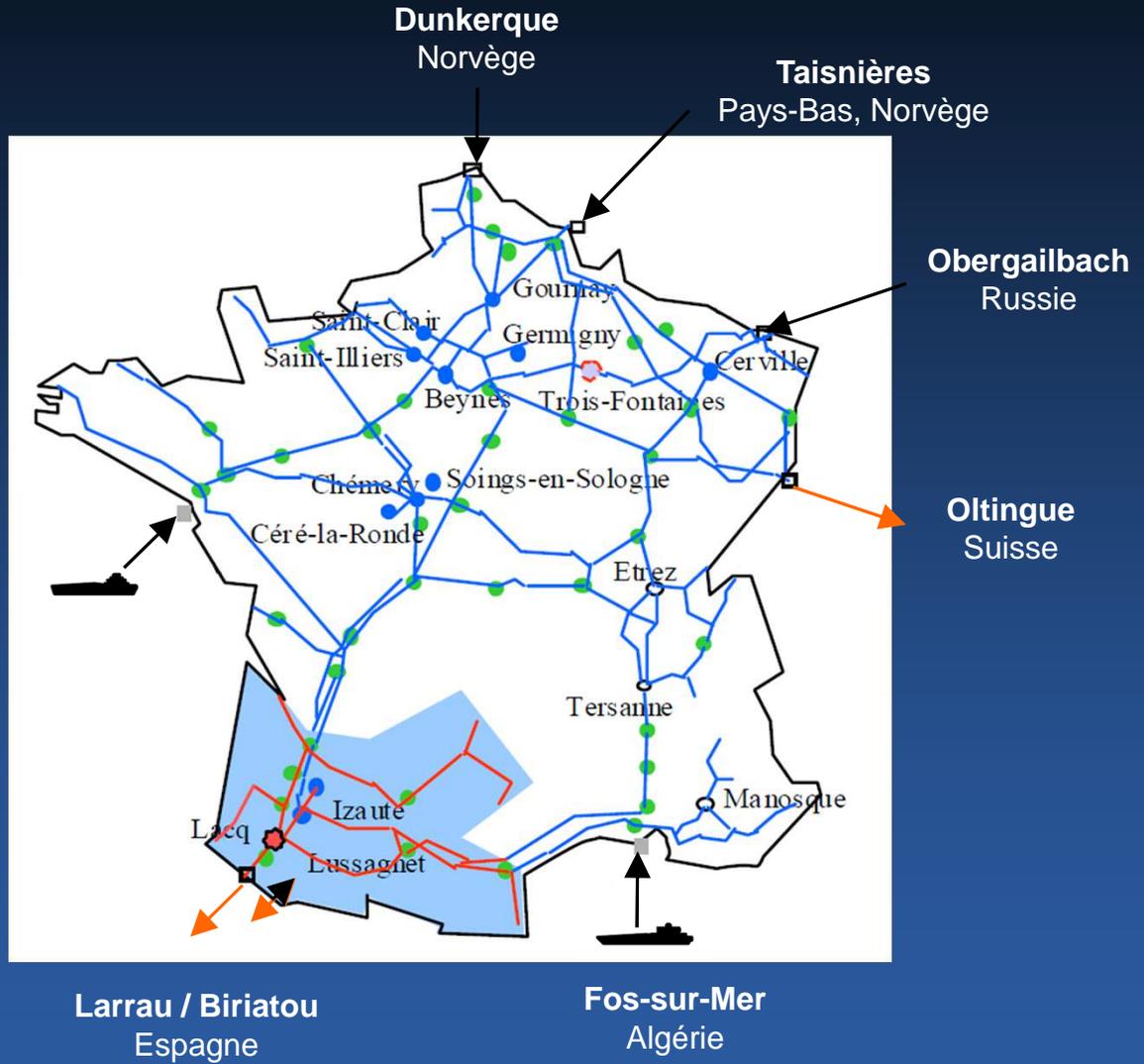
qui travaillent avec un réseau interconnecté...



# Présentation du contexte

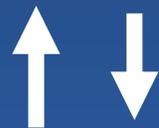


**Montoir de Bretagne**  
Egypte, Algérie, Nigéria



## Présentation du contexte

Le gaz est transporté sous pression (50 à 80 bar) et livré aux clients à 5 bar par l'intermédiaire d'un poste de détente



Gaz, 50 bar, 5°C  
Gaz, 5 bar, -13°C

Apparition d'un solide



## Présentation du contexte

Conséquence de la formation du dépôt solide

↳ dysfonctionnement du détendeur

⇒ SECURITE

⇒ Maintenance accrue

⇒ SURCOUT



# Présentation du contexte

Point de départ « Recherche » de notre activité soufre

- Caractériser le solide
- Identifier le ou les mécanismes de formation



# Présentation du contexte

## Etude bibliographique

↳ pas données expérimentales quantifiées

Recherche de l'information là où elle se trouve...

Chez l'exploitant !



Mise en place d'une campagne de « normalisation de l'information »

- Réalité du dépôt
- Localisation privilégiée
- Corrélation du dépôt avec la chute de P et de T



# Présentation du contexte

Etude bibliographique / campagne de « normalisation de l'information »

↳ dépôt solide de soufre pressenti  
*confirmation par analyse : soufre cristallin*

↳ 3 mécanismes possibles

~~• réaction contrôlée cinétiquement dans le pipe~~

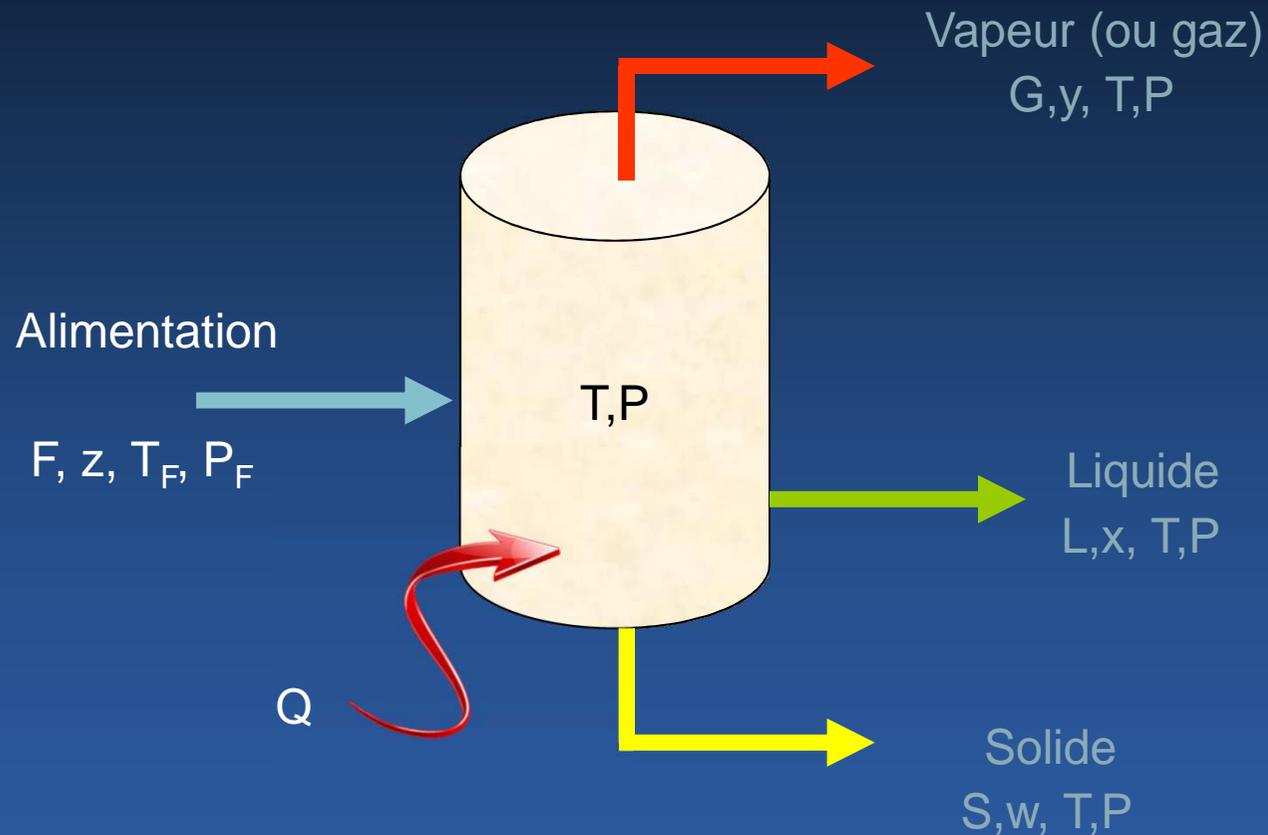




## Etape de modélisation

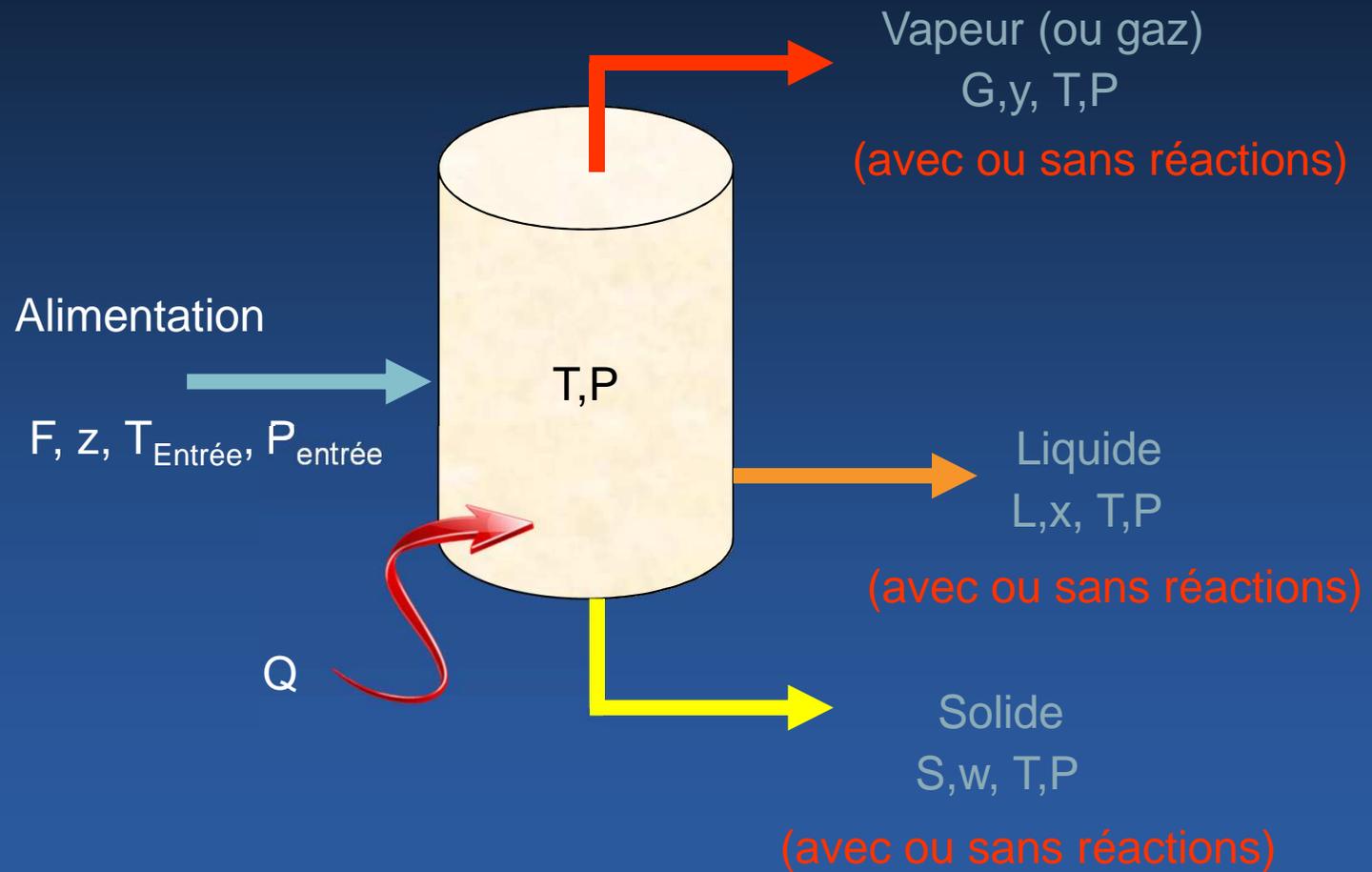
# Etape de modélisation

## Construction d'un modèle de flash réactif



# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash **réactif**

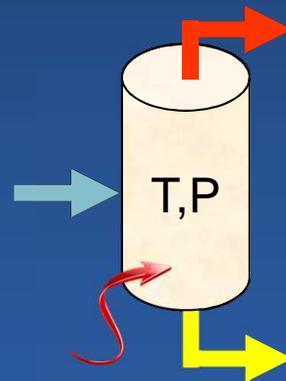


# Etape de modélisation

## Construction d'un modèle de flash réactif



- Régime permanent
- Entrée monophasique gaz, nc constituants
- Réactions en phase gaz
- Sortie : diphasique gaz solide



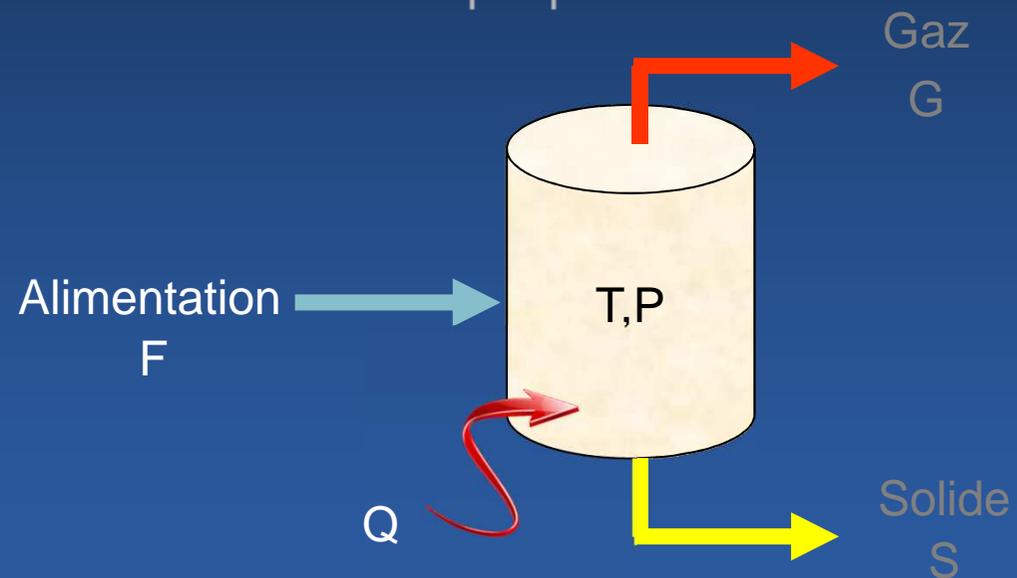
# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Bilan Matière Global

$$F - G - S - \sum_i \sum_r v_{i,r} \cdot \xi_r = 0$$



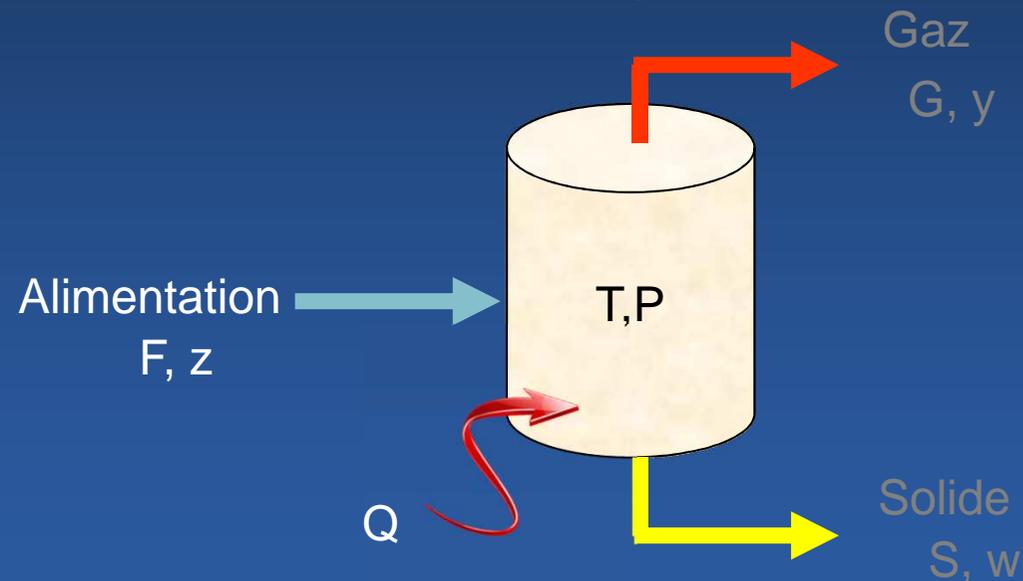
# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Bilans Matière Partiels

$$F \cdot z_i - G \cdot y_i - S \cdot w_i - \sum_r v_{i,r} \cdot \xi_r = 0$$



# Etape de modélisation

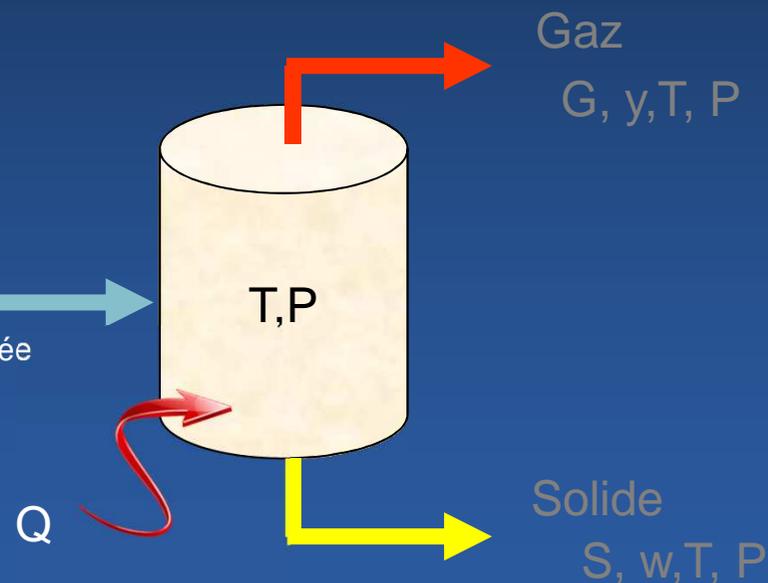
Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Bilan Enthalpique

$$F \cdot h^G(z, T^{\text{entrée}}, P^{\text{entrée}}) - G \cdot h^G(y, T, P) - S \cdot h^S(w, T, P) + Q = 0$$

Alimentation  
 $F, z, T^{\text{entrée}}, P^{\text{entrée}}$



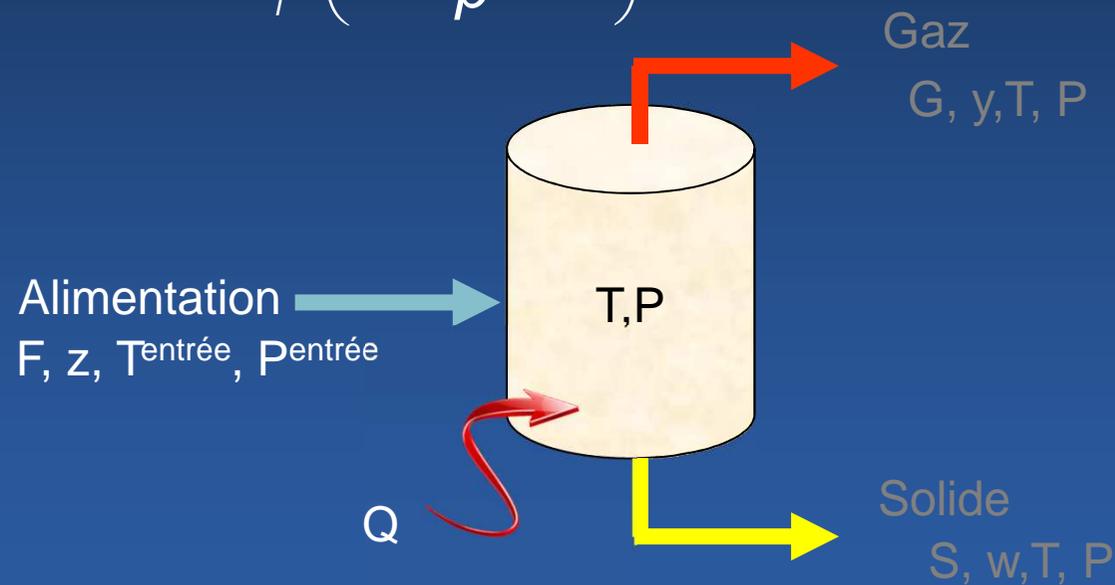
# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Equilibres chimiques phase gaz

$$\prod_i \left( \frac{f_i^G(T, P, y)}{p^0} \right)^{\nu_{i,r}} = K^0(T)$$



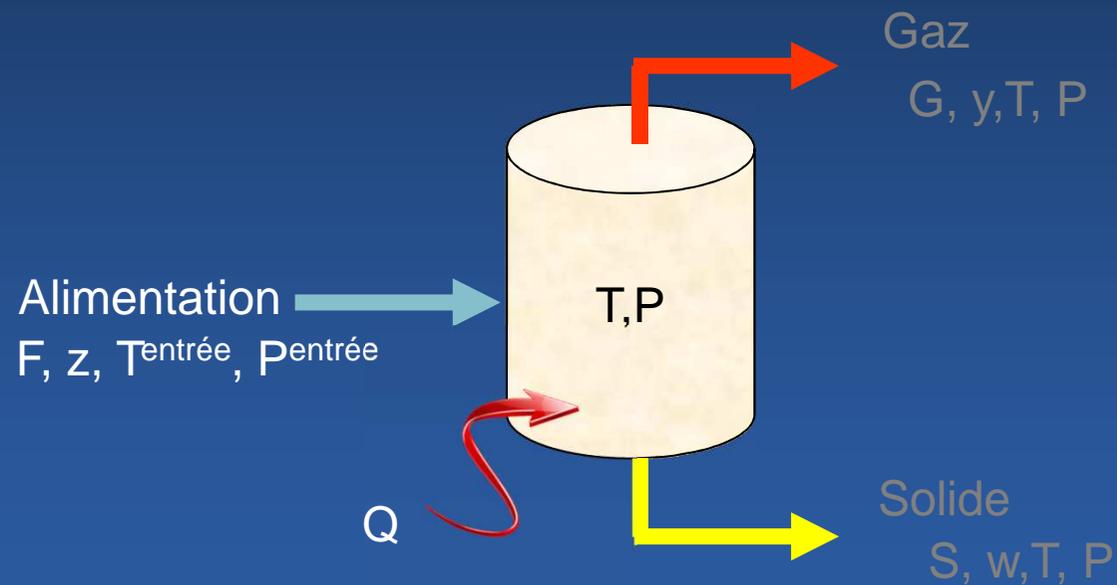
# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Equilibres physiques

$$y_i - K_i \cdot (y, w, T, P) \cdot w_i = 0$$



# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Les équations...

Sommation (équation de fermeture)

$$\sum_{i=1,nc} y_i + \tau^G - \sum_{i=1,nc} w_i - \tau^S = 0$$

Condition d'existence de phases

$$\tau^G . G = 0$$

$$\tau^S . S = 0$$



## Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Degré de liberté

$$\rightarrow (3n_c + r + 10) - (2n_c + r + 5) = n_c + 5$$

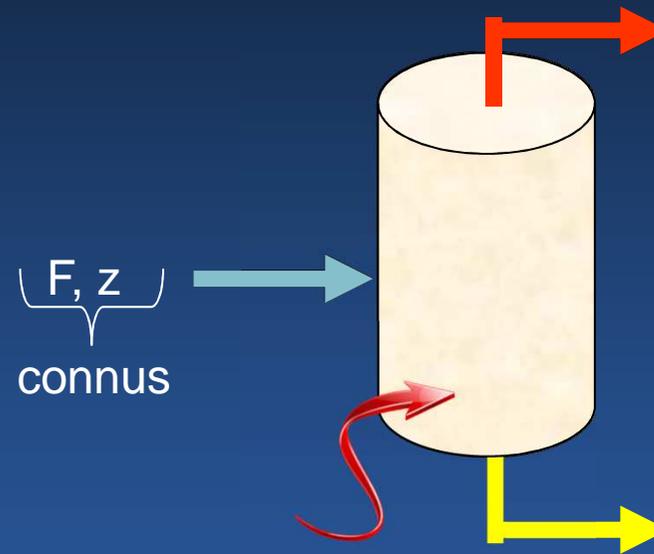
$(n_c + 5)$  variables doivent être fixées



# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Degré de liberté



# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Différentes configurations de Flash

Configuration	Paramètres fixés	Variables calculées
1	$F, z, Q, p_{\text{entrée}}, P, T_{\text{entrée}}$	$T, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$
2		
3		
4		
5		



# Etape de modélisation

Construction d'un modèle de flash réactif

Différentes configurations de Flash

Configuration	Paramètres fixés	Variables calculées
1	$F, z, Q, P_{\text{entrée}}, P, T_{\text{entrée}}$	$T, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$
2	$F, z, Q, P_{\text{entrée}}, P, T$	$T_{\text{entrée}}, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$
3	$F, z, Q, T_{\text{entrée}}, T, P$	$P_{\text{entrée}}, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$
4	$F, z, Q, T_{\text{entrée}}, T, P_{\text{entrée}}$	$P, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$
5	$F, z, P_{\text{entrée}}, P, T_{\text{entrée}}, T$	$Q, S, G, y, w, \tau^S, \tau^G, \xi$

↪ Le modèle du flash est construit



# Etape de modélisation

Choix des modèles thermodynamiques

Pourquoi ces propriétés comme :

- L'équilibre

$$F \cdot h^G(z_{\text{entrée}}, T, P, y) - G \cdot h^G(y, T, P) - S \cdot h^S(w, T, P) + Q = 0$$
$$\prod_i \left( \frac{f_i}{p^0} \right)^{v_i} = K^0(T)$$

$$y_i - K_i(y, w, T, P) \cdot w_i = 0$$



# Etape de modélisation

Choix des modèles thermodynamiques

Approche  $\phi\phi$

Equation d'état et règles de mélange associées

*Choix complexe...*

Equation d'état de Peng Robinson associée aux règles de vdW

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v^2 + 2vb_m - b_m^2}$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right)$$

avec  $k_{ij} = k_{ji}$  et  $k_{ii} = 0$



# Etape de modélisation

Choix des modèles thermodynamiques

Fugacités

- Liquide ou vapeur  $f_i(T, P, z_i) = \phi_i(T, P, z_i) \cdot z_i \cdot P$



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur

$$f^{*S}(T, P) = \phi^{*V}(T, P^{\text{sub}}(T)) P^{\text{sub}}(T) \exp\left(\int_{P^{\text{sub}}(T)}^P \frac{v^{*S} dP}{RT}\right)$$

(Hugh et al, 1988)



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur

$$\cancel{\psi^S(T, P) = \psi^V(T, P_{sub}(T)) P_{sub}(T) \exp\left(\int_{P_{sub}(T)}^P \frac{v^S}{RT} dP\right)}$$



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur (LW)

$$\ln \frac{f^{*S}(T,P)}{f^{*L}(T,P)} = -\frac{\Delta h^f(T^f, P)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^f} \right) - \frac{\Delta c_p^{*SL}}{R} \left[ \ln \left( \frac{T^f}{T} \right) + \frac{T^f}{T} - 1 \right]$$

(Prausnitz et al, 1986)



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur (MLW1)

$$\ln\left(\frac{f^{*S}(T, P^a)}{f^{*L}(T^f, P^a)}\right) = \left(\frac{-\Delta h^f(T^f, P^a) + HC - \Delta h^V(T^f, P^{sat})}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^f}\right) - \int_{T^f}^T \frac{(c_p^{*S}(T, P^a) - c_p^{GP}(T))dT}{RT^2}$$

$$\text{avec } HC = H^{res,V}(T^f, P^{sat}) + (v^{*L} - T^f \left(\frac{\partial v^{*L}}{\partial T}\right)_{P^a})(P^a - P^{sat})$$



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur (MLW2)

$$\ln\left(\frac{f^{*S}(T, P^a)}{f^{*L}(T^f, P^a)}\right) = \left(\frac{-\Delta h^f(T^f, P^a) + h^{\text{res},L}(T^f, P^a)}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^f}\right) - \int_{T^f}^T \frac{(c_p^{*S}(T, P^a) - c_p^{\text{GP}}(T))dT}{RT^2}$$

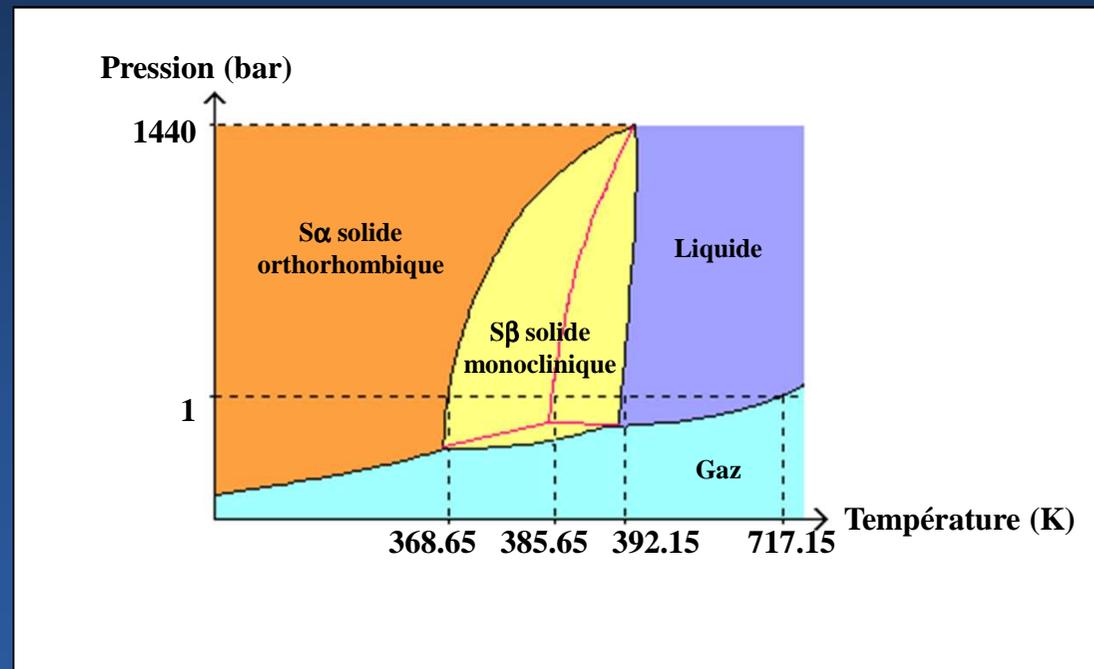


# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur Transition solide



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Fugacités

- solide pur

*Transition solide*

$$\ln \frac{f^{*\alpha}(T, P)}{f^{*\beta}(T, P^a)} = -\frac{\Delta h^{\text{tr}}(T^{\text{tr}}, P^a)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{tr}}} \right) + \int_{P^a}^P \frac{v^{*\alpha}}{RT} dP$$
$$- \int_{T^{\text{tr}}}^T \frac{(c_p^{*\alpha}(T, P^a) - c_p^{*\beta}(T, P^a)) dT}{RT^2}$$



# Etape de modélisation

## Choix des modèles thermodynamiques

### Enthalpie

- Liquide ou vapeur

$$h(T, P, z) = h^{\text{res}}(T, P, z) + h^{\text{GP}}(T, z)$$

- Solide

$$h^{*\beta}(T, P) = h^{*L}(T^f, P^a) - \Delta h^f(T^f, P^a) + \int_{T^f}^T c_p^{*\beta}(T, P^a) dT + v^{*\beta}(P - P^a)$$

*Transition solide*

$$h^{*\alpha}(T, P) = h^{*\beta}(T^{\text{tr}}, P^a) - \Delta h^{\text{tr}}(T^{\text{tr}}, P^a) + \int_{T^{\text{tr}}}^T c_p^{*\alpha}(T, P^a) dT + v^{*\alpha}(P - P^a)$$



# Etape de modélisation

Choix des modèles thermodynamiques

Constante d'équilibre chimique

- ne dépend que de T



## Etape de modélisation

- Formulation mathématique du modèle : ✓
- Choix des modèles thermodynamiques : ✓
- Paramètres du modèle :



# Etape de modélisation

## Paramètres du modèle

### ❶ coordonnées critiques

Détermination des coordonnées critiques du soufre

$$f^{obj} = \sum_{i=1}^3 \sqrt{\frac{1}{npexp(i)} \sum_{j=1}^{npexp(i)} \left( \frac{y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{cal}}{y_{i,j}^{exp}} \right)^2}$$

### ❷ coefficients d'interactions binaires

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right)$$

avec  $k_{ij} = k_{ji}$  et  $k_{ii} = 0$



# Etape de modélisation

## Paramètres du modèle

### ② coefficients d'interactions binaires

↪ données expérimentales nécessaires ...

mais rares

et

en dehors du domaine T et P d'intérêt



# Etape de modélisation

## Résultats

- hypothèse dite des condensats

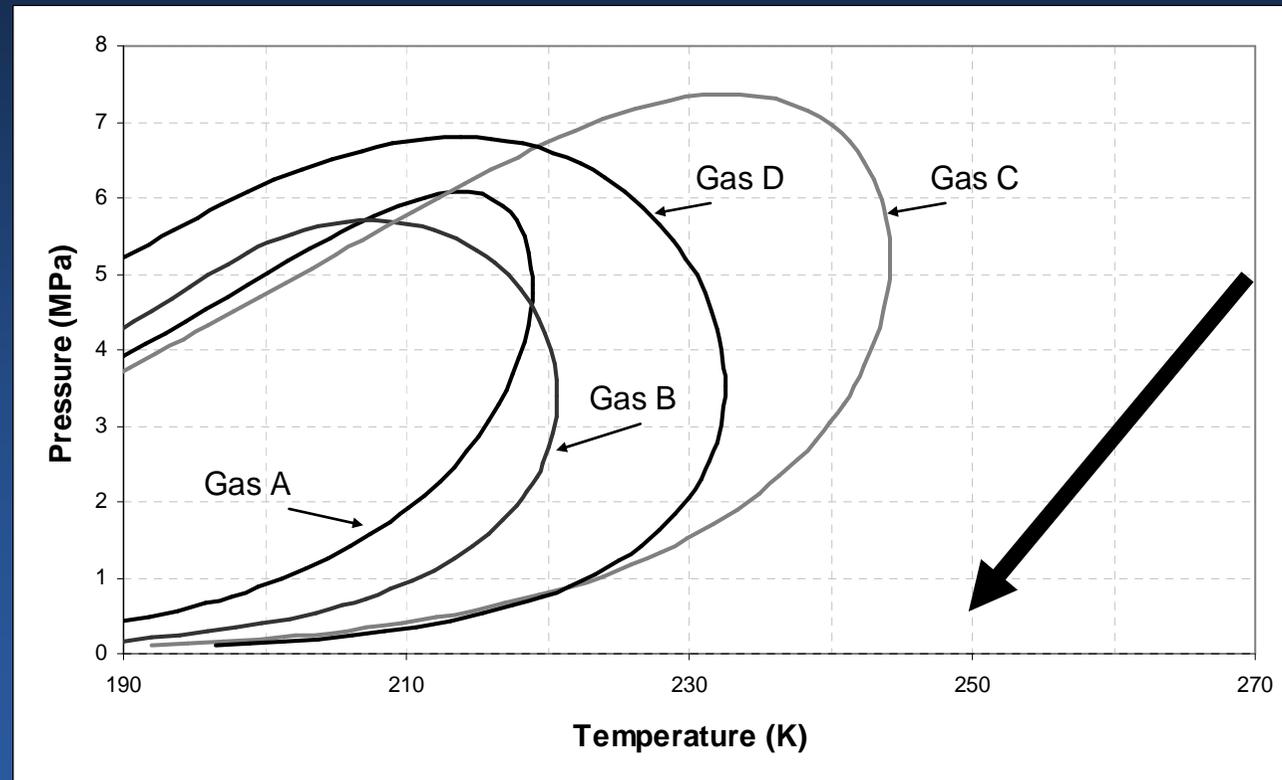
	Gaz A	Gaz B	Gaz C	Gaz D
CH <sub>4</sub>	90.69	96.79	82.73	83.92
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.88	2.21	12.2	3.62
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.82	0.09	2.69	0.74
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.12	0.54	0.39	0.24
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	0.05	0.14
N <sub>2</sub>	0.49	0.37	1.36	10.1
CO <sub>2</sub>	-	-	0.57	1.24
H <sub>2</sub> S	-	-	-	-



# Etape de modélisation

## Résultats

- hypothèse dite des condensats



# Etape de modélisation

## Résultats

- hypothèse de la désublimation

$\Delta P$ (fixée) bar	Gaz C	
	T sortie (calculée) K	Soufre précipité (calculé) Masse %
45	246.5	99.94
35	254.4	99.47
25	262.1	96.11
20	265.8	90.46
15	269.5	78.34
11	272.3	61.03

	Gas C
CH <sub>4</sub>	82.73
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.69
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.39
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.05
N <sub>2</sub>	1.36
CO <sub>2</sub>	0.57
H <sub>2</sub> S	-

Tentrée = 280 K



# Etape de modélisation

## Conclusions

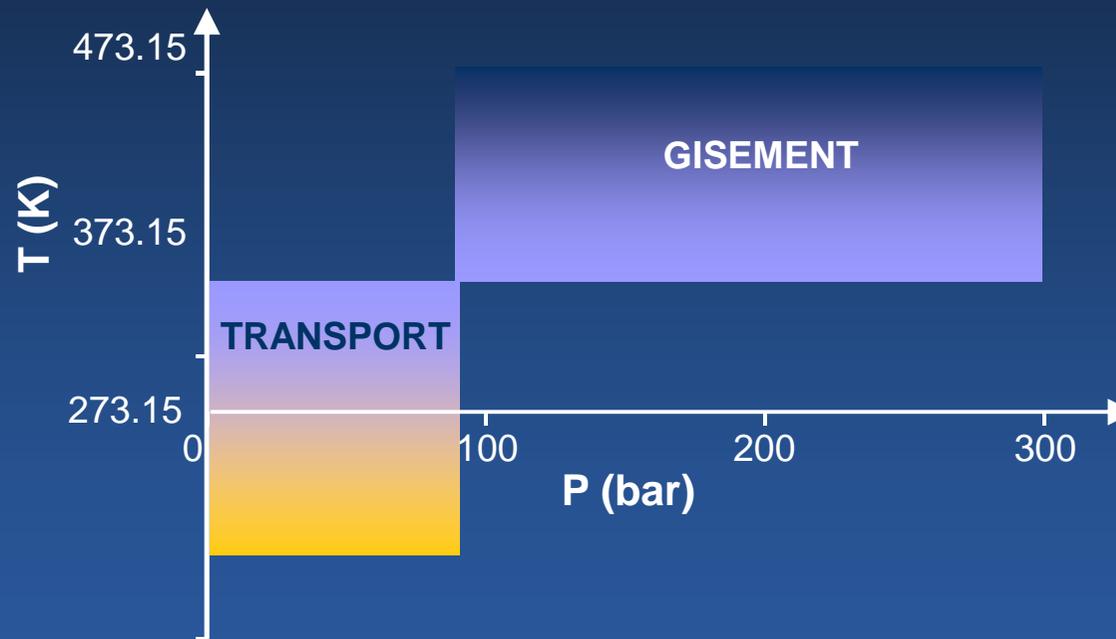
- Mise en évidence de la réalité du problème
- Progression dans la compréhension du phénomène de dépôt
  - ↳ soufre
  - ↳ désublimation apparaît comme le mécanisme le plus probant



# Etape de modélisation

## Conclusions

- Carence en données expérimentales



# Etape de modélisation

## Conclusions

- Modèle utilisé en prédiction pure

⇒ Nécessité d'une étude expérimentale





Etape expérimentale

# Etape expérimentale

## Bibliographie

⇒ Peu de données de solubilités du soufre dans un système gazeux publiées

⇒ Solubilité du soufre dans des gaz purs

- $\text{H}_2\text{S}$
- $\text{CO}_2$
- $\text{CH}_4$



# Etape expérimentale

## Bibliographie

		T (K)	P (bar)	Solubilité du soufre (kg.Nm <sup>-3</sup> )
Kennedy et Wieland (1960)	H <sub>2</sub> S	366.5	206.8	2.179E-02
	CO <sub>2</sub>			4.541E-04
	CH <sub>4</sub>			4.149E-05
Gu et al. (1993)	H <sub>2</sub> S	363.2	191.4	8.373E-02
	CO <sub>2</sub>	383.2	189.7	2.748E-04
	CH <sub>4</sub>		205.2	9.270E-05

Solubilité du soufre dans H<sub>2</sub>S > Solubilité dans CO<sub>2</sub> > Solubilité CH<sub>4</sub>



# Etape expérimentale

## Bibliographie

		T (K)	P (bar)	Solubilité du soufre (kg.Nm <sup>-3</sup> )
Kennedy et Wieland (1960)	H <sub>2</sub> S	366.5	206.8	2.179E-02
	CO <sub>2</sub>			4.541E-04
	CH <sub>4</sub>			4.149E-05
Gu et al. (1993)	H <sub>2</sub> S	363.2	191.4	8.373E-02
	CO <sub>2</sub>	383.2	189.7	2.748E-04
	CH <sub>4</sub>		205.2	9.270E-05

Valeurs rares et parfois discordantes



# Etape expérimentale

## Bibliographie

		T (K)	P (bar)	Solubilité du soufre (kg.Nm <sup>-3</sup> )
Kennedy et Wieland (1960)	H <sub>2</sub> S	366.5	206.8	2.179E-02
	CO <sub>2</sub>			4.541E-04
	CH <sub>4</sub>			4.149E-05
Gu et al. (1993)	H <sub>2</sub> S	363.2	191.4	8.373E-02
	CO <sub>2</sub>		189.7	2.748E-04
	CH <sub>4</sub>	383.2	205.2	9.270E-05

Solubilité très faible...



# Etape expérimentale

## Bibliographie

Mise en évidence d'un protocole opératoire

- ❶ Saturation du gaz en soufre
- ❷ Piégeage du soufre
- ❸ Analyse



# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

### Saturation du gaz en soufre

Cellule d'équilibre thermostatée agitée à volume variable



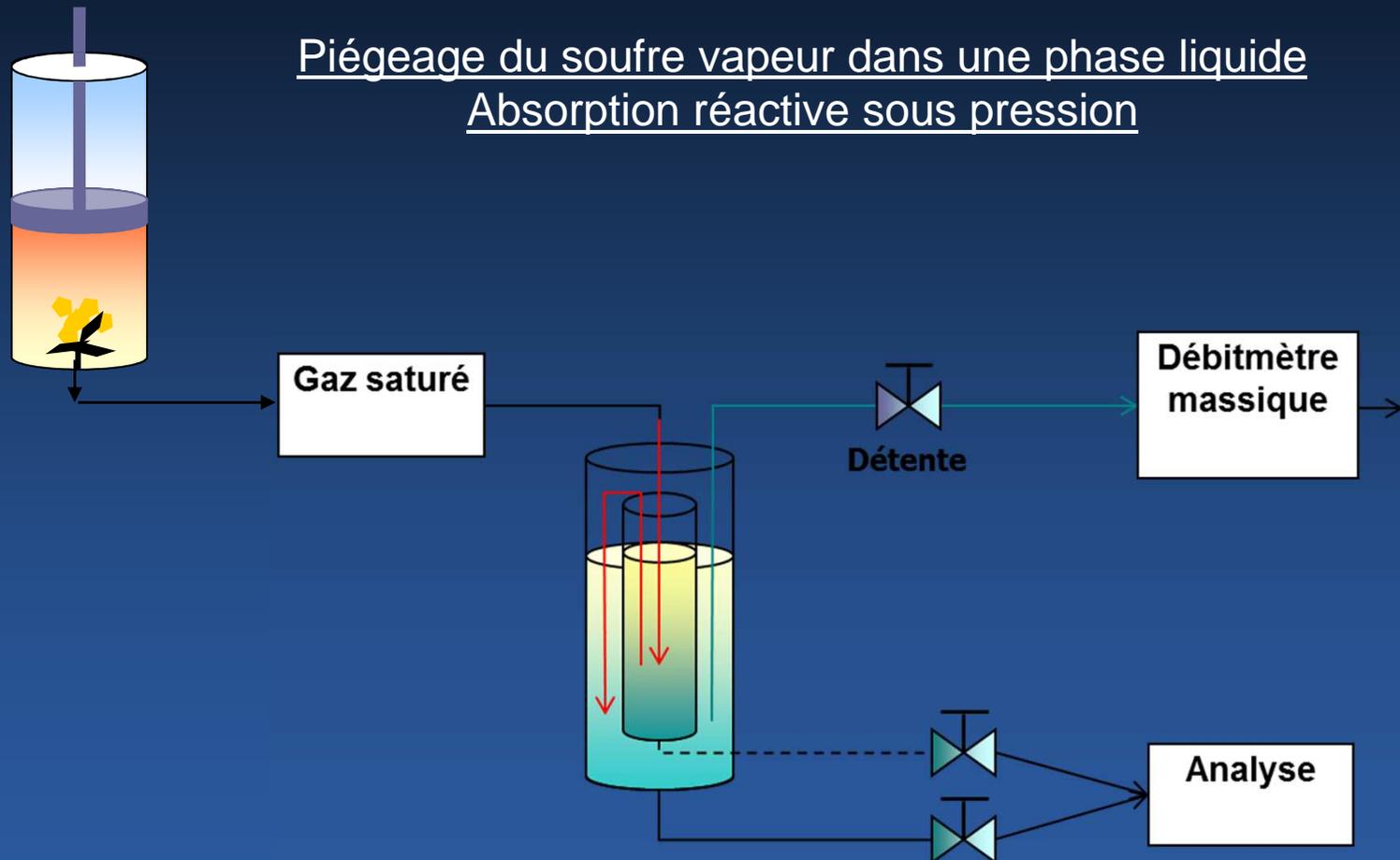
Agitation 12h



# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

Piégeage du soufre vapeur dans une phase liquide  
Absorption réactive sous pression



# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

### Quantification du soufre solide piégé



Chromatographie Phase Gaz  
DéTECTEUR à photométrie de flamme FPD

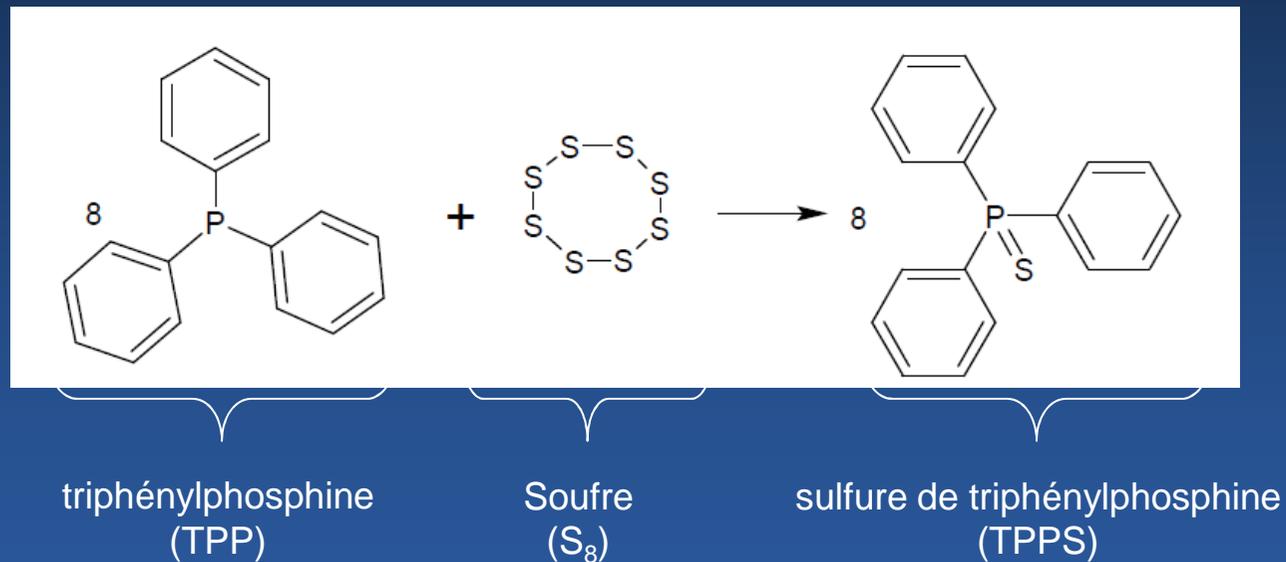


# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

Quantification du soufre solide piégé  
CPG - détecteur à photométrie de flamme FPD, mode P

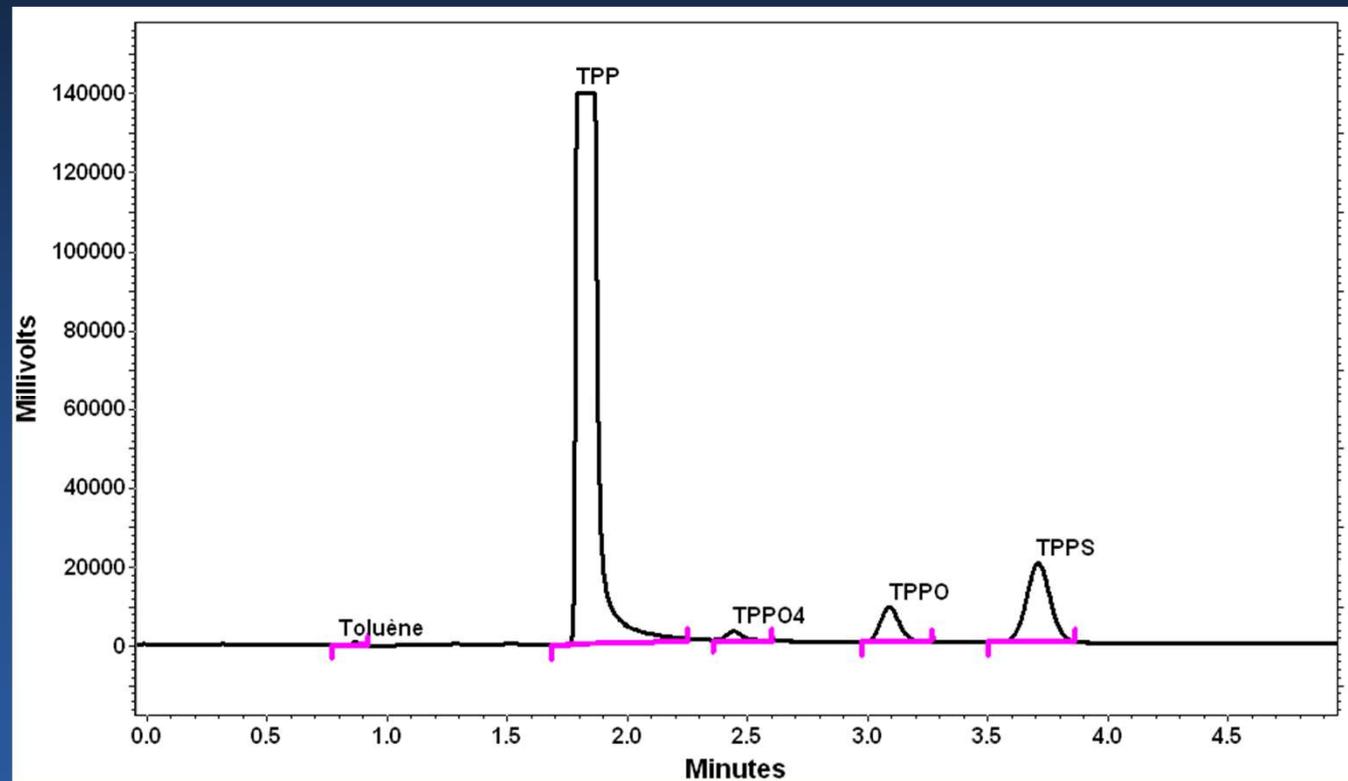
Bartlett et Mergurian (1956)



# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

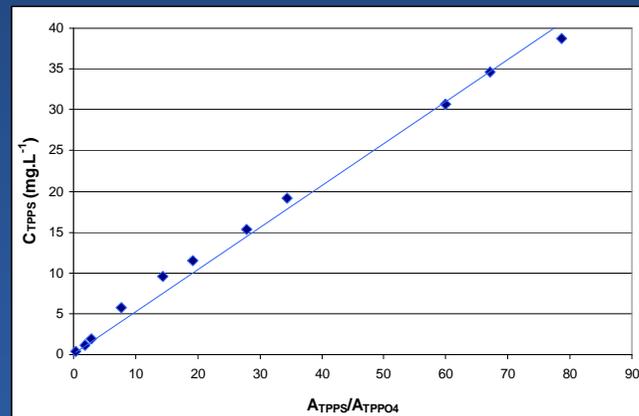
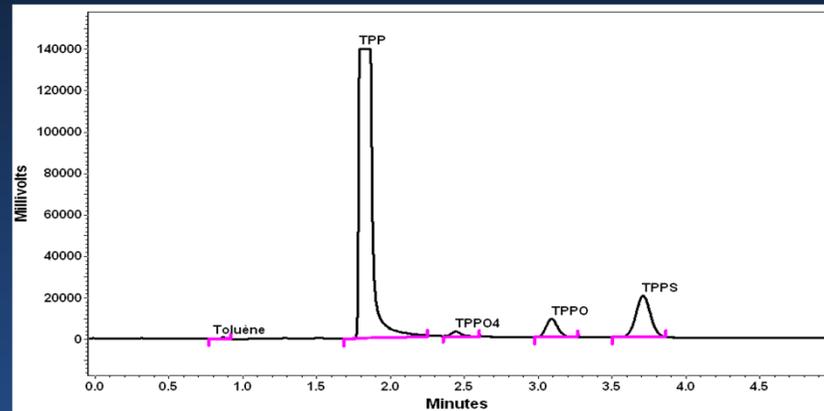
### Quantification du soufre solide piégé



# Etape expérimentale

## Protocole expérimental

### Quantification du soufre solide piégé



Concentration en soufre de la solution analysée



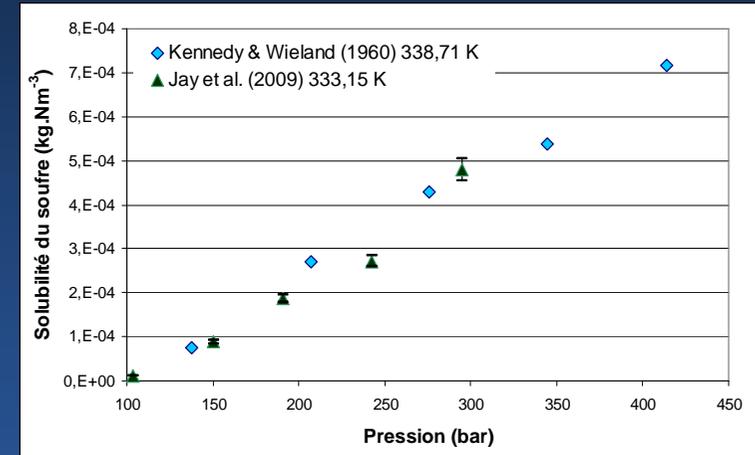
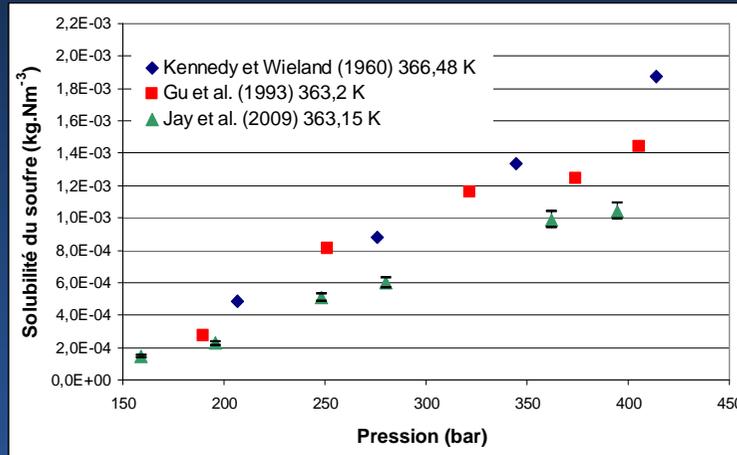
Teneur en soufre du gaz



# Etape expérimentale

## Résultats

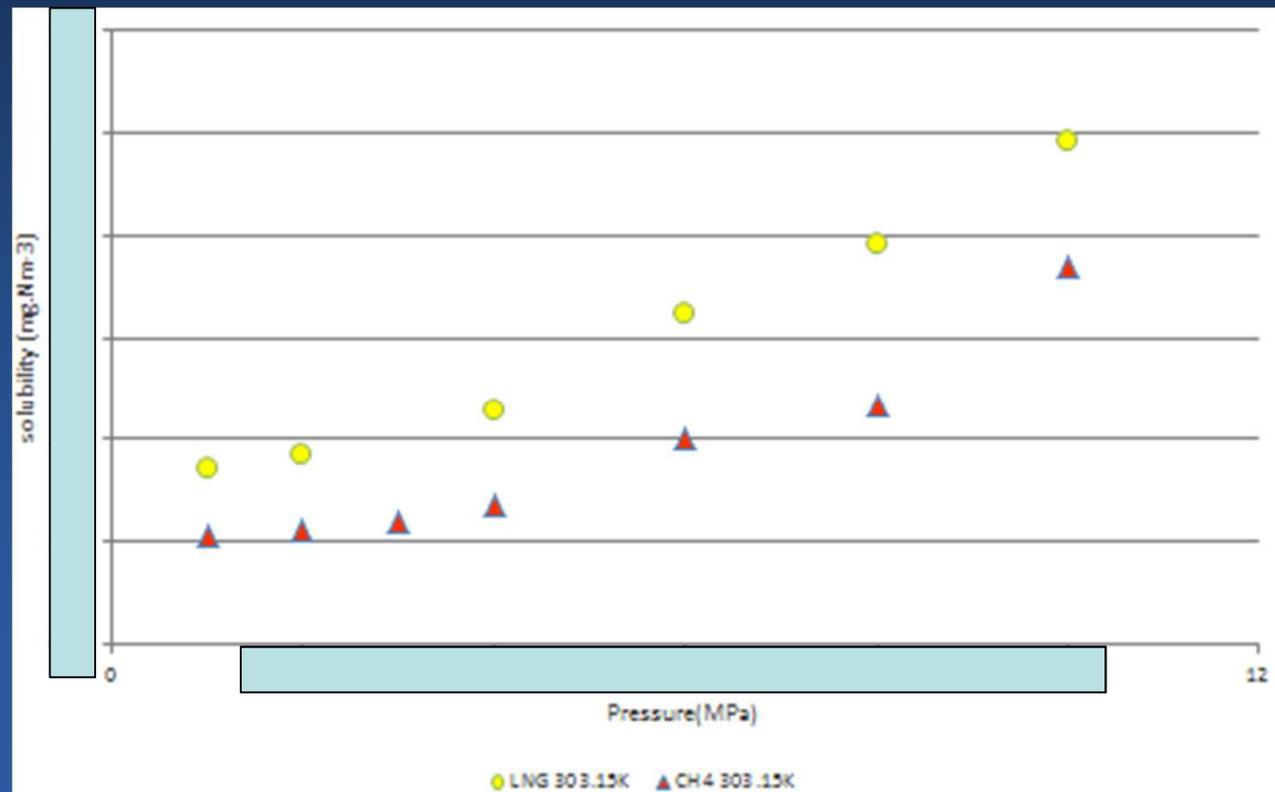
### Solubilité du soufre dans le CO2 à 363 K et 333 K



# Etape expérimentale

## Résultats

	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	IsoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	IsoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	NéoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>
% vol	94,463	3,988	0,910	0,248	0,213	0,079	0,022	0,004	0,073



# Conclusions et perspectives

# Conclusions et perspectives

## Conclusions

- Des avancées scientifiques sur le sujet
  - ↳ Une reconnaissance industrielle
  - ↳ Une certaine reconnaissance académique
- un vrai travail d'équipe !
  - ↳ Jean-Michel aux méthodes, Cédric au clavier, Jean-Marc aux clés de 12, Jacques à la réaction, Jean-Paul partout, François aux transferts... Erwin à la suite.



# Conclusions et perspectives

## Perspectives... modélisation

- **Thermodynamique**

- ↳ Intégration de l'eau

- ↳ Extension du modèle aux conditions de production riche en soufre

- **Couplage avec l'écoulement**

- ↳ Intégration des transferts

- ↳ Gestion de l'apparition/disparition des phases liquides ou solides (dynamique, dans et hors pipe)

- ↳ Intégration de la taille des particules (cristallisation)



# Conclusions et perspectives

## Perspectives... expérimentales

- Enrichissement du gaz en  $H_2S$
- ↳ Validité de la méthode d'analyse actuelle...





Merci de votre attention...

