

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme :

MASTER

Présenté par :

KHELKHAL Hadjer

SEBA Nesrine

Filière : Hydrocarbures

Option : Génie Pétrolier : Production des Hydrocarbures

Thème

**ETUDE DE LA FORMATION DES HYDRATES ET LEUR INHIBITION DANS LE
RESEAU DE GAS-LIFT DU CHAMP DE HASSI MESSAOUD**

Devant le jury :

GARECHE Mourad	MC(A)	UMBB	Président
BENYOUNES Khaled	MC(A)	UMBB	Encadreur
HAMMOUDI Tarik	MC(B)	UMBB	Examineur
SAIFI Redha	MA(B)	UMBB	Examineur
BAHNOUS Dounya	MA(B)	UMBB	Examinatrice

Remerciements

En premier lieu nous remercions DIEU le tout puissant qui nous a facilité le chemin et nous a donné la persévérance pour réaliser ce modeste travail.

Nous présentons nos sincères remerciements à M.BOUDJEMAA Nadir sans qui tout cela n'aurait pas eu lieu.

Nous remercions aussi le professeur K.BENYOUNES, notre encadreur pour sa bienveillance, son suivi et ses suggestions.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à M.BELGHOMARI et tous les ingénieurs du service gas-lift HMD, FETHI, HOUACHE et spécialement Imad qui nous a généreusement aidé.

A la fin nous remercions tous nos amis qui nous ont soutenu durant ce travail, particulièrement Hanane.

Dédicace

*Je remercie le bon Dieu qui m'a accordé cette chance, de pouvoir finir
mes études.*

*Je dédie ce modeste travail à mes parents qui ont tout fait pour que je
réussisse, que Dieu les garde, à mes sœurs, ma grand-mère, mon cousin
Amine et tout le reste de la famille.*

*A mon binôme, Nesrine qui a été patiente et courageuse tout au long
de la rédaction du mémoire malgré les circonstances.*

*Sans oublier mes amis et en particulier ceux qui ont cru en moi et m'ont
encouragé et aidé à accomplir ce travail qui me paraissait titanesque.*

*A mon professeur de Math Mr Khaddari du collège des filles
Salima Taleb.*

A Mr Sloan, merci pour la citation :

*« People don't care how much you know, until they know how much
you care » J. C. Maxwell*

Hadjer

Dédicace

« J'ai semé mes douleurs au champ de l'endurance : des joies y ont poussé »

Gibran Khalil Gibran

*A mes très chères parents et mon courageux frère adoré TAREK,
A ma MIMA, ma sœurlette ARIDJ, mon cousin NASSIM et toute ma famille.
A ma patiente et bosseuse binôme HADJER et au défunt M. BOUICHÈ.*

Nesrine

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des figures	ix
Liste des tableaux.....	xii
Nomenclature.....	xiii
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Présentation du Champ de HMD

1.1 Historique du champ.....	02
1.2 Situation du champ de Hassi Messaoud.....	02
1.2.1 Situation géographique.....	02
1.2.2 Situation géologique.....	03
1.3 Description du réservoir.....	04
1.3.1 Subdivision diagraphique.....	04
1.3.2 Subdivision pétrophysique et notion de drain.....	05
1.4 Caractéristiques du réservoir.....	05
1.5 Caractéristiques des fluides et de la roche.....	05
1.6 Zonation du champ de Hassi Messaoud.....	06
1.7 Développement de gisement et problèmes d'exploitation.....	07
1.7.1 Production.....	07
1.7.2 Liaison couche-trou.....	07
1.7.3 Maintien de pression.....	08
1.7.4 Problèmes d'exploitation.....	08
1.8 Conclusion.....	08

Chapitre 2 : Généralité sur le Gas-lift à Hassi Messaoud

2.1 La vie d'un puits de Pétrole.....	10
2.2 Définition et principe du Gas-lift.....	11
2.3 Types de Gas-lift.....	11
2.3.1 Gas-lift continu.....	11
2.3.2 Gas-lift intermittent.....	11
2.4 Applications du Gas-lift.....	12
2.5 Pourquoi le Gas-lift à Hassi Messaoud ?.....	13
2.6 Les types de complétions à Hassi Messaoud.....	13
2.6.1 Complétion Concentrique.....	13
2.6.2 Complétion Télescopique.....	14
2.6.3 Complétion Chemisage.....	14
2.6.4 Complétion Tubing Punché.....	15
2.6.5 Complétion SPM (Side Pocket Mandrel).....	15
2.6.6 Complétion puits horizontaux en Gas-lift.....	16
2.7 Situation actuelle du Gas-lift à Hassi Messaoud.....	16
2.8 Contraintes d'exploitation du Gas-lift à HMD.....	20

Chapitre 3 : Généralités sur les Hydrates de Gaz Naturel

3.1 Définition des hydrates.....	21
3.2 Conditions de formation des hydrates.....	21
3.3 Les cavités des hydrates.....	23
3.4 Structures des hydrates.....	24
3.4.1 Structure I.....	24
3.4.2 Structure II.....	25
3.4.3 Structure H.....	25
3.5 Caractéristiques des molécules emprisonnées.....	28

3.6 Propriétés des hydrates.....	30
3.6.1 Le nombre d'hydratation.....	31
3.6.2 Volume molaire des hydrates.....	31
3.6.3 La masse volumique.....	32
3.6.4 L'enthalpie de formation /dissociation des hydrates.....	33
3.6.5 Pouvoir calorifique.....	35
3.6.6 Conductivité thermique.....	36
3.6.7 Propriétés mécaniques.....	37

Chapitre 4 : Conditions Thermodynamiques et Cinétique de Formation des Hydrates

4.1 Diagramme de phase.....	38
4.2 Modélisation thermodynamique des équilibres entre phase en présence d'hydrates.....	40
4.2.1 Conditions d'équilibre entre phase.....	41
4.2.2 Calcul d'équilibre en présence d'hydrates de gaz.....	42
4.2.2.1 Analogie avec l'adsorption de Langmuir.....	43
4.2.2.2 Le modèle de Van Der Waals et Platteeuw.....	43
4.2.2.3 Modélisation des équilibres HLV.....	45
4.2.3 Méthode graphique.....	48
4.3 Cinétique de formation des hydrates.....	49
4.3.1 Introduction.....	49
4.3.2 Nucléation des hydrates.....	51
4.3.3 Croissance des hydrates.....	52
4.3.4 Effet mémoire.....	52
4.3.5 Modèles cinétiques.....	53

Chapitre 5 : Prévention et Dissociation des Hydrates

5.1 Introduction.....	54
-----------------------	----

5.2 Méthodes préventives.....	54
5.2.1 Les inhibiteurs chimiques.....	54
5.2.1.1 Inhibiteurs thermodynamiques.....	55
5.2.1.2 Inhibiteurs à faible dose.....	60
5.2.2 La déshydratation.....	63
5.2.3 Prévention thermique passive.....	66
5.2.4 Prévention thermique active.....	70
5.3 Méthodes curatives.....	72
5.3.1 Le raclage.....	72
5.3.2 La dépressurisation.....	73
5.3.3 Le Coiled Tubing.....	75
5.4 Vers un nouveau concept.....	75

Chapitre 6 : Partie Pratique

6.1 Problématique.....	77
6.2 Investigation sur la source du problème.....	77
6.2.1 Composition et diagramme de phase du gaz d'injection.....	77
6.2.2 L'opération de Monitoring.....	79
6.2.3 Interprétation.....	81
6.3 Partie calcul.....	82
6.3.1 Présentation du logiciel PIPESIM.....	82
6.3.2 Travail effectué avec PIPESIM.....	83
6.3.2.1 Réalisation du schéma d'installation de surface.....	83
6.3.2.2 La saisie de la composition du gaz.....	84
6.3.3 Courbe P-T de formation d'hydrates.....	86
6.3.3.1 Comparaison des résultats de simulation avec les résultats mesurés sur chantier.....	86

6.3.3.2 Identification des conditions d'injection idéales pour prévenir la formation d'hydrates.....	87
3.6.4 Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates....	88
6.3.4.1 Méthanol (MeOH).....	88
6.3.4.2 Ethanol.....	89
6.3.4.3 Ethylène Glycol (EG).....	90
6.3.4.4 Di-Ethylène Glycol (DEG).....	91
6.3.4.5 Tri-Ethylène Glycol (TEG).....	91
6.3.4.6 Comparaison de l'efficacité des inhibiteurs utilisés.....	92
6.3.4.7 Comparaison entre l'éthylène glycol et le méthanol.....	94
6.4 Mécanisme d'injection des inhibiteurs (Skid d'injection).....	96
6.4.1 Problèmes d'exploitation des skids.....	98
6.5 Pièges à sable.....	98
6.6 Conclusion.....	99
Conclusion Générale et Recommandations.....	100
Bibliographie.....	102
Annexes.....	104

Liste des figures

Figure 1.1 : Situation géographique du champ de Hassi Messaoud.....	3
Figure 1.2 : Situation géologique du champ de HMD.....	4
Figure 1.3 : Carte des zones du champ de Hassi-Messaoud.....	6
Figure 1.4 : Stratigraphie du champ de HMD.....	9
Figure 2.1 : Types de Gas-lift.....	12
Figure 2.2 : Complétion télescopique.....	14
Figure 2.3 : Complétion chemisage.....	14
Figure 2.4 : Complétion tubing punché.....	15
Figure 2.5 : Complétion SPM.....	15
Figure 2.6 : Carte représentative de desserte HP et GL à Hassi Messaoud.....	17
Figure 2.7 : Evolution en consommation gaz	17
Figure 2.8 : Evolution en nombre de puits.....	18
Figure 2.9 : Evolution de la production au Gas-lift.....	18
Figure 2.10 : Schéma représentant le réseau GL à Hassi Messaoud.....	19
Figure 2.11 : Givrage au niveau d'un puits en Gas lift.....	20
Figure 3.1 : Structure cristalline de la glace et de l'hydrate.....	21
Figure 3.2 : Géométrie des cavités.....	23
Figure 3.3 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer.....	24
Figure 3.4 : Structure cristalline des unités d'hydrates: sI (a), sII (b) et sH (c).....	26
Figure 3.5 : Cavités constituant les structure sI, sII et sH	27

Figure 3.6 : Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées.....	30
Figure 4.1 : Equilibre de phase d'un système contenant de l'eau et du gaz.....	38
Figure 4.2 : Equilibre de phase de quelques hydrates.....	40
Figure 4.3 : Courbe de formation des hydrates de gaz naturel	48
Figure 4.4 : Consommation de gaz pendant la formation d'hydrates.....	49
Figure 4.5 : Courbe P-T de formation d'hydrate de méthane.....	50
Figure 4.6 : Différents types de germination.....	51
Figure 5.1 : Schéma montrant l'effet des THI sur la courbe d'équilibre des hydrates.....	55
Figure 5.2 : Comparaison entre l'effet inhibitoire du MeOH, EG et TEG.....	58
Figure 5.3 : Effet d'un inhibiteur cinétique sur la nucléation et/ou la croissance d'un hydrate de gaz.....	60
Figure 5.4 : Structures de trois inhibiteurs cinétiques.....	61
Figure 5.5 : Effet d'un agent anti agglomérant.....	62
Figure 5.6 : Mécanisme d'action des AA dans un système à dominance de gaz.....	63
Figure 5.7 : Organigramme simplifié d'une unité de déshydratation de glycol.....	64
Figure 5.8 : Organigramme simplifié d'une installation d'une unité de réfrigération avec injection de glycol et sa récupération.....	65
Figure 5.9 : Principe de fonctionnement d'une isolation PCM.....	67
Figure 5.10 : Configuration schématique typique d'un Pipe-in-Pipe.....	68
Figure 5.11 : Schéma d'un pipeline type VIT.....	69
Figure 5.12 : Chauffage avec circulation d'eau chaude.....	71
Figure 5.13 : Chauffage électrique.....	71
Figure 5.14 : Un racleur passant dans un pipeline.....	72

Figure 5.15 : Dissociation par dépressurisation.....	73
Figure 5.16 : Dissociation radiale de bouchons d'hydrates.....	74
Figure 6.1 : Manque à produire suite aux arrêts Gas-lift pendant l'année 2015 à Hassi Messaoud.....	78
Figure 6.2 : Diagramme de phase du gaz d'injection à la station de compression.....	79
Figure 6.3 : Schéma descriptif de l'installation de surface via PIPESIM.....	83
Figure 6.4 : Saisie de la composition dans PIPESIM.....	84
Figure 6.5 : Nouvelles composition du gaz après flash.....	85
Figure 6.6 : Courbe P-T de formation d'hydrates.....	86
Figure 6.7 : Comparaison entre résultats de simulation et les résultats expérimentaux.....	87
Figure 6.8 : Courbe de formation d'hydrates et profil d'injection.....	88
Figure 6.9 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentration de méthanol.....	89
Figure 6.10 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations d'éthanol.....	90
Figure 6.11 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentration d'EG.....	90
Figure 6.12 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentration de Di-éthylène glycol.....	91
Figure 6.13 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentration de Tri-éthylène glycol.....	92
Figure 6.14 : Courbes de formation d'hydrates en présence de différents inhibiteurs à 0.01 stm ³ /Jr.....	93
Figure 6.15 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentration d'EG.....	93
Figure 6.16 : Skid d'injection.....	97
Figure 6.17 : Entré et Sortie de raccordement du Skid d'injection.....	97
Figure 6.18 : Piège à sable.....	99

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz.....	27
Tableau 3.2 : Possibilité d'occupation des différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.....	29
Tableau 3.3 : Masse volumiques de certains hydrates à 0°C.....	33
Tableau 3.4 : Coefficients de calcul de l'enthalpie de dissociation.....	35
Tableau 3.5 : Enthalpie de formation/dissociation de quelques hydrates.....	35
Tableau 3.6 : Pouvoir calorifique de quelques hydrates.....	36
Tableau 3.7 : Conductivités thermiques expérimentales.....	36
Tableau 4.1 : Paramètres de Kihara pour les interactions hydrate-gaz.....	45
Tableau 4.2 : Coefficient pour le calcul de la constante de Langmuir selon Munk et al.....	46
Tableau 4.3 : Temps de nucléation pour les hydrates de méthane selon la source d'eau utilisée.....	53
Tableau 6.1 : Composition du gaz à la station de compression.....	77
Tableau 6.2 : Informations sur le puits MDZ595.....	79
Tableau 6.3 : Aperçu des données de l'opération de Monitoring.....	80
Tableau 6.4 : Points de formation des hydrates pendant l'opération.....	81
Tableau 6.5 : Nouvelles composition du gaz.....	82
Tableau 6.6 : Pressions et températures d'injection du gaz.....	87
Tableau 6.7 : Débits d'injection de méthanol.....	89
Tableau 6.8 : Prix des inhibiteurs d'hydrates.....	95

Nomenclature

P : Pression	Pa, Bar
T : Température	°K, °C
n_{hyd} : nombre d'hydratation	mole eau/mole gaz
$V_m^{\text{H-eau}}$: Volume de l'hydrate par mole d'eau	m^3/mole
$V_m^{\text{H-gaz}}$: Volume de l'hydrate par mole de gaz	m^3/mole
N_A : Nombre d'Avogadro	$6.02 \cdot 10^{23}$ molécules/mole
ρ_H : Masse volumique de l'hydrate	kg/m^3
V_{maille} : Volume de la maille élémentaire	m^3
N_{eau} : Nombre de molécules d'eau	/
M : Masse molaire	Kg/mole
R : constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
λ : conductivité thermique	W/m.K
θ_{ij} : Taux d'occupation de la cavité i par la molécule j	/
v_i : Nombre de cavités de type i par molécule d'eau	/
ΔH : Enthalpie de formation/dissociation d'hydrates	J/mole
μ_i : Potentiel chimique du composé i	J/mole
C_{ij} : Constante de Langmuir du composé j dans cavité i	Pa^{-1}
f_j : fugacité du composé j	Pa
k: Constante Boltzmann	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$w(r)$: Potentiel d'interaction	J
ε : le potentiel maximum d'interaction.	J

σ : distance centre-à-centre pour $w(r)=0$	Å
z : Nombre de coordination de la cavité	/
$\Delta\mu_w^{\beta-H}$: Différence de potentiel entre la phase hydrate et la phase hypothétique	J/mole
$\Delta\mu_w^{\beta-L}$: Différence de potentiel entre la phase liquide et la phase hypothétique	J/mole
γ_w : Coefficient d'activité de l'eau	/
X_w : la fraction molaire de l'eau dans la phase liquide	
$\Delta v_w^{\beta-R}$: Différence de volume molaire	m ³ /mole
$\Delta h_w^{\beta-R}$: Différence d'enthalpie entre la phase liquide et la phase hypothétique	J/mole
ΔC_p : différence de chaleur massique entre la phase liquide et la phase hypothétique	J/Kg°C
Z : Facteur de compressibilité des gaz	/
K_i : Coefficient d'équilibre	/
W : Concentration en pourcentage massique	%
K : Coefficient empirique	/
ΔT : abaissement de la température de formation des hydrates	°C
x_s : Fraction molaire de solvant en phase aqueuse	/
T_w : Température de formation des hydrates dans de l'eau pure	°K
T_s : Température de formation des hydrates dans une saumure	°K
T_{fs} : Température de fusion de la glace d'une saumure	°K

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le champ de Hassi Messaoud est très important, c'est un champ vaste qui fournit la majeure partie de la production d'huile en Algérie. En production depuis 1956, et suite au soutirage très important, la pression de gisement a atteint des valeurs ne permettant plus à un grand nombre de puits d'être éruptifs. Cela a nécessité la mise en place du système Gas-lift. Ce dernier assure 36% de la production totale d'huile à Hassi Messaoud.

La production à Hassi Messaoud, n'est pas stable au long de l'année, elle subit de multiples fluctuations dont les plus importantes sont en période hivernale. Durant cette période, la production subit des manques qui peuvent atteindre 1000 T/jr.

Ces manques sont essentiellement dus aux arrêts de Gas-lift déclenchés par le bouchage des lignes d'injection du gaz. La cause principale de ces bouchages est la formation des hydrates.

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins. Ils représentent l'un des problèmes majeurs dans l'industrie pétrolière et gazière surtout en off-shore où les conditions sont plus favorables à leur formation. Les hydrates peuvent boucher les pipelines causant leur rupture. Ils peuvent aussi réduire la section de passage des fluides produits provoquant des pertes de charge importantes. Cependant, il existe des moyens pour lutter contre les hydrates (injection d'inhibiteurs, chauffage, déshydratation etc.) qui seront détaillés ultérieurement dans ce mémoire.

Pour remédier au problème d'hydrates à Hassi Messaoud, la SONATRACH a essayé plusieurs méthodes dont le chauffage, la duse de fond ; mais cela n'a pas donné de résultats concluants. En fin 2014, elle a mis en place un système d'injection de méthanol, mais le problème persiste encore.

Dans ce mémoire, nous allons étudier d'une manière détaillée l'efficacité de différents inhibiteurs thermodynamiques afin de trouver l'inhibiteur idéal. Pour cela nous allons :

- ✓ Mettre en évidence la présence de la première cause de formation des hydrates qui est l'eau.
- ✓ Préciser les conditions de formation des hydrates au niveau du puits modèle.
- ✓ Délimitation de la zone hors risque de formation d'hydrates.
- ✓ Comparaison entre l'efficacité de différents inhibiteurs.
- ✓ Choix du meilleur inhibiteur.
- ✓ Recommandation de solutions alternatives.

CHAPITRE I
PRÉSENTATION DU CHAMP
DE HASSI MESSAOUD

1.1 Historique du champ

Après la mise en évidence par la sismique réfraction de la structure de Hassi-Messaoud comme étant un vaste dôme structural, la société SN REPAL implante le 16 Janvier 1956, le premier puits Md1, pas loin du puits chamelier de Hassi-Messaoud. Le 15 juin de la même année, ce forage a recoupé des grès cambriens à 3338m comme étant producteurs d'huile.

En mai 1957, la société CFPA réalise un puits Om1 à environ 7Km au Nord-Nord-Ouest du puits Md1, ce forage confirmait l'existence d'huile dans les grès du Cambrien. Par la suite, le champ de Hassi-Messaoud fut divisé en deux concessions distinctes : C.F.P.A pour le champ Nord. SN.REPAL pour le champ Sud.

La mise en production avait commencé en 1958 avec 20 puits d'exploitation. Dès lors, les forages se sont développés et multipliés sans cesse, jusqu'à arriver à plus de 1000 puits. Après plusieurs années de production, la pression du gisement a énormément chuté ce qui a incité à utiliser les méthodes de récupération secondaire (injection de gaz, d'eau, etc...).

1.2 Situation du champ Hassi Messaoud

1.2.1 Situation géographique

Le champ de Hassi Messaoud se situe au Nord-est du Sahara Algérien, à 850Km au Sud-est d'Alger et 350Km de la frontière Algéro-tunisienne et en bordure du grand erg oriental. Les dimensions du champ atteignent 2500 Km², il est limité au Nord par Touggourt et au Sud par Gassi-Touil, et à l'Ouest par Ouargla (Fig. 1.1).

📍 Son repérage en coordonnées géographiques est le suivant :

- Au nord par la latitude 32°15
- Au sud par la latitude 31°30
- A l'ouest par la longitude 5°40
- A l'est par la longitude 6°35

📍 En coordonnées Lambert :

- X= 790.000 à 840.000 Est.
- Y= 110.000 à 150.000 Nord

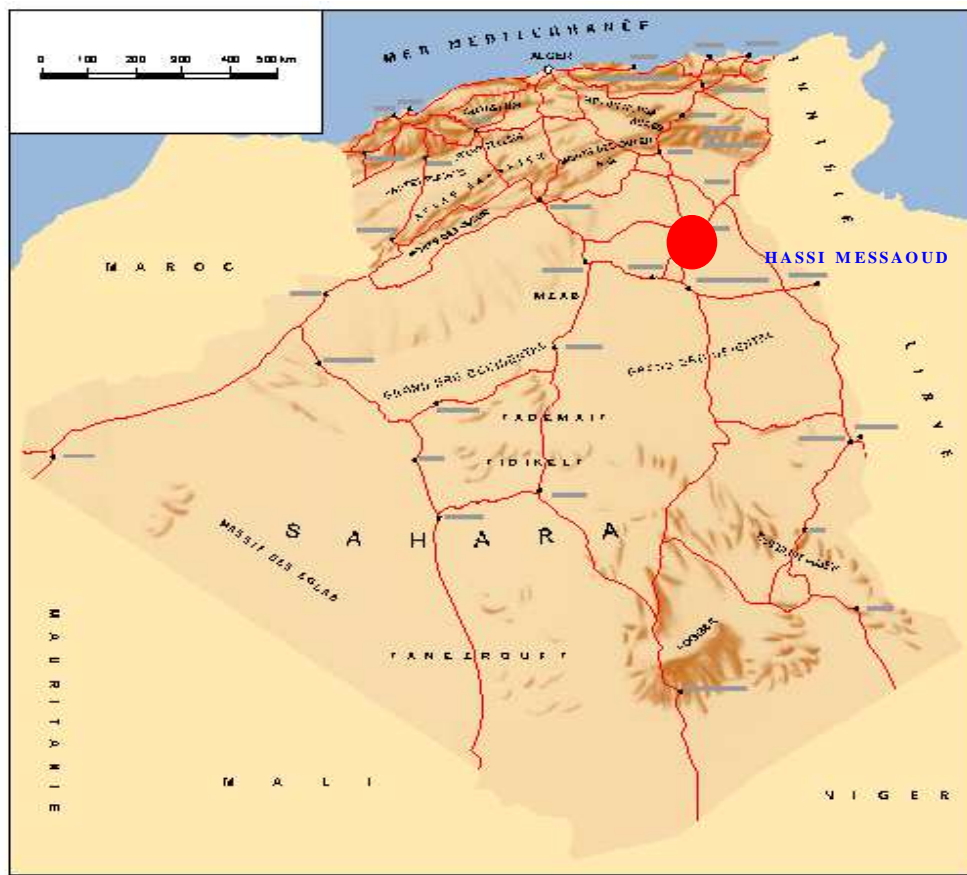


Figure 1.1 : Situation géographique du champ de HMD

1.2.2 Situation géologique

Le champ de Hassi Messaoud occupe la partie centrale de la province triasique nord orientale qui, de par sa superficie et ses réserves constitue la plus grande province petro-gazière. Ses délimitations sont les suivantes :

- A l'Ouest par la dépression d'oued Mya.
- Au Sud par le Horst d'Amguid.
- Au Nord par la structure Djamaa Touggourt.
- A l'Est par la dépression de Ghadamès, Rhoude El Baguel et les hauts fonds de Dahar (Fig. 1.2).

- **Zone Ra** : Grés anisométrique, réservoir principal de Hassi-Messaoud (68% des réserves).
- **Zone R2** : Grés grossiers plus argileux, ne présentant que rarement des qualités de réservoir, dans sa partie supérieure (19% des réserves).
- **Zone R3** : Zone très grossière à micro-conglomératique, très argileuse, sans aucun intérêt pétrolier

1.3.2 Subdivision pétrophysique et notion de drain

La notion de drains fait appel aux données sédimentologiques, diagraphiques et à la qualité réservoir. Cette notion caractérise les propriétés pétrophysiques du réservoir, verticalement et horizontalement. Le terme drain qualifiant des zones faiblement cimentées, coïncidant avec les trois (03) zones préférentielles du réservoir :

- **Ra inférieur** : Constitué de trois grands massifs grossiers qui sont : G1 (30m), G2 (8-12 m) et G3 (24-28 m). Ces trois grands massifs coïncident avec les zones préférentielles du Ra (D2, ID et D1).
- **Ra moyen** : On le trouve dans les intercalations silteuses ou argileuses.
- **Ra supérieur** : Constitué de même matériel que le Ra inférieur. La différence se trouve dans le style de dépôt.

1.4 Caractéristiques du réservoir

Le plan d'eau se trouvait initialement à la profondeur de -3380m, il a envahi partiellement une bonne partie du R2.

La zone Ra épaisse d'une centaine de mètres et constituée essentiellement de grès anisométrique, présente les meilleures caractéristiques pétrophysiques. Elle est la plus productive du réservoir cambrien situé environ entre 3300 m et 3500 m de profondeur. Les caractéristiques de la roche réservoir varient largement selon le classement granulométrique, le degré de quartzification et la teneur en argile. L'hétérogénéité est très importante.

1.5 Caractéristiques des fluides et de la roche

- Huile légère
- Densité moyenne en surface : $\rho_o = 0.8$ (API = 45.4)
- La pression de gisement variable : $P_g = 120$ à 400 Kgf/cm^2

- Température de gisement est de : $T = 118^{\circ}\text{C}$
- Le GOR de dissolution est variable : $R_s = 100$ à $5000 \text{ m}^3/\text{m}^3$
- La porosité moyenne est de : $\Phi = 5$ à 10%
- La perméabilité est très variable : $K = 0$ à 1 Darcy
- La viscosité : $\mu_o = 0.2 \text{ Cp}$
- Le facteur volumétrique de fond moyen : $B_o = 1.7 \text{ m}^3/\text{m}^3$

1.6 Zonation du champ de Hassi Messaoud

Le champ de Hassi-Messaoud est subdivisé en zones en tenant compte des isopressions. (Fig. 1.3)

L'évolution des pressions des puits, en fonction de la production, a permis de subdiviser le champ en 25 zones productrices. Une zone de production se définit comme un ensemble des puits qui se comportent de la même manière du point de vue pression de gisement. Les puits d'une même zone drainent conjointement une quantité d'huile en place bien établie. Toutes fois, il est important de souligner que le facteur de pression ne peut être le seul critère de caractérisation des zones.

Il faut également noter que la subdivision actuelle n'est pas définitive car une même zone peut être subdivisée en sous zones.

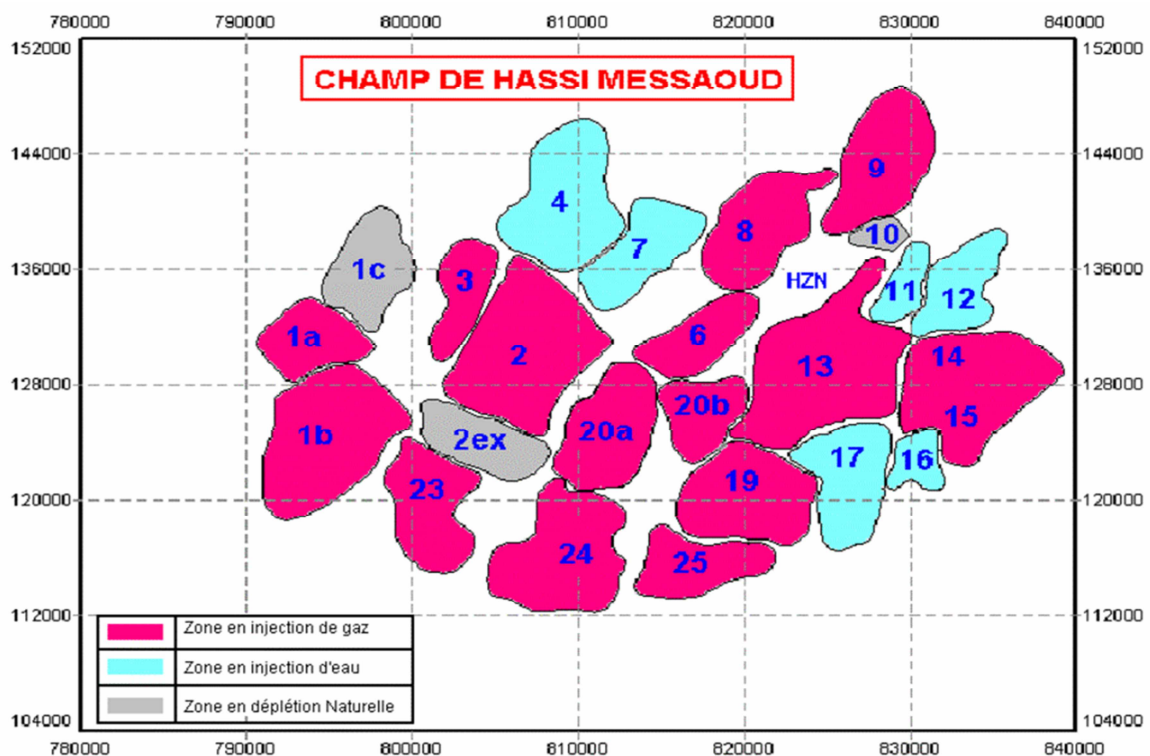


Figure 1.3 : Carte des zones du champ de Hassi-Messaoud.

1.7 Développement de gisement et problèmes d'exploitation

1.7.1 Production

Le gisement de Hassi-Messaoud compte plus 1284 puits, qui sont forés au Cambrien dont 781 puits producteurs d'huile, 86 puits injecteurs de gaz et 30 puits injecteurs d'eau.

Les réserves en place du gisement sont estimés à 7075.73 106 stdm³.

Dans les trois dernières années l'huile récupérée est estimée à 946.97106 stdm³ avec un taux de récupération de 20 %.

Plus de la moitié des puits producteurs sont équipés de concentriques pour l'injection de l'eau douce (dessalage de dépôts de sel) et l'injection de gas-lift pour augmenter la récupération.

Les index de productivités sont très variables ainsi que les débits qui varient entre 10 à 750 m³/j.

1.7.2 Liaison couche-trou

Jusqu'à la fin des années 60, les puits étaient en majorité complétés en trou ouvert (open hole). Quelques puits cependant ont été équipés d'un liner cimenté; depuis, l'utilisation de crépines (5" FJ Hydril) s'est généralisée vers le milieu des années 80, la chute de production inexplicée de certains puits de la périphérie Ouest du champ, équipés de crépines, a permis de constater un bouchage de l'espace annulaire entre les parois du trou et la crépine par des dépôts organiques. Cette constatation a été faite à la suite de la destruction de la crépine au cours d'un work-over. Depuis, il a été décidé d'éliminer les crépines. Les nouveaux puits ou ceux repris en work-over sont systématiquement équipés d'un liner 4"1/2 cimenté ou laissés en découvert.

1.7.3 Maintien de pression

Le maintien de pression est réalisé par le choix de l'injection de gaz miscible à haute pression (420 bars à la sortie de la station) suivant des caractéristiques du réservoir pour augmenter le taux de récupération.

Actuellement 07 zones sont soumises à l'injection d'eau dont 12 zones en déplétion naturelle et 06 sont en injection de gaz.

Pendant ces trois dernières années le débit moyen de l'injection de gaz varie entre 35.281 million stm^3/jr et 44.665 million stm^3/jr .

1.7.4 Problèmes d'exploitation

Le champ de Hassi Messaoud présente des problèmes de dépôts d'asphaltes et de dépôt de sel. Ces dépôts entraînent des bouchages et diminuent fortement la productivité des puits. Pour inhiber ces dépôts de sel, une injection d'eau douce en continu ou par bouchons est faite dans le puits.

L'eau injectée n'étant pas compatible avec l'eau du gisement, il se produit de nouveaux dépôts dans le tubing (sulfate de baryum BaSO_4). Ces dépôts de sulfate de baryum sont très difficiles à éliminer, malgré l'injection d'un inhibiteur de dépôts. Les percées de gaz et d'eau dans les puits producteurs en zone d'injection posent des problèmes de production. Celle-ci réduit d'une façon considérable l'index de productivité.

1.8 Conclusion

Le gisement de Hassi-Messaoud a atteint un degré d'exploitation élevé mais non encore définitive. Un vaste programme de développement est tracé pour soutirer encore plus de pétrole.

ERE	SYST	ETAGES		Ep moy	DESCRIPTION	
CENO. ZOIQUE	NEOGENE	MIO-PLIOCENE <i>discordance alpine</i>		240	Sable, calcaire, marne sableuse	
		EOCENE		120	Sable, calcaire à silex	
MESOZOIQUE	CRETACE	SENONIEN	CARBONATE	107	Calcaire, dolomie, anhydrite	
			ANHYDRITIQUE	219	Anhydrite, marne, dolomie	
			SALIFERE	140	Sel massif et traces d'anhydrite	
		TURONIEN	90	Calcaire crayeux avec quelques niveaux argileux		
		CENOMANIEN	145	Anhydrite, marne, dolomie		
		ALBIEN	350	Grés, sable avec intercalations d'argile silteuse		
		APTIEN	25	Dolomie cristalline avec niveau argileux, calcaire		
		BARREMIEN	280	Argile, grés, dolomie		
		NEOCOMIEN	180	Argile, marne, dolomie, grés		
	JURASSIQUE	MALM		225	Argile, marne, calcaire, grés et traces d'anhydrite	
		DOGGER	ARGILEUX	105	Argile silteuse, marne dolomitique avec fines passées de grés	
			LAGUNAIRE	210	Anhydrite, marne dolomitique, marne grise	
		LIAS	L.D 1	65	Dolomie, anhydrite, argile	
			L.S 1	90	Alternances sel, anhydrite et argile	
			L.D 2	55	Anhydrite et dolomie cristalline	
			L.S 2	60	Alternances sel et argile	
			L.D 3	30	Alternances de dolomie et de marne	
		TRIAS	SALIFERE	TS 1	46	Alternances de sel, d'anhydrite et de dolomie
	TS 2			189	Sel massif à intercalations d'anhydrite et argile gypsifère	
	TS 3			202	Sel massif et traces d'argile	
	ARGILEUX		113	Argile rouge dolomitique ou silteuse injectée de sel et d'anhydrite		
	GRESEUX		35	Grés, argile		
	ERUPTIF <i>discordance hercynienne</i>		0-92	Andésites altérées		
	PALEOZOIQUE	ORDOVICIEN	QUARTZITES D'EL HAMRA		75	Quartzites fines avec traces de tigillites
			GRES D'EL ATCHANE		25	Grés fins à ciment argileux, bitumineux
			ARGILES D'EL GASSI		50	Argiles schisteuses, vertes ou noires, glauconieuses à graptolithes
			ZONE DES ALTERNANCES		20	Alternance de grés et argile. Présence de tigillites
		CAMBRIEN	R1	50	Grés isométriques, fins, silteux	
			Ra	120	Grés à grés quartzitiques anisométriques à niveaux de silts	
R2			100	Grés moyens à grossiers à ciment argileux illitique		
R3			300	Grés grossier à ciment argileux, argile silteuse		
INFRA-CAMBRIEN		45	Grés argileux rouges			
S O C L E					Granite porphyroïde rose	

Figure 1.4 : Stratigraphie du champ de HMD

CHAPITRE II
GÉNÉRALITÉS SUR LE GAS-LIFT
À HASSI MESSAOUD

2.1 La vie d'un puits de Pétrole

Chaque réservoir produisant des hydrocarbures a une pression dite "pression de réservoir". C'est l'énergie (le potentiel) qui permet aux liquides et/ou gaz de jaillir du fond du puits jusqu'à la surface, grâce à la dépression ainsi produite.

On dit qu'un puits est éruptif lorsqu'il débite en surface sans que l'on soit obligé de recourir à une source d'énergie extérieure. Pour qu'un puits soit éruptif, il faut que la pression de gisement soit supérieure à la contre pression exercée par la colonne de fluide présente dans le puits.

$$P_G > \left[(H \cdot d / 10) + \sum \text{pertes } G + P_{sep} \right]$$

P_G : Pression de gisement en bar.

H : Profondeur du puits en m.

d : Densité de fluide.

G : charges

P_{sep} : Pression de séparation en bar.

Au fur et à mesure de la production, les réservoirs commencent à s'épuiser, connaissant une chute continue de la pression. Cette pression risque donc, à un moment, de devenir insuffisante pour assurer la production de manière naturelle.

Arrivé à ce point, on dit que le puits qui était éruptif est devenu non éruptif, la pression de gisement est inférieure ou égale à la contre pression exercée par la colonne du fluide présente dans le puits.

$$P_g \leq H \cdot d / 10$$

Pour activer et mettre en production ces puits on peut agir sur l'un des paramètres, la hauteur " H " de la colonne de fluide ou sur la densité de fluide " d ".

→ La réduction de la hauteur " H " consiste à mettre le puits en pompage.

→ La réduction de la densité " d " consiste à injecter un fluide moins dense, qui peut être le gaz, ce procédé nommée : Gas-lift.

2.2 Définition et principe du Gas-lift

Le Gas-lift est la forme de production assistée qui se rapproche le plus du phénomène naturel d'écoulement de l'huile. C'est un procédé qui consiste à faire remonter les fluides d'un puits, on injectant du gaz comprimé le plus bas possible dans la colonne de production. Le gaz injecté est plus léger que l'huile, donc il réduit la densité du fluide et réduit encore le poids de la colonne de fluide au-dessus de la formation. Cette diminution du poids de la colonne de fluide, produit une pression différentielle entre le fond de puits et le réservoir, ce qui fait produire le puits. Donc le principe consiste à diminuer la pression de fond, par la diminution de la densité de l'effluent, de façon à rétablir la condition suivante :

$$P_g > H \cdot d / 10$$

2.3 Types de Gas-lift

Il existe deux variantes dans le mode d'injection du gaz pour le Gas-lift. Il est réalisé soit par injection continue, soit intermittente (**fig.2.1**).

2.3.1 Gas- lift continu

Considéré comme une extension de l'écoulement naturel. C'est une injection continue de Gaz naturel, à pression et débit déterminés à la base de la colonne de production pour alléger le poids volumique du fluide, ce qui diminue la pression de fond dynamique et génère la pression différentielle requise pour pouvoir produire au débit désiré. Le mélange ainsi constitué peut remonter en surface, le puits étant ainsi redevenu éruptif.

2.3.2 Gas-lift intermittent

Injection intermittente consiste à injecter, cycliquement et instantanément, de forts débits d'un volume déterminé de gaz sous pression dans la partie basse de la colonne de production dans le but de chasser vers le haut le volume de liquide au-dessus du point

d'injection. Soulagée, la couche se met à débiter de nouveau jusqu'à ce que le liquide s'accumule au-dessus du point d'injection, il sera chassé de la même façon et ainsi de suite.

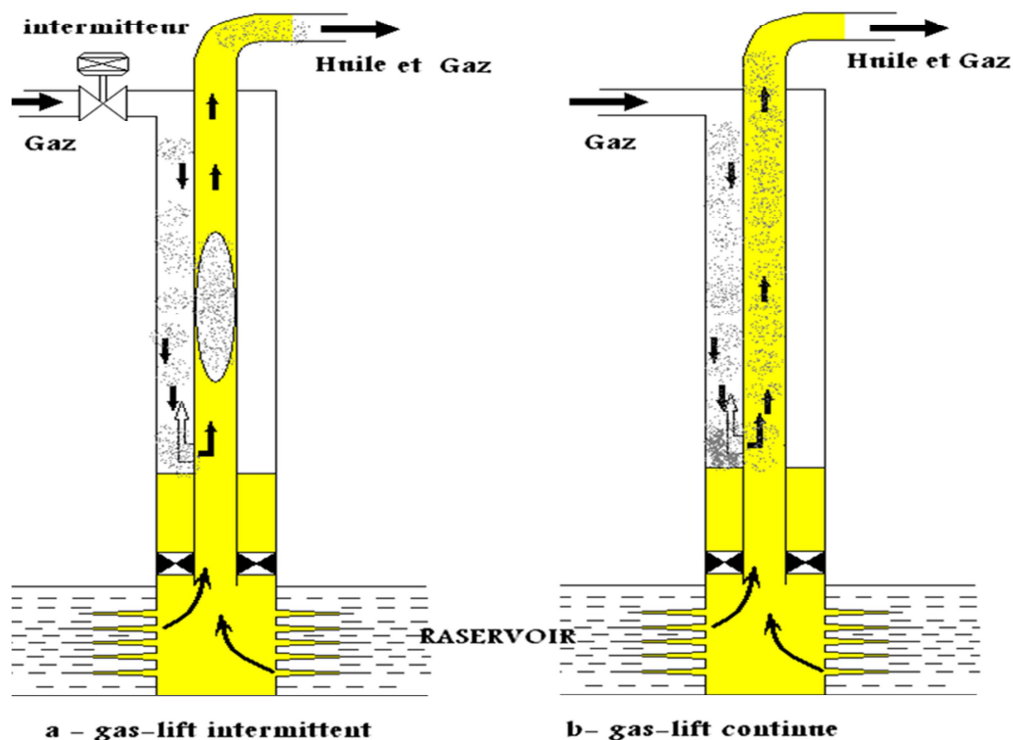


Figure 2.1 : Types de Gas-lift

2.4 Applications du Gas-lift

Le Gas-lift offre de nombreuses applications, on compte environ 20 % des puits en production dans le monde qui sont concernés par ce mode d'activation.

- ❖ **Les puits à huile :** L'application principale du Gas-lift dans ces puits est d'augmenter la production des champs déplétés. De plus en plus souvent, il est utilisé dans des puits encore éruptifs et même des puits neufs.
- ❖ **Les puits à eau :** Ces puits produisent des aquifères pour divers usages tels que la réinjection dans un réservoir à huile ou l'usage domestique. Il arrive aussi que le Gas-lift soit utilisé pour produire de l'eau de mer. Il n'y a pas de différence entre un design

de Gas-lift pour puits à huile et pour puits à eau. Les puits peu profonds utilisent souvent de l'air plutôt que du Gaz (Air-lift).

- ❖ **Démarrage des puits (kick off) :** Dans certains cas, le Gas-lift sert uniquement à mettre en route un puits mort et dès que son éruptivité retrouvée le Gaz-Lift sera arrêté.
- ❖ **Nettoyage de puits injecteur :** Les puits injecteurs ont besoin périodiquement d'être mis en production pour éliminer des particules qui encombrant les perforations ou la formation. Cette opération est souvent assurée par un passage du puits en Gas-lift. Elle est couplée avec un nettoyage à l'acide si nécessaire.

2.5 Pourquoi le Gas-lift à Hassi Messaoud ?

L'exploitation de certaines zones du champ de Hassi Messaoud en Gas-lift a été décidée pour les raisons essentielles suivantes:

- Suite au soutirage très important, la pression de gisement a atteint des valeurs ne permettant plus aux puits d'être éruptifs.
- Lifter les puits en percée d'eau (Eau de gisement et de maintien de pression).
- Disponibilité du gaz HP.
- L'activation par pompage électrique n'était pas possible suite aux limitations des moyens de l'époque.

2.6 Les types de Complétions à Hassi Messaoud

Actuellement dans le champ de Hassi Messaoud on a Cinq types de complétion Gas-lift :

2.6.1 Complétion Concentrique

Le gaz est injecté dans un petit tube concentrique appelé « macaroni ». Ce genre de profil est très courant. Cette solution se rencontre en général dans des puits où le Gas-lift n'a pas été prévu à la fin du forage du puits et la pose d'un tube concentrique est un moyen

simple et peu coûteux d'activer le puits. Le macaroni est en général réalisé grâce à une unité de Snubbing, avec ou sans pression dans le puits. Dans tous ces puits, la production se fait par le tubing initial 4"1/2.

2.6.2 Complétion Téléscopique

On utilise cette complétion dans les puits salés, on injecte le Gas-lift à travers l'espace annulaire (4"1/2 et 2"7/8) et l'injection de l'eau à travers le CCE, et la production d'huile à travers l'espace annulaire (2"7/8 et CCE).

Exemple : MD140 – OMK27 – MD57

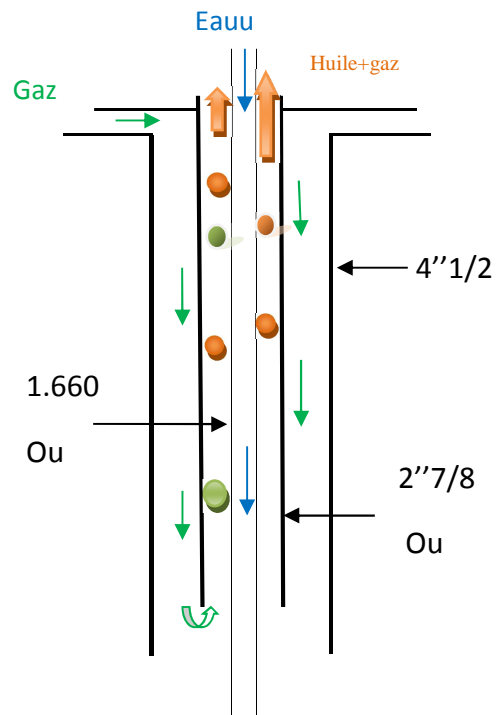


Figure 2.2 : Complétion Téléscopique.

2.6.3 Complétion chemisage

Dans cette complétion on descend un tubing 2"7/8 dans le tubing 4"1/2 et l'injection de Gas-lift à travers l'espace annulaire (4"1/2 et 2"7/8) et la production d'huile dans le tubing 2"7/8.

Exemple : MD273 – MD477 – ONM61

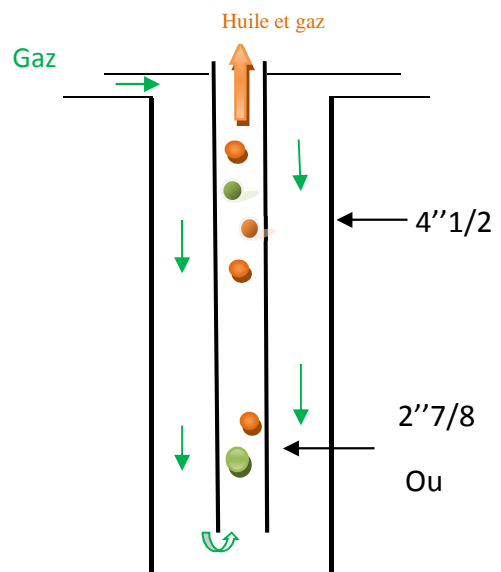


Figure 2.3 : Complétion chemisage.

2.6.4 Complétion Tubing Punché

On utilise cette complétion dans les puits qui n'ont pas de risque au niveau de la zone LD2, on Perfore le tubing 4"1/2 et on injecte le Gaz-lift à travers l'espace annulaire (7" et 4"1/2) et donc la production à travers le tubing 4"1/2.

Exemple : MDZ510 – MDZ625 – OMKZ442

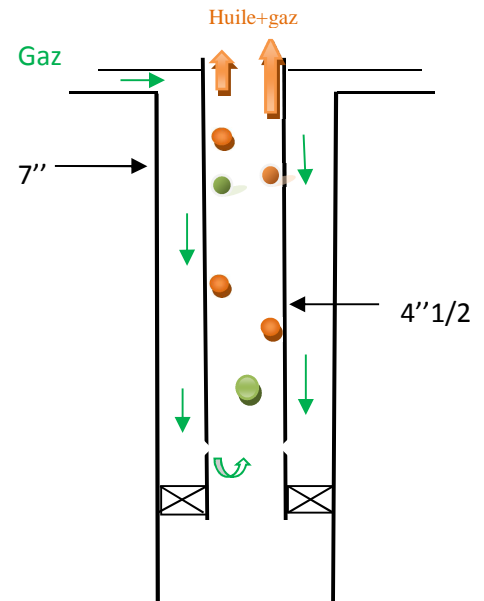


Figure 2.4 : Complétion Tubing Punché.

2.6.5 Complétion SPM (Side Pocket Mandrel)

L'injection de gaz est effectuée dans l'annulaire tubing-casing et le réservoir produit par le tubing. Dans le cas, où la pression d'injection requise est très importante on utilise des vannes de décharge placées à différentes profondeurs sur le tubing, qui permettent d'alléger progressivement l'effluent jusqu'à ce que le gaz puisse passer par l'orifice d'injection.

La technologie des vannes, leur réglage et la procédure de démarrage sont tels qu'une vanne de décharge se referme dès que la vanne qui se trouve en-dessous laisse passer le gaz d'injection, ce qui permet d'utiliser au mieux le gaz injecté.

Exemple : OMJZ52 – OMKZ311 – OMKZ241

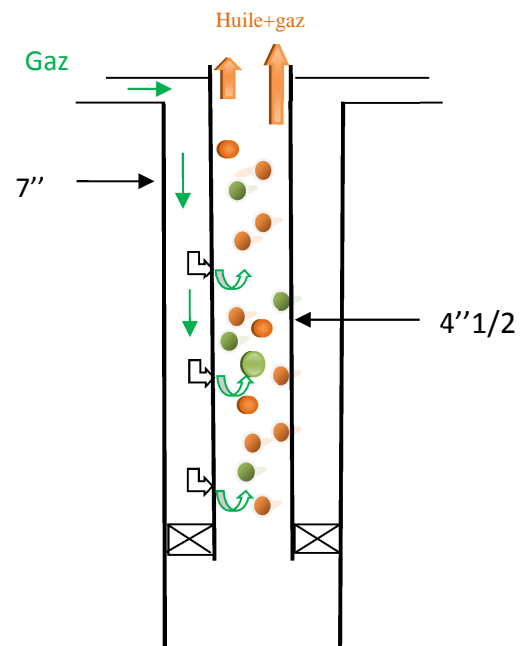


Figure 2.5 : Complétion SPM.

2.6.6 Complétions puits horizontaux en Gas-lift

Depuis le développement du champ Hassi Messaoud par le forage des puits horizontaux, leurs complétions sont sécurisées avec un double casing (9"5/8 & 7") qui couvre l'horizon LD2. Suite à cela l'injection de gaz dans l'espace annulaire est devenue possible.

Avantages

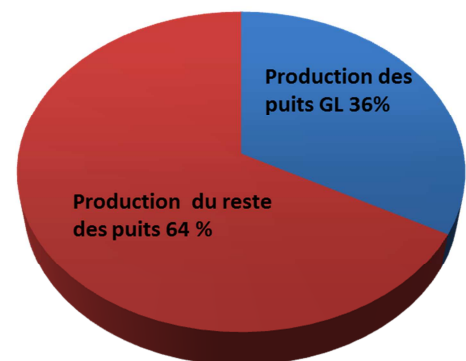
- Accès au fond du puits.
- Injection de gaz par espace annulaire (meilleure optimisation).
- Contrôle du débit de gaz au fond (absence de givrage).

Inconvénients

- Instrumentations wire line fréquentes.

2.7 Situation actuelle du Gas-lift à Hassi Messaoud

- Le champ de HMD produit environ 45000T/j, dont 36% provient des puits en GL (soit 16357 T/J).
- Pas de réseau dédié au GL séparément, le gaz provient du réseau d'injection haute pression (maintien de pression)
- 17 postes de détente desservent le réseau Gas-lift.
- La consommation du gaz GL est estimée à 14 MMstm³/j, soit 27% du gaz à la sortie des stations de compression (réseau HP).
- Le réseau GL couvre 80% de la superficie du champ.
- 584 puits producteur d'huile ont été raccordés au réseau GL depuis l'origine dont 337 puits GL actifs.
- Une surveillance par télémétrie de 67 % de tous les puits GL.



Carte représentative de desserte HP & GL (HMD)

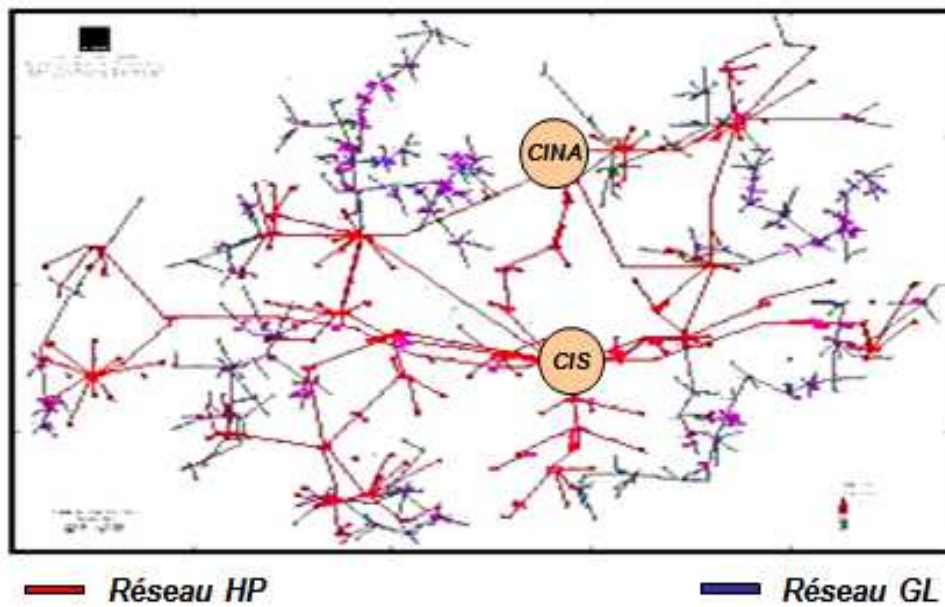


Figure 2.6 : Carte représentative de desserte HP et GL à Hassi Messaoud.

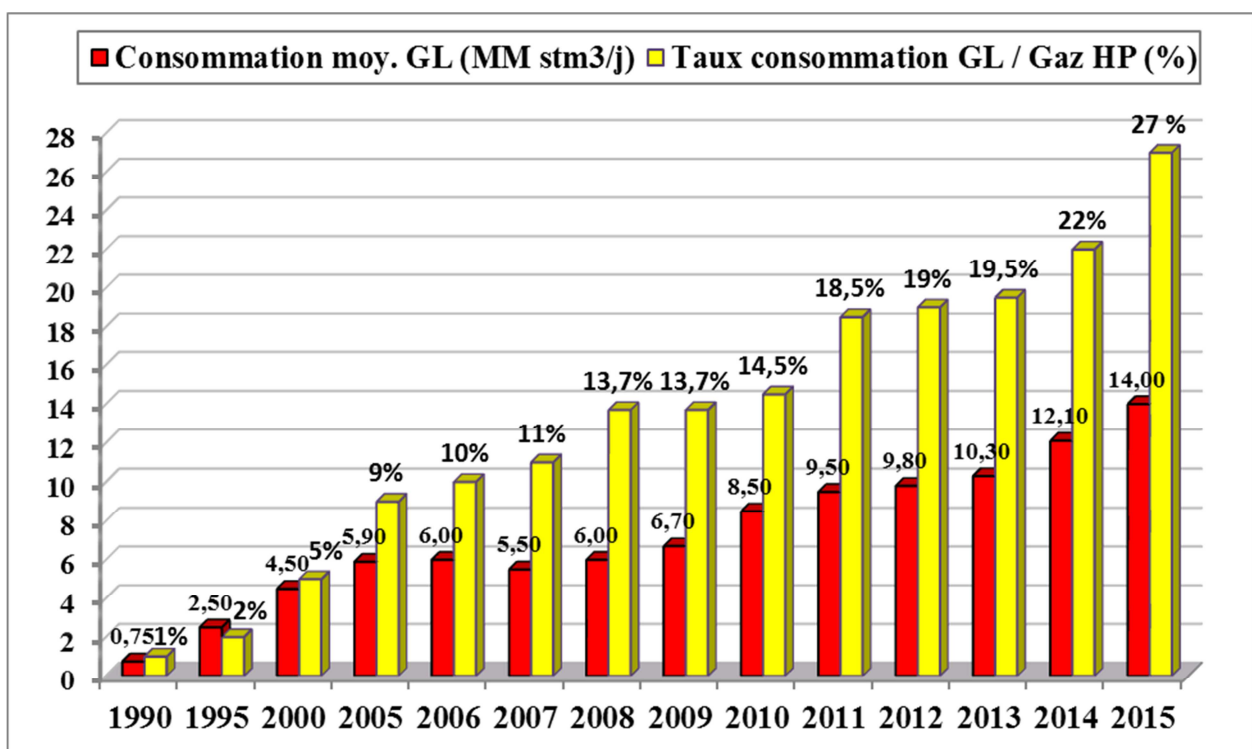


Figure 2.7 : Évolution en consommation Gaz.

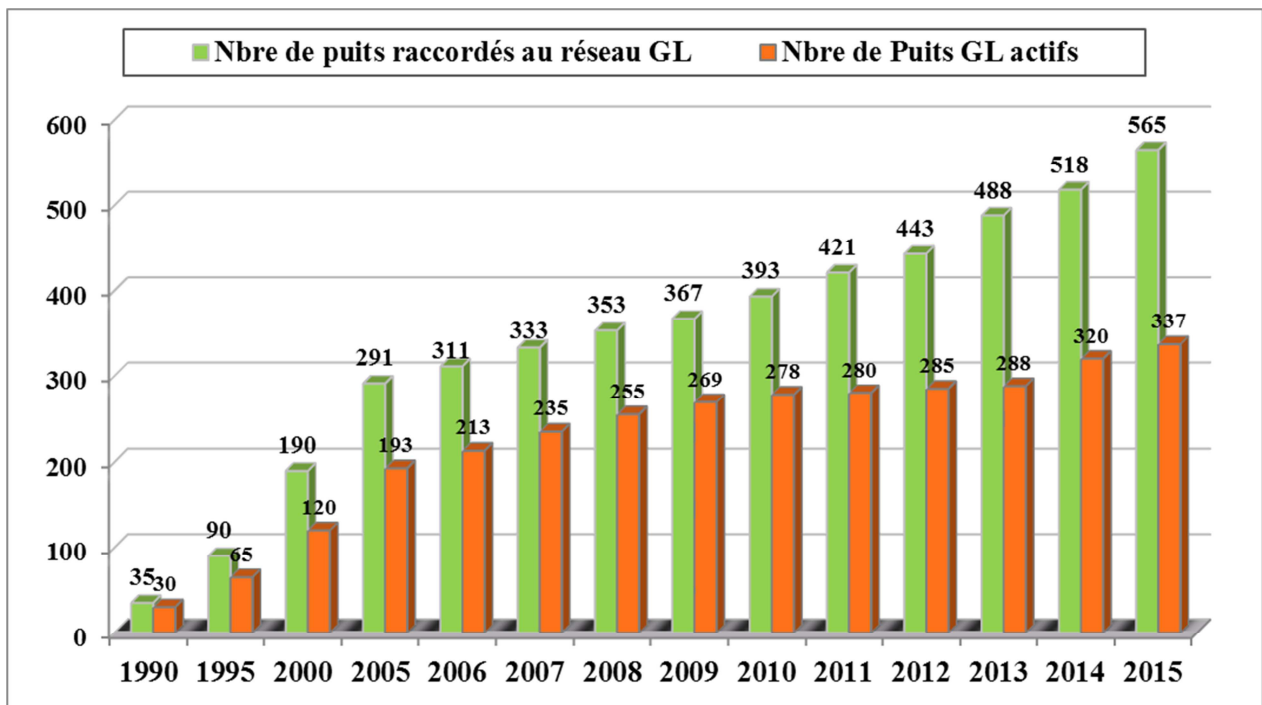


Figure 2.8 : Évolution en nombre de puits.

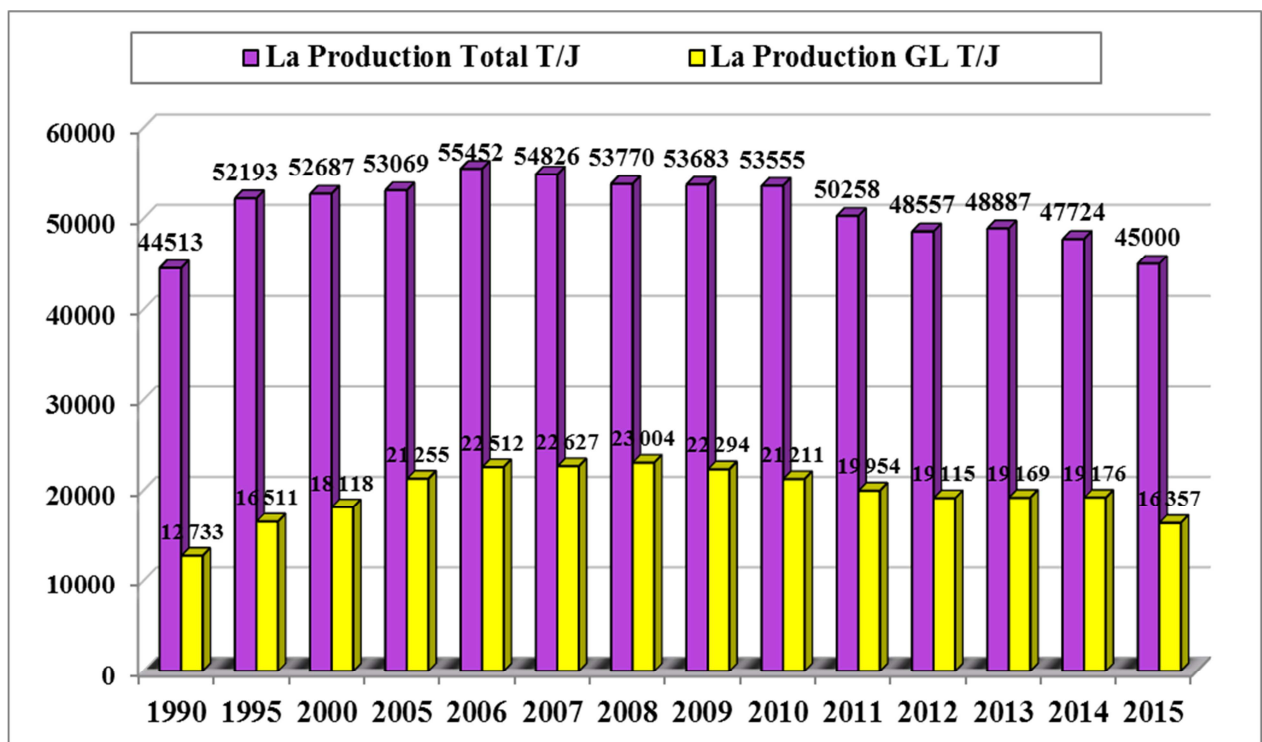


Figure 2.9 : Évolution de la production au Gas-lift.

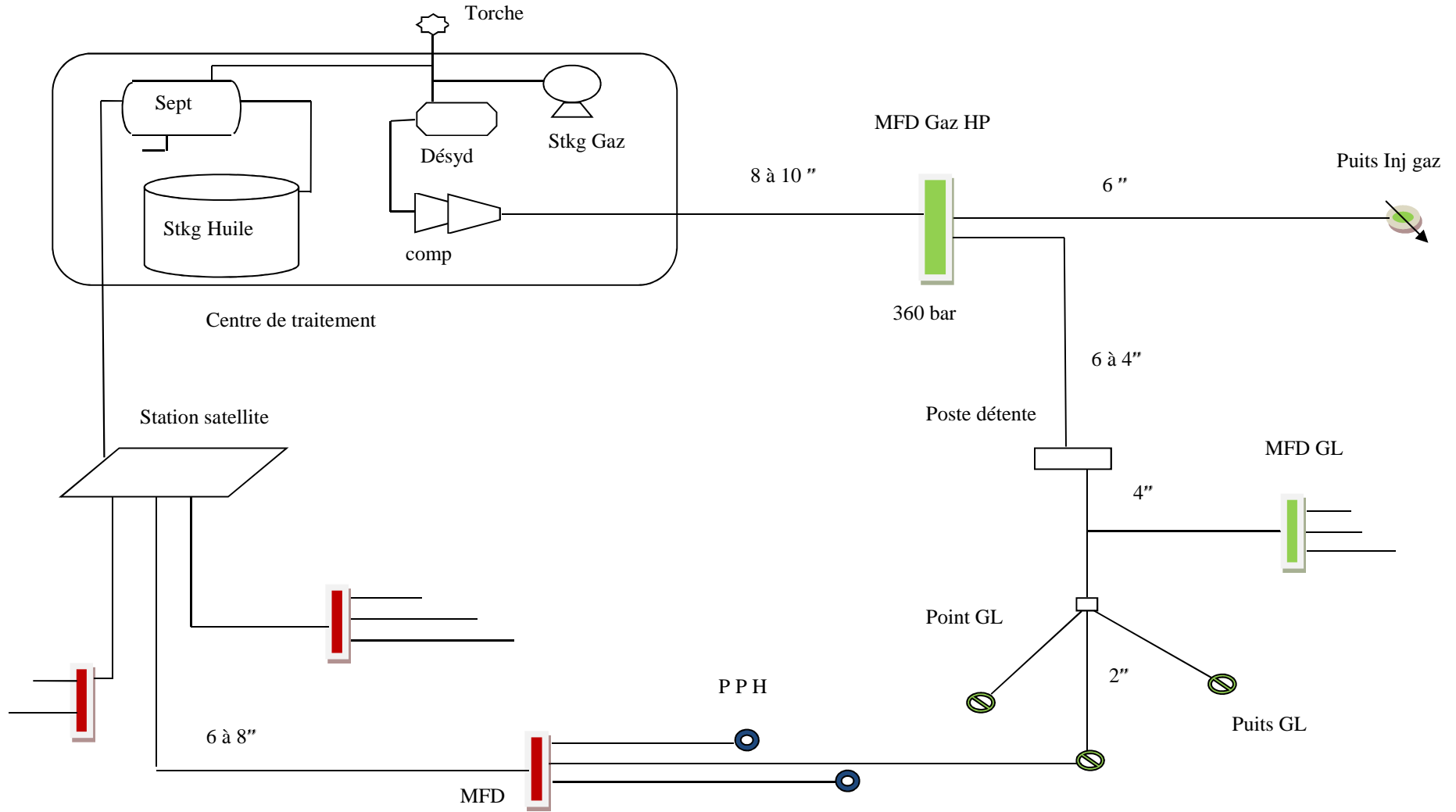


Figure 2.10 : Schéma représentant le réseau Gas-lift à Hassi Messaoud.

2.8 Contraintes d'exploitation du Gas-Lift à HMD

➤ **Qualité du gaz:** le gaz actuelle n'est pas propre (teneur en H₂O élevé et présence d'impuretés) ce qui provoque les problèmes suivants :

- Problème de formation d'hydrates
- Bouchage des duses (présence des impuretés)
- Détente importante au niveau des postes de détente et puits GL provoquant le givrage du gaz surtout en période hivernale. (effet Joule-Thomson) voir (fig.2.11).

➤ **Injection simultanée gaz & eau :**

Dans les puits équipés de CCE on rencontre les problèmes suivants :

- Dessalage insuffisant.
- Entretien fréquent des pompes de dessalage.
- Optimisation difficile.
- Freinage d'injection d'eau par le gaz.

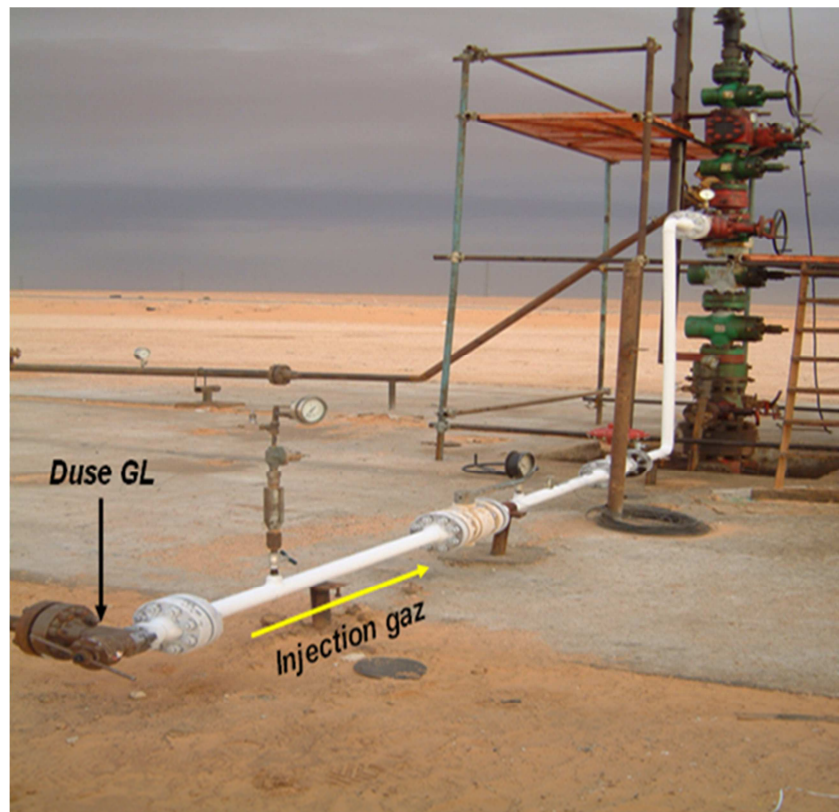


Figure 2.11 : Givrage au niveau d'un puits en Gas lift.

CHAPITRE III
GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES
DE GAZ NATUREL

3.1 Définition des hydrates

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

La configuration spatiale des molécules d'eau dans un réseau cristallin d'hydrates est différente de celle de la glace. Le majeur contraste est que la glace se forme en tant qu'un composé pur, tandis que les hydrates ne se formeront pas sans une molécule incluse de taille appropriée. Sachant que, dans les deux réseaux, chaque molécule d'eau est reliée à quatre autres molécules d'eau. La glace, sous les conditions normales de température et de pression, a une structure hexagonale. Les molécules d'eau, dans la glace, forment des canaux ininterrompus tandis que ces molécules, dans le cas d'hydrate, forment des cavités ayant une taille relativement grande. Les cavités formées sont stabilisées par les molécules de gaz encagées. (fig.3.1) illustre la structure de la glace et une structure d'hydrate.

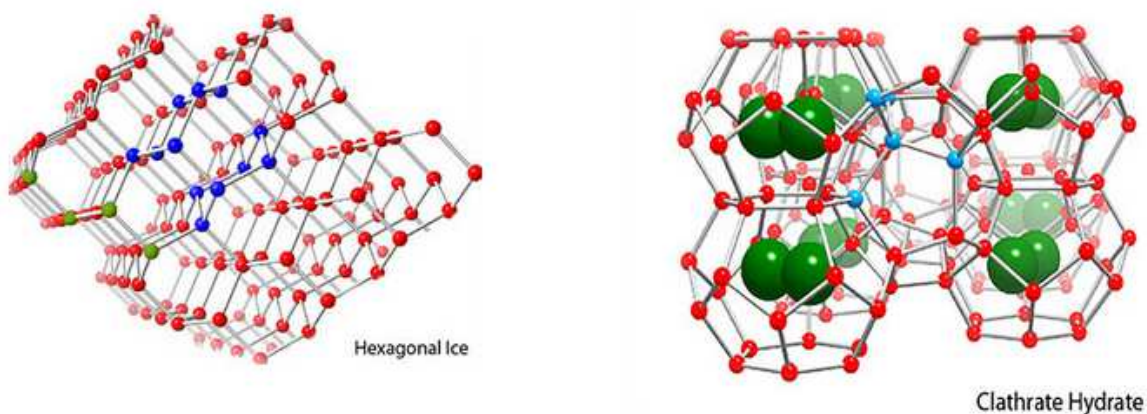


Figure 3.1 : Structure cristalline de la glace et d'un hydrate

3.2 Conditions de formation des hydrates

La formation des hydrates nécessite trois conditions :

1. La bonne combinaison de température et de pression. La formation des hydrates est favorisée par une température basse et une pression élevée.
2. La présence d'un gaz formant des hydrates.
3. Une quantité suffisante d'eau.

Il existe d'autres phénomènes qui favorisent la formation des hydrates, ceci inclue :

1. Turbulences :

- a- Grande vitesse :

La formation des hydrates est favorisée dans les régions où la vitesse du fluide est élevée. Cela rend les duses particulièrement susceptibles de la formation des hydrates. Premièrement, il y'a généralement une chute significative de température quand le gaz naturel passe à travers la duse due à l'effet Joule-Thomson (**Annexe1**).

Deuxièmement, la vitesse du fluide est élevée à travers le rétrécissement de la section de passage dans la duse.

- b- Agitation :

L'agitation dans les cuves de traitement, les échangeurs de chaleur ...etc. favorise la formation des hydrates.

1. Les sites de nucléation :

En terme général, un site de nucléation est un point favorisant la transition de phase, dans ce cas la formation d'un solide à partir d'une phase liquide.

Les imperfections dans les pipelines, les points de soudure, les raccords de canalisation (coude, vanne, té, etc.), le limon, la boue, les dépôts de calcaire et le sable forment de bons sites de nucléation pour la formation d'hydrates.

2. L'eau libre :

L'eau libre n'est pas nécessaire à la formation d'hydrates, mais sa présence favorise certainement leur formation.

Les éléments dans la liste précédente favorisent la formation des hydrates mais n'y sont pas nécessaires. Seulement les trois conditions citées précédemment sont nécessaire à leur développement.

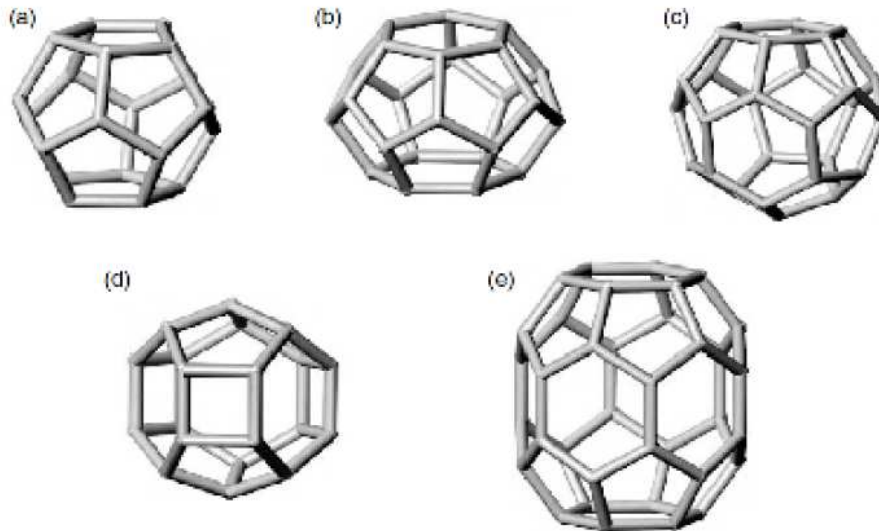


Figure 3.2 : Géométrie des cavités 5^{12} (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e) (Sloan, 2008)

3.3 Les cavités des hydrates

Les cavités sont des polyèdres plus ou moins réguliers, qui peuvent être décrits de manière simple à l'aide de la nomenclature de Jeffrey (1984).

Un polyèdre est composé de faces indexées i , caractérisées par leur nombre de cotés n_i et par le nombre de fois m_i où elles interviennent dans le volume tridimensionnel. On les note alors $n_i^{m_i}$. Ainsi, une cavité notée $5^{12}6^2$ est constituée de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales.

Il existe plusieurs types de cavités dont 5 sont les plus courants et les mieux connus. Ils s'agissent des cavités 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ et $5^{12}6^8$; (**fig.3.2**) en donne une représentation tridimensionnelle.

Les atomes d'oxygène sont localisés aux sommets des polyèdres et les lignes représentent une liaison O---H---O, c'est-à-dire que chaque atome d'hydrogène possède une liaison moléculaire propre à la molécule d'eau et une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène d'une molécule voisine.

Seules les molécules dont le diamètre est compris dans une certaine fourchette peuvent former des inclusions dans les cavités ; en effet, le diamètre de la molécule doit être inférieur à celui de la cavité pour que la molécule puisse y entrer, mais il doit être assez grand pour que

le réseau cristallin soit stable. (fig.3.3) montre les différentes molécules pouvant être incluses dans les cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$.

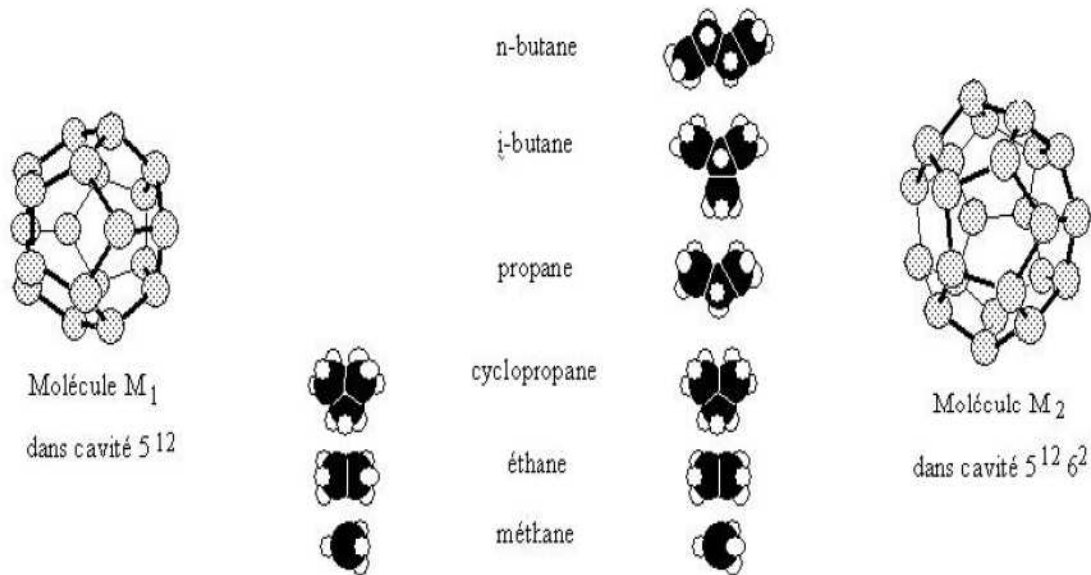


Figure 3.3 : Géométrie des deux cavités 5^{12} et $5^{12}6^2$ avec les différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer

3.4 Structures des hydrates

Les hydrates sont classés en fonction de la disposition des molécules d'eau dans le cristal, et donc la structure cristalline. Deux types d'hydrates sont communément rencontrés dans le secteur du pétrole: Type I et Type II, parfois appelé comme la structure I et II. Un troisième type d'hydrate qui peut également être rencontré est: Type H (également connu sous le nom Structure H), mais il est beaucoup moins fréquent.

3.4.1 Structure I

La structure I est la structure la plus simple des hydrates. Elle est constituée de deux types de cavités :

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

Cette structure est composée de 46 molécules d'eau.

Exemple de gaz :

La structure SI concerne les molécules de gaz naturels dont la taille est inférieure à celle du propane: Méthane, Ethane, Ethylène, Acétylène, H₂S, CO₂, SO₂, Cl₂...

3.4.2 Structure II

La structure SII est constituée de deux types de cavités :

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

Cette structure est composée de 136 molécules d'eau.

Exemple de gaz :

La structure SII est formée par des molécules de gaz plus grandes que l'éthane mais plus petites que le pentane : Propane, Butane, Iso butane, Propylène, Iso butylène, O₂, N₂...

3.4.3 Structure H

La structure H est composée de trois types de cavités :

- Trois petites cavités constituées de 12 faces pentagonales (5^{12})
- Une grande cavité constituée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales ($5^{12}6^8$).
- Deux cavités intermédiaires entourées de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales ($4^35^66^3$)

Cette structure est composée de 34 molécules d'eau.

Exemple de gaz:

Les hydrates de type I et II peuvent se former en présence d'un seul gaz, mais le type H exige la présence de deux gaz: (1) une petite molécule (exemple : méthane) et (2) une molécule plus grande formant le type H.

Les molécules formant le type H incluent les espèces d'hydrocarbures suivantes: 2-méthylbutane, 2,2-diméthylbutane, 2,3-diméthylbutane, 2,2,3-triméthylbutane, 2,2-diméthylpentane, 3,3-diméthylpentane, méthylcyclopentane, éthylcyclopentane, méthylcyclohexane, cyclo heptane, and cyclo octane.

La figure 3.5 et le Tableau 3.1 récapitulent tous ce que nous venons de dire.

Nous pouvons voir dans (**fig.3.4**) que les deux structures sI et sII sont de forme cubique alors que la structure H est de forme hexagonale.

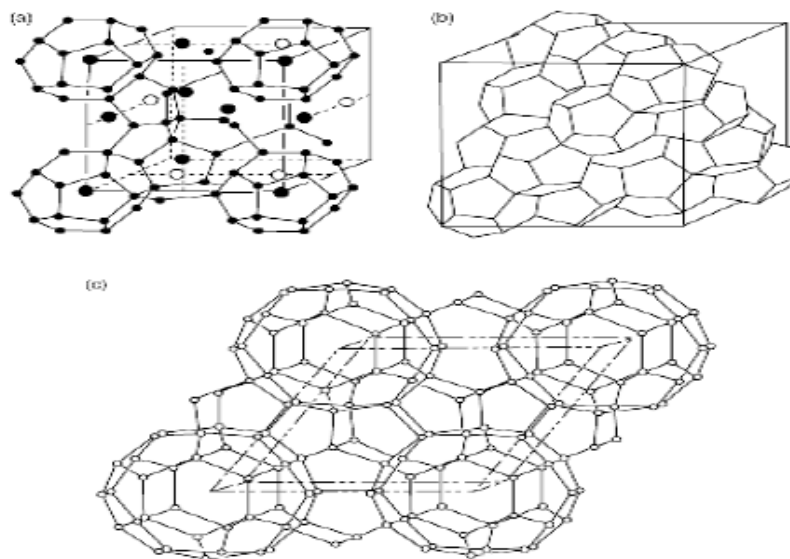


Figure 3.4: structure cristalline des unités d'hydrates: sI (a), sII (b) et sH (c)

Une des raisons pour lesquelles il a fallu beaucoup de temps pour établir la structure cristalline des hydrates est que les hydrates sont non-stœchiométriques. Autrement dit, un hydrate stable peut se former sans molécule incluse occupant toutes les cages. Le degré de saturation est fonction de la température et de la pression.

Typiquement le taux d'occupation des grandes cages est supérieur à 95% alors que celui des petites cavités dépend fortement des molécules de gaz, de la température et de la pression.

Par conséquent, la composition réelle de l'hydrate n'est pas forcément la composition théorique donnée dans le paragraphe précédent.

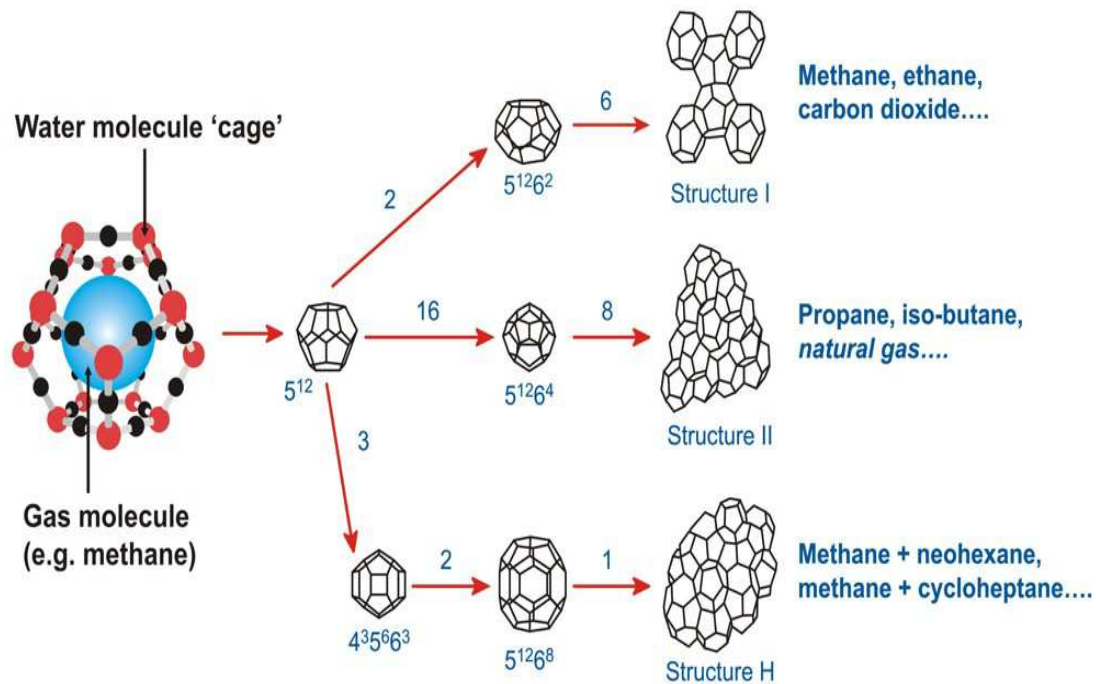


Figure 3.5 : Cavités constituant les structures sI, sII, sH.

Tableau 3.1:Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz

Structure d'hydrate	SI		SII		SH		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de coordinations totales (Z)	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de cavité/unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	2
Nombre de molécules d'eau/unités d'hydrates	46		136		36		
Type du cristal	Cubique		Cubique		Hexagonal		
Taille du réseau (Å°)	12		17,2		a = 12,2 b = 10,1		

3.5 Caractéristiques des molécules emprisonnées

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

Un hydrate est dit simple lorsque chaque type de cavité contient la même molécule. Les hydrates de structure I et II sont des hydrates simples parce qu'ils peuvent être stabilisés par la présence d'un seul composé.

Exemple : l'hydrate de méthane (sI) et l'hydrate de propane (sII).

Un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavité contient une molécule différente. Les hydrates sH sont des hydrates doubles parce qu'ils nécessitent deux espèces différentes pour se former.

Exemple : la molécule de méthyl cyclohexane stabilise la plus grande cavité et la molécule H₂S stabilise les deux autres cavités.

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

Dans les trois structures d'hydrates, à des pressions usuelles, chaque cavité peut, au maximum, contenir une seule molécule emprisonnée. A de très grandes pressions, l'azote, le méthane et l'argon peuvent sur-occuper la grande cavité de la structure II.

(fig.3.6) présente la taille des molécules et des cavités occupées relatives. Quatre points doivent être soulignés à propos de cette figure.

1. A des pressions normales (c-à-d inférieure à 30MPa (300Bar) et environ 260-290°K (-13 - 17 °C), les molécules de taille inférieure à 3.5 Å deviennent trop petites pour stabiliser n'importe quelle cavité, alors qu'au-dessus de 7.5 Å les molécules sont trop larges pour entrer dans aucune cavité de sI ou de sII ; par contre elles peuvent stabiliser la structure H.
2. Certaines molécules ne peuvent stabiliser que les cavités 5¹²6² et 5¹²6⁴ (exemple : l'éthane stabilise les cavités 5¹²6² de la structure I et l'iso butane ne stabilise que les cavités 5¹²6⁴ de la structure II.

3. Quand une molécule stabilise les petites cavités d'une structure, elle entrera aussi dans les grandes cavités de cette structure.
4. Les plus petites molécules formant des hydrates (argon, krypton, azote et oxygène) forment sII plutôt que sI.

Le Tableau 3.2 représente la possibilité d'occuper les différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel.

Tableau 3.2 : Possibilité d'occupation des différentes cavités par quelques molécules constituant un gaz naturel

Molécule gazeuse encagées	Type de cavité occupée			
	Structure I		Structure II	
	Petite cavité	Grande cavité	Petite cavité	Grande cavité
Méthane	+	+	+	+
Ethane	-	+	-	+
Propane	-	-	-	+
i-butane	-	-	-	+
n-butane	-	-	-	+
Dioxyde de carbone	+	+	+	+
Azote	+	+	+	+
Hydrogène sulfuré	+	+	+	+

Le Tableau 3.2 indique que l'éthane, le dioxyde de carbone, l'azote et l'hydrogène sulfuré peuvent se placer dans les petites et les grandes cavités des deux structures. Les molécules de propane et d'iso butane ne peuvent occuper que les grandes cavités de la structure II.

A l'état pur, le méthane, l'éthane, le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré forment des hydrates de type I. Ces mêmes constituants, en présence de propane ou d'iso butane, forment généralement des hydrates de type II.

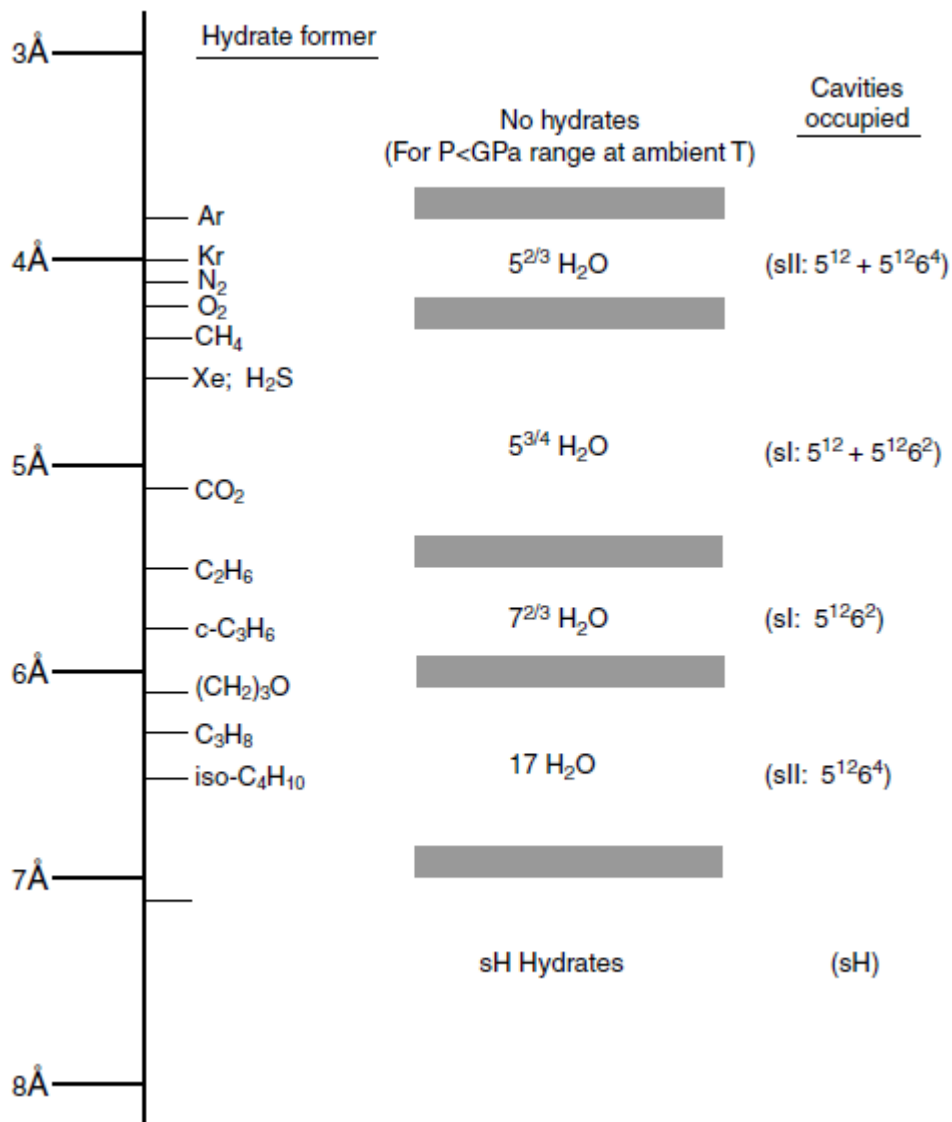


Figure 3.6: Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées (Sloan, 2008)

3.6 Propriétés des hydrates

L'estimation des propriétés des hydrates est compliquée par le fait que ces propriétés dépendent: (1) du type de l'hydrate, (2) la molécule hôte engagée dans l'hydrate, et (3) le degré de saturation (les hydrates sont non-stœchiométriques).

Nous présenterons dans ce qui suit, quelques-unes de ces propriétés.

3.6.1 Le nombre d'hydratation

La connaissance de la structure exacte d'un hydrate permet de calculer son nombre d'hydratation. Ce nombre est défini comme étant le ratio entre le nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules de gaz.

$$n_{hyd} = \text{nombre_molécule_d'eau} / \text{nombre_molécule_gaz} \quad (3.1)$$

Dans le cas d'un hydrate parfaitement stœchiométrique, ce nombre est constant et directement calculable à partir des propriétés géométriques de la structure formée. Par exemple, le méthane peut occuper les 8 cavités (2 petites et 6 grandes) de la structure sI. Avec 46 molécules d'eau par maille élémentaire, le nombre d'hydratation idéal est $46 / 8 = 5,75$. Le nombre d'hydratation vaudra au minimum $136/24 = 5,67$ dans un hydrate de structure II, et $34/6 = 5,67$ également dans la structure H.

Dans la réalité, les hydrates étant des composés non stœchiométriques, toutes les cavités ne sont pas occupées. Ceci conduit à un nombre d'hydratation réel nécessairement supérieur au nombre d'hydratation idéal. Il est donc primordial de pouvoir déterminer le taux d'occupation des cavités pour avoir une idée sur la composition d'un hydrate. Le nombre d'hydratation réel est alors :

$$n_{hyd} = \frac{1}{\sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N v_i \theta_j^i} \quad (3.2)$$

Où v_i représente le nombre de cavités de type i par molécule d'eau, θ_j^i le taux d'occupation des cavités de type i par la molécule de gaz, C le nombre de composés gaz dans la phase hydrate et N le nombre de type de cavités dans la maille élémentaire.

Le taux d'occupation des cavités est fonction des conditions thermodynamiques (température, pression), de la taille et de la forme des molécules de gaz (nous y reviendrons ultérieurement dans le prochain chapitre).

Le nombre d'hydratation permet de calculer certaines propriétés des hydrates telles que le volume molaire, la masse volumique et autres.

3.6.2 Volume molaire des hydrates

Le volume molaire des hydrates peut être défini par rapport au nombre de moles d'eau dans l'hydrate ou par rapport au nombre de moles de gaz piégé.

Si on le définit par rapport au nombre de moles d'eau, le volume molaire est constant car le nombre de moles d'eau constituant la maille élémentaire est connue. Par exemple, le volume molaire par mole d'eau d'un hydrate de type sI de maille élémentaire composée de 46 molécules d'eau avec un paramètre de maille de 12 Å est calculée par :

$$V_m^{\text{H-eau}} = \frac{(12 \cdot 10^{-10})^3 N_a}{46} \quad (3.3)$$

Où N_a désigne le nombre d'Avogadro ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ molécules/mol)

Le volume molaire de l'hydrate par mole de gaz piégé se calcule comme suit :

$$V_m^{\text{H-gaz}} = V_m^{\text{H-eau}} n_{hyd} \quad (3.4)$$

Où n_{hyd} est le nombre d'hydratation.

3.6.3 La masse volumique

De même que le volume molaire des hydrates, la masse volumique dépend elle aussi des taux d'occupation des cavités. Il est alors possible de définir une masse volumique idéale correspondant à une occupation totale des cavités et une masse volumique réelle. L'expression de la masse volumique est la suivante:

$$\rho_H = \frac{N_{eau} (M_{eau} + \frac{M_{gaz}}{n_{hyd}})}{N_a V_{maille}} \quad (3.5)$$

Où V_{maille} volume de la maille élémentaire, N_{eau} le nombre de molécules d'eau dans la maille élémentaire, M_{eau} la masse molaire de l'eau, M_{gaz} la masse molaire moyenne des gaz piégés, n_{hyd} le nombre d'hydratation défini précédemment et N_a le nombre d'Avogadro.

M_{gaz} peut être déterminée par :

$$M_{gaz} = \sum_j x_j M_j = \sum_j M_j \frac{\sum_i v_i \theta_j^i}{\sum_i \sum_j v_i \theta_j^i} \quad (3.6)$$

Avec M_j la masse molaire du gaz j , x_j la fraction molaire du gaz j , θ_j^i est le taux d'occupation de la cavité i par la molécule j .

A titre d'exemple, le Tableau 3.3 donne les valeurs des masses volumiques réelles de certains hydrocarbures à la température de 0°C.

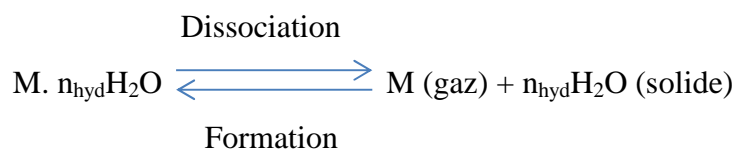
Tableau 3.3: Masse volumiques de certains hydrates à 0°C

	Type d'hydrate	Masse volumique (g/cm ³)
Methane	I	0,913
Ethane	I	0,967
Propane	II	0,899
Isobutane	II	0,934
CO ₂	I	1,107
H ₂ S	I	1,046
Glace	-	0,917
Eau	-	1,000

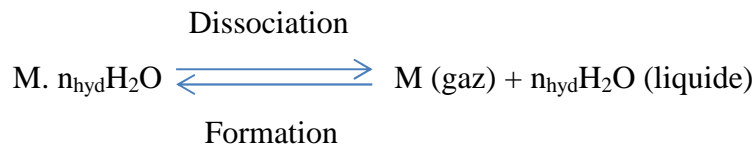
3.6.4 L'enthalpie de formation/dissociation des hydrates

Aussi appelée la chaleur de formation/dissociation des hydrates ; elle correspond à la quantité de chaleur libérée pour former une unité d'hydrate ou celle qu'il faut fournir afin de dissocier cette unité. Son unité est le J/Kg pour la chaleur massique, et le J/mol pour la chaleur molaire. La valeur de l'enthalpie de formation/dissociation de certains hydrates selon la température est donnée dans le Tableau 3.5.

Nous pouvons résumer la formation/dissociation des hydrates par :



Et :



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

Cette enthalpie peut être déterminée expérimentalement par des mesures calorimétriques où approchée à partir de la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.7)$$

En supposant que le volume du liquide et de l'hydrate est négligeable par rapport au volume du gaz on obtient :

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{zR} \quad (3.8)$$

Avec : ΔH l'enthalpie de dissociation, z le facteur de compressibilité du gaz aux conditions P et T , R la constante des gaz parfait.

La corrélation couramment utilisée pour calculer l'enthalpie de formation/dissociation est la suivante :

$$\Delta H = a + bT \quad (3.9)$$

Le Tableau 3.4 donne la valeur des coefficients permettant de calculer l'enthalpie de dissociation des hydrates en liquide et gaz libre en fonction de la température exprimée en °C.

Tableau 3.4: Coefficients de calcul de l'enthalpie de dissociation.

Gaz	a [J/mole de gaz]	b [J/K/mole de gaz]	Domaine de T [°C]
CH ₄	13590	-50,16	-25 < T < 0
	51860	-16,72	0 < T < 25
C ₂ H ₆	24400	-40,13	-25 < T < 0
	72720	62,7	0 < T < 14
C ₃ H ₈	26170	-20,48	-25 < T < 0
	-127800	-1045	0 < T < 5
CO ₂	24100	-53,92	-25 < T < 0
	63130	-62,7	0 < T < 25
H ₂ S	26580	-32,6	-25 < T < 0
	24310	131,7	0 < T < 25

Tableau 3.5: Enthalpie de formation/dissociation de quelques hydrates

Gaz	Type d'hydrate	Chaleur de formation/dissociation, KJ/mole de gaz	
		T < 0°C Hydrate = H ₂ O(solide) + Gaz	T > 0°C Hydrate = H ₂ O (liquide) + Gaz
Methane	I	18,1 ± 0,3	54,2 ± 0,3
Ethane	I	25,7 ± 0,3	71,8 ± 0,4
Propane	II	27,7 ± 0,3	129,2 ± 0,4
Isobutane	II	31,0 ± 0,2	133,2 ± 0,3

3.6.5 Pouvoir calorifique

C'est la quantité de chaleur à fournir pour une unité de matière afin d'élever sa température de $\Delta T=1^\circ\text{K}$. L'unité de la capacité calorifique massique est $\text{J}/(\text{Kg.K})$, de la capacité calorifique molaire est $\text{J}/(\text{mole.K})$.

Les données expérimentales concernant la capacité calorifique des hydrates sont limitées. Le tableau 3.6 en listes quelques valeurs ainsi que celui de la galce pour comparer.

Tableau3.6: Pouvoir calorifique de quelques hydrates

	Type d'hydrate	Pouvoir calorifique [J/g.°C]	Pouvoir calorifique [J/mol.°C]
Methane	I	2,25	40
Ethane	I	2,2	43
Propane	II	2,2	43
Isobutane	II	2,2	45
Glace	-	2,06	37,1

3.6.6 Conductivité thermique

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

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad (3.10)$$

Où : Q quantité de chaleur passant par la surface S en direction x pendant le temps t, T température, S surface, dt/dx gradient de température, λ conductivité thermique.

Les conductivités thermiques expérimentales de l'hydrate de méthane, de l'eau et de la glace sont données dans le Tableau3.7 ; il est intéressant de noter que la conductivité thermique des hydrates est très proche de celle de l'eau.

Tableau3.7: Conductivités thermiques expérimentales

	Conductivité thermique λ [W/(m.K)]	Température de mesure [°K]
Eau	0,55	273
Glace	2,23	263
Hydrate de méthane	0,45	216,2

3.6.7 Propriétés mécaniques

En général, les propriétés mécaniques des hydrates sont comparables à celles de glace. En l'absence d'informations complémentaires, il est prudent de supposer que les propriétés mécaniques de l'hydrate égalent celles de la glace.

CHAPITRE IV
CONDITIONS THERMODYNAMIQUES
ET CINÉTIQUE DE FORMATION
DES HYDRATES

4.1 Diagramme de phase

L'étape d'initiation de la formation des hydrates est due à l'abaissement de la température de l'eau qui permet le début de la formation des réseaux de liaisons hydrogène formant les cages élémentaires des hydrates. La relation entre la température et la pression pour la formation des hydrates est souvent présentée dans un diagramme de phase dans un système hétérogène à l'équilibre. Les diagrammes de phases permettent de définir les zones de stabilité des hydrates de gaz et les phases existantes dans le système comme il est possible de voir à la Figure 4.1.

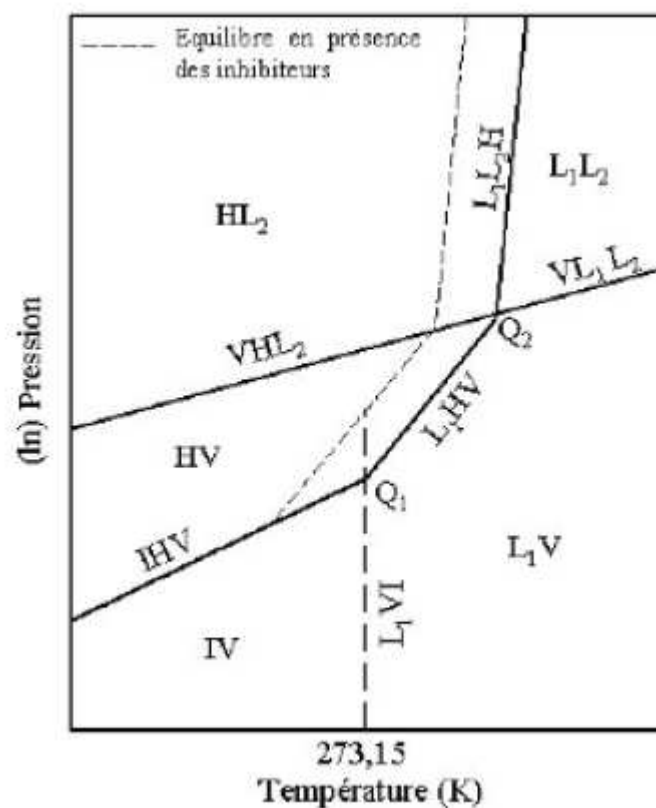


Figure 4.1 : Equilibre de phase d'un système contenant de l'eau et du gaz

Dans (fig.4.1), V désigne la phase gazeuse, L₁ l'eau liquide, L₂ le gaz liquéfié, I la glace, H l'hydrate, Q₁ le point quadruple inférieur, Q₂ le point quadruple supérieur.

Les pressions et les températures des droites L₁-H-V et I-H-V marquent les limites de la formation d'hydrates. À des températures supérieures ou des pressions inférieures des deux lignes, les hydrates ne pourront pas se former et le système contiendra seulement de l'eau

liquide et les fluides hydrocarbures ; Cependant, la formation d'hydrates peut se produire dans la partie gauche de L_1 -H-V et I-H-V.

Les diagrammes de phase ont tous la particularité commune de posséder un point quadruple inférieur qui correspond à la coexistence de quatre phases (glace, liquide, gaz, hydrate). Ce point se trouve dans le cas de l'eau pure à une température de 273,15 K et à une pression d'équilibre des hydrates dépendant du gaz. Il existe cependant une différence fondamentale suivant que le gaz est liquéfiable ou non dans le domaine de température. Dans le cas où le gaz est liquéfiable, il existe un point quadruple supérieur correspond à la coexistence de quatre phases (liquide, gaz, hydrate, gaz liquéfié). C'est le cas du CO_2 , du C_2H_6 , du C_3H_8 et du H_2S par exemple. Les gaz supercritiques tels que le méthane et l'azote (températures critiques de 191 et 126 K respectivement) donnent un diagramme avec uniquement un point quadruple inférieur. (**fig.4.2**)

Généralement, des inhibiteurs comme des sels ou des alcools ont le même effet sur la formation d'hydrates que sur la formation de glace. Ils rendent les conditions de formation plus difficiles. La présence des inhibiteurs stabilise la phase d'eau liquide plutôt que de stabiliser la phase solide (soit hydrate ou bien glace). Sur la Figure 4.1, la glace se forme aussi au-dessous de $0^\circ C$, et par conséquent, le point quadruple inférieur I- L_1 -V-H se trouve au dessous de $0^\circ C$. Nous voyons bien un décalage des droites L_1 -V-H et L_1 - L_2 -H sur la Figure 4.1.

Certains gros hydrocarbures peuvent jouer aussi le rôle d'un inhibiteur. Par exemple, le pentane est trop gros pour rentrer dans les cavités et stabiliser les hydrates. Mais la présence de pentane dans le système diminue la concentration des molécules de gaz plus petites en les diluant. La pression doit être alors plus importante afin de former des hydrates.

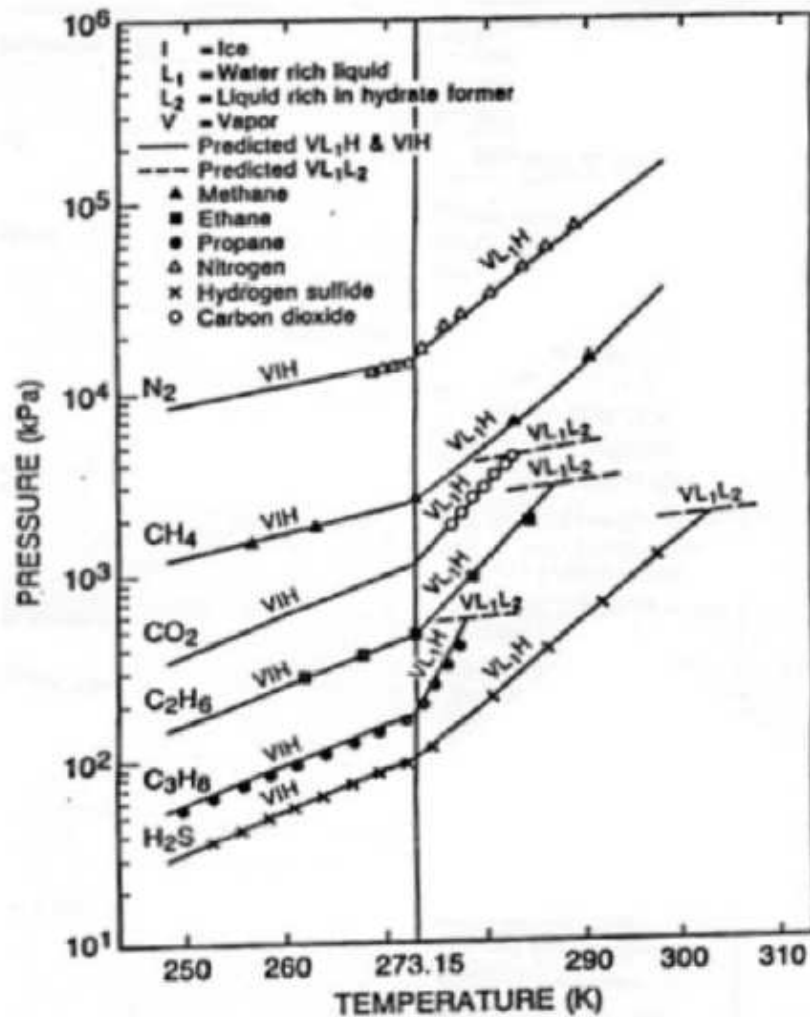


Figure 4.2 : Equilibre de phase de quelques hydrates

4.2 Modélisation thermodynamique des équilibres entre phase en présence d'hydrates

Le premier modèle développé est celui de Van der Waals et Platteeuw (1959) qui est un modèle basé sur le formalisme de l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et dans la phase hydrate. La phase hydrate est décrite à partir de la thermodynamique statistique en faisant une analogie entre la formation d'hydrates et le phénomène d'adsorption. La phase liquide est décrite par la thermodynamique classique notamment à partir de la relation de Gibbs Duhem.

Aussi bien pour la phase hydrate et liquide, l'évaluation de la fugacité des composés en phase gazeuse par une équation d'état est une étape indispensable. Plusieurs équations d'état dont celle de Van der Waals, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson et Patel-Teja peuvent

être utilisées. Ces équations d'état sont combinées à des règles de mélange pour représenter les comportements des composés en cas de mélanges.

Dans certains cas, la phase liquide n'est pas idéale (forte solubilité du gaz dans la phase liquide ou ajout d'inhibiteurs). Il faudra alors déterminer les coefficients d'activité qui permettent de quantifier l'écart à l'idéalité. Les modèles les plus utilisés sont NRTL et UNIFAC (**Annexe 2**).

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw (1959) a été par la suite amélioré par plusieurs auteurs et même contesté par d'autres qui développent des modèles basés sur l'égalité des fugacités.

4.2.1 Condition d'équilibre entre phase

En cas d'équilibre entre deux phases, l'enthalpie libre qui est une grandeur extensive s'exprime à partir des contributions de la phase α et de la phase β :

$$G = G^\alpha + G^\beta \quad (4.1)$$

Le potentiel chimique de l'espèce i dans une phase α est défini comme la dérivé partielle de l'enthalpie libre de la phase considérée par rapport au nombre de moles de l'espèce i qu'elle contient :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_i} \quad (4.2)$$

L'équilibre entre plusieurs phases composées des constituants i , à la pression P et à la température T supposées constantes et homogènes pour l'ensemble du système, est atteint lorsque l'enthalpie libre globale G du système est minimale :

$$dG_{T,P} = 0 = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (4.3)$$

Le bilan matière sur chaque constituant, exprimant l'absence de transformation chimique, donne pour un système à deux phases α et β :

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \quad (4.4)$$

La condition du minimum d'enthalpie libre du système en équilibre s'écrit alors pour chaque constituant :

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \quad (4.5)$$

Ce que l'on peut étendre au cas d'un équilibre triphasique hydrate – liquide – vapeur :

$$\mu_i^H = \mu_i^L = \mu_i^V \quad (4.6)$$

Dans chaque phase, le potentiel chimique d'une espèce peut s'exprimer en fonction de sa fugacité :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{P^0} \quad (4.7)$$

Où le potentiel chimique de référence μ_i^0 représente l'enthalpie libre molaire du constituant i dans l'état thermodynamique standard, à l'état de gaz parfait à la pression standard $P^0 = 101325$ Pa. La condition d'équilibre HLV s'exprime alors sous la forme équivalente :

$$f_i^H = f_i^L = f_i^V \quad (4.8)$$

Le but de toute modélisation d'équilibre HLV est donc d'exprimer les potentiels chimiques ou les fugacités des différentes espèces (eau, molécules invitées, promoteurs ou inhibiteurs) dans chacune des phases. Nous allons brièvement présenter dans ce qui suit les modèles couramment employés pour cela.

4.2.2 Calcul d'équilibre en présence d'hydrates de gaz

Le but de l'étude de l'équilibre des phases en présence d'hydrates est d'abord industriel, pour éviter leur formation, mais aussi pour déterminer leur composition. Les premières méthodes utilisées pour le calcul des pressions et températures de formation des hydrates étaient basées sur des graphiques établis à partir de résultats expérimentaux. Ces techniques, « par densité de gaz » et « par le coefficient de distribution K_i », ne permettent d'avoir que des approximations et n'ont pu être appliquées qu'aux hydrates de type sI et sII.

Le modèle de Van der Waals et Platteuw est employé depuis 1959 pour la modélisation rigoureuse des équilibres HLV. Cette approche représente les interactions entre les molécules d'eau formant la structure cristalline et les molécules de gaz sur la base d'une analogie avec le phénomène d'adsorption.

4.2.2.1 Analogie avec l'adsorption de Langmuir :

En retenant les hypothèses de la théorie de l'adsorption de Langmuir et en les adaptant au phénomène d'enclathration, on peut faire l'analogie avec la formation d'hydrates en remplaçant les mots « adsorption » par « enclathration », « site » par « cavité » et « surface » par « unité cristalline »

- L'adsorption des gaz se fait sur des sites sur la surface du solide.
- L'énergie d'adsorption sur la surface est indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées.
- La quantité adsorbée maximale correspond à une molécule par site.
- L'adsorption est localisée et a lieu par collision de la phase gaz avec des sites vacants.
- Le taux de désorption dépend uniquement de la quantité du matériau sur la surface.

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw suppose alors les hypothèses suivantes :

- Chaque cavité contient au plus une molécule de gaz.
- Les gaz formant l'hydrate sont considérés comme gaz parfaits.
- Les interactions gaz-gaz peuvent être négligées.
- Les cavités de la structure hydrates sont considérés parfaitement sphériques.

4.2.2.2 Le modèle de Van Der Waals et Platteeuw

En retenant comme état de référence pour la phase hydrate la structure cristalline β , identique à la structure de l'hydrate mais vide de molécules invitées, Van der Waals et Platteeuw expriment le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate par :

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_j v_i \ln[1 - \theta_{ji}] \quad (4.9)$$

Dans cette expression, θ_{ji} représente le taux moyen de remplissage des cavités de type i par l'espèce invitée j , sachant qu'il y a v_i cavités i par maille élémentaire dans la structure cristalline. Ce taux de remplissage est relié aux fugacités des espèces invitées par les constantes de Langmuir C_{ji} , exprimant l'affinité entre chaque espèce j et la cavité de type i :

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}f_j}{1 + \sum_j C_{ji}f_j} \quad (4.10)$$

C_{ji} représente la constante de Langmuir de la molécule j dans la cavité i en Pa^{-1} , f_j est la fugacité du gaz j à la température T et la pression P calculable à partir d'une équation d'état.

La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase hydrate et la phase β devient fonction de la constante de Langmuir et de la fugacité du gaz :

$$\mu_w^{\beta-H} = RT \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j C_{ji} f_j(T, P)) \quad (4.11)$$

Différentes variantes du modèle ont été développées en utilisant différentes méthode d'obtention des constantes de Langmuir. Ces dernières peuvent s'exprimer à partir de la théorie de Lennard-Jones-Devonshire par l'intégration d'un potentiel de cellule sur l'ensemble du volume de la cavité supposée sphérique :

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (4.12)$$

$k = 1,38.10^{-23} \text{ J/K}$ désigne la constante de Boltzmann, R le rayon de la cavité et w le potentiel d'interaction entre la cavité et la molécule en fonction de la distance r les séparant.

$$w(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.13)$$

Avec :

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (4.14)$$

z : nombre de coordination de la cavité,

R : rayon de la cavité (voir tableau 3.1),

ϵ : potentiel maximum d'attraction,

a : rayon du noyau sphérique,

s : distance entre les deux molécules pour un potentiel nul,

$N = 4, 5, 10, 11$

Les valeurs des paramètres ϵ , σ et a ont été publiés pour les gaz formateurs d'hydrates les plus communs (Tableau 4.1). On notera que ces derniers dépendent seulement de la molécule invitée et sont indépendant du type de cavité.

Tableau 4.1 : Paramètres de Kihara pour les interactions hydrate-gaz

GAZ	$2a / \text{Å}$	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$
Méthane	0.600	3.2398	153.17
Ethane	0.800	3.3180	174.97
Ethylène	0.940	3.2910	172.87
Propane	1.360	3.3030	200.94
Propylène	1.300	3.2304	202.42
Cyclopropane	1.000	3.4559	210.58
Isobutane	1.600	3.1244	220.52
Azote	0.700	3.6142	127.95
Oxygène	0.720	2.7673	166.37
Dioxyde de carbone	0.720	2.9681	169.09
Sulfure d'hydrogène	0.720	3.1558	205.85
Argon	0.368	2.9434	170.50
Krypton	0.460	2.9739	198.34
Xénon	0.560	3.1006	201.34
Hexafluorure de soufre	1.620	3.1379	220.73

Afin de simplifier le calcul de la constante de Langmuir, Munck et al. ont proposé la relation empirique suivante :

$$C_{ji} = \left(\frac{A_{ji}}{T}\right) \exp\left(\frac{B_{ji}}{T}\right) \quad (4.15)$$

Les paramètres A_{ji} et B_{ji} , pour une espèce invitée donnée dans une cavité donnée, sont estimés à partir d'un grand nombre de données d'équilibre expérimentales. Le Tableau 4.2 rassemble les paramètres de quelques gaz formant des hydrates de structure I et II.

4.2.2.3 Modélisation des équilibres HL_V

Le modèle de Van der Waals et Platteuw est employé pour expliciter la condition d'équilibre, exprimé sur, l'eau entre les phases hydrate et liquide par rapport à l'état de référence β :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \quad (4.16)$$

Avec : $\Delta\mu_w^{\beta-H}$: La différence de potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et la phase de référence β ,

$\Delta\mu_w^{\beta-L}$: La différence de potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide et la phase de référence β ,

Tableau 4.2 : Coefficient pour le calcul de la constante de Langmuir selon Munk et al.

Composé	Structure	Petite cavité		Grande cavité	
		A [K/atm]	B [K]	A [K/atm]	B [K]
CH ₄	I	7,228.10 ⁻⁴	3,187.10 ³	2,335.10 ⁻²	2,653.10 ³
	II	2,207.10 ⁻⁴	3,453.10 ³	10 ⁻¹	1,916.10 ³
C ₂ H ₆	I	-	-	3,039.10 ⁻³	3,861.10 ³
	II	-	-	2,4.10 ⁻¹	2,967.10 ³
C ₃ H ₈	I	-	-	-	-
	II	-	-	5,455.10 ⁻³	4,638.10 ³
CO ₂	I	2,474.10 ⁻⁴	3,41.10 ³	4,246.10 ⁻²	2,813.10 ³
	II	8,45.10 ⁻⁵	3,615.10 ³	8,51.10 ⁻¹	2,025.10 ³
N ₂	I	1,617.10 ⁻³	2,905.10 ³	6,078.10 ⁻³	2,431.10 ³
	II	1,742.10 ⁻⁴	3,082.10 ³	1,8.10 ⁻²	1,728.10 ³
H ₂ S	I	2,5.10 ⁻⁵	4,568.10 ³	1,634.10 ⁻²	3,737.10 ³
	II	2,98.10 ⁻⁵	4,878.10 ³	8,72.10 ⁻²	2,633.10 ³

Le potentiel chimique de l'eau dans la phase aqueuse est calculé par la thermodynamique classique à partir de la relation de Gibbs Duhem qui donne l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température et de la pression. Les conditions de référence sont une température $T_0 = 273,15$ K et une pression $P_0 = 0$ MPa. La différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase liquide et la phase hypothétique β peut s'écrire :

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0,P_0)}{RT} + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-R}}{RT^2} dT + \ln(\gamma_w X_w) \quad (4.17)$$

Où : γ_w le coefficient d'activité de l'eau dans la phase liquide, X_w la fraction molaire de l'eau dans la phase liquide, $\Delta\mu_w^{\beta-R}(T_0, P_0)$ est la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase β et l'eau liquide pure à T_0, p_0 . $\Delta v_w^{\beta-R}$ est la différence de volume molaire et $\Delta h_w^{\beta-R}$ la différence d'enthalpie molaire de l'eau entre les deux phases. Cette dernière, fonction de la température, s'exprime par :

$$\Delta h_w^{\beta-R}(T) = \Delta h_w^{\beta-R}(T_0) + \int_{T_0}^T C p_w dT \quad (4.18)$$

La capacité calorifique de l'eau C_{p_w} peut être considérée comme constante, ou pour plus de précision représentée par une relation linéaire de la température :

$$C_{p_w} = a + b(T - T_0) \quad (4.19)$$

Le dernier terme tient compte de la non idéalité de la phase aqueuse dans le cas d'un mélange avec un inhibiteur par exemple ou de forte solubilité du gaz dans l'eau (CO₂ par exemple). Il introduit le coefficient d'activité de l'eau qui est calculable par un modèle à coefficient d'activité du type NRTL ou UNIFAC et de la fraction molaire de l'eau dans la phase aqueuse.

L'intégration de l'expression 4.17 est généralement faite en retenant l'hypothèse que la variation de la différence de volume molaire de l'eau entre la phase β et l'eau pure avec la pression et la température est négligeable. La température employée pour l'intégration du terme $\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-R}}{RT^2} dT$ est alors la température moyenne $\bar{T} = \frac{T+T_0}{2}$

On obtient alors l'expression suivante pour le potentiel chimique en phase liquide :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_w^{\beta-L}(T,P)}{RT} = & \frac{\Delta \mu_w^{\beta-R}(T_0,P_0)}{RT} + P \frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{RT} - \frac{\Delta h_w^{\beta-R} + \frac{b}{2}T_0^2 - aT_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{a-bT_0}{R} \right) + \\ & \frac{b}{2R} (T - T_0) + \ln \gamma_w X_w \end{aligned} \quad (4.20)$$

Cette relation, combinée à l'expression de la condition d'équilibre donne, en faisant intervenir le modèle de Van der Waals et Platteuw dans l'expression du potentiel chimique en phase hydrate, l'équation employée pour la modélisation des équilibres HLV :

$$\begin{aligned} P \frac{\Delta v_w^{\beta-R}}{RT} - \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j C_{ji} f_j) + \frac{\Delta \mu_w^{\beta-R}(T_0,P_0)}{RT} - \frac{\Delta h_w^{\beta-R} + \frac{b}{2}T_0^2 - aT_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{a-bT_0}{R} \right) + \\ \frac{b}{2R} (T - T_0) + \ln \gamma_w X_w = 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

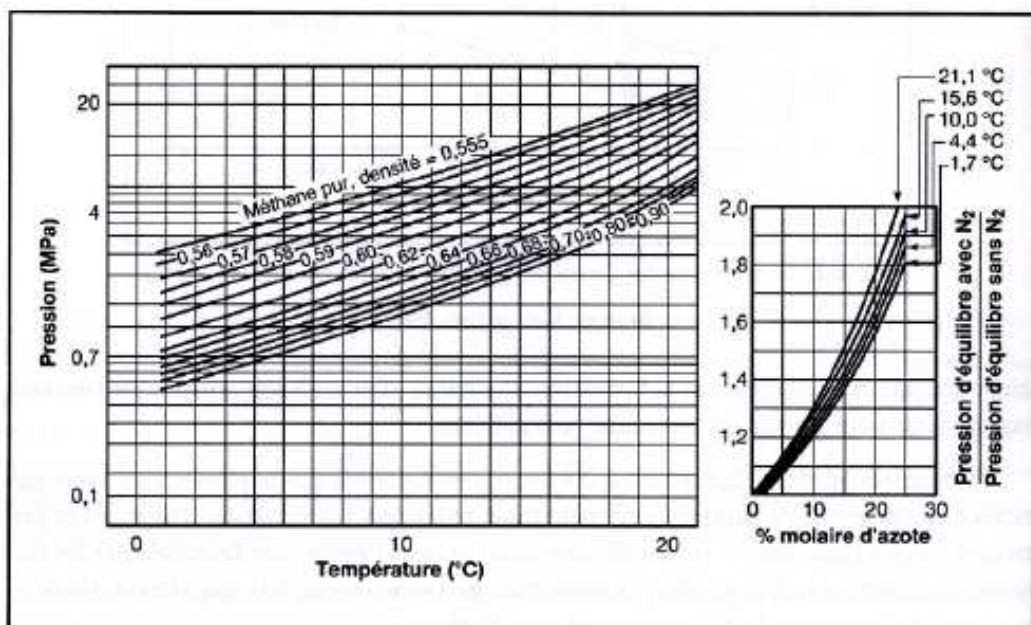
La résolution de cette équation nécessite la donnée des propriétés thermodynamiques de $\Delta \mu_w^{\beta-R}(T_0, P_0)$, $\Delta v_w^{\beta-R}$, $\Delta h_w^{\beta-R}$ et des paramètres a et b. Des valeurs pour les paramètres de référence ont été publiées pour les deux principales structures d'hydrates par Parrish et Prausnitz, Munck et al. et Holder et al. Elle nécessite également le calcul de la fugacité des gaz habituellement obtenues à partir d'équations d'état. Dans le cas de la présence d'inhibiteurs ou de gaz fortement solubles, l'évaluation du coefficient d'activité de l'eau par un modèle de type NRTL ou UNIFAC (Annexe 2) est indispensable.

4.2.3 Méthode graphique

Dans l'objectif de développer une méthode pour prédire la pression de formation d'hydrates à une température donnée, Carson et Kartz, en 1942, ont proposé une méthode basée sur la détermination du coefficient d'équilibre.

Le coefficient d'équilibre k_i est défini comme le rapport $k_i = \frac{y_i}{x_i}$ de la fraction molaire y_i du constituant considéré en phase vapeur sur la fraction molaire x_i du même constituant en phase solide. Des courbes donnant les valeurs du coefficient de partage k_i en fonction de la température et de la pression ont été établies pour le méthane, l'éthane, le propane, l'isobutane, le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré (Annexe 3).

Par la suite, Kartz, en 1959, a proposé un autre diagramme qui permet de prévoir pour un gaz naturel la température de formation d'hydrates à une pression donnée (où l'inverse) en fonction de la densité du gaz naturel (**fig.4.3**)



Figure

4.3 : Courbe de formation des hydrates de gaz naturel (Katz, 1959)

¹ Le calcul des conditions de formation des hydrates s'effectue de la même façon qu'un calcul d'équilibre liquide-vapeur, en recherchant les conditions pour lesquelles $\sum_i \frac{y_i}{k_i} = 1$

4.3 Cinétique de formation des hydrates

4.3.1 Introduction

La formation des cristaux d'hydrates comporte une phase de "nucléation" suivie d'une phase de "croissance" des cristaux d'hydrates à partir des noyaux de nucléation.

La nucléation et la croissance des hydrates, prend en considération la consommation de gaz en fonction du temps (**fig.4.4**) pour un système agité fonctionnant à pression et à température constante. Une cellule autoclave contenant de l'eau est mise sous pression de gaz et portée aux conditions de formation d'hydrates (P, T). Le gaz est ajouté à partir d'un réservoir pour maintenir une pression constante pendant le temps de formation d'hydrates. Le débit de consommation de gaz est le débit de formation d'hydrates qui peut être contrôlé par la cinétique, la chaleur ou le transfert de masse.

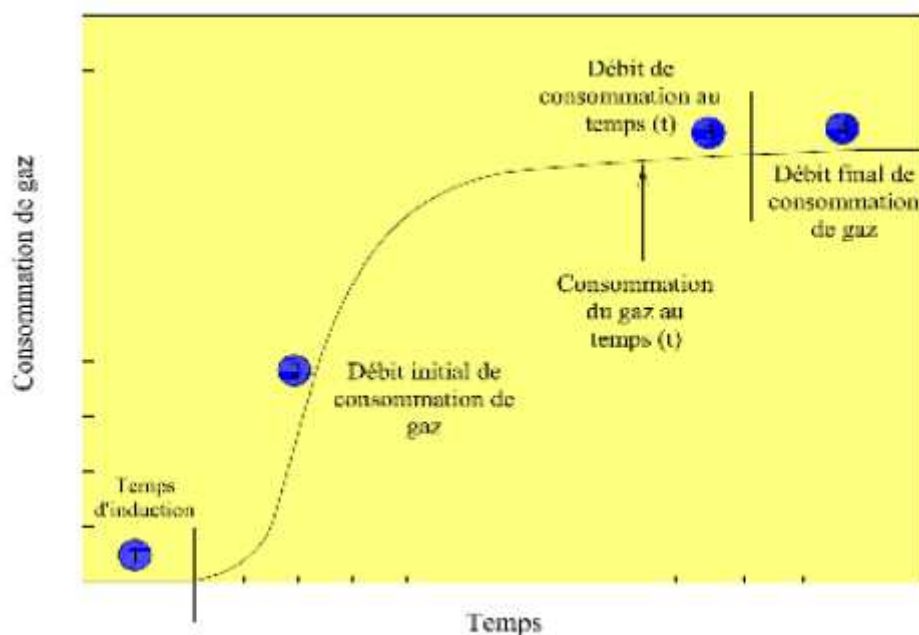


Figure 4.4 : Consommation de gaz pendant la formation d'hydrates

Le temps d'induction (région 1) ou le temps de latence (temps de l'incubation) est défini comme étant le temps nécessaire pour former des noyaux de nucléation.

Au cours de la période d'induction, les conditions de température et de pression sont à l'intérieur de la région de stabilité d'hydrates. Toutefois, l'hydrate ne se forma pas dans cette

période en raison de la métastabilité (c'est-à-dire la possibilité d'un état non stable qui persiste pendant une longue période de temps).

La période de croissance (région 2) est la période où une croissance très rapide d'hydrates se produit. Au cours de cette période, le gaz est concentré dans les cavités d'hydrates. Comme l'eau est consommée par la formation d'hydrates, la pente de la courbe de la consommation de gaz commence à diminuer finalement avec le temps (région 3 et 4).

Une autre expérience de formation et de dissociation d'hydrates est représentée dans (fig.4.5). Dans ce cas, le volume est constant et la température est variable pendant l'expérience. Dans l'appareil expérimental, une cellule autoclave agitée contient de l'eau qui est sous pression en présence du méthane à la température et à la pression appropriées. Comme la température de la cellule est réduite, la pression diminue en raison de la contraction du gaz ainsi que la solubilité du gaz suite au refroidissement à un volume constant. Ni le gaz ni l'eau ne sont ajoutés au système pendant l'expérience.

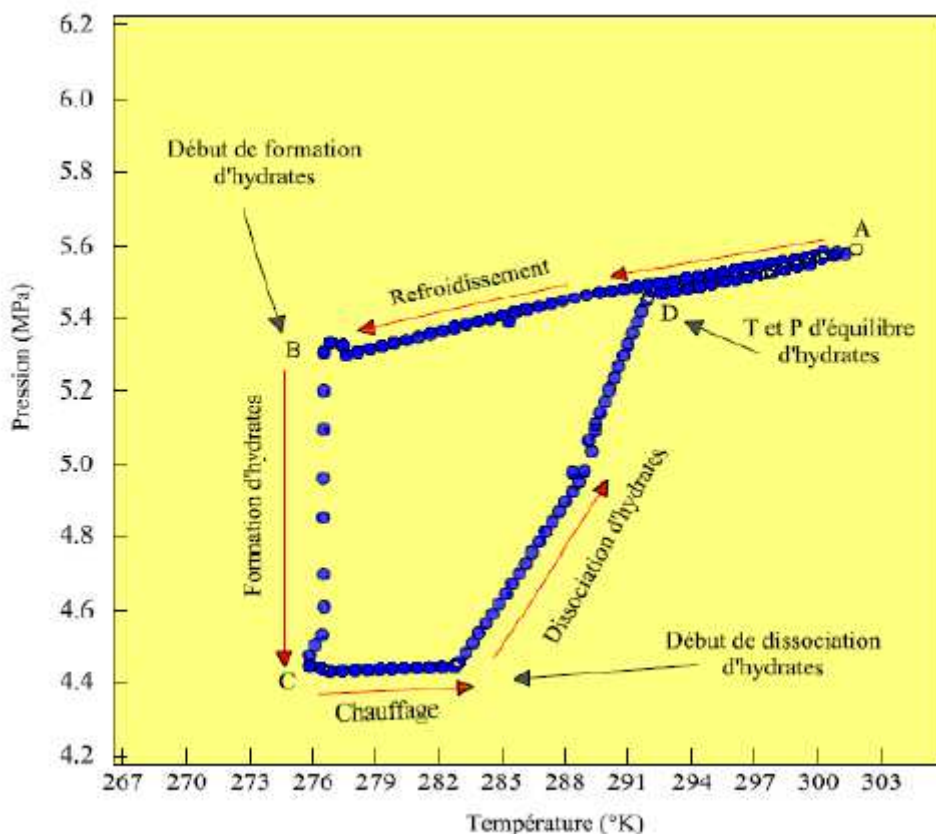


Figure 4.5 : Courbe P-T de formation d'hydrate de méthane

La métastabilité du système empêche la formation d'hydrates immédiatement au point D (à la température et à la pression d'équilibre de l'hydrate (Fig.4.5)). A cet endroit, la pression du système continue de diminuer de façon linéaire avec la température pendant un certain temps, sans formation d'hydrates (la période d'induction se situe entre A et B). Au point B, les hydrates commencent à se former. La pression diminue rapidement au point C (environ 1.01 MPa ou 10atm en ½ heure). De B à C s'étend la période de croissance.

La dissociation des hydrates commence lorsque la cellule est chauffée à partir du point C, de telle sorte que la pression du système augmente, d'abord lentement, puis brusquement le long de la ligne de dissociation (entre les points C et D). Finalement au point D, les hydrates sont totalement dissociés. Les conditions d'équilibre des hydrates (ou pression et température de dissociation des hydrates) sont donnée par le point D.

4.3.2 Nucléation des hydrates

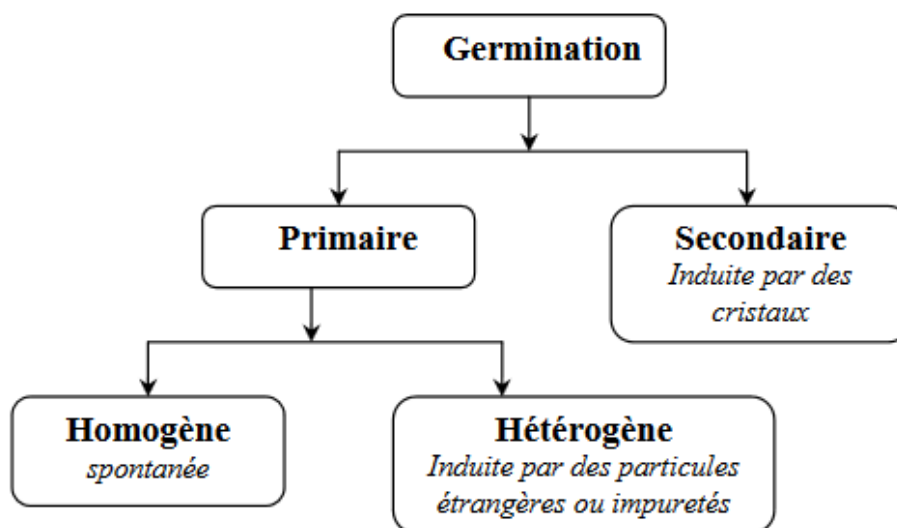


Figure 4.6 : Différents types de germination

La nucléation des hydrates est le processus au cours duquel de petits groupes d'eau et de gaz (noyaux d'hydrates) se développent et se dispersent dans une tentative pour atteindre une taille critique pour une croissance continue. L'étape de nucléation est un phénomène microscopique impliquant des dizaines de milliers de molécules et il est difficile à être observé en laboratoire car cela implique l'absence totale de corps étrangers – impuretés – dans la solution. La formation des germes, qui est souvent dite "nucléation primaire", s'effectue au sein d'une phase fluide en absence de l'interface solide/fluide et la nucléation est donc

appelée homogène. La nucléation hétérogène résulte de la présence de surfaces solides autres que les cristaux (paroi de la conduite, particules solides en suspension). Après la formation des germes, une deuxième vague de nucléation se déclenche, elle est dite "nucléation secondaire". La germination secondaire a lieu lorsque des cristaux sont présents ou ajoutés dans la solution. Elle dépend fortement des conditions de cristallisation :

- Sursaturation,
- Viscosité de la solution,
- Conditions hydrodynamiques (agitation en particulier),
- Dureté et rugosité des cristaux,
- Additifs éventuels.

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.

4.3.3 Croissance des hydrates

L'étape de nucléation est suivie par une étape de croissance. Cette croissance se produit généralement en phase aqueuse. Elle nécessite une diffusion des molécules d'hydrocarbures dans la phase aqueuse et elle est plus rapide au voisinage de l'interface.

Toutefois, pendant le processus de croissance, le transfert de masse et de chaleur sont d'une importance majeure. Dans (**fig.4.5**), le régime de croissance est la période qui se situe entre les points B et C, dans lequel une importante quantité de gaz est incorporée dans la phase hydrate. La période analogue dans (**fig.4.4**) est la période (2).

4.3.4 Effet mémoire

L'effet mémoire est un facteur influençant le temps d'induction est l'historique thermique de l'eau utilisée pour la formation des hydrates. Il a été observé pour la première fois par Vysniauskas and Bishnoi en 1983 . La période de nucléation est raccourcie lors de l'utilisation d'une source d'eau ayant subi au préalable une dissociation d'hydrate ou d'une source d'eau provenant de glace décongelée, comme il est possible d'observer dans le Tableau 4.3. Ce phénomène s'explique par la conservation de la structure des hydrates en solution présentée sous dans différentes formes: conservation de structures résiduelles que l'on retrouve sous la forme de cavités d'hydrate partiellement dissociés, ou encore de structures polyédriques regroupées. Les réseaux cristallins

d'hydrates sont en mesure d'être conservés pendant plusieurs heures même en dépassant la température de dissociation des hydrates. Ces résultats sont obtenus dans des conditions sans agitation.

Tableau 4.3 : Temps de nucléation pour les hydrates de méthane selon la source d'eau utilisée

Type de Fluide	t_{nucl} (min)
Eau chaude robinet (50°C)	18,13
Eau distillée 2 fois	11,75
Eau froide robinet (10-15°C)	4,95
Glace fondue	0,75
Hydrate dissocié	0,00

4.3.5 Modèles cinétiques

En général, il existe trois modèles principales qui décrivent la cinétique de formation des hydrates qui sont :

- Modèle de Vysniauskus et Bishnoi (1983) : dans ce modèle, la formation d'hydrates est simulée par une réaction chimique. La vitesse de la réaction de formation d'hydrates de méthane, proposée par ces deux auteurs, est une fonction de l'aire inter-faciale, la constante cinétique, l'énergie d'activation, l'ordre globale de la réaction par rapport à la pression et des paramètres relatifs à la nucléation ajustés expérimentalement.
- Modèle d'Englezos et al. (1987) : ce modèle fait intervenir une étape de diffusion de gaz suivie d'une étape d'incorporation de ces molécules dans le réseau cristallin. Le nombre de moles de gaz consommé au cours de la croissance d'une particule d'hydrate est une fonction de la surface des particules est des coefficients relatifs à la cinétique de diffusion et d'incorporation.
- Modèle de Slim et Sloan (1989) : ce modèle est basé sur l'application des équations qui décrivent un phénomène de transfert thermique en considérant que la résistance globale de transfert est une combinaison des coefficients cinétiques de formation d'hydrates et du coefficient de transfert thermique.

CHAPITRE V
PRÉVENTION ET DISSOCIATION
DES HYDRATES

5.1 Introduction

Dans l'industrie pétrolière et spécialement en production et transport des hydrocarbures, les hydrates constituent un problème majeur quand il s'agit d'arrêts intempestifs de production, suite aux bouchons d'hydrates obturant les conduites, ainsi que la perte de sommes considérables à chaque heure de « non-production ».

Afin d'éviter cela, il est primordial de connaître les conditions de formation de ces hydrates et les méthodes de prévention optimales selon les paramètres de chaque cas. Aussi les solutions de dissociations des bouchons d'hydrates après leur formation.

Dans ce chapitre nous allons mettre en évidence toutes ces méthodes et la particularité de chacune d'elles.

5.2 Méthodes préventives

Incluant toutes les méthodes qui ont pour but d'inhiber les hydrates avant leur formation, en d'autre mots, éviter leur formation. Se sont en général des procédés physico-chimiques.

5.2.1 Les inhibiteurs chimiques

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

- Les inhibiteurs thermodynamiques (THI)
- Les inhibiteurs à faible dose (LDHI).

Les inhibiteurs thermodynamiques empêchent la formation des hydrates en réduisant la température à laquelle se forment les hydrates et cela en changeant le potentiel chimique de l'eau comme c'est montré dans (**fig.5.1**). Par contre, les inhibiteurs d'hydrate à faible dose ne changent pas la température de formation des hydrates. Ils interfèrent avec la formation des cristaux d'hydrates ou avec l'agglomération des cristaux dans les bouchons. Les antiagglomérants (AA) peuvent fournir une protection plus importante que les inhibiteurs cinétiques.

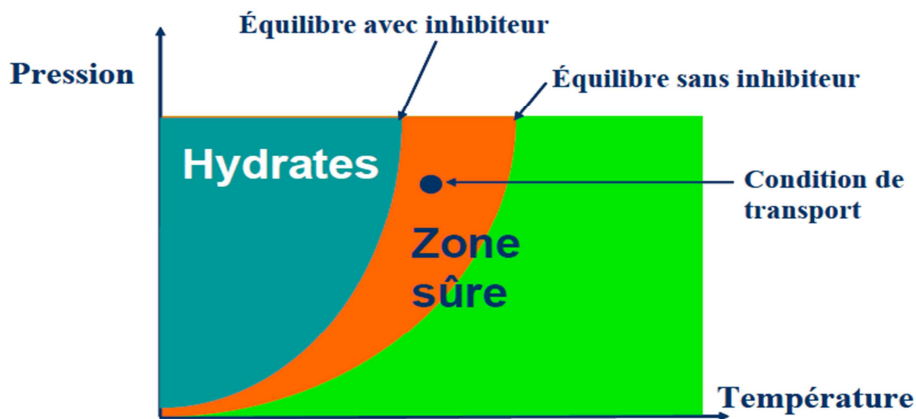


Figure 5.1 : Schéma montrant l'effet des THI sur la courbe d'équilibre des hydrates (Gas Hydrates, Cour complet, PDF)

5.2.1.1 Inhibiteurs thermodynamiques

◆ Les alcools :

Dans les alcools (dans la série homologue commençant avec le méthanol et finissant par le butanol), l'ensemble de l'hydrogène se lie à l'eau avec son groupe hydroxyle. Cependant Ben Naim (1980) indique que l'extrémité hydrocarbonée de la molécule d'alcool provoque un effet de regroupement sur les molécules d'eau semblable à celle des formateurs d'hydrates. Les alcools ont donc deux effets sur l'eau qui sont en concurrence avec les molécules apolaires dissoutes:

- les groupes hydroxyles ayant une liaison hydrogène avec les molécules d'eau.
- l'extrémité hydrocarbonée de l'alcool a tendance à organiser l'eau en grappes de solvant, en concurrence directe avec les hydrates pour les molécules hôtes.

Le méthanol peut augmenter la température de la formation d'hydrates à des concentrations inférieures à 5% en masse (probablement en raison de l'effet de regroupement), mais à de concentrations plus élevées inhibe leur formation.

De tous les alcools, le méthanol a été l'inhibiteur le plus populaire, en raison de son coût et son efficacité. Il est indiqué que la capacité d'inhibition des alcools augmente avec la volatilité, qui est, le méthanol > éthanol > isopropanol.

Typiquement le méthanol est vaporisé dans le courant d'une ligne de transmission de gaz, puis dissout dans toute accumulation (s) d'eau libre, où la formation d'hydrates est empêchée.

Nielsen et Bucklin (1983) présentent des calculs pour indiquer que l'injection de méthanol dans un turbo-expander d'une usine de traitement du gaz est moins cher que le séchage « déshydratation » soit avec de l'alumine ou des tamis moléculaires. Néanmoins, l'utilisation de méthanol est devenu tellement cher que la récupération de méthanol et les lignes de retour sont de plus en plus communes. Certains raffineurs ont placé un supplément de 5 \$ / bbl sur les liquides contaminé par du méthanol.

◆ Les glycols :

Le glycol ou MEG, le di-éthylène glycol (DEG), et le tri-éthylène glycol (TEG) fournissent plus de possibilités de liaison hydrogène avec l'eau à travers leur groupe hydroxyle que les alcools, ainsi que par des atomes d'oxygène dans le cas des glycols de taille plus importante.

Les glycols ont en général des poids moléculaires supérieurs avec une volatilité plus faible, de sorte qu'ils peuvent être récupérés et recyclés à partir du traitement et des équipements de transmission. Pour les systèmes dominés par le gaz, le MEG est souvent préféré au méthanol en raison de la récupération.

Dans un ensemble complet d'études expérimentales, Ng et Robinson (1983) ont déterminé que le méthanol a inhibé la formation d'hydrates mieux qu'un équivalent en fraction massique de glycol dans un liquide aqueux. La préférence pour le méthanol contre glycol peut également être déterminée par des considérations économiques. Cependant, dans de nombreuses applications en mer du Nord de l'éthylène glycol est la méthode d'inhibition préférée.

Afin d'approximer l'abaissement de température de formation d'hydrates pour plusieurs inhibiteurs (alcools, glycols, ammoniac) dans un liquide aqueux, l'industrie du gaz naturel utilise l'équation de *Hammerschmidt* originale (1939). Cette expression est utilisée à ce jour :

$$\Delta T = \frac{K}{M} * \frac{W}{100 - W}$$

Avec les notations suivantes :

W : Concentration en pourcentage massique d'inhibiteur ;

M : Masse molaire de l'inhibiteur ;

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

ΔT : Abaissement de la température de formation des hydrates dû à l'inhibiteur (°C) ;

Cette relation ne peut être utilisée que pour les concentrations limitées en solvant. C'est ainsi que dans le cas du méthanol, elle ne doit pas être employée pour une fraction molaire supérieure à 0,2.

En 1983, *Nielsen* et *Bucklin* ont proposé la relation suivante :

$$\Delta T = -72 \ln(1 - x_s)$$

Où :

x_s : représente la fraction molaire de solvant en phase aqueuse ;

ΔT : Abaissement de la température de formation des hydrates (°C).

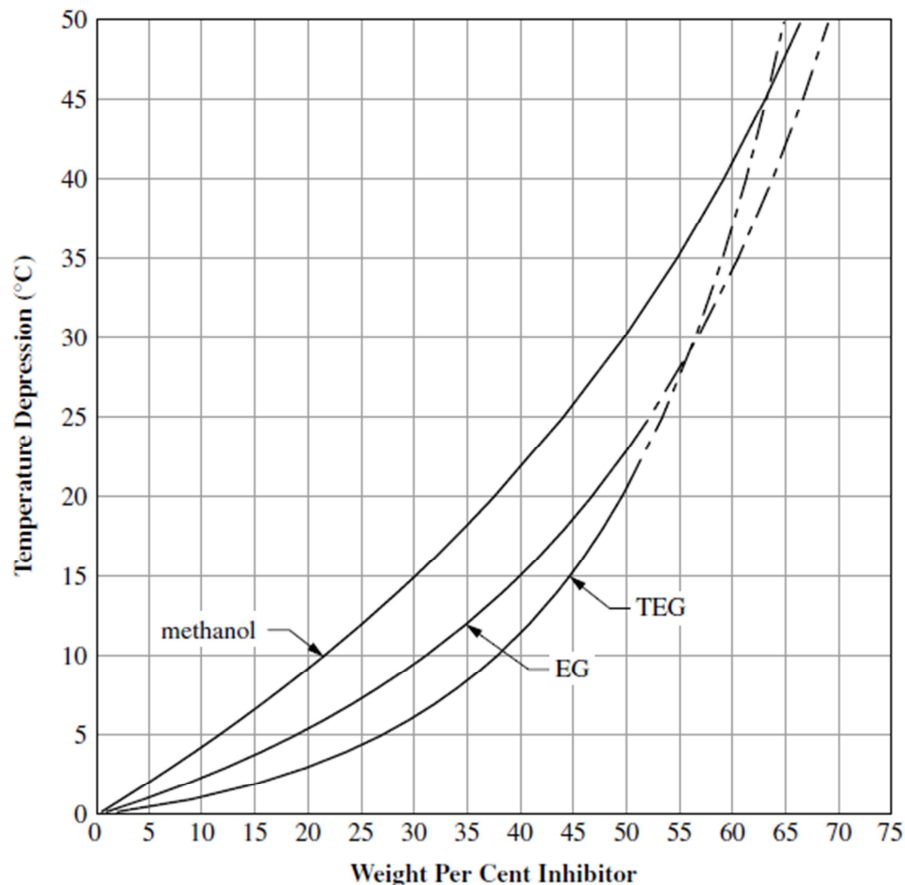
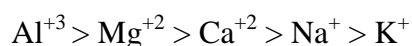


Figure 5.2 : Comparaison entre l'effet inhibitoire du MeOH, EG et TEG (Caroll, 2003)

◆ **Sels :**

Les électrolytes constituent des inhibiteurs très efficaces. Les sels en solution agissent par attraction des dipôles formés par les molécules d'eau. Les molécules d'eau tendent à s'associer avec les ions en solution, plutôt qu'à former un réseau autour des molécules de gaz en solution. De ce fait, la formation du réseau d'hydrates par les molécules d'eau nécessite à une pression donnée une température plus basse. Pour la même raison, la solubilité du gaz dans l'eau diminue.

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



Pieroen (1955) fournit une base théorique pour l'équation de *Hammerschmidt*, montrant que lorsque la solubilité d'une phase dans l'autre est négligée, un inhibiteur non volatil tel que le sel peut être approximé comme suit :

$$\left[\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_s} \right] = \frac{6008 \cdot n_{hyd}}{\Delta H} \left[\frac{1}{273.15} - \frac{1}{T_{fs}} \right]$$

Où :

ΔH : Chaleur de dissociation des hydrates (J/mol);

n_{hyd} : Nombre d'hydratation (voir chapitre 3) ;

T_w : Température de formation des hydrates dans de l'eau pure (K) ;

T_s : Température de formation des hydrates dans une saumure (K);

T_{fs} : Température de fusion de la glace d'une saumure (K) ;

A noter, qu'il est nécessaire de tenir compte des sels dissous dans l'eau de gisement (produite) pour évaluer les risques de formation d'hydrates. Par contre, en raison des risques de corrosion et de dépôts, les sels ne sont que peu utilisés en pratique comme inhibiteurs.

◆ Ammoniac :

L'ammoniac a une masse molaire relativement faible, 17.03 g / mol par rapport à 32,04 g / mol pour le méthanol, qui est avantageux pour un inhibiteur. Sur la base de l'équation de *Hammerschmidt*, une dépression de 10 degrés Celsius à la température de formation des hydrates exige une solution d'ammoniac de 11,6% en poids par rapport à une solution de méthanol de 19,8% en poids.

L'ammoniac peut être plus utile dans la dissociation des bouchons d'hydrates dans les pipelines. Car contrairement aux inhibiteurs liquides, qui nécessitent un gradient de pression dans le but de parvenir à s'écouler. L'ammoniac peut se diffuser à travers la phase gazeuse et atteindre le bouchon.

Malheureusement, l'ammoniac présente plusieurs inconvénients. Il est toxique et peut être difficile à manipuler sur chantier. De plus, il réagit avec à la fois le dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène dans la phase aqueuse. Sa forte volatilité se traduit par des pertes plus importantes à la vapeur.

L'inconvénient l'emporte sur tout avantage possible, et l'ammoniac est rarement (Peut-être jamais) utilisé comme inhibiteur d'hydrate.

5.2.1.2 Inhibiteurs à faible dose

Les inhibiteurs d'hydrates à faible dose (LDHI) comprennent les antiagglomérants (AA) et les inhibiteurs cinétiques (KHI).

◆ Les inhibiteurs cinétiques (KHI) :

les *inhibiteurs cinétiques* retardent la *nucléation* et/ou ralentissent la *croissance* des cristaux d'hydrates pendant une durée suffisante pour permettre aux fluides de sortir des zones où les conditions thermodynamiques sont favorables à la formation des hydrates voir (**fig.5.3**)

Ces inhibiteurs sont des oligomères solubles dans l'eau ou des copolymères qui s'absorbent que la surface des hydrates.

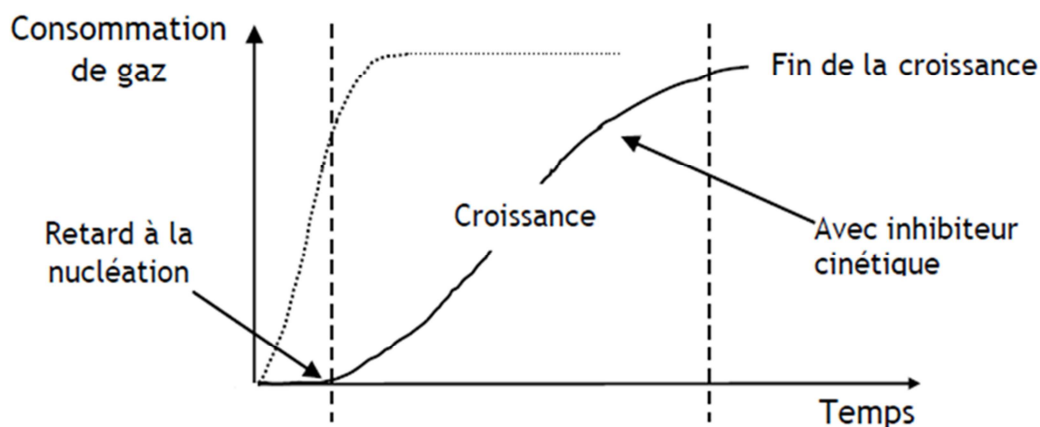


Figure 5.3 : Effet d'un inhibiteur cinétique sur la nucléation et/ou la croissance d'un hydrate de gaz (Gas Hydrates, Cour complet. PDF)

Le premier de ces inhibiteurs véritablement efficace est le polyvinyl-2-pyrrolidone (PVP) développé par l'Ecole des Mines du Colorado (**fig.5.4 a**). Des inhibiteurs plus

efficaces, comme par exemple le polyvinylcaprolactame (PVCap) ou le terpolymère VC713 (fig.5.4 b et 5.4 c), ont par la suite vu le jour.

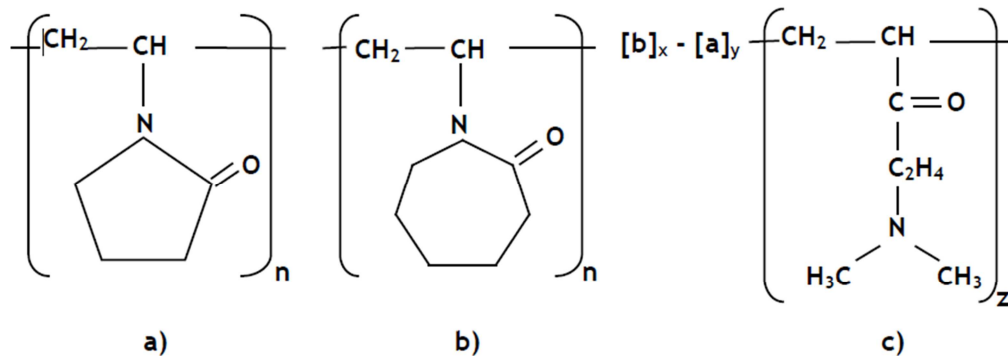


Figure 5.4 : a) Unité structurale du polyvinyl-2-pyrrolidone (PVP).

b) Unité structurale du polyvinylcaprolactame (PVCap).

c) Structure du terpolymère VC71.

Les KHIs peuvent se partager entre les phases aqueuse et hydrocarbonée ce qui en général diminue leur performance. Leurs applications sur champs sont limitées au sous-refroidissement inférieur à environ 10°C. Le retard à la formation d'hydrates recherché est souvent de l'ordre de plusieurs jours. Les KHIs sont donc en général inutilisables pour les champs situés en offshore profond (pression et sous-refroidissement élevés), sauf si le temps de séjour des fluides dans les zones à risque est faible. Les concentrations d'utilisation des KHIs sont inférieures à 1 % massique (par rapport à l'eau) et souvent de 0,3 à 0,5 % en masse.

◆ Les Antiagglomérants (AA) :

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

hydrocarbures. Ils empêchent ainsi la formation de bouchons d'hydrates plutôt que la formation d'hydrates, voir (fig.5.5).

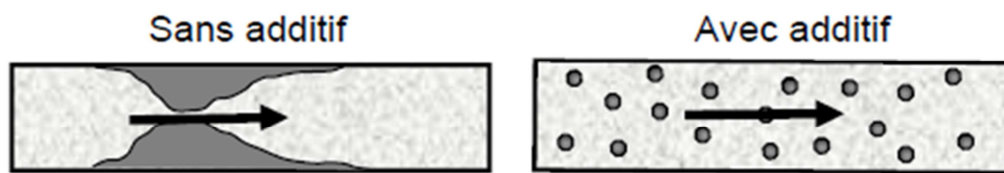


Figure 5.5 : effet d'un agent anti agglomérant, (Gas Hydrates, Cour complet, PDF)

On distingue deux classes d'AA :

- les AA pour la production d'huile, dont le rôle est de disperser les hydrates dans l'huile.
- les AA pour la production de gaz, dont le rôle est de disperser les hydrates dans l'eau présente.

Les AA pour la production d'huile sont généralement des tensioactifs liposolubles formant des émulsions eau dans huile souvent stables. Leur concentration d'utilisation est souvent de 0,8 à 1 wt% (par rapport à l'eau). Leur efficacité est limitée au « water cut » inférieur à 50 %, sauf à forte salinité. Un des problèmes liés à l'utilisation des AA est que la phase aqueuse doit être finement dispersée dans la phase hydrocarbonée avant que le système n'entre dans la "zone hydrate". Cette étape est difficile à maîtriser sur champ.

Les AA pour la production de gaz sont en général des polyéthers polyamines capables de disperser les hydrates dans un excès d'eau. Une fois les particules d'hydrates formés, les molécules d'AA sont absorbées sur la surface des particules par des liaisons hydrogène qui créent une couche hydrophobe. En raison de l'attraction des queues hydrophobes des molécules d'AA, et les hydrocarbures présents dans le système, forment un revêtement sur les particules d'hydrate tel que représenté sur la (fig.5.6).

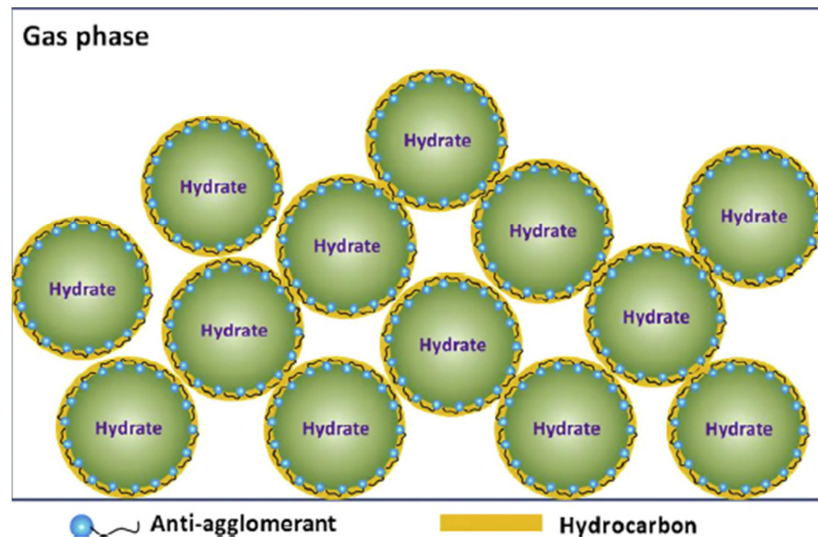


Figure 5.6 : Mécanisme d'action des AA dans un système à dominance de gaz (Fuel 146^{ème})

La présence des agents tensio-actifs et des hydrocarbures à la surface de l'hydrate réduit la force capillaire entre les particules d'hydrate et élimine le risque d'agglomération et de bouchage

Les AA ont une masse molaire inférieure à 500 g/mol. Ces additifs sont utilisés depuis plusieurs années dans plus d'une centaine de puits de champ de gaz (onshore et offshore). Ils sont aussi utilisés dans les fluides de forage et de complétion. Ils sont de bons inhibiteurs de corrosion, en particulier vis-à-vis de la corrosion due au H₂S.

5.2.2 La déshydratation

La déshydratation est le processus par lequel l'eau est éliminée du gaz naturel. C'est une méthode couramment utilisée pour empêcher la formation d'hydrates. S'il n'y a pas d'eau, il est impossible pour les hydrates de se former. S'il n'y a qu'une petite quantité d'eau présente, la formation des hydrates est moins probable.

Il existe plusieurs méthodes de déshydratation du gaz naturel. Les plus communes sont (1) la déshydratation au glycol (liquide desséchant), (2) des tamis moléculaires (adsorbant solide), et (3) la réfrigération.

◆ Déshydratation au glycol :

La méthode la plus courante pour la déshydratation dans l'industrie du gaz naturel est l'utilisation d'un processus de contact avec un liquide desséchant et sa régénération. Dans ce procédé-là, le gaz humide est en contact avec un solvant pauvre (contenant seulement une petite quantité d'eau). L'eau dans le gaz est absorbée par le solvant pauvre, produisant un solvant riche (contenant plus d'eau) et un gaz sec.

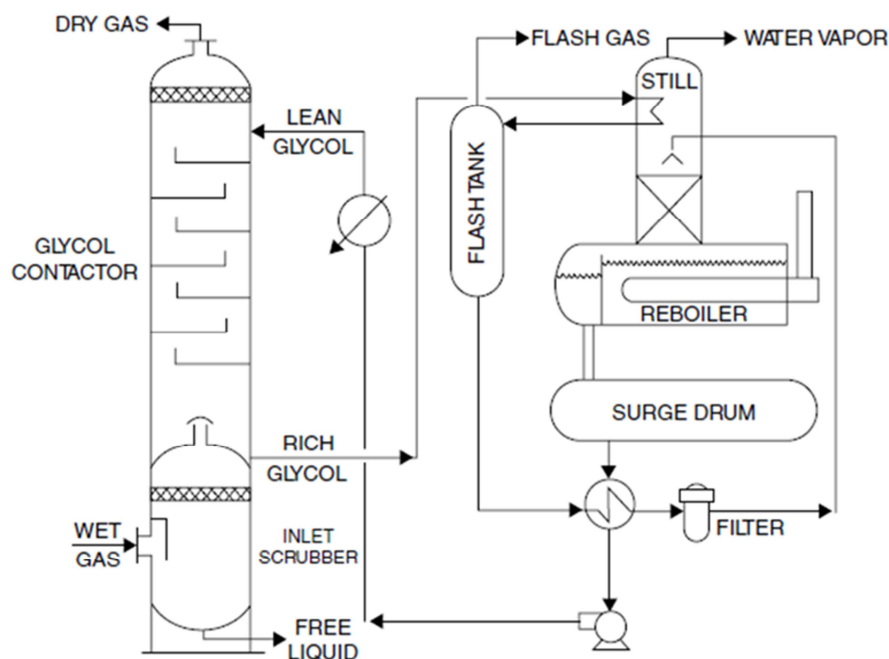


Figure 5.7 : Organigramme simplifié d'une unité de déshydratation de glycol (Carroll, 2009)

Comme c'est montré dans (**fig.5.7**) Tout d'abord, l'eau est absorbée du gaz dans une tour étagée. Le solvant est régénéré dans une seconde colonne. Le solvant est ensuite retourné à la première colonne pour éliminer l'eau de plus de gaz d'alimentation.

◆ Tamis moléculaires :

A la différence de la déshydratation au glycol, qui est un procédé d'absorption, la déshydratation avec les tamis moléculaires est un procédé d'adsorption. L'eau dans le gaz adhère à la phase solide, le solide étant le tamis moléculaire, et est donc retiré du naturel gaz. Les tamis moléculaires sont généralement utilisés lorsque le gaz très sec est nécessaire

(comme pour un processus cryogénique). Le processus de tamis moléculaire peut sécher un gaz à moins de 1 ppm (1 mg / Nm³ ou 0,05 lb / MMCF).

Dans le procédé de tamis moléculaire, le gaz humide entre dans un lit de matériau adsorbant. L'eau dans le gaz est adsorbée sur le lit et un gaz sec est produit. Une fois le lit est saturé d'eau – autrement dit, lorsque l'eau ne peut plus être adsorbée-le lit doit être régénéré.

◆ La réfrigération :

Une autre méthode pour la déshydratation du gaz naturel est d'utiliser la réfrigération; qui vise à refroidir le gaz. Car un gaz froid détient moins d'eau qu'un gaz chaud.

Le but habituel d'une installation de réfrigération (**fig.5.8**) est d'enlever les hydrocarbures lourds à partir du gaz naturel afin de satisfaire la spécification du point de rosée hydrocarbure. Cependant, ce processus supprime également l'eau. Les températures froides dans un processus de réfrigération entraînent l'élimination de l'eau, étant donné que le gaz froid peut transporter moins d'eau que le chaud. Pour éviter la formation de glace et d'hydrates, le gaz froid est mélangé avec un solvant polaire, généralement de l'éthylène glycol. Un procédé typique de réfrigération peut facilement réduire la teneur en eau d'un flux de gaz jusqu'à 1 lb / MMCF.

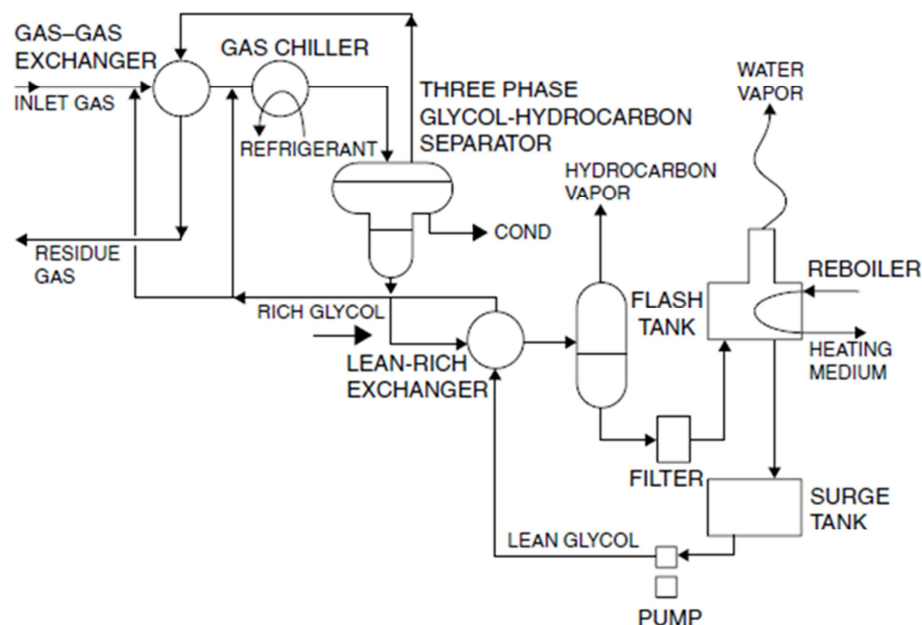


Figure 5.8 : Organigramme simplifié d'une installation d'une unité de réfrigération avec injection de glycol et sa récupération (Carroll, 2009).

Le gaz entre dans un échangeur gaz / gaz, où il est pré-refroidi. Le gaz entre dans le rebouilleur d'une unité de réfrigération (le fluide frigorigène est chauffé et la vapeur est refroidie), appelé "Refroidisseur".

Pour éviter la congélation (glace et / ou hydrates) et pour ramasser l'eau de condensation, du glycol est pulvérisé dans les deux l'échangeur gaz / gaz et le refroidisseur.

Le mélange entre dans un séparateur à basse température (LTS) où le gaz sort par le haut, l'hydrocarbure liquide sort du milieu, et un mélange de glycol et d'eau par le fond (habituellement une botte). Les hydrocarbures liquides sont envoyés pour de plus amples traitement. Le mélange eau-glycol est envoyé à une régénération pour une réutilisation ultérieure.

Le gaz de vente, le gaz sortant de la partie supérieure du LTS, est très froid. Il est donc renvoyé à travers l'échangeur gaz / gaz pour pré-refroidir le gaz d'alimentation et récupérer une partie de son énergie.

Avec du propane comme réfrigérant, qui est typique dans l'industrie du gaz naturel, la température de refroidissement est généralement comprise dans l'intervalle -10° à -40° C

Le grand avantage de ce type de procédé est qu'il peut produire un gaz répondant à la fois aux spécifications du point de rosée hydrocarbure et de teneur en eau.

5.2.3 Prévention thermique passive

Les systèmes d'isolation thermique permettent d'éviter la précipitation d'hydrates en gardant les fluides en circulation au-dessus de la température de formation des hydrates dans toute la longueur de la ligne de production et au débit souhaité. Aussi les techniques modernes d'isolation permettent de prolonger le temps de « refroidissement »-autrement dit fermeture- pour les pipelines de production. Ces techniques sont citées ci-dessous :

◆ Matériaux à changement de phase (PCM) :

La plupart des systèmes à inertie élevée utilisent des matériaux à changement de phase (PCM), à savoir des matériaux qui libèrent une forte chaleur latente au cours de leur

transition d'un état solide à un état liquide. Le PCM est situé entre la conduite d'écoulement à chaud et d'un matériau d'isolation, en sorte qu'il soit au-dessus de sa température de transition de phase pendant le fonctionnement. Ce dernier est recouvert par une couche de matériaux isolant.

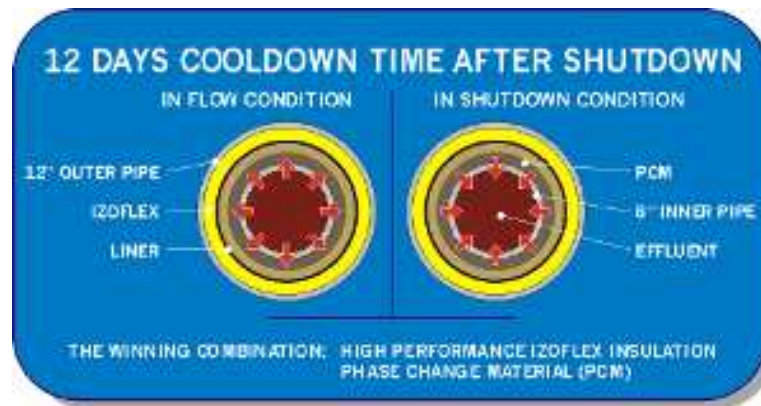


Figure 5.9 : Principe de fonctionnement d'une isolation PCM.

Pendant la production à l'état permanent un gradient thermique fixe est établi à l'intérieur de la couche isolante entre la température de l'effluent chaud et la température extérieure, le PCM emmagasine alors cette chaleur. Pendant la phase d'arrêt, le dégagement de chaleur latente se produit comme montré dans la (fig.5.9) et prolongera le temps de refroidissement typique de 3 à 5 jours.

Une telle performance thermique transitoire peut empêcher les exigences en matière de mesures de prévention pour un pourcentage important des arrêts tout au long de la vie sur le terrain. Cependant, dans le cas d'une période très longue arrêt au-delà de la performance du temps de refroidissement, le redémarrage du pipeline peut devenir un problème majeur.

Comme le système est capable de stocker et de libérer une quantité importante de chaleur, il sera également nécessaire de récupérer la même quantité d'énergie avant d'atteindre les conditions de fonctionnement de l'état d'équilibre stable. Par conséquent, le démarrage d'un pipeline PCM isolé sera plus long que d'autres types de pipeline. Cela peut devenir un problème majeur dans le cas des lignes plus longues, où les risques des poches de gaz piégées sont plus sujets à la formation d'hydrates.

◆ Pipe In Pipe (Pip) :

Le choix du système PiP est essentiel pour l'assurance de la circulation dans des environnements d'eau profonde car elle fournit une méthode très fiable et bien prouvée pour atteindre des performances thermiques exceptionnelles d'une manière passive. Les matériaux d'isolation et les méthodes de construction utilisées dans le système permettent le réglage du système PiP aux spécificités du développement du champ.

En tant qu'outil de gestion thermique, PiP est conçu pour protéger la ligne (s) de nombreux risques opérationnels, tels que des hydrates, la corrosion, et un écoulement turbulent avec émulsion / mousse, dépôt minéral et de paraffine / asphaltènes, bouchons liquide.

Un système Pipe-in-Pipe se compose de la conduite d'écoulement (le tube intérieur) inséré à l'intérieur d'un support, ou un tuyau « chemise », souvent désigné comme le tube extérieur (**fig.5.10**). L'anneau intermédiaire créé est utilisé pour placer un matériau isolant sec avec une grande efficacité d'isolation, protégé par le tube extérieur de la pression hydrostatique et de la pénétration de l'eau.

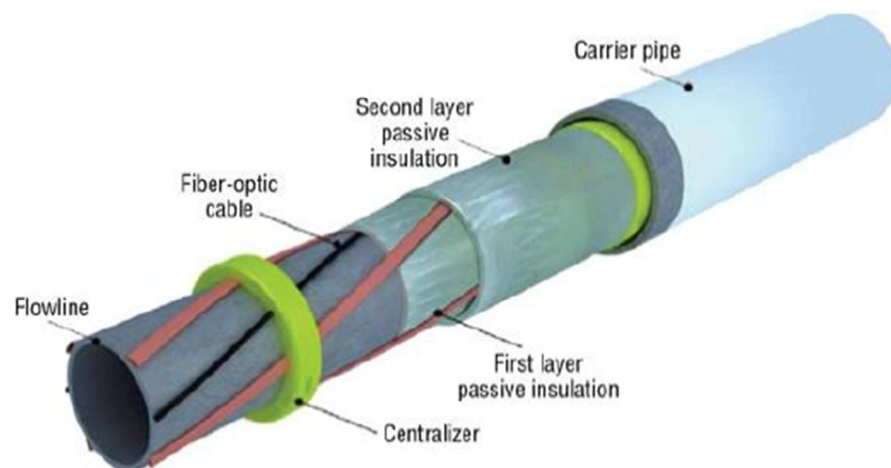


Figure 5.10 : Configuration schématique typique d'un Pipe-In-Pipe.

Les systèmes PiP utilisent l'un des matériaux d'isolation suivants: fibre de verre traditionnelle et isolation en mousse PU ou Izoflex plus moderne et des matériaux nanoporeux, également utilisé dans l'industrie spatiale. Cela réduit le poids du pipeline en raison de la réduction de la taille du tuyau externe et, à son tour, produit généralement moins de coûts

lors de son installation, tout en permettant de longues distance de lignes avec plus de temps de refroidissement sans risque de formation d'hydrates.

◆ **Tubing isolé par le vide (VIT) :**

Le VIT est un cas particulier du système PiP, au lieu de matériau isolant sec dans l'espace annulaire, il utilise des conditions de vide (**fig.5.11**). Son utilisation est devenue courante dans les puits de pétrole en eau profonde, et a même eu lieu dans certains cas pour les puits de pétrole DVA (Direct Vertical Access). L'utilisation du VIT a un impact significatif sur la performance thermique du puits, et donc sur la conception des conduites.

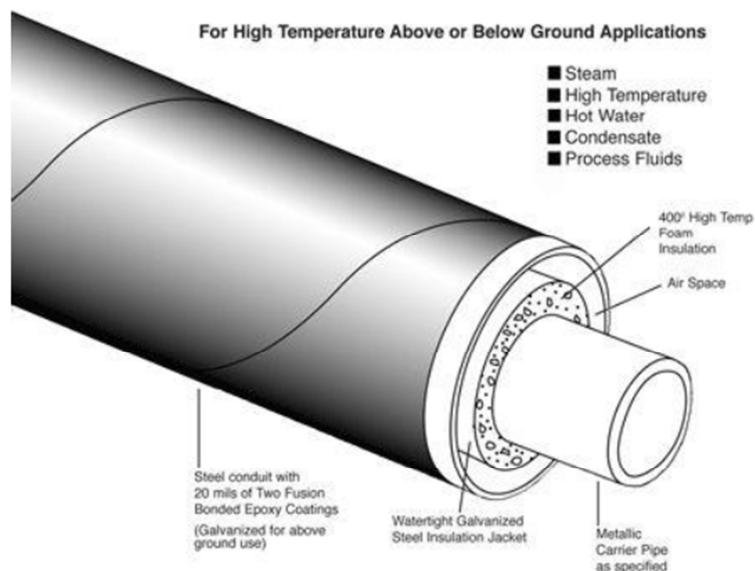


Figure 5.11 : Schéma d'un pipeline type VIT.

Du point de vue d'assurance de la circulation, les avantages les plus importants de l'utilisation de VIT sont:

- Une rangeabilité plus importante : Parce que la température de la tête de puits est supérieure à des débits bas avec le VIT, les taux minimaux d'assurance de la circulation pour le refroidissement (gestion d'hydrate) sont diminués. Les avantages peuvent inclure une durée de vie du gisement plus longue et une flexibilité opérationnelle supplémentaire.

- Un réchauffement plus rapide : Parce que la tête de puits est bien isolé de l'environnement, les fluides produits ne sont pas refroidis autant pendant le démarrage. Les résultats sont des temps plus courts au démarrage. Dans l'ensemble, le risque de formation de bouchon d'hydrates dans le puits lors du démarrage est généralement diminué avec l'utilisation de VIT.

Bien sûr, il y a des inconvénients à son utilisation ainsi. Le plus important d'entre eux comprennent:

- Refroidissement plus rapide : isolant le tube de l'environnement signifie également que, lors de la fermeture, les environs seront plus froids et des périodes de refroidissement plus longues peuvent être difficiles à atteindre.
- Coûts /Planning du Projet : Les coûts du VIT dépassent souvent 100 \$ / pied.
- Les problèmes d'intégrité mécanique : La complexité accrue du puits signifie plus d'opportunités pour l'échec. Cela inclut le collapse du VIT, mais aussi d'autres risques d'avoir moins de place dans les puits en raison des exigences spatiales du VIT.

5.2.4 Prévention thermique active

La prévention thermique active comprend le chauffage électrique et le chauffage par circulation d'un fluide chaud dans un faisceau. Au niveau des lignes d'écoulement et des colonnes de production, le chauffage actif doit être appliqué avec une isolation thermique pour minimiser les besoin énergétiques.

L'attraction principale du chauffage actif est sa flexibilité. Il peut être utilisé pour prolonger le temps de refroidissement indéfiniment, à savoir : maintenir en permanence une température uniforme dans la conduite et au-dessus des niveaux critiques de la formation d'hydrates. Il est également capable de réchauffer une ligne allant de la température de l'eau de mer jusqu'à un niveau d'exploitation cible et d'éviter les exigences relatives aux procédures de démarrage complexe et risquée

- ◆ Le chauffage actif par circulation de fluide chaud (**fig.5.12**) est généralement plus adapté à une configuration de faisceaux, car de grandes sections transversales sont nécessaires. Il existe une limitation de la longueur de chauffage par un fluide chaud, car elle implique généralement une boucle de circulation de fluide le long de laquelle

la température du milieu de chauffage diminue. Afin d'être suffisamment efficace, il est nécessaire d'injecter de grands volumes de fluide à une température relativement élevée. Cela implique des installations de stockage et d'énergie importante pour chauffer le fluide et pour maintenir l'écoulement.

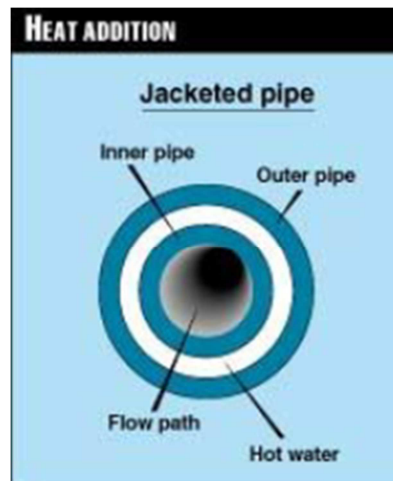


Figure 5.12 : Chauffage actif avec circulation d'eau chaude.

- ◆ Le chauffage électrique (**fig.5.13**) n'a pas besoin de ces installations de stockage et il est applicable aux petits réseaux de pipelines tels que des tuyaux de PiP ou conduites isolées humides. Il offre également l'avantage de fournir un chauffage uniforme à la conduite d'écoulement. Avec des garanties en place pour éviter un court-circuit possible de la ligne d'alimentation à la ligne de production, l'efficacité de l'énergie électrique à se transformer en énergie de chauffage est comprise entre 25% et 30%.

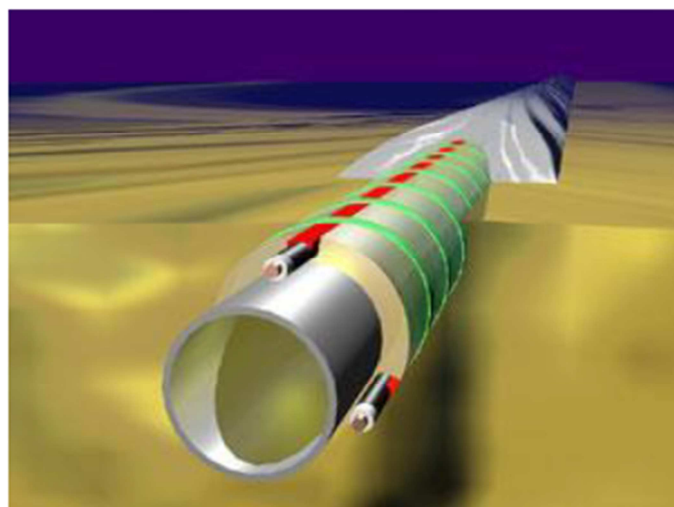


Figure 5.13: Chauffage électrique.

5.3 Méthodes curatives

Dans le cas où il y'a effectivement formation d'hydrates, on procède à leur élimination par plusieurs méthodes dont les suivantes :

- ◆ Le raclage
- ◆ La dépressurisation
- ◆ Le Coiled Tubing

5.3.1 Le raclage

Un racleur, ou jauge d'enquête, est un outil de forme cylindrique qui épouse la paroi interne de la conduite (**fig.5.14**). Son diamètre extérieur est pratiquement le même que le diamètre intérieur des conduites d'écoulement. Le racleur est transporté à travers le pipe de haute à basse pression où il nettoie le tuyau le long du chemin. Les racleurs modernes sont des outils avancés de diagnostic.

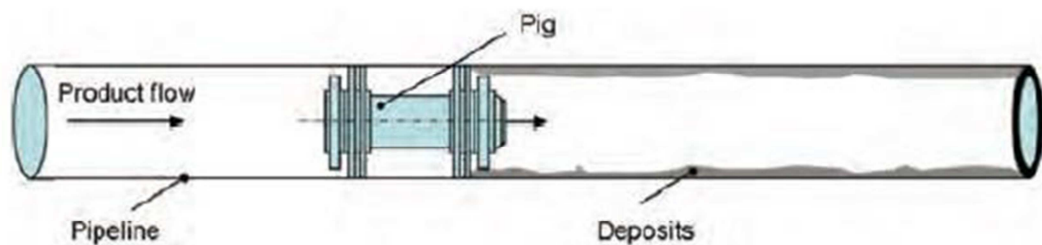


Figure 5.14 : Un racleur passant dans un pipeline.

Dans le cas spécifique de dissociation d'hydrates, le raclage est utilisé pour soit supprimer le dépôt d'hydrates de la paroi du pipeline avant qu'il ne bouche la ligne ou pour localiser les bouchons afin qu'ils puissent être traités avec d'autres méthodes.

5.3.2 La dépressurisation

La dépressurisation est une méthode pour déplacer le fluide hors de la région stable de l'enveloppe de phase d'hydrates. La dépressurisation peut être appliquée localement pour la dissociation de bouchon, mais elle est sujette à des accidents, car les bouchons partiellement dissociés se déplacent rapidement dans la conduite avec le risque d'accident soit pour le personnel ou l'équipement, si l'opération n'est pas effectuée correctement.

Quand un bouchon d'hydrate est formé le système refroidit rapidement à la température ambiante. Les conditions de pression et de température sont illustrées dans (fig.5.15). A la gauche de la ligne tri-phasique (Lw-H-V) les hydrates peuvent se former, tandis que sur le côté droit il n'y a que des fluides. La figure montre comment une dépressurisation rapide peut précipiter le système plus loin dans la région hydrate.

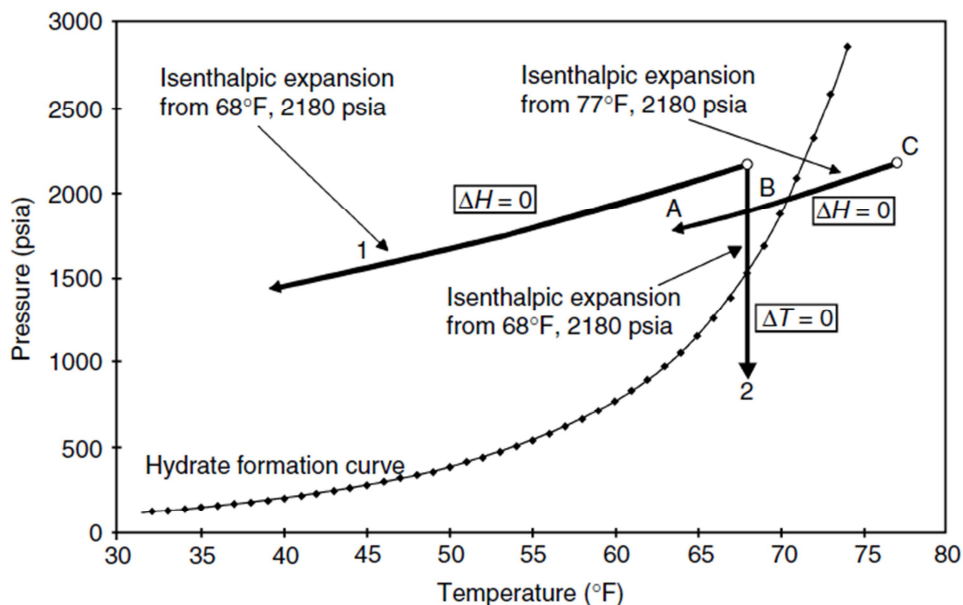


Figure 5.15 : Dissociation par dépressurisation (Sloan & Koh, 2008)

Deux scénarios de dépressurisation différents sont représentés. Le point 1 illustre la façon dont la température baisse lorsque le gaz passe à travers une restriction, comme une vanne. L'expansion rapide, où $\Delta H = 0$, va refroidir le gaz rapidement. Au point 2 un grand volume de gaz est dépressurisé très lentement à une température constante. Sur la droite de la figure, on montre que le gaz peut se déplacer de l'extérieur de la région d'hydrates et aller à l'intérieur, à cause de son expansion.

En général, la conduite d'écoulement ne peut pas être dépressurisée suffisamment rapidement pour que l'effet Joule-Thompson se produise. Si la conduite est dépressurisée lentement ce sera un processus isotherme, et la température ne changera pas, $\Delta T = 0$. Le plus souvent une dépressurisation intermédiaire provoque la chute de température d'hydrates à la température ambiante.

Cela se traduit par un transfert de chaleur radial des environs vers le centre de la conduite d'écoulement. Cela signifie que la température est à son plus haut niveau de la paroi. Cela provoque la fusion sur toute la longueur du bouchon en contact avec le mur (**fig.5.16**)

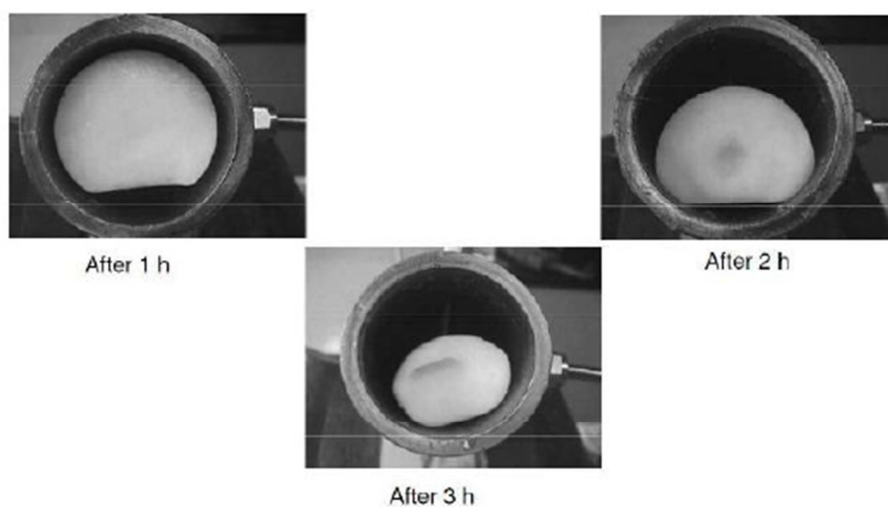


Figure 5.16 : Dissociation radiale de bouchons d'hydrates (Peters, 1999)

Un bouchon d'hydrates doit être dissocié le plus rapidement possible pour des raisons physiques / chimiques et économiques. Des bouchons plus jeunes ont une plus grande porosité et perméabilité et moins d'hydrates. La dépressurisation des bouchons d'hydrates devrait toujours être faite avec précaution, car les projectiles d'hydrates créent un risque de sécurité important, et peut causer des dommages à l'équipement et au personnel. La dépressurisation à deux cotés peut éviter l'effet Joule-Thomson, et peut également provoquer la dissociation radiale. Cela permet de réduire le temps de l'opération de 50% par rapport à une dépressurisation d'un seul côté.

Pour appliquer la dépressurisation à deux cotés une autre conduite de production, un ombilicale, doit être utilisée pour dépressuriser en amont. Parfois, le volume liquide en amont

du bouchon d'hydrates peut être trop grand pour effectuer la dépressurisation, Dans de tels cas, le chauffage électrique direct peut être une bonne alternative.

5.3.3 Le Coiled Tubing

Le Coiled Tubing est utilisé pour diverses opérations telles que l'initiation de Gas-lift, l'injection de produits chimiques, etc. En ce qui concerne l'assurance de l'écoulement dans les conduites et en particulier la dissociation des bouchons d'hydrates, le Coiled Tubing est utilisé comme suit :

Le tube est prolongé dans le puits/conduite jusqu'à ce que le bouchon soit atteint. L'équilibre de pression est maintenue sur chaque côté du bouchon, empêchant tout mouvement brusque. Soit le méthanol ou l'eau chaude est envoyé à grand jet contre la face du bouchon, érodant et dissociant le bouchon.

En outre le Coiled Tubing peut être utilisé pour des procédés de dépressurisation localement autour du bouchon.

5.4 Vers un nouveau concept

Dans l'ingénierie de l'assurance d'écoulement, il y a un changement en cours dans le concept de prévention de bouchon d'hydrates: de l'évitement, à la gestion de leur formation.

En plus d'éviter la région de stabilité des hydrates, des ingénieurs en production de surface mènent des études dépendantes du temps de stabilité des hydrates permettant de mieux répondre aux préoccupations tel que le redémarrage des conduites de collecte, l'écoulement (stabilisé) à froid, les inhibiteurs à faible dosage, et dissociation des bouchons.

Dans un nombre croissant de situations de maintien d'écoulement, la gestion des risques d'hydrates est plus économique que l'évitement. Un aspect de la gestion du risque d'hydrates est de permettre aux particules d'hydrate de se former, mais d'empêcher l'agrégation de ces particules afin de former un bouchon en faisant en sorte que les particules restent entraînées dans la phase huileuse.

La technologie de l'écoulement à froid est encore au stade de développement et a encore besoin d'être testé pour une application commerciale. Des essais à grande échelle et des efforts de R & D sont encore nécessaires pour apporter la qualification de cette technologie avant qu'une application sur le terrain peut être planifiée. L'objectif du développement est de mettre en œuvre dans une installation d'essai pilote à grande échelle et de valider les défis techniques tels que :

- ◆ Le transport à longue distance de fluide à viscosité élevée avec des pertes de charge importantes.
- ◆ Capacité thermique élevée en raison de la formation de plus d'hydrates avec des débits d'eau élevés.

CHAPITRE VI
PARTIE PRATIQUE

6.1 Problématique

Pendant la période hivernale (de décembre jusqu'à mars) à Hassi Messaoud, on observe un grand manque à produire dû aux arrêts Gas-lift (**Fig.6.1**). Les puits étant non-éruptifs, la coupure du gaz qui est l'énergie nécessaire à la productivité des puits entraîne l'augmentation de la pression de fond suite à l'alourdissement de la colonne hydrostatique, ce qui empêche par la suite, les fluides du réservoir de monter jusqu'en surface.

Ces arrêts sont essentiellement dû au blocage de la conduite d'injection de gaz suite à la formation d'hydrates – ce que nous allons confirmer par la suite -. Ce phénomène est observé à la tombée de la nuit ou la température ambiante atteint des valeurs très basse allant parfois jusqu'à moins de zéro degrés Celsius.

6.2 Investigation sur la source du problème

6.2.1 Composition et diagramme de phase du gaz d'injection

Tableau 6.1 : Composition du gaz d'injection à la station de compression.

Constituants	Composition molaire
C1	72.28
C2	19.42
C3	2.89
iC4	0.15
nC4	0.40
iC5	0.05
nC5	0.03
C6⁺	0.08
N2	2.61
CO2	2.09
Densité/ Air	0.717
Masse molaire Moyenne (g/mol)	20.81
P.C.S (Kcal/Nm³)	11018
Date	15/11/2015 à 09h00

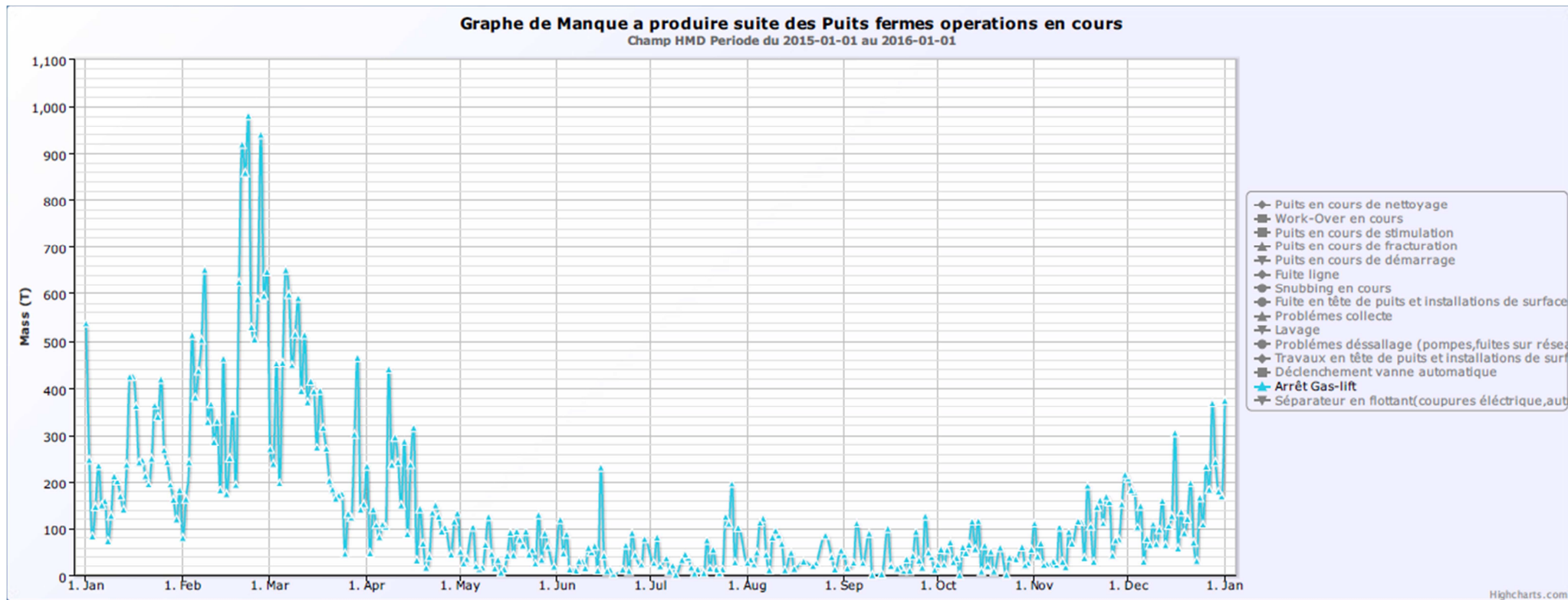


Figure 6.1 : Manque à produire suite aux arrêts Gas-lift pendant l'année 2015 à Hassi Messaoud.

◆ **Diagramme de phase du gaz :**

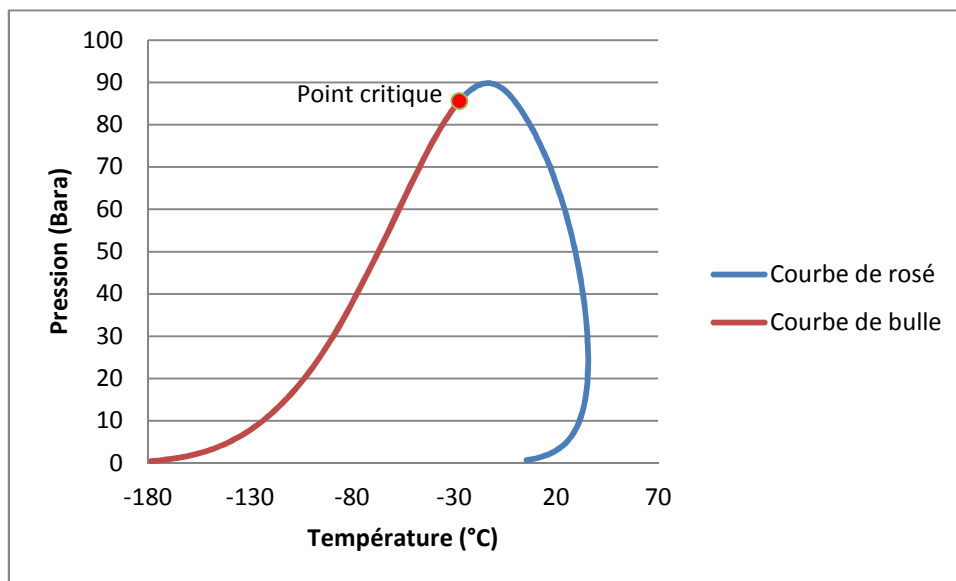


Figure 6.2 : Diagramme de phase du gaz d'injection à la station de compression.

On remarque que la composition du gaz donnée par la station de compression dans le (Tableau 6.1) ne contient pas d'eau. Ce dernier est un élément essentiel pour la formation d'hydrates. On déduit alors que la composition est erronée ou bien l'eau provient d'une autre source.

6.2.2 L'opération de Monitoring

Durant notre étude nous avons pris un puits témoin : le **MDZ595**. Le MDZ595 est un puits horizontal, il a été foré le 12/04/2007 et complété avec un liner prés-perforé 4''^{1/2}.

Tableau 6.2: Informations sur le puits MDZ595.

MDZ595	
Tubing	4-1/2in NV N80 13.5# @ 3090m
7" Liner	Top @ 2536.7m and Bottom @ 3289m MD
OTIS L Nipple "R"	3067.35m
OTIS L Nipple "RN"	3078.10m
Baker Packer	3088.8m
4-1/2in Pre-perforated Liner	(3282.37 – 4504) m MD
TD	4504 m MD (3374 m TVD)
BHP	PG = 223.25 kg/cm ² (test on 18/3/2009) PFD = 145.87 kg/cm ² (test on 18/3/2009)

Pour identifier l'origine du problème, on a suivi la variation des différents paramètres de ce puits (température, pression, débit ,etc.) pendant trois jours.

Une société de service a équipé l'installation de surface du puits MDZ595 avec des sondes de prise de température et de pression (Réseau Gas-lift, tête d'injection du Gas-lift, tête de production d'huile) et un outil de jaugeage en ligne pour mesurer les débits d'huile et de gaz. Le résultat de l'opération est illustré dans l'**annexe 4**.

Un aperçu des résultats obtenus est illustré dans le (**Tableau 6.3**), le débit a été fixé à 35 000 M³/j.

Tableau 6.3 : Aperçu des données de l'opération de Monitoring.

Date/Heure	Δt (sec)	Pression aval duse (Bar)	Pression d'arrivée de gaz (Bar)	Température aval duse (Deg C)	Température d'arrivée du gaz (Deg C)	Température ambiante (Deg C)	Débit du gaz(M3/jour)
30/11/2015 19:20	120	120,9	148,6474092	21,8	30,79179128	13,4	30621,7208
30/11/2015 19:22	120	120,9	148,6961068	21,8	30,76552921	13,3	29488,1371
30/11/2015 19:24	120	120,9	148,7183094	21,8	30,75064341	13,2	29602,11706
30/11/2015 19:26	120	120,9	148,705954	21,8	30,73645698	13,1	27970,54692
30/11/2015 19:28	120	120,9	148,7171816	21,8	30,72104984	13,1	27223,78144
30/11/2015 19:30	120	121,1	148,7388455	21,8	30,76533424	13	25684,68401
30/11/2015 19:32	120	121,1	148,7544159	21,8	30,75600518	12,9	22220,07881
30/11/2015 19:34	120	121,0	148,7433062	21,7	30,70048014	12,8	17375,53638
30/11/2015 19:36	91	121,0	148,7079571	21,7	30,65806495	12,7	0
30/11/2015 19:38	0	121,1	148,5617129	21,8	30,56986915	12,6	0
30/11/2015 19:40	0	121,1	148,392559	21,8	30,48724704	12,5	0
30/11/2015 19:42	0	121,1	148,1012151	21,8	30,44120365	12,5	0
30/11/2015 19:44	0	121,0	147,3272719	21,8	30,42719947	12,4	0
30/11/2015 19:46	0	121,0	111,2488147	21,7	30,41524675	12,4	0
30/11/2015 19:48	0	121,0	37,25984504	21,7	30,40739695	12,4	0
30/11/2015 19:50	0	121,0	9,272703309	21,6	30,43263329	12,4	0
30/11/2015 19:52	0	121,0	9,099891468	21,6	30,43352339	12,4	0

6.2.3 Interprétations

Le débit de Gas-lift ne présentait aucune anomalie au cours de la journée. Vers 18 :06 on remarque une baisse du débit qui va s'accroître avec le temps jusqu'à 19 :36 où il y'a arrêt total. Cet arrêt est dû à la fermeture complète de la conduite par les hydrates.

Donc, la température et la pression au début de la baisse du débit n'est en fait que la température et la pression du début de la formation des hydrates.

On a fait la même chose pour la journée du 1 et 2/12/2015 et nous avons obtenus les points suivants :

Tableau 6.4 : Points de formation des hydrates pendant l'opération.

Date et heure	Pression (Bar)	Température (°C)
30/11/2015 18 :06	121,9	22,3
01/12/2015 17 :00	121,8	21,1
02/12/2015 19 :22	121,9	21,8

Il y'a effectivement une formation d'hydrates indiquant une présence d'eau dans la conduite. Le puits sur lequel nous avons fait notre étude n'est pas sujet à une injection d'eau continue, donc l'eau ne peut provenir que du gaz. Ceci va à l'encontre de la composition du gaz donnée par le centre de traitement et de compression citée ultérieurement.

Nous avons cherché dans les archives de la Sonatrach et nous avons trouvé une autre composition du gaz d'injection (**Tableau 6.5**). Cette dernière a été obtenue après un échantillonnage et analyse fait par une société de service au niveau de différents puits et centres de détentes.

Tableau 6.5 : Nouvelle composition du gaz.

Component	mol%			
	OMO-75	OMJ-832	MD-141	RW
N ₂	2,272	2,338	2,332	2,395
CO ₂	1,922	2,007	1,988	2,033
nC1	69,436	70,225	69,033	70,047
nC2	17,922	18,846	19,157	18,618
nC3	5,599	5,021	5,631	4,946
iC4	0,430	0,302	0,383	0,365
nC4	1,200	0,779	0,944	1,020
neo-C5	0,003	0,002	0,003	0,004
iC5	0,223	0,121	0,129	0,152
nC5	0,334	0,175	0,185	0,217
C6	0,248	0,102	0,111	0,115
Benzene	0,023	0,008	0,010	0,009
C7	0,182	0,047	0,056	0,051
Toluene	0,016	0,002	0,004	0,003
C8	0,127	0,018	0,023	0,018
Ethylbenzene	0,002	<0,001	<0,001	<0,001
M- and P- Xylenes	0,011	0,001	0,002	0,001
O- Xylene	0,002	<0,001	<0,001	<0,001
C9	0,039	0,004	0,005	0,004
C10	0,008	0,001	0,002	0,001
C11	0,001	0,001	0,001	<0,001
C12+	<0,001	<0,001	0,001	0,001
Total	100,000	100,000	100,000	100,000
Molecular Weight / (g/mol)	: 22,5	21,7	22,0	21,8
Gas Gravity, (air=1.000)	: 0,776	0,749	0,761	0,754
Hydrogen Sulphide (ppm v/v)	1	1	0	0
Water content (mg/liter of gas)	16	9	8	4
Air Content / (vol%)	: 0,21	0,09	0,70	0,37

6.3 Partie calcul

6.3.1 Présentation du logiciel PIPESIM

Le logiciel PIPESIM est un simulateur conçu par Schlumberger afin d'effectuer les tâches suivantes :

- L'optimisation de l'équipement des puits.
- L'analyse des performances et des réseaux de puits.
- L'optimisation de la production
- L'analyse des puits multilatéraux.
- Modélisation des fluides

PIPESIM est capable de simuler un écoulement polyphasique pour la conception et l'analyse diagnostique des systèmes de production de pétrole et de gaz à partir du réservoir vers une installation de traitement. Ainsi que de modéliser plusieurs types de fluides d'après leur analyse PVT et de donner leur enveloppe biphasique. C'est ce dernier module là que nous utiliserons dans notre partie expérimentale.

PIPESIM est le plus souvent utilisé par des ingénieurs en production pour modéliser la performance des puits, mener une analyse nodal, conception des systèmes de levage artificiel, modéliser des réseaux de pipeline et des installations de surface, et d'analyser les plans de production sur champs.

PIPESIM dispose d'une variété de corrélations des propriétés de fluide, les corrélations d'écoulement polyphasique, et des relations de performance « in flow » pour générer une description précise du système de production.

6.3.2 Travail effectué avec PIPESIM

6.3.2.1 Réalisation du schéma d'installation de surface

Nous avons retranscrit dans le logiciel l'installation de surface du puits model comme représentée dans l'**annexe 5** en omettant les équipements qui n'influencent pas l'écoulement du gaz.

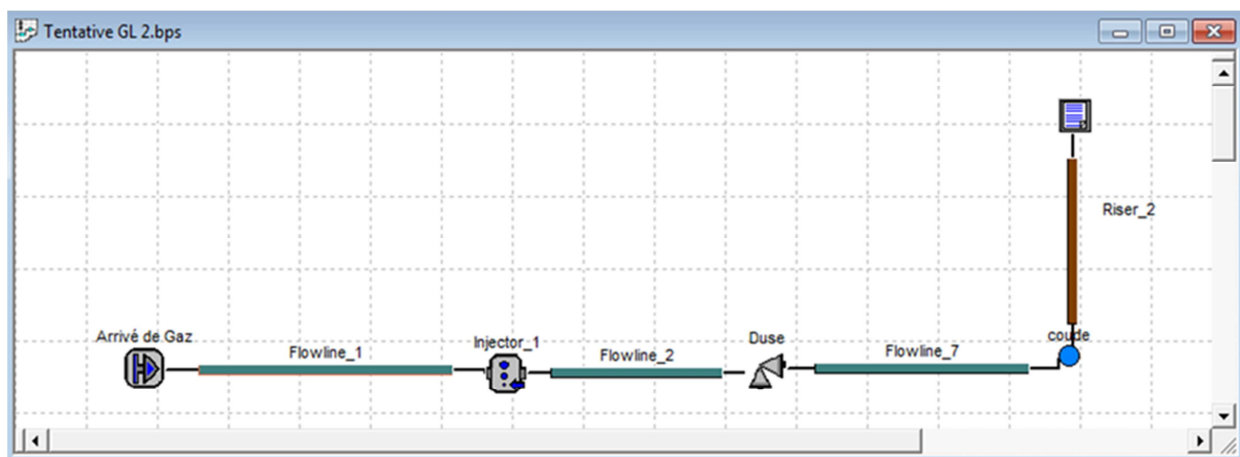


Figure 6.3 : Schéma descriptif de l'installation de surface via PIPESIM.

6.3.2.2 La saisie de la composition du gaz

Dans le tableau de composition du gaz d'injection (**Tableau 6.5**), on a choisi la composition de l'OMJ-832. Car ce dernier présentait des conditions d'opération (Pression/Température) similaires à celle du Puits model.

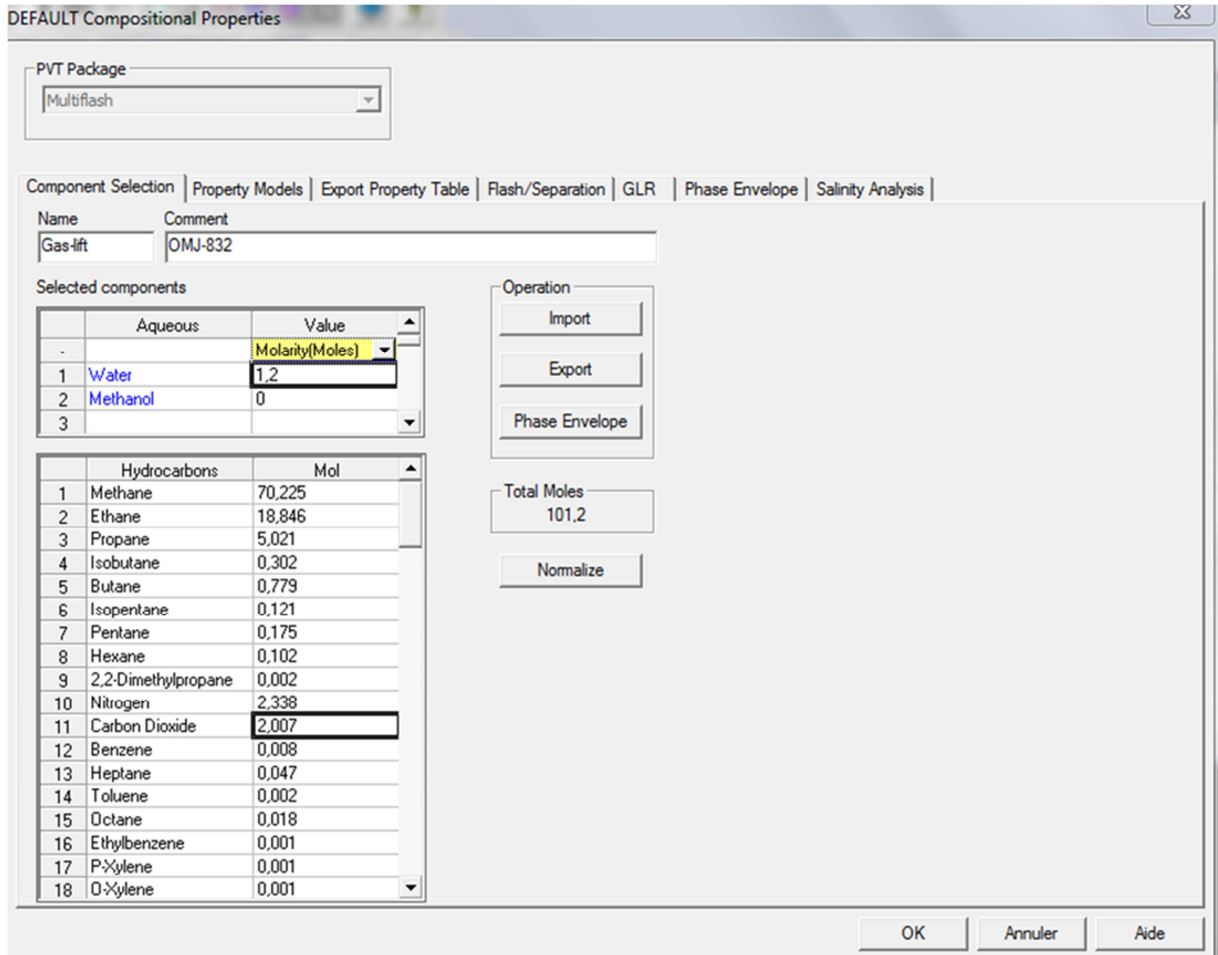


Figure 6.4 : Saisie de la composition dans PIPESIM.

◆ Calcul de la molarité de l'eau :

pour convertir la concentration de l'eau de (mg/litre de gaz) à une fraction molaire, on a suivi la méthode suivante :

soit A la concentration de l'eau en (mg/L), et B la concentration en (ppm volumique)

$$B = \frac{A \cdot (10^{-3}) \cdot 24 \left(\frac{\text{litre}}{\text{mol}} \right)}{\text{Masse molaire de l'eau} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \cdot 10^6$$

Soit C la concentration de l'eau en % mol

$$C = B \cdot 10^{-4}$$

Calcul :

$$C = \frac{9 \cdot (10^{-3}) \cdot 24}{18} \cdot 10^6 \cdot 10^{-4}$$

$$C = 1,2\% \text{ mol}$$

- A noter : nous avons choisi l'équation d'état SRK pour la modélisation du fluide via PIPESIM, car cette dernière a une forme simple et une grande précision ; et peut être utilisées pour le calcul du système apolaire biphasique gaz-liquide. Voir **annexe 6**.

◆ Flash aux conditions d'arrivée du gaz :

Il est primordial d'effectuer un flash pour avoir la composition réelle du gaz aux conditions d'injection , c'est-à-dire en aval duse.

Dans notre cas : $P = 120 \text{ bar}$; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$

Le flash via PIPESIM a donné les résultats suivants :

Figure 6.5 shows the 'DEFAULT Compositional Properties' window in PIPESIM. The 'Flash/Separation' tab is active, displaying the following data:

Selected components		Value
	Aqueous	
1	Water	0.0341
2	Methanol	0
3		

Hydrocarbons		Mol
1	Methane	70.1990
2	Ethane	18.8390
3	Propane	5.0191
4	Isobutane	0.3019
5	Butane	0.7787
6	Isopentane	0.1210
7	Pentane	0.1749
8	Hexane	0.1020
9	2,2-Dimethylpropane	0.0020
10	Nitrogen	2.3371
11	Carbon Dioxide	2.0063
12	Benzene	0.0080
13	Heptane	0.0470
14	Toluene	0.0020
15	Octane	0.0180
16	Ethylbenzene	0.0010
17	P-Xylene	0.0010
18	O-Xylene	0.0010

Additional information from the interface: Total Moles = 100.

Figure 6.5 : Nouvelle composition du gaz après flash.

6.3.3 Courbe P-T de formation d'hydrates

En faisant une simple simulation avec PIPESIM nous avons obtenu la courbe illustrée dans la (fig.6.6). Cette courbe représente la courbe d'équilibre des hydrates.

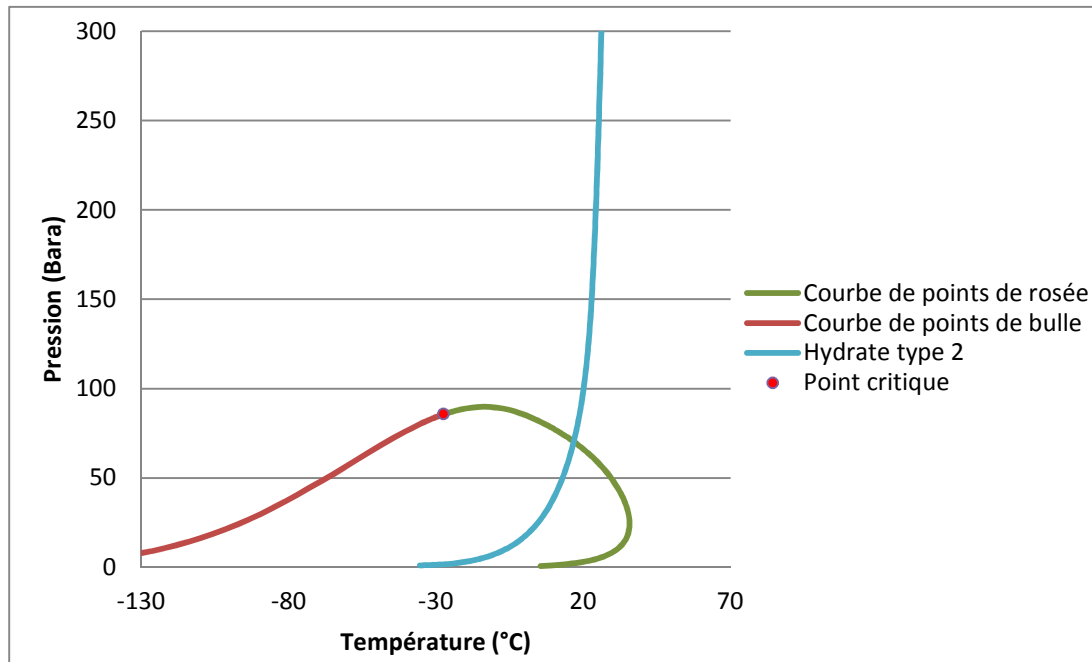


Figure 6.6 : Courbe P-T de formation des hydrates.

6.3.3.1 Comparaison des résultats de simulation avec les résultats mesurés sur chantier

On a callé les points de formation d'hydrates (P, T) trouvés ultérieurement avec la courbe donnée par PIPESIM, (fig.6.7).

On remarque que les points mesurés coïncident avec la courbe de formation des hydrates avec plus ou moins une certaine erreur. Cela confirme les résultats d'analyse du gaz d'injection mettant en évidence la quantité d'eau présente dans ce gaz.

On remarque également que nos points expérimentaux se situent sur une même ligne horizontale (même pression), ceci est expliqué par la stabilité de la pression d'injection dans un même puits en supposant que le débit reste constant.

Dans le cas où notre étude se porterait sur plusieurs puits; le résultat donnerait un nuage de points ayant la même tendance que celle de la courbe de formation d'hydrates

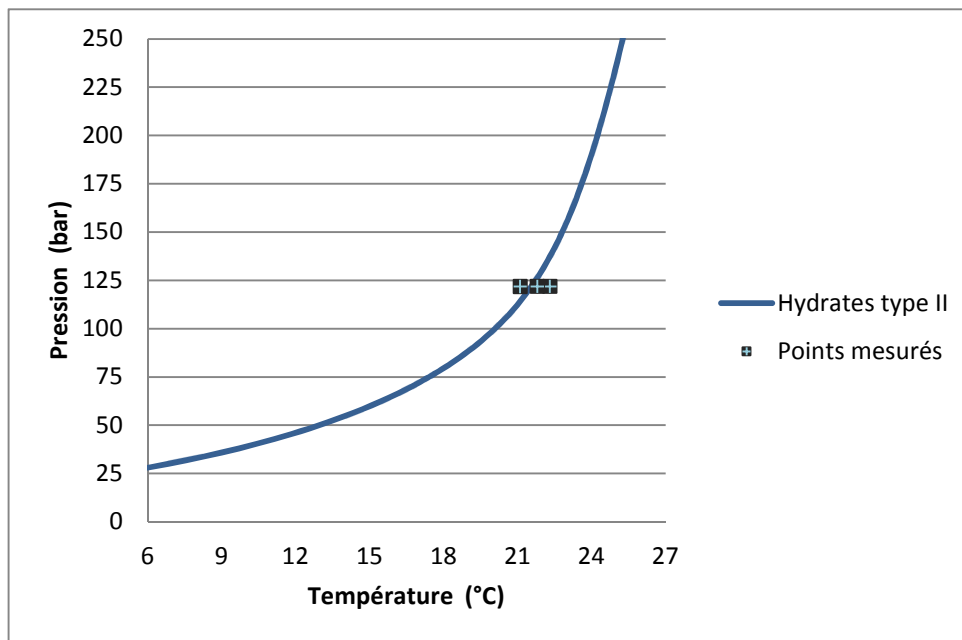


Figure 6.7 : Comparaison entre les résultats de simulation et les résultats mesurés

6.3.3.2 Identification des conditions d'injection idéales pour prévenir la formation d'hydrates

Afin d'identifier les conditions idéales d'injection, on a du tracer le profil d'injection du gaz. On a pris les données des résultats de l'opération citée précédemment que l'on a résumés dans le tableau suivant :

Les pressions correspondent à différents débits :

Tableau 6.6 : Pressions et températures d'injection du gaz.

Pression (bar)	113,8	114,4	117	119	120	122	124	128	145,2	148	157	160	165
Température (°C)	18	19	19,6	20,4	20	17	23,7	23,4	30,9	30,8	32,8	32,2	32,5

On a transformé les données de ce tableau en une courbe qu'on a tracé dans le même graphique des hydrates.

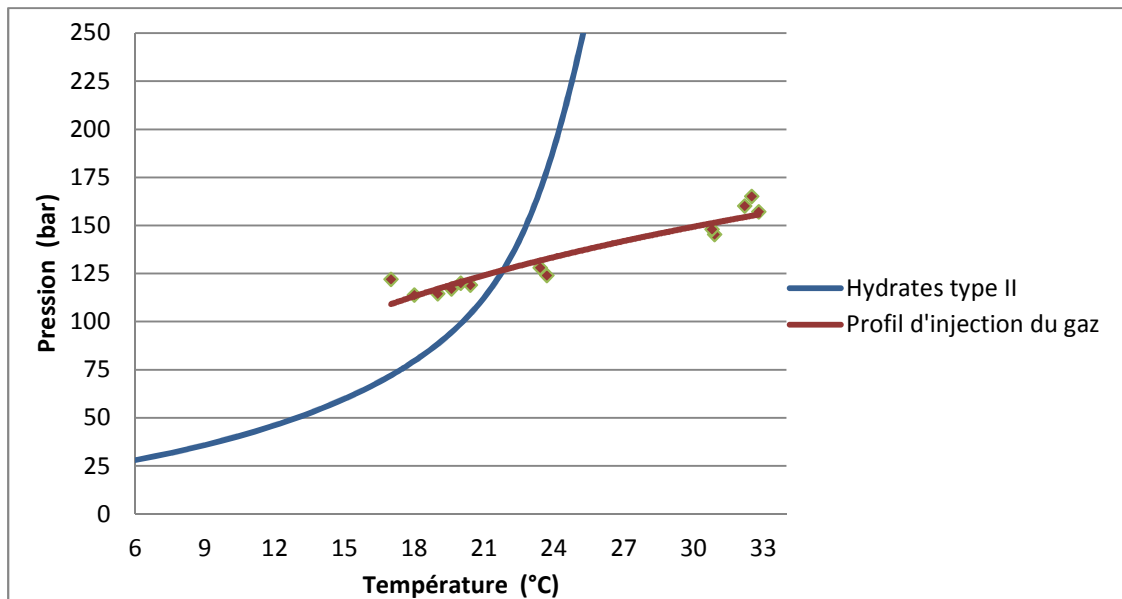


Figure 6.8 : Courbe de formation d'hydrates et profil d'injection.

D'après (**fig.6.8**), nous pouvons constater clairement qu'au-delà du point correspondant à la température de 21,8 °C et la pression de 125 bars on se retrouve dans la zone hors hydrates. Pour cela on dispose de deux options :

- Changer les conditions opératoires du puits (P, T) : cela n'est pas possible car ces derniers sont les conditions idéales du bon fonctionnement du puits et les changer altérerait son rendement.
- Changer les conditions de formation des hydrates : pour cela on a besoin d'inhibiteurs.

Cette dernière est la solution adoptée sur champs, nous allons l'éclaircir dans ce qui suit.

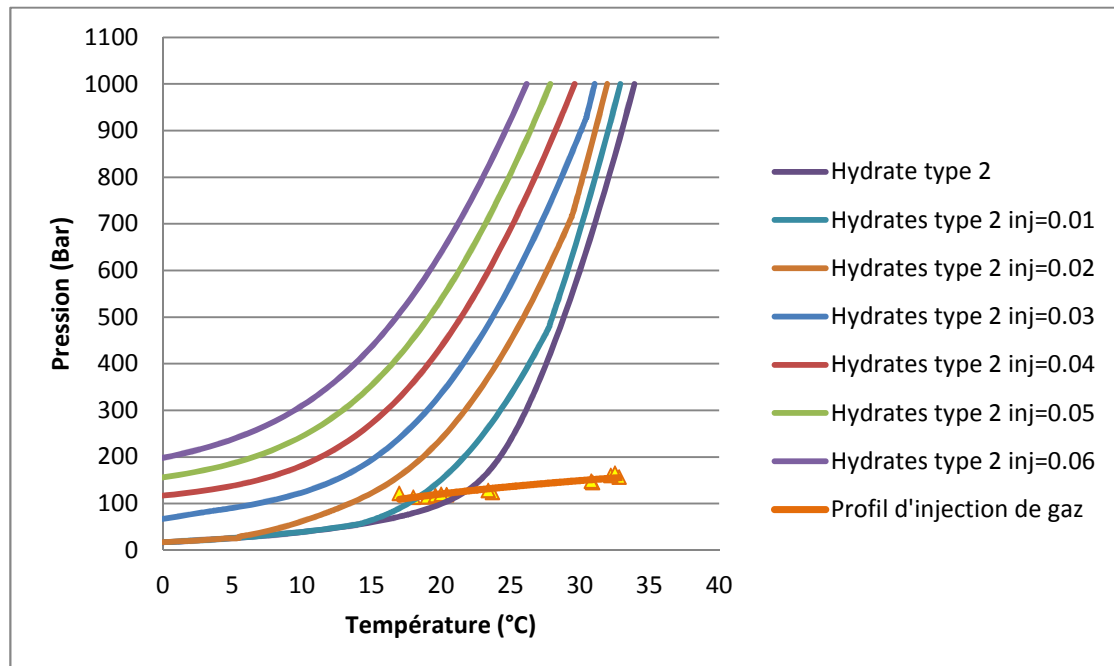
6.3.4 Etude de l'influence des inhibiteurs sur la température de formation d'hydrates

6.3.4.1 Méthanol (MeOH)

On a utilisé le logiciel PIPESIM pour simuler la courbe de formation d'hydrates à différents débits d'injection de méthanol, voir (**Tableau 6.7**). Le résultat est illustré dans (**fig.6.9**).

Tableau 6.7 : Débits d'injection du méthanol.

Débit d'injection du MeOH (stm^3/jr)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
---	---	------	------	------	------	------	------

**Figure 6.9** : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations de méthanol.

Nous remarquons que le débit optimum d'injection de méthanol, permettant de travailler hors zone d'hydrates est de $0.02 \text{ stm}^3/\text{jr}$. Ce résultat est en parfaite concordance avec le débit utilisé sur champs. De sorte que la pompe est réglée à une moyenne de 3 coups/mn. 1 coup est équivalent à 15 ml de méthanol, en faisant le calcul on retrouve un débit de $0,0216 \text{ stm}^3/\text{Jr}$.

6.3.4.2 Ethanol

De la même façon on a simulé avec l'éthanol en utilisant les mêmes débits d'injections cités dans le (Tableau 6.7). On a obtenu les courbes présentées dans (**fig.6.10**).

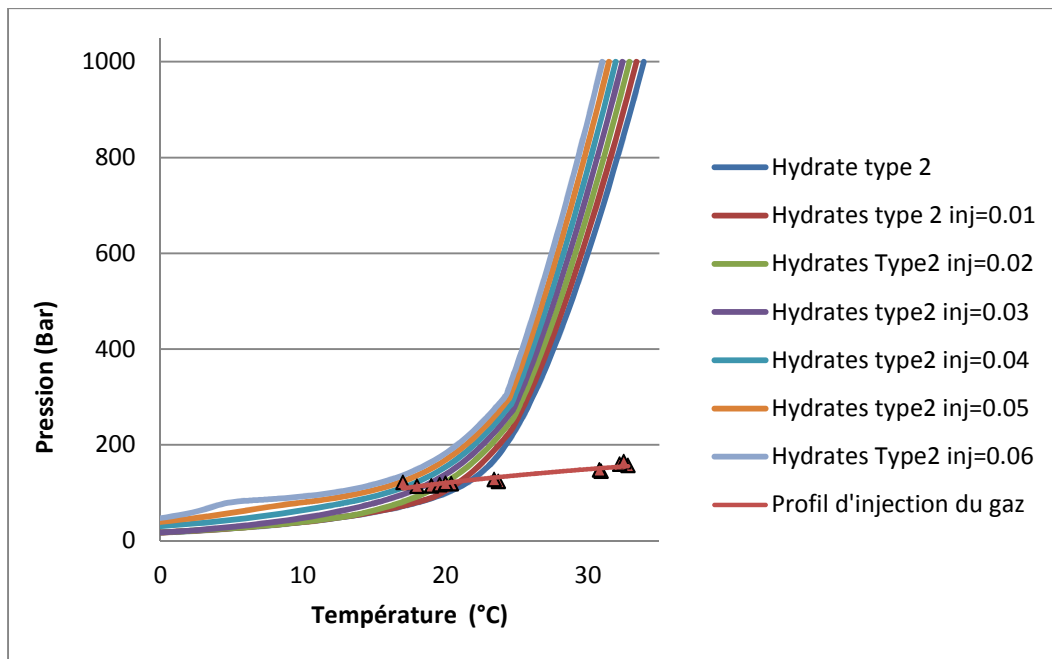


Figure 6.10 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations d'éthanol.

Nous remarquons que le débit optimum d'injection d'éthylène glycol, permettant de travailler hors zone d'hydrates est le $0.06 \text{ stm}^3/\text{jr}$.

6.3.4.3 Éthylène glycol (EG)

De la même façon on a simulé avec l'EG en utilisant les mêmes débits d'injections cités dans le (Tableau 6.7).

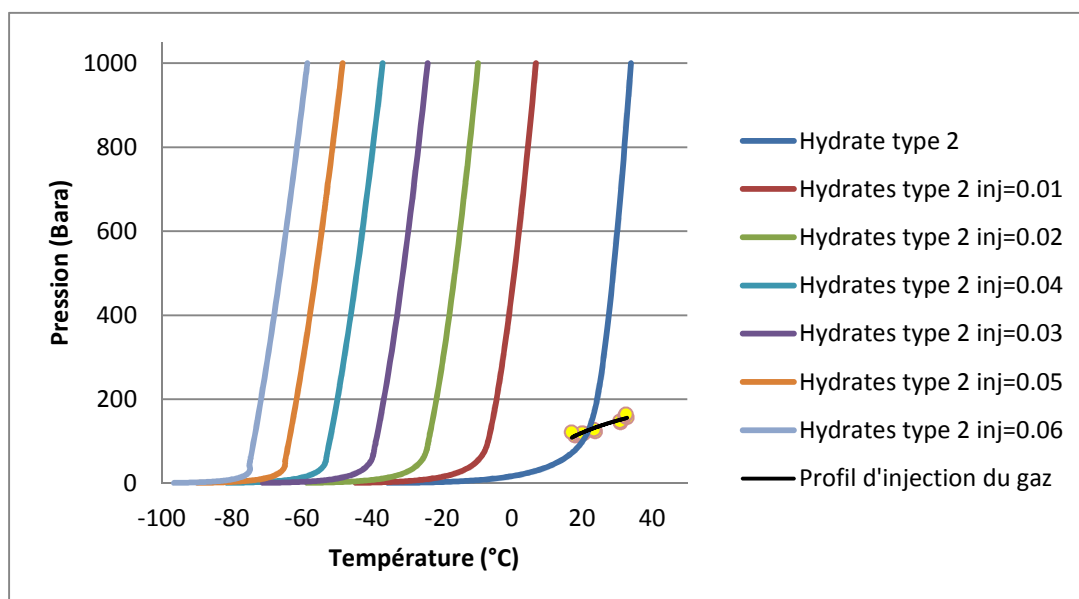


Figure 6.11 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations d'éthylène glycol.

Nous remarquons que le débit optimum d'injection d'éthylène glycol, permettant de travailler hors zone d'hydrates est le $0.01 \text{ stm}^3/\text{jr}$.

6.3.4.4 Di-éthylène Glycol (DEG)

De la même façon on a simulé avec le DEG en utilisant les mêmes débits d'injections cités dans le **Tableau 6.7**.

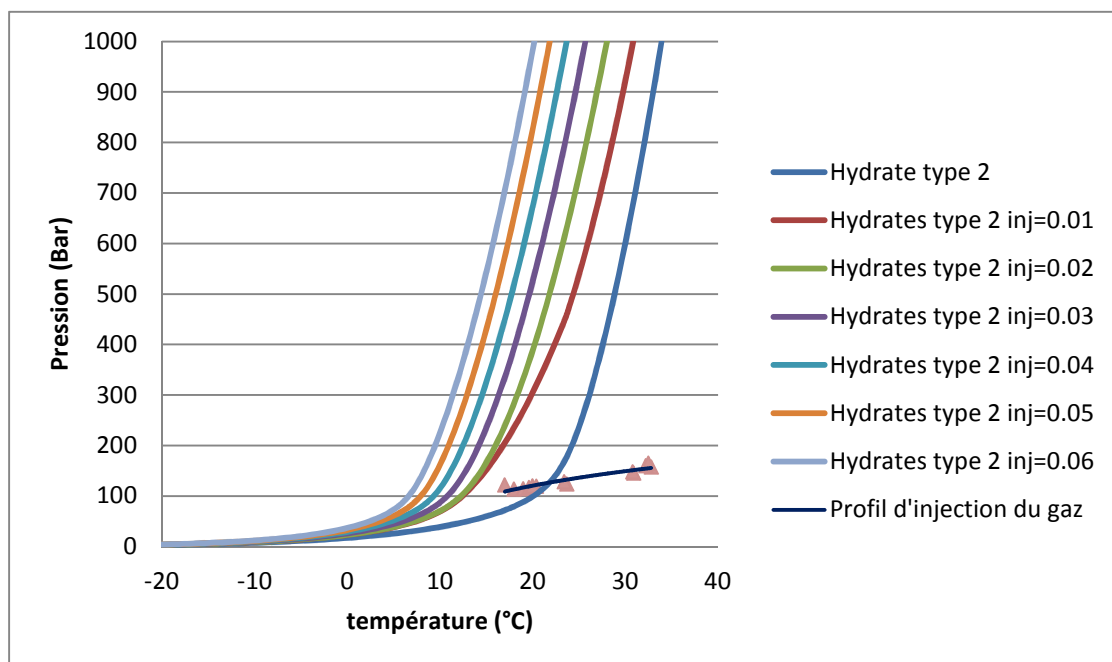


Figure 6.12 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations de Di-éthylène glycol.

Nous remarquons que le débit optimum d'injection du di-éthylène glycol, permettant de travailler hors zone d'hydrates est le $0.01 \text{ stm}^3/\text{jr}$

6.3.4.5 Tri-Ethylène Glycol (TEG)

De la même façon on a simulé avec le TEG en utilisant les mêmes débits d'injections cités dans le (**Tableau 6.7**)

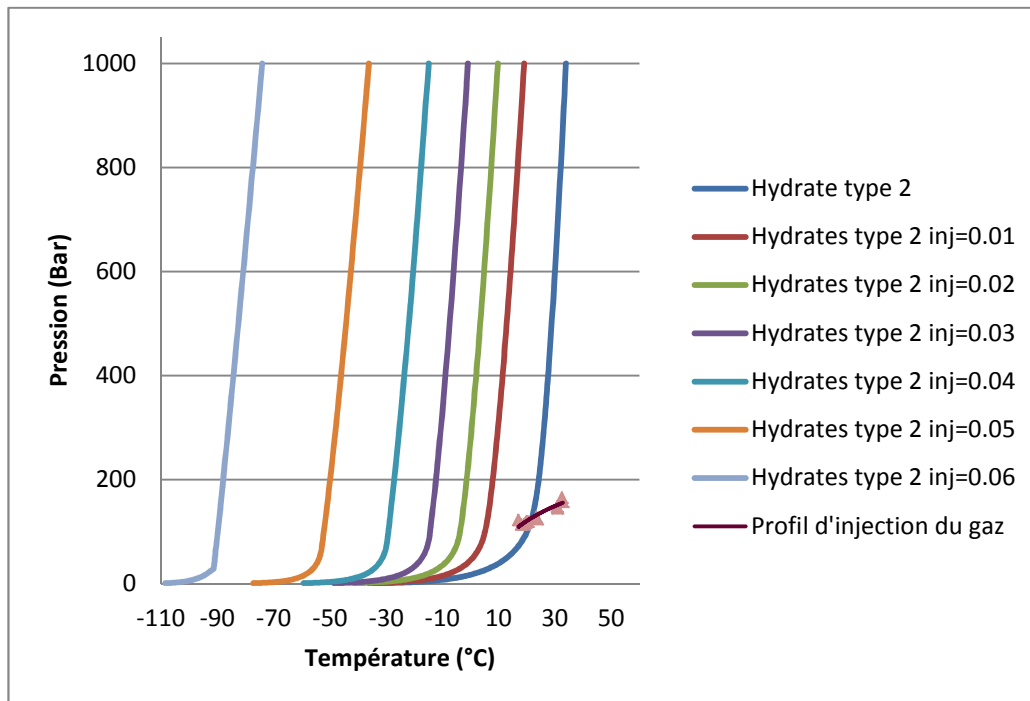


Figure 6.13 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations de Tri-éthylène glycol.

Nous remarquons que le débit optimum d'injection du tri-éthylène glycol, permettant de travailler hors zone d'hydrates est le $0.01 \text{ stm}^3/\text{jr}$.

6.3.4.6 Comparaison de l'efficacité des inhibiteurs utilisés

Nous avons rassemblé les courbes de formation d'hydrates en présence des différents inhibiteurs dans un seul graphe afin de choisir l'inhibiteur le plus efficace, voir (fig6.14).

Cette comparaison a été faite selon la base d'un débit de $0.01 \text{ stm}^3/\text{jr}$, car c'est le débit optimum pour la plus part des inhibiteurs.

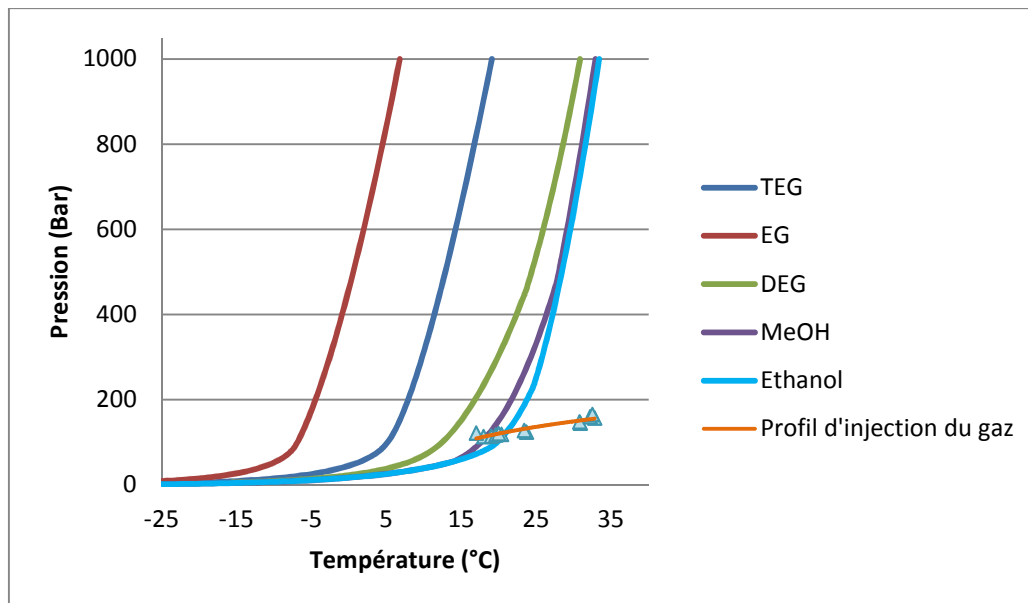


Figure 6.14 : Courbes de formation d'hydrates en présence de différents inhibiteurs à $0.01 \text{ stm}^3/\text{Jr}$.

Nous remarquons que l'inhibiteur le plus efficace est l'éthylène glycol, car comme le montre le graphe (fig.6.14), les températures de formation des hydrates en présence de l'EG sont les plus basses. Ceci peut être expliqué par la tendance de l'EG à rester dans l'eau, car il a une volatilité très faible. Et par la suite empêcher cette eau de former les hydrates.

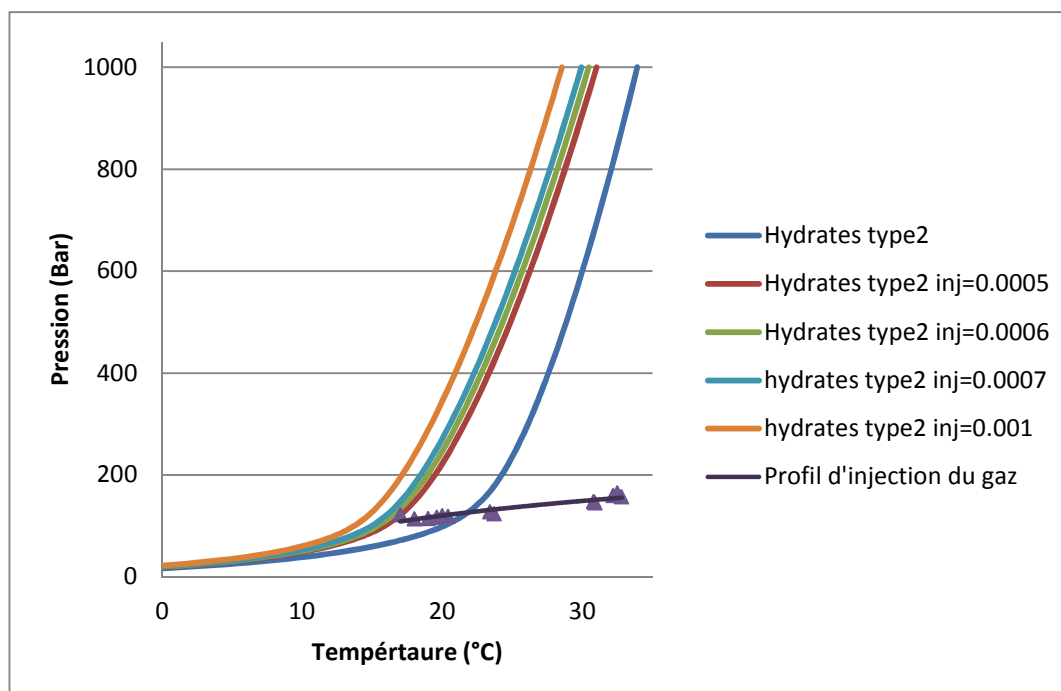


Figure 6.15 : Courbes de formation d'hydrates à différentes concentrations d'éthylène glycol.

Afin d'être plus précis, nous avons affiné les débits d'injection du EG comme montrés dans (**fig.6.15**).

Nous remarquons qu'à partir du débit 6.10^{-4} stm^3/jr , les conditions d'exploitation (illustrées par la courbe du profil d'injection du gaz), se situent hors zone de formation d'hydrates. Cependant on a choisi le débit 7.10^{-4} stm^3/jr comme débit optimal d'injection d'EG en prenant en compte une marge de sécurité.

6.3.4.7 Comparaison entre l'éthylène glycol et le méthanol

Vu que le méthanol est la solution utilisée sur le champ et que la simulation a prouvé qu'en matière de débit, l'éthylène glycol est meilleur, nous avons décidé de faire une comparaison plus globale.

◆ Débit

Le débit d'injection optimal de l'éthylène glycol (7.10^{-4} stm^3/jr) est largement inférieur à celui du méthanol (2.10^{-2} sm^3/jr) comme il a été montré précédemment.

◆ Prix

D'après le (**Tableau 6.8**) nous avons :

	Débit (L/Jr)	Prix (\$/L)	Coût (\$/Jr)	Coût ¹ (\$/Jr)
Méthanol	20	0,42	8,4	5,951
Ethylène Glycol	0,7	1,55	1,085	0,775

L'EG est économiquement plus rentable, vu que le coût du méthanol est presque 8 fois plus élevé, même si le prix unitaire de l'EG fait 3 fois celui du méthanol.

En addition, l'éthylène glycol peut être facilement récupéré dans le centre de traitement, contrairement au méthanol. Et d'un autre coté des raffineurs surtaxent 5\$/bbl, pour tout liquide contaminé par le méthanol.

¹**Remarque** : Vu que les hydrates ne se forment qu'en fin de journée, nous suggérons d'optimiser le temps d'injection de 16 h à 9 h (17 heures d'injection, c'est-à-dire un volume injecté équivalent à : **14,17 L** pour MeOH et **0,5 L** pour EG).

Tableau 6.8 : Prix des inhibiteurs d'hydrates (Carroll, 2008).



	Base Price	Adjusted Price			REF
	(\$US)	\$US/gal	\$(Cdn)/kg	\$(Cdn)/L	
methanol	\$532/tonne	1.60	0.53	0.42	1
ethanol	\$3.30/USgal	3.30	1.10	0.87	2
EG	\$0.63/lb	5.87	1.39	1.55	2
DEG	\$0.32/lb	7.00	1.65	1.85	2
TEG	\$0.90/lb	8.44	1.98	2.23	2

References: 1. Methanex, March 2008
(www.methanex.com)
2. ICIS pricing, April 2008
(www.icispricing.com)

Notes: Base Price is taken from original source
\$1 (US) ≈ \$1.00 (Cdn) 2007
Price is for pure ethanol
Densities from Table 5.1, except DEG, $\rho = 1120 \text{ kg/m}^3$

◆ **Dangers et risques**

Méthanol	Ethylène Glycol
liquide incolore, d'odeur caractéristique.	liquide visqueux incolore et sans odeur, avec un goût sucré.
Formule brute : CH_4O	Formule brute : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
T° d'auto-inflammation : 464°C	T° d'auto-inflammation : 398°C
Point d'éclair : 12°C	Point d'éclair : 111°C
T° d'ébullition : 65°C	T° d'ébullition : 197.3°C
Limites d'explosivité dans l'air : 6.7% - 36.5% Vol.	Limites d'explosivité dans l'air : 3.2% - 15.3% Vol
Toxicologie :	Toxicologie :
-Facilement inflammable, dégageant des fumées toxiques.	Comme il est peu volatile, le danger d'intoxication par inhalation est moins présent.
-Toxique par inhalation au-delà de 500	

<p>ppm provoque des troubles locaux d'irritations et troubles neurologiques et de vision.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Toxique en cas d'ingestion, la dose létale pour un adulte est de (30 - 100 ml) - une intoxication survient rarement par contact cutané. <p>Précautions :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Conserver le récipient fermé et à l'écart de toute flamme. -Porter un vêtement de protection et des gants appropriés lors de sa manipulation  <p>Danger H225, H301, H311, H331, H370,</p> <table border="1"> <tr> <td>Inhalation</td> <td>Toxique, peut être mortelle.</td> </tr> <tr> <td>Peau</td> <td>assèchement</td> </tr> <tr> <td>Yeux</td> <td>dangereux, rend aveugle.</td> </tr> </table>	Inhalation	Toxique, peut être mortelle.	Peau	assèchement	Yeux	dangereux, rend aveugle.	<ul style="list-style-type: none"> - il ne présente pas de danger industriel important sauf en cas d'ingestion. -Dose létale par ingestion est de (1,4 ml/kg) pour un homme de 80 Kg c'est l'équivalent de 112 ml - classifié comme produit vert par la CPA¹ c'est-à-dire qu'il présente peu ou pas d'effet sur l'environnement. <p>Précautions :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Conserver hors porté des enfants  <p>Attention H302,</p> <p>[+]</p> <table border="1"> <tr> <td>Inhalation</td> <td>Vomissements, paralysie</td> </tr> </table>	Inhalation	Vomissements, paralysie
Inhalation	Toxique, peut être mortelle.								
Peau	assèchement								
Yeux	dangereux, rend aveugle.								
Inhalation	Vomissements, paralysie								

D'un point de vue HSE, le glycol est nettement moins inflammable et ne présente pas de risque lors de son stockage. En plus d'être inoffensif à l'environnement, il est moins toxique pour les humains que le méthanol.

6.4 Mécanisme d'injection des inhibiteurs (Skid d'injection)

Le Skid d'injection (**fig.6.16**) est constitué d'une pompe volumétrique, un réservoir de méthanol, et d'une multitude de détendeurs, de raccords, de vannes, de manomètres et enfin d'un régulateur de pression comme cela est montré clairement dans l'**annexe 7**.

¹ CPA : Climate and Pollution Agency.

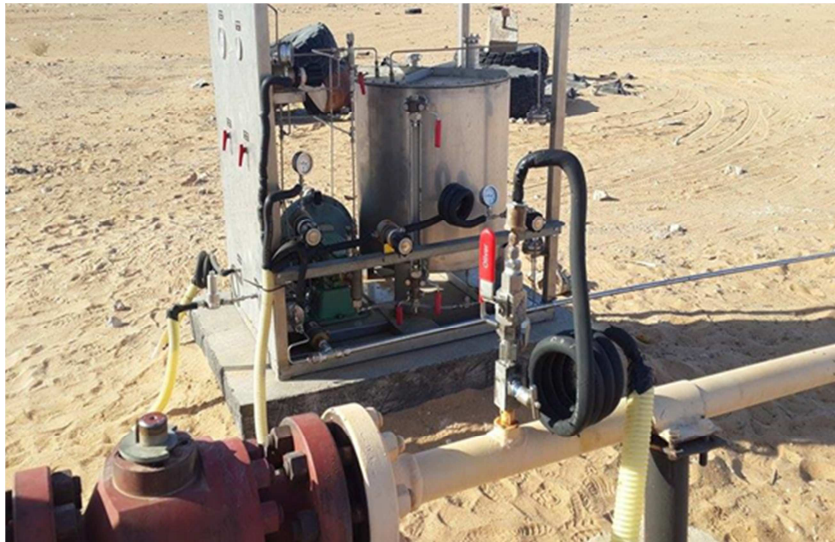


Figure 6.16 : Skid d'injection.

Son raccordement se fait via une entrée Gas-lift et une sortie de Méthanol comme illustré dans la **Figure 6.17**. La pompe volumétrique marche avec la pression du gaz provenant du réseau Gas-lift, mais comme cette dernière est une pompe ayant un ratio mécanique de pilotage de 264/1, elle a besoin de détendeurs pour diminuer la pression du gaz entrant à des taux de 0,7 à 2,5 bars. Donc le piquage de gaz se fait en aval duse –la pression du gaz y est moindre- et l'injection de Méthanol se fait en amont duse pour prévenir la formation d'hydrates, qui généralement se forment en aval.



Figure 6.17 : Entré et Sortie de raccordement du Skid d'injection.

6.4.1 Problèmes d'exploitation des skids

Pendant leur exploitation, les ingénieurs ont rencontrés plusieurs problèmes avec les skids dont :

- Bouchage des lignes de raccordement (entrée gaz, sortie méthanol) et du filtre d'aspiration.
- Purge et lubrification de la pompe constamment.
- Manque de méthanol et des pièces de rechange.
- Endommagement des garnitures et manque d'étanchéité.
- Fuite de gaz au niveau des vannes d'injection et des manifolds.
- Givrage des détendeurs.
- endommagement des détendeurs à cause de la forte décompression en continue.

Ainsi l'exploitation des skids exige un suivi permanent et beaucoup d'entretien.

6.5 Pièges à sable

Dans le cadre du maintien des puits Gas lift en production pendant les périodes froides, la Direction Régionale de Hassi-Messaoud a décidé d'insérer des pièges à sable sur les installations de surfaces des puits en Gas lift.

La mise en place des pièges à sable (**fig.6.18**) sur les postes d'alimentation des puits en Gas lift éliminera les solides et l'eau entraînée avec le gaz, ce qui permettra d'éviter le givrage, le bouchage des conduites à l'aval des portes duses en surface, des duses installées au fond² et leur détérioration. Cela nous permet de récupérer un manque à produire d'environ 300 T/j en cette période. Donc, il est indispensable d'exploiter ces puits avec ces pièges à sables plus l'injection d'un inhibiteur d'hydrates.

Chaque piège à sable est constitué d'un cyclone et d'un filtre à cartouche monté en aval.

Conditions de service maximum :

- P : 350 bars
- T : 125°C
- Q : 80 000 Nm³/J

² La duse de fond a été utilisée comme moyen pour lutter contre la formation d'hydrates, mais cette méthode a échoué à cause du bouchage très fréquent de cette duse par les déblais ; ce qui nécessitait une intervention par Wireline / Snubbing.



Figure 6.18 : Piège à sable.

6.6 Conclusion

Au terme de notre étude, nous concluons que le meilleur inhibiteur est l'éthylène glycol avec un débit d'injection de $7 \cdot 10^{-4} \text{ stm}^3/\text{jr}$ (0.7 L/jr).

En cas de continuité d'injection de méthanol comme inhibiteur, le débit utilisé actuellement ($2 \cdot 10^{-2} \text{ stm}^3/\text{jr} = 20\text{L}/\text{jr}$) est le débit idéal.

Pour des raisons économiques il est préférable d'adopter le temps d'injection optimisé (17 h/Jr).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

Le travail que nous avons présenté dans notre mémoire s'insère dans le cadre général d'amélioration des conditions d'exploitation du gaz-lift au champ de Hassi-Messaoud, plus précisément en période hivernale où le majeur problème est la formation d'hydrates.

Malgré que la composition du gaz fournit par le centre de traitement ne contient pas d'eau, il a été démontré que l'eau est effectivement présente sous forme de vapeur, les changements de température et de pression au long des lignes d'injection ainsi que les restrictions provoquent la condensation de cette vapeur.

Les conditions réelles de formation d'hydrates ont été relevées à partir des données de surveillance du puits MDZ595, ce qui a permis par la suite de confirmer la fiabilité de la courbe (P-T) fourni par PIPESIM et d'affirmer la concentration d'eau contenu dans le gaz fourni par l'analyse PVT réalisé par une société de service.

Afin d'éviter la formation d'hydrates, il est nécessaire de maîtriser leurs conditions de formation, pour cela la courbe (P-T) de formation des hydrates a été établie avec PIPESIM. En utilisant cette dernière, et le profil d'injection, il a été possible d'identifier la zone d'exploitation sans risque d'hydrates qui se situe au-delà d'une température de 21,8 °c.

Par la suite l'étude s'est portée sur l'efficacité de quelques inhibiteurs thermodynamiques sur la réduction de la température de formation d'hydrates. Les inhibiteurs étudiés sont : Méthanol, Ethanol, Ethylène glycol, Di-éthylène glycol et le Tri-éthylène glycol.

Les courbes (P-T), ont été réalisées en présence de chacun de ces inhibiteurs. Après, une étude comparative a été menée, en regroupant toutes les courbes dans un seul graphe, pour un même débit (10 L/J). Elle a abouti à la conclusion que l'éthylène glycol est l'inhibiteur le plus efficace. Tandis que le moins efficace est l'éthanol.

Afin d'optimiser le débit d'injection de l'éthylène glycol, vu que le débit choisi ultérieurement était excessif par rapport aux conditions d'exploitation. Des courbes (P-T) des hydrates à des débits inférieurs ont été établies. Ceci a permis d'identifier un débit idéal d'injection de (0,7 L/J).

Ensuite une comparaison économique-environnementale entre l'éthylène glycol et le méthanol (utilisé actuellement sur champ) a été faite, ce qui a permis de conclure que l'EG est l'inhibiteur optimal.

A la fin nous recommandons :

- ✓ Le changement de l'inhibiteur actuellement utilisé (méthanol) par l'éthylène glycol.
- ✓ Optimisation de l'injection de l'inhibiteur (arrêt de l'injection de 9h-16h et début d'injection à partir de 16h car la période de formation d'hydrates est pendant la nuit).
- ✓ Relier les Skids au système SCADA¹ pour pouvoir les manipuler à distance.
- ✓ Réaliser une étude approfondie sur la composition du gaz d'injection pour connaître le taux d'eau exact contenu dans ce gaz et par conséquent optimiser le débit d'injection de l'inhibiteur.
- ✓ Munir les puits de plus d'équipements de mesure des paramètres de température (en aval duse).
- ✓ Installation des pièges à sables au niveau de chaque puits équipé de GL afin de réduire les conditions favorisant la formation d'hydrates.
- ✓ Installation d'un mécanisme d'injection d'inhibiteur plus performant puisque les Skids utilisés présentent beaucoup de problèmes de fonctionnement.
- ✓ Eliminer l'eau complètement du gaz d'injection en effectuant une meilleure déshydratation ; pour cela nous proposons d'utiliser le processus de réfrigération assurant aussi l'élimination des fractions lourdes.
- ✓ Réaliser une étude de faisabilité de la prévention d'hydrates par le chauffage électrique.

¹ Supervisory Control and Data Acquisition : système de contrôle et d'acquisition des données.

Bibliographie

1. ROYÉY.A, DURAND.B, JAFFRET.C, JULLIAN.S, VALAIS.M, *Le Gaz Naturel, production, traitement, transport*, Editions TECHNIP, 1994.
2. GRAVIER.J.F, *Propriétés des fluides de gisements, cours de production Tome 2*, Editions TECHNIP, 1986.
3. SLOAN, E. Dendy & KOH, Carolyn A, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Third edition, CRC Press Taylor & Francis group, 2008.
4. CAROLL, John, *Natural Gas Hydrates a Guide for Engineers*, Second edition, Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2009.
5. LAUWERYS Robert, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, Elsevier Masson, 2007.
6. SUN.Minwei, FIROOZABADI.Abbas, “Gas hydrate powder formation – Ultimate solution in natural gas flow assurance.” *FUEL*, 146^{ème}, 2015.
7. ARDIAN Nengkoda, HARTHI Abdulla et al, “Gas hydrate problems in desert of Sultanate Oman: Experiences and integrated inhibition program.” *International Technology conference*, 2009.
8. GAO Longzhu, CHENG Hao, ZHANG Tengli, “Predicting the Formation of Gas Hydrate by PIPESIM.”, *Fourth International Conference on Computational and Information Sciences*, 2012.
9. SAMER. Said, *Mesure et Prédiction des Conditions de Formation d’Hydrates de gaz à condensat*, Mémoire de Magister en génie des procédés chimiques, option raffinage, Boumerdès, 2011/2012.
10. SIMON ARCHAMBAULT, *Hydrodynamique et Procédé de Formation d’Hydrates de CO₂*, Mémoire de Master en sciences appliquées, option génie chimique, école polytechnique de Montréal, Novembre 2012.
11. WASSILA BOUCHAFAA, *Mesure et Modélisation des Conditions de Dissociation d’Hydrates de Gaz Stabilisés en vue de l’Application au Captage du CO₂*, Thèse de Doctorat, ENSTA Paritech, Novembre 2011.
12. THIAM Assan, *Etude des Conditions Thermodynamiques et Cinétiques du*

Procédé de Captage de CO₂ par Formation d'Hydrates De gaz : Application au Mélange CO₂-CH₄, Thèse de Doctorat, option génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne, Mars 2008.

13. ZIAD YOUCEF, *Etude Thermodynamique de la Formation d'Hydrates en Absence d'Eau Liquide : Mesures et Modélisation*, Thèse de Doctorat, Option chimie, Université Claude Bernard – Lyon 1, Octobre 2009.
14. NEJIB HAMED, *Etude de la Cinétique de Formation des Hydrates de Méthane dans les Fluides de Forage Off-shore par Analyse Calorimétrique Différentielle Haute Pression*, Thèse de Doctorat, Option génie des procédés, Ecole des Mines de Paris, Novembre 2006.
15. VARVANTAKIS.Michail, *Assessment of the Effect of the Design Parameters of a Production Well on Hydrate Formation*, Mémoire de master en “Production engineering”, Technical University Of Crete – School Of Mineral Resources Engineering, Crète, 2015.
16. BOUAKLINE. Omar, *Optimisation des puits en Gas-lift à Hassi Messaoud*, Mémoire d'induction, IAP Boumerdès, 2014/2015.
17. VINATOVSKAJA Tanja, *Cold Flow in the Arctic: a Feasibility Study*, Mémoire de master en Technologie offshore et marine, université de Stavanger, Norvège, 2015.
18. <http://www.offshore-mag.com/articles/print/volume-61/issue-9/news/deepwater-operations-flowline-insulation-with-heat-storage-increasing-cool-down-time.html>
19. <https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thanol#Pr.C3.A9cautions>
20. https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89thyl%C3%A8ne_glycol#Intoxication_au_produit
21. <http://www.scotecatalog.com/scotttec.nsf/74923c9ec562a6fb85256825006eb87d/79ab7a1827b36ff6852569a7005270c3?OpenDocument>
22. <http://ps.uci.edu/scholar/kcjanda/research/gas-hydrate-structure>
23. http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates_what.cfm
24. https://neutrium.net/fluid_flow/joule-thomson-cooling/
25. <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3341>
26. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Unifac>
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Non-random_two-liquid_model

Annexe

Annexe 1

Effet Joule-Thomson

En physique, l'effet Joule-Thomson, également appelé effet Joule-Kelvin, est un phénomène lors duquel la température d'un gaz diminue lorsque ce gaz subit une expansion adiabatique en passant par une vanne, un orifice ou une duse.

L'effet a été baptisé d'après les physiciens James Prescott Joule et William Thomson (lord Kelvin). Ce dernier établit l'existence de cet effet en 1852 en poursuivant les travaux de Joule sur l'expansion de Joule, lors de laquelle un gaz subit une expansion à énergie interne constante.

Dans un gaz, la relation liant la température, la pression et le volume est décrite par les lois des gaz, dont la plus connue est la loi des gaz parfaits. Lorsque le volume du gaz augmente (le gaz subit une expansion), les lois des gaz déterminent notamment l'évolution de sa température et de sa pression. En général, lorsqu'un gaz subit une expansion adiabatique, sa température peut soit augmenter, soit diminuer, en fonction des conditions de température et de pression initiales. Pour une pression donnée, un gaz possède une Température d'inversion de Joule-Thomson, au-dessus de laquelle l'expansion occasionnera une augmentation de la température, et au-dessous de laquelle elle occasionnera une diminution de la température du gaz.

Lorsqu'un gaz est traité à haute pression, il y a toujours un risque d'effets Joule-Thomson. Ceci est un risque qui est confronté dans l'industrie du gaz naturel où des pressions élevées sont fréquemment utilisés pour le transport et le stockage du gaz.

Lors d'une expansion, le rapport entre la variation de température ΔT et la variation de pression ΔP est appelé coefficient de Joule-Thomson μ_{JT} :

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

Une fois calculés, le coefficient de Joule-Thomson peut ensuite être utilisé pour prédire la direction du changement de température sur la base des critères suivants:

$\mu_{JT} = 0$: Pas de changement de température, gaz parfait

$\mu_{JT} < 0$: Le gaz chauffe en expansion

$\mu_{JT} > 0$: Le gaz se refroidit en expansion

La température d'inversion de Joule-Thomson est la température pour laquelle le coefficient μ_{JT} change de signe.

Annexe 2

Modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random-Tow-Liquid) est un modèle de coefficient d'activité qui met en corrélation des coefficients d'activité γ_i d'un composé i avec ses fractions molaires x_i dans la phase liquide concerné. Il est fréquemment appliqué dans le domaine du génie chimique pour calculer les équilibres de phase. Le concept de NRTL est basée sur l'hypothèse de Wilson que la concentration locale autour d'une molécule est différente de la concentration en masse. Cette différence est due à une différence entre l'énergie d'interaction de la molécule centrale avec les molécules de son propre genre U_{ii} et avec les molécules de l'autre type U_{ij} . Le modèle NRTL appartient aux modèles dits de composition locale.

Modèle UNIFAC

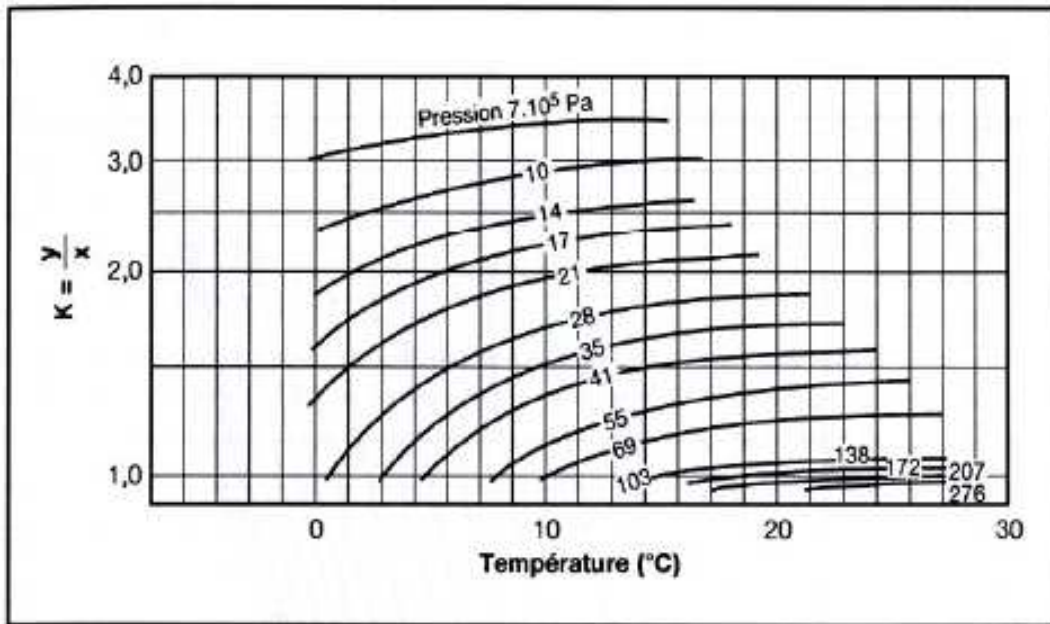
La méthode UNiversal Functional Activity Coefficient (UNIFAC en anglais, en français Coefficient d'Activité Fonctionnel UNiversel) est un système semi-empirique de prévision d'une activité chimique non-électrolyte dans des mélanges non idéaux.

UNIFAC utilise le groupe fonctionnel présent sur les molécules qui constituent le mélange liquide pour calculer les coefficients d'activité. En utilisant les interactions de chacun des groupes fonctionnels présents sur les molécules, ainsi que des coefficients d'interaction binaires, l'activité de chacune des solutions peut être calculée. Ces informations peuvent être utilisées pour obtenir des renseignements sur les équilibres liquides, ce qui est utile dans de nombreux calculs thermodynamiques, tels que la conception d'un réacteur chimique, et les calculs de distillation.

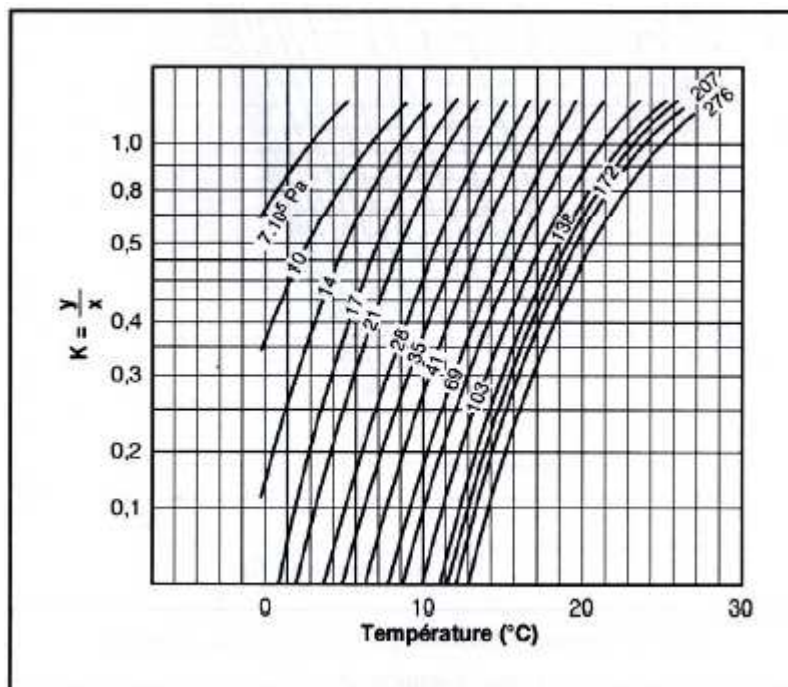
Le modèle UNIFAC a d'abord été publié en 1975 par Fredenslund, Jones et Prausnitz, un groupe de chercheurs en génie chimique de l'université de Californie. UNIFAC est une tentative de ces chercheurs de fournir un modèle souple des équilibres liquides pour une utilisation plus large en chimie, ainsi que dans des disciplines telles que le génie chimique ou encore le génie des procédés.

Annexe 3

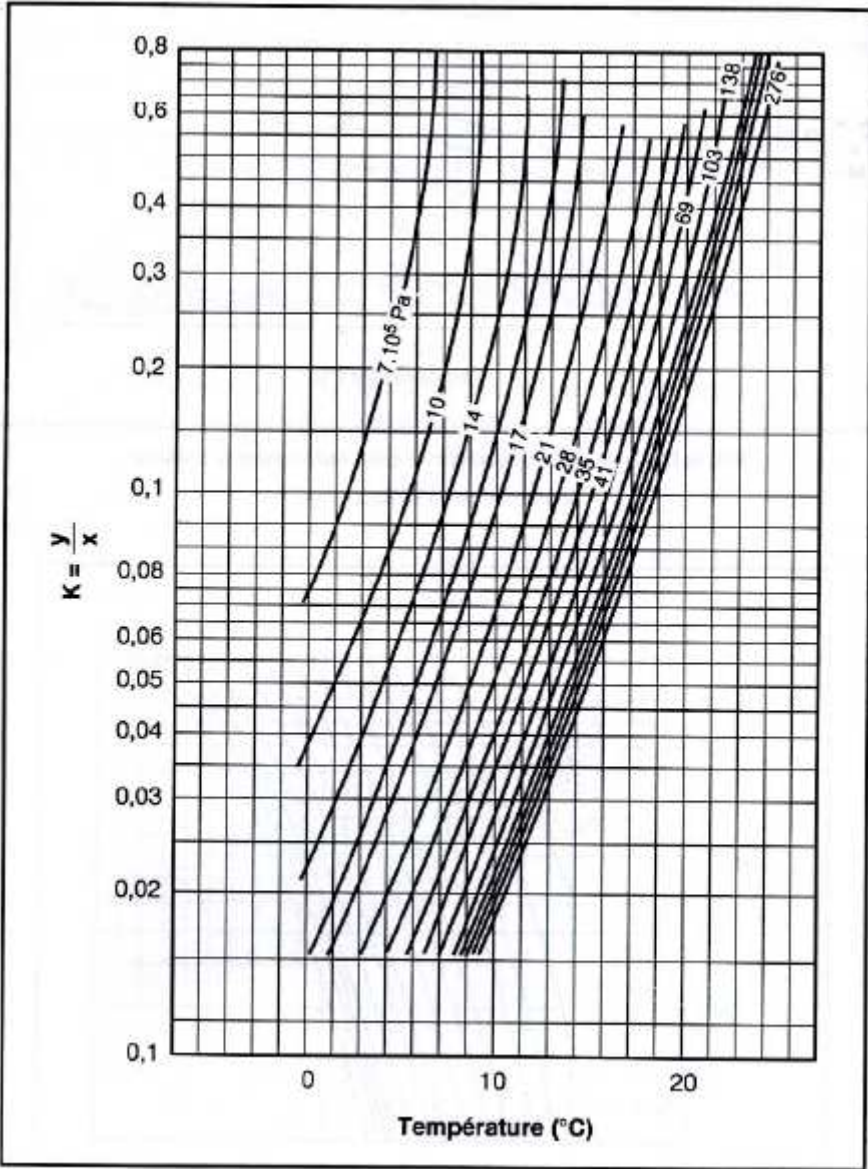
Constante d'équilibre solide-vapeur pour le méthane



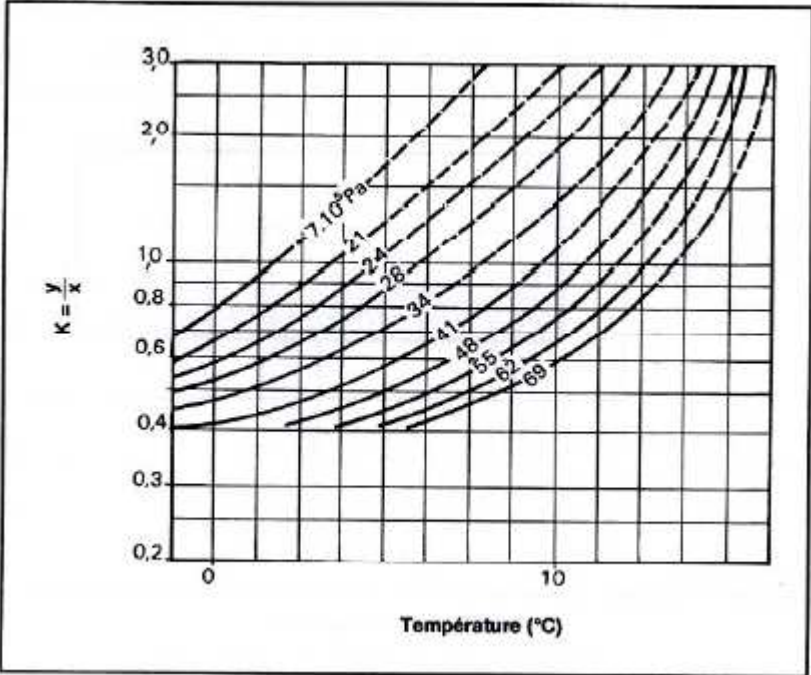
Constante d'équilibre solide-vapeur pour l'éthane



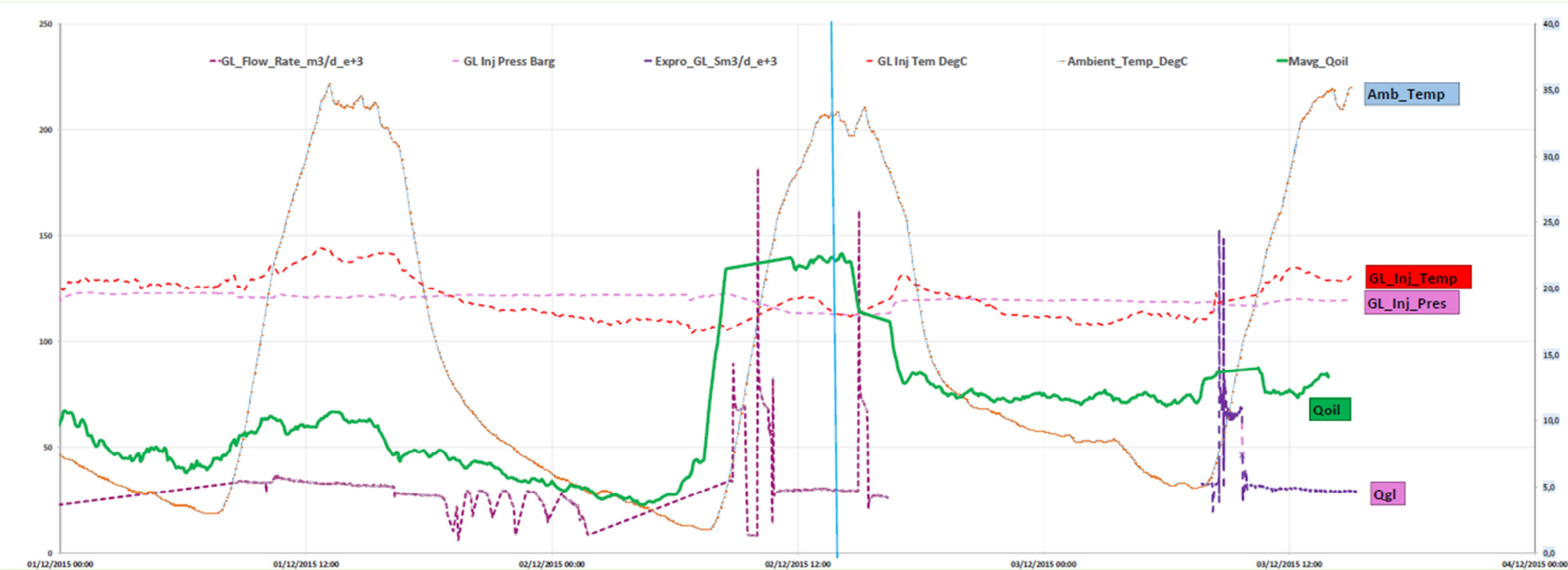
Constante d'équilibre solide-vapeur pour le propane



Constante d'équilibre solide-vapeur pour le dioxyde de carbone



Annexe 4



Annexe 5

SCHEMA INSTALLATION DE SURFACE GAS-LIFT (Au niveau du puits)

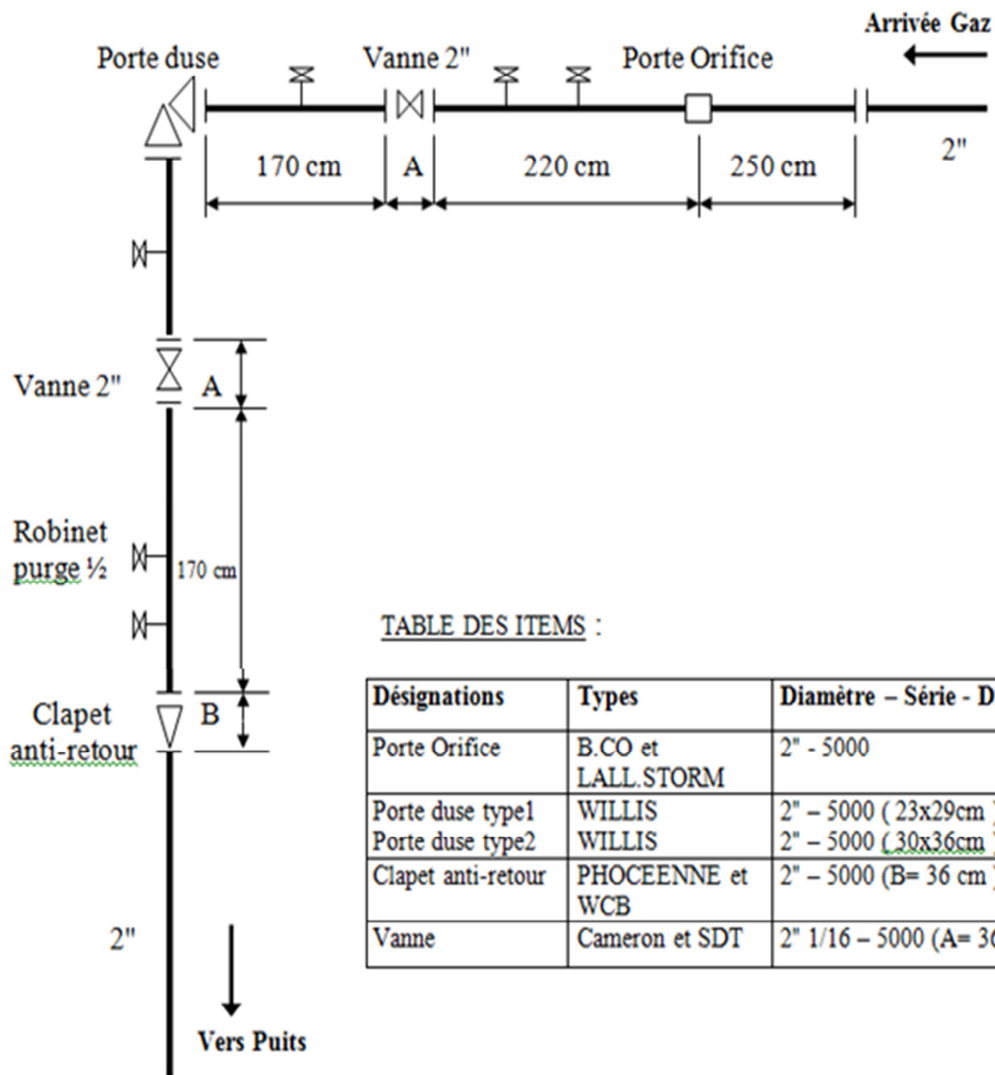


TABLE DES ITEMS :

Désignations	Types	Diamètre - Série - Dim
Porte Orifice	B.CO et LALL.STORM	2" - 5000
Porte duse type1	WILLIS	2" - 5000 (23x29cm)
Porte duse type2	WILLIS	2" - 5000 (30x36cm)
Clapet anti-retour	PHOCEENNE et WCB	2" - 5000 (B= 36 cm)
Vanne	Cameron et SDT	2" 1/16 - 5000 (A= 36 cm)

Annexe 6

SRK- EOS[7]
$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v(v + b)}$
$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega)$
$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
$(\alpha)^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5})(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)$

Avec :

$T_r = \frac{T}{T_c}$: Température réduite

ω : Facteur acentrique

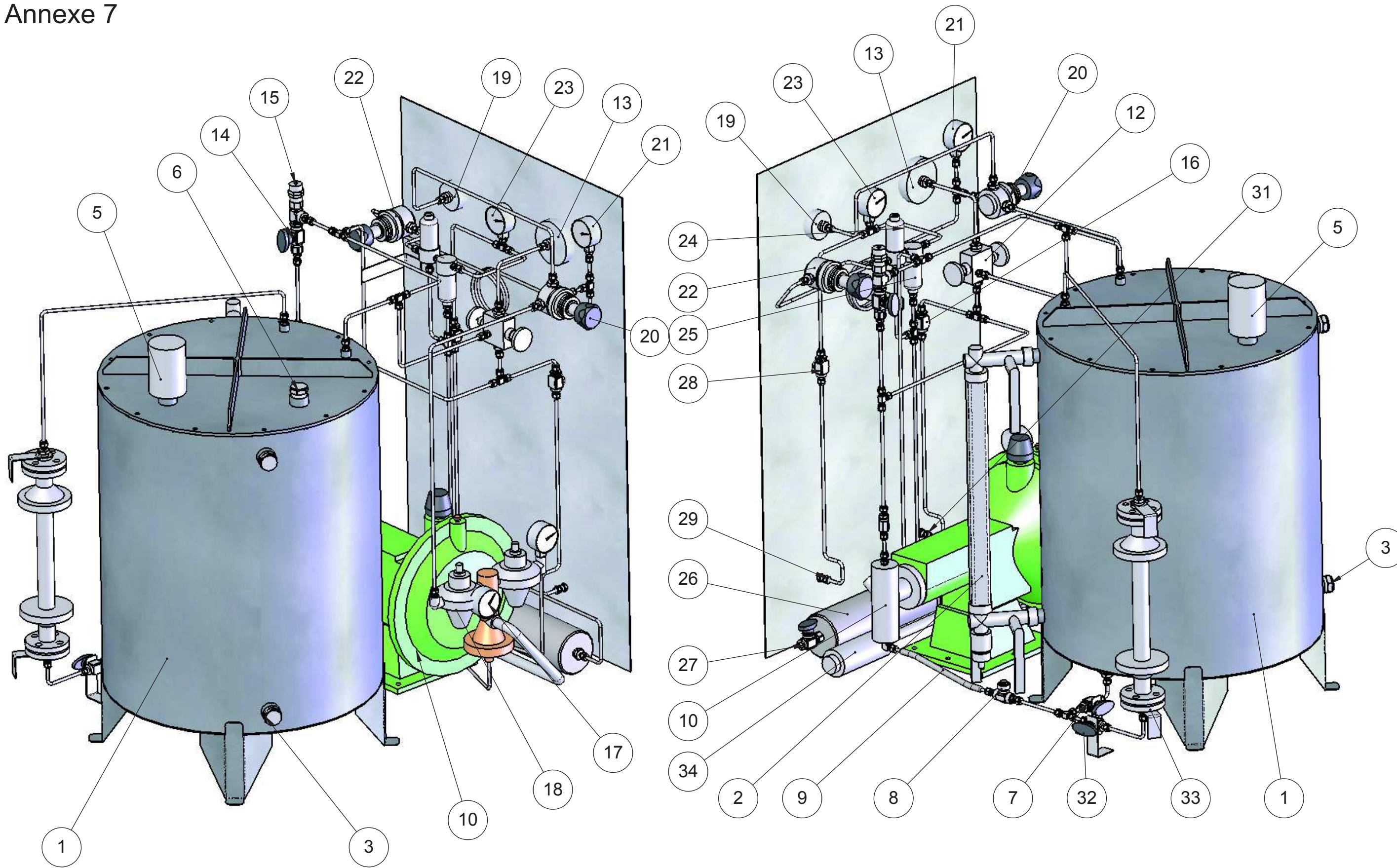
Ou sous forme polynomiale :

SRK-EOS
$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$
$A = \frac{aP}{R^2 T^2} = 0.42747 \frac{P_r}{T_r^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \frac{P_r}{T_r}$

Avec :

$P_r = \frac{P}{P_c}$: Pression réduite

Annexe 7





Les Automatismes Appliqués
 BT N°9 Parc de la Sainte Victoire
 13590 Meyreuil - France
 Tel : 04 42 12 57 57 - Fax 04 42 12 57 58
 www.laa.fr

Titre : **PLAN D'ENSEMBLE SKID D'INJECTION DE METHANOL EPPM**
 Affaire : 911BD-316-EPPM-SKD-MTH2

IND.	DESIGNATION	NOM	DATE	Matériau :
B	Ajout de pare feu	TG	20/06/2011	Inox
C	Modification pare feu	TG	22/06/2011	
D	Mise à jour	TG	16/12/2011	

Dessin N°

911-528

ECHELLE : 1:8

PAGE 2 SUR 3

Document N° AD23309-0

MONENCLATURE DU SCHEMA 911B-316-01I

REP	DESIGNATION	QUANTITE	REFERENCE	FOURNISSEUR
1	Réservoir	1	RSV605-700	LAA
2	Niveau à tube de verre avec vanne d'isolement	1	R-D M/H600-475	KLINGER
3	Bouchon de vidange	1	16PP316	GYROLOK
4	Filtre de remplissage	1	CM20G	FG
5	Soupape de respiration	1	650IRM	LARCO
6	Bouchon de remplissage	1	16PP316	GYROLOK
7	Vanne aspiration	1	7122G6YMM	HOKE
8	Filtre aspiration	1	6325G6YMM	KOKE
9	Flexible aspiration	1	FLX50-EMB6-300	LAA
10	Pompe	1	50051ATW68	TEXTTEAM
11	Clapet anri-retour	1	6133G6YMM	HOKE
12	Maniflod 2 voies	1	G12FF	OLIVER
13	Manomètre	1	MEX5G61B38	BOURDON
14	Vanne isolement soupape	1	F25S	OLIVER
15	Soupape de sécurité	1	HR6032-2MP-250	HOKE
16	Vanne de sortie injection	1	7115F4Y	HOKE
17	Manomètre	1	TA-1295	TEXTTEAM
18	Régulateur de pression	1	TB-0040	TEXTTEAM
19	Manomètre	1	MEX3G50B22	BOURDON
20	Détendeur MP	1	44-3211J281SPM	TESCOM/LAA
21	Manomètre	1	25-1009-SW-JQL-3625/0+250B	LAA
22	détendeur HP	1	44-1316-2081	LAA
23	Manomètre 400 bar	1	MBA400	LAA
24	Filtre coalescent	1	SV117.221	Classic F
25	Pot de purge	1	SS117.221CP	Classic F
26	Collecteur	1	SP11X	Classic F
27	Vanne de purge	1	F25S	Oliver
28	Vanne entrée gaz de pilotage	1	7155F4Y	HOKE
29	Raccordement Gaz de pilotage	1	8BU316MM	HOKE
30	Flexible entrée gaz de pilotage	1	FLX420-1/2-2M	LAA
31	Raccordement Sortie Methanol	1	6BU316MM	HOKE
32	Vanne de raccordement pot de calibration entrée	1	7122G6YMM	HOKE
33	Bride de raccordement pot de calibration	1	BR45	LAA
34	Par Flamme	1	ARF623NV	WITT
35	Bride de raccordement pot de calibration sortie	1	ARF623NV	LAA