



**HAL**  
open science

# Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression

Néjib Hamed

► **To cite this version:**

Néjib Hamed. Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT: . pastel-00002186

**HAL Id: pastel-00002186**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00002186>**

Submitted on 15 Feb 2007

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

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



MINES PARIS

Collège doctoral

*N°attribué par la bibliothèque*

/ / / / / / / / / / / / / / / /

## **T H E S E**

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole des Mines de Paris**  
Spécialité "Génie des Procédés"

Présentée et soutenue publiquement par  
**Néjib HAMED**

Le 10 novembre 2006

**Etude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage off-shore par analyse calorimétrique différentielle haute pression**

*Directeur de thèse : Walter Fürst*

Jury :

M. Edouard Plasari.....	Rapporteur
M. Jean-Michel Herri .....	Rapporteur
Mme Danièle Clause .....	Examineur
M. Thierry Palermo .....	Examineur
M. Walter Fürst.....	Examineur
M. Didier Dalmazzone .....	Examineur



*"Le savoir constitue une vraie patrie et l'ignorance une terre étrangère"*

*Ibn Rushd- Averroès- (1126-1198)*

*A ma famille*



## Remerciements

Je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie Walter FÜRST le directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées qui m'a accepté comme doctorant au sein de son laboratoire et a contribué à ce travail par ses conseils précieux.

Je remercie vivement Didier DALMAZZONE qui a supervisé ma thèse et qui m'a apporté le soutien nécessaire pour mener à bien ce travail.

Je remercie Danièle CLAUSSE, de l'Université de Technologie de Compiègne. Merci à Anne SINKIN, Christine DALMAZZONE, Lionel ROUSSEAU et Thierry PALERMO, de l'Institut Français du Pétrole, pour les discussions fructueuses pendant nos réunions.

J'adresse mes remerciements également Edouard PLASARI, de l'Ecole Nationale des Industries Chimiques de Nancy, et Jean Michel HERRI, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, avec qui j'ai eu des discussions intéressantes.

Enfin, je n'oublie pas de remercier toutes les personnes de l'UCP, doctorants, enseignants chercheurs, personnel et stagiaires. Grâce à vous, ma thèse a été une expérience enrichissante et agréable à la fois.



## Liste des figures

Figure I. 1 : Géométrie des cavités.....	5
Figure I. 2 : Type de structure d'hydrate en fonction du rayon de la molécule de gaz.....	6
Figure I. 3 : La force motrice est l'écart par rapport à l'équilibre. ....	12
Figure I. 4 : Représentation du système gaz - liquide - hydrate [10] .....	14
Figure I. 5 : Zone métastable et domaine de germination spontanée.....	15
Figure I. 6 : Différents types de germination.....	16
Figure I. 7 : Variation de l'énergie libre selon la taille du noyau.....	17
Figure I. 8 : Variation du temps d'induction en fonction de la force motrice .....	21
Figure I. 9 : Profil de concentration en soluté au voisinage du cristal en croissance.....	24
Figure I. 10 : Principe d'un appareil DSC.....	37
Figure I. 11 Courbe de corrélation entre la température probable de cristallisation.....	42
Figure I. 12 : Comparaison de deux émulsions de distribution en taille des gouttes différentes et pics de cristallisation correspondants [34]. ....	43
Figure I. 13 : Signal calorimétrique observé a) émulsion mono-disperse .....	43
Figure I. 14 : mécanisme d'agglomération d'hydrates dans les émulsions selon. Palermo et al [46].....	47
Figure II. 1 : Test de stabilité d'un fluide de forage. Haut : pics de cristallisation et de fusion de la saumure en émulsion. Bas : grossissement du pic de cristallisation. ....	52
Figure II. 2 : Température d'équilibre de l'hydrate pour une solution à 16,47% en poids de CaCl <sub>2</sub> , avant et après mise en contact avec un excès de chaux. ....	53
Figure II. 3 : Montage expérimental I, le DSC 111 [4]. ....	54
Figure II. 4 : Section d'une cellule placée dans le bloc calorimétrique du DSC 111 [4]. ....	55
Figure II. 5 : Installation expérimentale : HP micro DSC VII.....	56
Figure II. 6 : Fusion de la glace et du diphenyle éther à vitesse de chauffe de 0,5K/min.....	57
Figure II. 7 : Thermogramme représentant les pics de formation et de dissociation de l'hydrate. ....	58
Figure II. 8 : Pics de dissociation de l'hydrate après des isothermes de durées variables, .....	59
Figure II. 9 : Courbe isobare d'équilibre HLV en présence de solution de CaCl <sub>2</sub> . Hs : hydrate de méthane ; Lw : eau en phase liquide; CH <sub>4</sub> <sup>(g)</sup> : méthane dissous dans la phase huile. ....	60
Figure II. 10 : La goutte d'eau se concentre en sel lorsque l'hydrate se forme. ....	60
Figure II. 11 : Taux de conversion en fonction du temps pour différents degrés de sous-refroidissement .....	63
Figure II. 12 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements .....	64
Figure II. 13 : Taux de conversion pour différents degrés de sous-refroidissement obtenus par intégration directe (haut) et par des isothermes de durée variable (bas) pour le Fluide #1, P = 20 MPa.....	65
Figure II. 14 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements, .....	66
Figure II. 15 : Taux de conversion pour différents degrés de sous-refroidissement obtenus par intégration directe (haut) et par des isothermes de durée variable (bas) pour le Fluide #1, P = 30 MPa.....	67
Figure II. 16 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements, Fluide #1, P = 40 MPa (haut).....	68
Figure II. 17 : Logarithme du temps d'induction en fonction du sous-refroidissement.....	70
Figure II. 18 : Effet de la pression à ΔT = 20 K (a) Fluide #1, (b) Fluide #2, (c) Fluide #3. ....	72
Figure II. 19 : Thermogrammes à différentes pressions de méthane, .....	73

Figure II. 20 : Pics de formation de l'hydrate à différentes pressions de méthane, .....	74
Figure II. 21 : Isotherme de 150 minutes à $P = 11$ MPa et $\Delta T = 29,6$ K, .....	76
Figure II. 22 : Comparaison des fluides #1, #2 et #3, $P = 11$ MPa, $\Delta T = 29,6$ K. ....	77
Figure II. 23 : Comparaison des fluides #1, #2 et #3, $\Delta T = 29,6$ K .....	78
Figure II. 24 : Formation d'hydrate dans les fluides #2 et #2', $P = 11$ MPa et $\Delta T = 20$ K. ....	79
Figure II. 25 : Comparaison de la formation d'hydrate dans le Fluides #2 et le Fluide #2' .....	81
Figure III. 1: Formation de l'hydrate selon le modèle du cœur rétrécissant.....	85
Figure III.2 : Thermogramme entier (haut) et intégration du pic de formation (bas) .....	91
Figure III. 3 : Régression de la fonction $g(\chi)$ pour le Fluide #1, $P = 20$ MPa et $\Delta T = 30$ K. (haut) .....	92
Figure III. 4 : Thermogramme entier (haut) et intégration du pic de formation (bas) .....	93
Figure III. 5 : Régression de la fonction $g(\chi)$ pour le Fluide #1, $P = 30$ MPa et $\Delta T = 30$ K....	94
Figure III. 6 : Effet de la concentration $C_A$ sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, .....	95
Figure III. 7 : Distribution en taille des gouttes de l'émulsion. ....	96
Figure III. 8 : Taux de conversion dans des gouttes de rayon allant de 0,2 à 1 $\mu\text{m}$ . ....	97
Figure III. 9 : Taux de conversion global. ....	98
Figure III. 10 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de $d$ . ....	103
Figure III. 11 : Thermogramme, Fluide #1 (10% $\text{CaCl}_2$ ), $P = 11$ MPa et $\Delta T = 20$ K (haut)	105
Figure III. 12 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps, .....	106
Figure III. 13 : Thermogramme, Fluide #2 (15% $\text{CaCl}_2$ ), $P = 20$ MPa et $\Delta T = 20$ K (haut)..	107
Figure III. 14 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps, .....	108
Figure III. 15 : Thermogramme, Fluide #1 (10% $\text{CaCl}_2$ ), $P = 20$ MPa et $\Delta T = 14,15$ K (haut) .....	109
Figure III. 16: Evolution du taux de conversion en fonction du temps, .....	110
Figure IV. 1 : Distribution des temps de germination. ....	114
Figure IV. 2 : Taux de conversion en fonction du temps, .....	117
Figure IV. 3 : Taux de conversion en fonction du temps, .....	118
Figure IV. 4 : Taux de conversion global en fonction du temps, .....	119
Figure IV. 5: Taux de conversion en fonction du temps pour différentes sursaturations, $k_g =$ $10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .....	120
Figure IV. 6 : Effet du paramètre $p$ sur la formation de l'hydrate, $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .....	121
Figure IV. 7 : Effet de la constante $k_g$ sur la vitesse de formation de l'hydrate.....	122
Figure IV. 8 : Dérivation de la courbe de conversion d'une seule goutte. ....	123
Figure IV. 9 : Dérivation de la courbe de conversion dans toute l'émulsion. ....	124
Figure IV. 10 : Profil de concentration du méthane dans l'émulsion.....	125
Figure IV. 11 : Evolution de la concentration du méthane dans une goutte.....	127
Figure IV. 12 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de $k_{hw}$ .....	128
Figure IV. 13 : Taux de conversion global en fonction du temps, pour différentes valeurs de $k_{hw}$ . ....	129
Figure IV. 14: Effet de la distribution en taille des temps d'induction (haut).....	130
Figure IV. 15 : Effet du sous-refroidissement sur la courbe de conversion .....	131
Figure IV. 16 : Comparaison Expérience – Modèle.....	132
Figure IV. 17 : Comparaison Expérience – Modèle.....	133
Figure IV. 18 : Comparaison Expérience – Modèle.....	134

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz [3].....	4
Tableau I. 2 : Paramètres pour le calcul de la constante de Langmuir du méthane .....	9
Tableau II. 1 : Formulation boue HDF (10%,15% ou 20% CaCl <sub>2</sub> ). .....	49
Tableau II. 2 : Composition de l'huile HDF 200 [49].....	49
Tableau II. 3 : Formulation boue VLV (15% CaCl <sub>2</sub> ). .....	50
Tableau II. 4 : Masse volumique des huiles VLV et HDF en fonction de la température. ....	51
Tableau II. 5 : Viscosité des huiles VLV et HDF à 20 °C.....	51
Tableau II. 6 : Résultats de l'étalonnage en enthalpie du micro DSC IIV. ....	56
Tableau II. 7 : Temps d'induction en fonction du sous-refroidissement, fluide #1 .....	69
Tableau II. 8 : Températures d'équilibre pour différentes pressions de méthane.....	71
Tableau II. 9 : Pourcentage d'hydrate formé après une isotherme de 120 minutes. ....	74
Tableau III. 1 : Fraction de méthane dans l'huile HDF en fonction de $P$ et $T$ , données IFP [49].....	85

## Symboles et Notations

### Indices

*A* : méthane  
*B* : eau  
*b* : bulk  
*eq*: équilibre  
*exp* : expérimental  
*g* : croissance  
*h* : hydrate  
*h* : huile  
*i* : type de cavité  
*ind* : induction  
*int* : interface  
*nuc* : germination  
*K* : gaz de type *K*  
*r* : grandeur réduite  
*w* : eau

### Symboles latins

<i>A</i> : aire interfaciale	$\text{m}^2/\text{m}^3$
<i>C</i> : concentration	$\text{mol}/\text{m}^3$
<i>d</i> : nombre de dimensions de la croissance (dimensionalité).	--
<i>D</i> : coefficient de diffusion	$\text{m}^2/\text{s}$
<i>E<sub>a</sub></i> : énergie d'activation	J
<i>f</i> : fugacité	MPa
<i>G</i> : vitesse linéaire de croissance	m/s
<i>h</i> : chaleur libérée à l'instant <i>t</i>	J
<i>h<sub>0</sub></i> : chaleur totale	J
<i>H</i> : constante de Henry	MPa
<i>Ha</i> : critère de Hatta	--
<i>J</i> : vitesse de germination	nuclei/ $\text{m}^3/\text{s}$
<i>k</i> : coefficient de transfert de matière	$\text{mol}/\text{m}/\text{s}$
<i>k</i> : constante de Boltzmann	J/K
<i>k<sub>g</sub></i> : constant de la vitesse de croissance	m/s
<i>m</i> : masse	g
<i>M</i> : masse molaire	g/mol
<i>N<sub>A</sub></i> : nombre d'Avogadro	--
<i>R</i> : constante des gaz parfaits	J/K
<i>R</i> : rayon	m
$\bar{R}$ : rayon moyen des gouttes	m
<i>S</i> : facteur de forme	--
$\bar{t}$ : temps moyen de début de germination dans les gouttes	s
<i>T</i> : température	K
<i>v</i> : volume moléculaire	$\text{m}^3/\text{molécule}$
<i>V</i> : volumes molaires	$\text{m}^3/\text{mol}$
<i>V</i> : volume	$\text{m}^3$

## Symboles Grecs

$\rho$ : masse volumique	kg/m <sup>3</sup>
$\beta$ : coefficient de l'équation d'Avrami-Erofeev	--
$\Phi$ : coefficient osmotique	--
$\sigma$ : écart-type de la distribution	s
$\sigma$ : sursaturation	--
$\Delta T = T_{eq} - T$ : sous-refroidissement	K
$\psi$ : facteur de forme	--
$\theta$ : angle de contact	--
$\delta$ : épaisseur de la couche de diffusion	m
$\chi$ : degré d'avancement	--
$\gamma$ : tension interfaciale	N/m
$\nu$ : nombre d'hydratation	--
$\eta$ : viscosité	Pa.s

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>3</b>
I- STRUCTURE ET CONDITIONS DE STABILITE DES HYDRATES .....	4
I-1- <i>Structure des hydrates</i> .....	4
I-1-1- Structure sI.....	4
I-1-2- Structure sII .....	4
I-1-3- Structure sH.....	4
I-1-4- Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz .....	5
I-1-5- Nombre d'hydratation .....	5
I-2- <i>Modèle thermodynamique</i> .....	7
I-2-1- Rappels de thermodynamique .....	7
I-2-2- Modélisation des conditions de stabilité d'hydrates de gaz .....	8
II- THEORIE DE LA CRISTALLISATION.....	12
II-1- <i>Notion de force motrice</i> .....	12
II-1-1- Solubilité et sursaturation.....	12
II-1-2- Différentes expressions de la force motrice pour la formation d'hydrates .....	13
II-1-3- Conclusion.....	14
II-2- <i>Germination</i> .....	15
II-2-1- Différents types de germination .....	15
II-2-2- Nucleus de taille critique.....	17
II-2-3- Expression de la vitesse de germination .....	18
II-2-4- Temps d'induction.....	21
II-3- <i>Croissance cristalline</i> .....	23
II-3-1- Théorie de diffusion-réaction .....	23
II-3-2- Croissance contrôlée par la diffusion .....	25
II-3-3- Croissance contrôlée par l'intégration dans la structure .....	25
II-3-4- Expression générale de la vitesse de croissance.....	27
III- MODELES CINETIQUES DE FORMATION D'HYDRATES DE GAZ .....	28
III-1- <i>Mécanismes de formation d'hydrates</i> .....	28
III- 2- <i>Modèles macroscopiques de la formation d'hydrates de gaz</i> .....	29
III-2-1- Modèle de Falabella .....	29
III-2-2- Modèle de Vysniauskas et Bishnoi .....	29
III-2-3- Modèle d'Englezos <i>et al.</i> .....	30
III-2-4- Modèle de Skovborg et Rasmussen.....	32
III-2-5- Modèle de Gaillard et Montfort .....	32
III-2-6- Modèle de Herri <i>et al.</i> .....	33
III-3- <i>Conclusion</i> .....	35
IV- PRINCIPE ET APPLICATIONS DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE PROGRAMMEE.....	36
IV-1- <i>Principe de la DSC</i> .....	36
IV-1-1- Bilan thermique et équation de base .....	37
IV-1-2- Applications de la DSC .....	38
IV-2- <i>Application de la DSC aux études cinétiques</i> .....	39
IV-2-1- Méthode isotherme.....	39
IV-2-2- Méthode à vitesse de chauffe constante .....	40
IV-3- <i>Application de la DSC à l'étude de la germination dans les émulsions</i> .....	41
IV-3-1- Etude de la stabilité d'émulsions .....	41

IV-3-2- Détermination de la vitesse de germination .....	44
IV-4- Applications de la DSC dans le domaine des hydrates de gaz .....	46
IV-4-1- Thermodynamique .....	46
IV-4-2- Agglomération des hydrates dans les pétroles bruts .....	46
IV-4-3- Cinétique.....	47
IV- CONCLUSION.....	47
<b>CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>48</b>
I- SYSTEMES ETUDIES .....	49
I-1- Composition.....	49
I-2- Propriétés .....	50
I-2-1- Viscosité des huiles.....	50
I-2-2- Stabilité des fluides de forage.....	51
I-2-3- Effet de la chaux.....	52
II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	54
II-1- DSC III .....	54
II-2- HP micro-DSC VII.....	55
II-3- Etalonnages.....	56
II-4- Mode opératoire .....	57
II-5- Exploitation des thermogrammes .....	58
II-5-1- Isothermes de durée variable.....	59
II-5-2- Normalisation .....	60
III- RESULTATS ET DISCUSSION .....	62
III-1- Effet du sous-refroidissement.....	62
III-1-1- Expériences à P = 11 MPa .....	63
III-1-2- Expériences à P = 20 MPa .....	64
III-1-3- Expériences à P = 30 MPa .....	66
III-1-4- Expériences à P = 40 MPa .....	68
III-1-5- Effet du sous-refroidissement sur le temps d'induction .....	69
III-1-6- Conclusions.....	70
III-2- Effet de la pression .....	71
III-2-1- Détermination des températures d'équilibre.....	71
III-2-2- Effet de la pression sur la formation d'hydrates, à $\Delta T = 20K$ .....	71
III-2-3- Effet de la pression pour T fixe.....	73
III-2-4- Conclusions.....	75
III-3- Effet de la composition .....	76
III-3-1- Effet de la concentration en $CaCl_2$ .....	76
III-3-2- Effet de la nature de l'huile.....	79
III-3-3- Conclusions.....	81
IV- CONCLUSIONS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE .....	82
<b>CHAPITRE III : MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES PAR DES MODELES CLASSIQUES .....</b>	<b>83</b>
I - MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES A FORCES MOTRICES ELEVEES .....	84
I-1- Développement du modèle du cœur rétrécissant .....	84
I-1-1- Régimes de fonctionnement en cinétique hétérogène.....	84
I-1-2- Hypothèses .....	85
I-1-3- Mise en équation.....	86

I-1-4- Régime de diffusion interne .....	87
I-2- Validation du modèle à cœur rétrécissant.....	90
I-2-1- Exemple 1 : Fluide #1, P = 20 MPa et $\Delta T = 30$ K, isotherme 2 h .....	91
I-2-2- Exemple 2 : Fluide #1, P = 30 MPa et $\Delta T = 30$ K, isotherme 2 h.....	93
I-2-3- Conclusion.....	94
I-3- Prédiction de l'évolution du taux d'avancement par le modèle du cœur retrecissant .....	95
I-3-1- Effet de la concentration $C_A$ sur le taux de conversion.....	95
I-3-2- Prise en compte de la distribution en taille des gouttes .....	96
I-3-3- Taux de conversion global .....	98
I-4- Conclusions sur le modèle du cœur rétrécissant.....	99
II- MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES A FAIBLES FORCES MOTRICES .....	100
II-1- Déveleoppement du modèle d'Avrami-Erofeev.....	100
II-1-1- Hypothèses .....	100
II-1-2- Mise en équation.....	100
II-1-3- Améliorations de l'équation d'Avrami.....	103
II-2- Validation du modèle d'Avrami modifié.....	104
II-2-1- Exemple 1 : Fluide #1 (10% $\text{CaCl}_2$ ), P = 11 MPa et $\Delta T = 20$ K.....	105
II-2-2- Exemple 2 : Fluide #2 (15% $\text{CaCl}_2$ ), P = 11 MPa et $\Delta T = 20$ K.....	107
II-2-3- Exemple 3 : Fluide #1 (10% $\text{CaCl}_2$ ), P = 20 MPa et $\Delta T = 14,15$ K.....	109
II-3- Conclusion sur le modèle d'Avrami modifié.....	110
CONCLUSION DU CHAPITRE III .....	111

## **CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT D'UN MODELE POUR LA FORMATION D'HYDRATES EN MILIEUX DISPENSES .....112**

I- APPROCHE STATISTIQUE DE LA GERMINATION DANS UN MILIEU DISPERSE .....	113
II- CONCENTRATION DE METHANE DANS LA GOUTTE CONSTANTE.....	115
II-1- Mise en équation.....	115
II-1-1- Hypothèses .....	115
II-1-2 Expression de la vitesse de formation de l'hydrate .....	115
II-1-3- Bilan de matière sur l'eau .....	117
II-2- Résolution.....	117
II-2-1- Calcul du taux de conversion dans l'émulsion.....	117
II-2-2- Effet de la sursaturation .....	120
II-2-3- Effet du paramètre $p$ .....	121
Remarque .....	121
II-2-4- Effet de la constante $k_g$ .....	122
II-3- Dérivation des courbes de conversion.....	122
II-4- Conclusion.....	124
III- CONCENTRATION DE METHANE DANS LA GOUTTE VARIABLE .....	125
III-1- Mise en équation .....	125
III-1-1- Hypothèses.....	125
III-1-3- Bilan de matière sur le méthane .....	125
III-2- Résolution .....	126
III-2-1- Evolution de la concentration du méthane en fonction de $k_{hw}$ .....	127
III-2-2- Evolution du taux de conversion en fonction de $k_{hw}$ .....	128
IV - COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE .....	130
IV-1- Effet de la distribution des temps d'induction.....	130
IV-2- Représentation de résultats expérimentaux .....	132

IV-2-1- Exemple 1 .....	132
IV-2-2- Exemple 2 .....	133
IV-2-3- Exemple 3 .....	134
V- CONCLUSION DU CHAPITRE IV .....	135
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>136</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>138</b>
<b>ANNEXE 1 : LES FONCTIONS DES FLUIDES DE FORAGE.....</b>	<b>141</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les hydrates de gaz sont connus de longue date dans l'industrie pétrolière. Il s'agit de composés solides qui se forment lorsque l'eau de production ou de forage est mise en présence d'hydrocarbures légers. La formation d'hydrates de méthane peut également avoir lieu lors du transport de fluides pétroliers et causer le colmatage des conduites et le blocage des vannes. Ces problèmes induisent des risques de sécurité en plus des pertes dues aux arrêts d'exploitation. Actuellement, la solution préventive utilisée consiste à empêcher la formation d'hydrates en déplaçant les conditions d'équilibre thermodynamique du système et ceci soit en chauffant les conduites, soit en ajoutant des inhibiteurs thermodynamiques. Les inhibiteurs les plus utilisés sont les sels et les alcools. Ils sont efficaces mais très coûteux et polluants ce qui oriente la recherche actuelle vers des inhibiteurs cinétiques, qui retardent la formation de l'hydrate, moins chers et moins toxiques. L'aspect cinétique de la formation d'hydrates qui était méconnu est de plus en plus étudié. Seule une bonne connaissance de cet aspect permettra le test de nouveaux inhibiteurs cinétiques.

Les forages off-shore sont de plus en plus profonds. Les conditions thermodynamiques sont réunies (haute pression et basse température) pour la formation d'hydrates de gaz dans les fluides de forage. Les fluides de forage utilisés dans l'industrie pétrolière jouent un rôle essentiel pour assurer le bon déroulement des opérations de forage. Ces fluides assurent la lubrification et le refroidissement de l'outil de forage (trépan). Ils permettent également d'évacuer les des déblais de forage, de consolider les parois du puit et de maintenir une pression hydrostatique. (Cf Annexe 1 pour plus de détails sur le rôle des fluides de forage).

Avec des forages pétroliers de plus en plus profonds, les pétroliers se trouvent face à deux problèmes :

- Les problèmes de sécurité liés à la dissociation d'hydrates présents dans les zones de forage.
- Les problèmes liés à la formation d'hydrates de gaz dans les fluides de forage.

L'hydrate peut se former pendant l'arrêt de la circulation des fluides de forage. Une partie de l'eau des boues est donc convertie en hydrate. Ceci conduit à la modification de la composition physico-chimique de la boue et donc à la modification de ses propriétés rhéologiques. La perte de ces propriétés essentielles pour assurer le rôle des boues de forage constitue un problème majeur en industrie. Sloan [1] cite des incidents reportés par Barker et Gomez (1989). Selon eux, un incident a eu lieu dans un forage off-shore à Santa Barbara en 1977 et a causé un arrêt de forage de 70 jours. Un autre incident a eu lieu en 1985 au « Green Canyon » au golf du Mexique et a causé un arrêt de forage de 50 jours.

Ce travail fait suite à une étude consacrée à la détermination des limites thermodynamiques de stabilité d'hydrates dans le fluide de forage. Cette étude a notamment montré que la DSC (Analyse Calorimétrique différentielle) est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude de la formation d'hydrates en systèmes dispersés. Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec la Division Chimie et Physico-Chimie Appliquées de l'Institut Français du Pétrole et le Département de Génie des Procédés de l'Université de Technologie de Compiègne. Il vise à identifier les paramètres cinétiques qui entrent en jeu lors de la formation d'hydrates.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous proposerons une étude bibliographique détaillée concernant la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage. Nous décrirons notamment les différentes structures d'hydrates et les conditions thermodynamiques de leur formation. Puis, nous introduirons les notions de sursaturation, de force motrice, de germination et de croissance. Ensuite, nous passerons en revue les modèles cinétiques de la littérature. Enfin, nous présenterons le principe de la Calorimétrie Différentielle Programmée et de son application à l'étude de la cristallisation en émulsion.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux par DSC sous pression. Nous détaillerons l'effet de chacun des paramètres cinétiques étudiés sur la vitesse de formation de l'hydrate.

Dans le troisième chapitre, nous tenterons de représenter les résultats expérimentaux par deux modèles cinétiques pour les cas de forces motrices élevées et de faibles forces motrices.

Dans le quatrième chapitre, nous développerons un modèle cinétique prédictif qui combine la théorie de la cristallisation, l'aspect statistique de la germination et les bilans de matière sur les espèces présentes dans le système. Nous modéliserons la formation d'hydrates de méthane dans différentes conditions.

## CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

La cinétique de formation des hydrates est de plus en plus étudiée, notamment pour comparer la performance d'inhibiteurs cinétiques. Le nombre d'articles dédiés à cet aspect dans les conférences internationales sur les hydrates de gaz a significativement augmenté depuis une dizaine d'années. Cette augmentation traduit l'intérêt que portent les scientifiques et les industriels à l'aspect cinétique du problème.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des différentes structures d'hydrates au niveau moléculaire et cristallin. Cette partie traite également des conditions thermodynamiques de formation des hydrates. On décrit le modèle thermodynamique utilisé pour prédire les données d'équilibre et les domaines de stabilité des hydrates en présence d'inhibiteurs thermodynamiques.

La deuxième partie est consacrée à la théorie de la cristallisation et introduit les notions de sursaturation, de force motrice, de germination et de croissance.

La troisième partie est une revue bibliographique des études de formation d'hydrates de gaz. Les mécanismes de formation d'hydrate proposés dans la littérature sont discutés. Nous présenterons les modèles cinétiques qui ont été développés en citant les expressions des vitesses de germination et de croissance. L'accent sera mis sur les hypothèses des modèles de formation d'hydrates ainsi que sur les aspects de transfert.

La quatrième partie aborde la technique de la Calorimétrie Différentielle Programmée, ou DSC, appliquée à l'étude de la cristallisation en émulsion.

## I- STRUCTURE ET CONDITIONS DE STABILITE DES HYDRATES

### I-1- Structure des hydrates

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins qui appartiennent à la famille des clathrates. Les clathrates – du grec *klathron* qui signifie fermeture – sont des polyèdres de molécules d'eau, liées entre elles par des liaisons hydrogène. Chaque polyèdre forme une cavité qui peut contenir une molécule de petite taille (typiquement gazeuse, mais on peut former des hydrates avec des molécules de tétrahydrofurane par exemple). La cavité est stabilisée par des forces de Van der Waals entre les molécules d'eau et la molécule de gaz piégée. La structure des hydrates de gaz a été étudiée grâce à la diffraction des rayons X par Von Stakelberg [2]. Les structures de gaz recensées jusqu'à présent sont les structures cubiques sI et sII et la structure hexagonale sH. Ces structures diffèrent entre elles par la taille et le nombre de cavités associées. Le Tableau I.1 résume les caractéristiques de ces structures. La Figure I.1 présente la géométrie des cavités.

#### I-1-1- Structure sI

Elle se compose de deux types de cavités : une unité comporte 2 petites cavités et 6 grandes. Les petites cavités, notées  $5^{12}$ , comportent 12 faces pentagonales, d'où leur nom dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont des tétradécaèdres. Il s'agit de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales. Les grandes cavités sont notées  $5^{12}6^2$ . La maille de type sI est une structure cubique de 12 Å d'arête qui contient 46 molécules d'eau.

#### I-1-2- Structure sII

La structure sII comporte 16 petites cavités et 8 grandes. Les petites cavités sont du type  $5^{12}$  comme pour la structure sI. Les grandes cavités sont des hexadécaèdres notés  $5^{12}6^4$ . Ces cavités présentent 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales. La maille de type sII est une structure cubique de 17,3 Å d'arête qui contient 136 molécules d'eau.

#### I-1-3- Structure sH

C'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois cavités du type  $5^{12}$ , deux cavités du type  $4^35^66^3$  et une grande cavité du type  $5^{12}6^8$ . La maille de type sH est une structure hexagonale de paramètres de maille  $a = 12,26$  Å et  $c = 10,17$  Å, elle comporte 34 molécules d'eau.

Structure de l'hydrate	Structure I	Structure II	Structure H
Type de cavité	$5^{12}$ $5^{12}6^2$	$5^{12}$ $5^{12}6^4$	$5^{12}$ $4^35^66^3$ $5^{12}6^8$
Rayon moyen de la cavité (Å)	3.91 4.33	3.902 4.683	3.91 4.06 5.71
Nombre de cavité par unité	2 6	16 8	3 2 1
Nombre de molécule d'eau par unité	46	136	34
Nombre de coordination	20 24	20 28	20 20 36
Type du réseau cristallin	cubique	cubique	hexagonal

Tableau I. 1. Caractéristiques des différentes structures des hydrates de gaz [3].

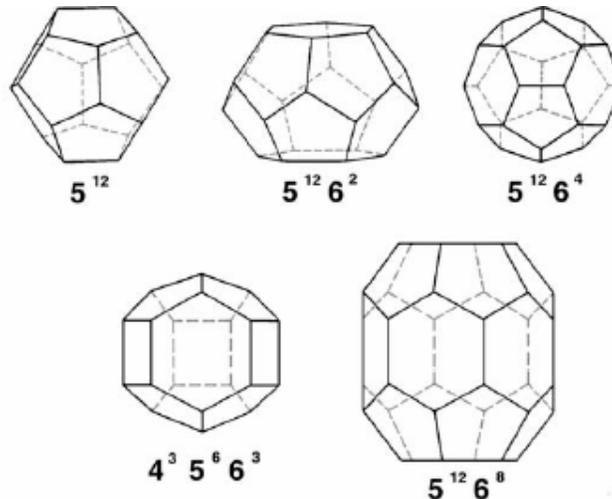


Figure I. 1 : Géométrie des cavités.

#### I-1-4- Structure de l'hydrate en fonction de la taille de la molécule de gaz

En général, la géométrie des molécules de gaz détermine la nature de la structure cristalline de l'hydrate formé. La structure peut être caractérisée par :

- La taille de la molécule de gaz, qui détermine la capacité d'entrer ou non à l'intérieur de la cavité.
- La configuration des molécules de gaz qui permet ou non à la molécule de s'ajuster à la forme de la cavité.

Sloan [1] définit pour chaque gaz la structure de l'hydrate correspondant, en fonction de la taille de la molécule de gaz. (Figure I.2)

#### I-1-5- Nombre d'hydratation

Connaissant la structure exacte de l'hydrate d'un gaz donné, il est possible de calculer le ratio :

$$v = \frac{\text{nombre de molécules d'eau}}{\text{nombre de molécules de gaz}}$$

Ce ratio est connu sous le nom de nombre d'hydratation. 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  $46 / 8 = 5,75$ . En réalité, les hydrates sont des composés non stœchiométriques et le taux de remplissage des cavités détermine un nombre d'hydratation réel, qui est supérieur au nombre idéal. Le taux de remplissage est très sensible aux conditions de pression, de température et de composition de la phase gaz.

Certains hydrates, comme ceux que forment le tétrahydrofurane ou le trichlorofluorométhane, ont un taux de remplissage très proche de 100%, et sont donc considérés comme stœchiométriques. Dans ces hydrates, dits « modèles » car ils sont stables à pression atmosphérique et ont été substitués aux hydrates de gaz dans de nombreuses études expérimentales, les molécules hôtes occupent les 8 grandes cavités de la maille élémentaire de la structure sII, tandis que les petites cavités restent vides. La formule stœchiométrique est alors : THF.17H<sub>2</sub>O, ou CCl<sub>3</sub>F.17H<sub>2</sub>O.

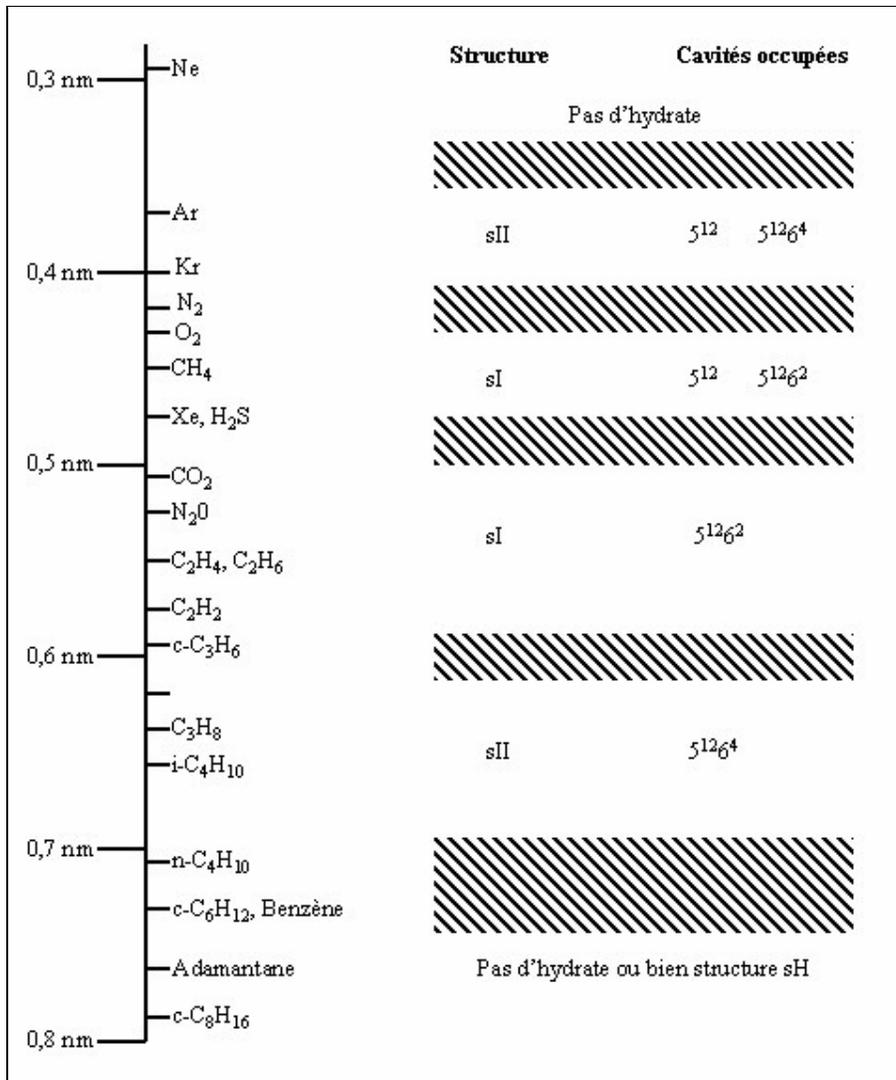


Figure I. 2 : Type de structure d'hydrate en fonction du rayon de la molécule de gaz.

## I-2- Modèle thermodynamique

### I-2-1- Rappels de thermodynamique

En cas d'équilibre, entre deux phases par exemple, l'enthalpie libre est une grandeur extensive qui s'exprime à partir des contributions de la phase liquide  $L$  et de la phase gazeuse  $G$  :

$$G = G^L + G^V \quad (\text{Eq I. 1})$$

L'enthalpie libre molaire partielle est le potentiel qui régit les échanges entre phases, ainsi que les transformations chimiques. La température et la pression sont des potentiels correspondant aux échanges thermiques et aux variations de volume. L'enthalpie libre molaire partielle est généralement appelée « potentiel chimique » et désignée par le symbole  $\mu$ .

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (\text{Eq I. 2})$$

Pour un système à température et pression fixées, la condition d'équilibre est que l'enthalpie libre du système soit minimale. Soit :

$$dG_{T,P} = 0 = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Eq I. 3})$$

En combinant les équations I.1 et I.3, on obtient :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad (\text{Eq I. 4})$$

Et compte tenu de la relation exprimant les bilans de matière, on obtient :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (\text{Eq I. 5})$$

Le potentiel chimique de chaque constituant a donc la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (\text{Eq I. 6})$$

Cette relation se généralise si le système comporte plus que deux phases en équilibre.

On définit souvent une grandeur qui s'appelle fugacité pour représenter l'enthalpie libre. La fugacité joue pour le fluide réel le même rôle que joue la pression pour le gaz parfait. Elle est donnée par la relation suivante :

$$dg_T = RT \ln df_i \quad (\text{Eq I. 7})$$

Si les propriétés sont rapportées à l'état standard (corps pur, état de gaz parfait, pression 0,1 MPa), la relation entre la fugacité et le potentiel chimique d'un composé  $i$  s'écrit :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (\text{Eq I. 8})$$

## I-2-2- Modélisation des conditions de stabilité d'hydrates de gaz

Les principales méthodes utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques des hydrates dérivent du modèle de Van der Waals et Platteeuw, et s'appuient sur une analogie avec la théorie d'adsorption de Langmuir. Selon ce modèle, les molécules d'eau forment un réseau cristallin qui contient des cavités dans lesquelles les molécules de gaz peuvent s'insérer. L'énergie d'adsorption permet de réduire l'énergie libre de la phase hydrate, la rendant plus stable que la glace formée d'eau pure. Le modèle se base sur quatre hypothèses :

- La contribution des molécules d'eau du réseau hydrate à l'énergie libre du système est constante, que les cavités soient occupées ou non. En d'autres termes, à une pression et température données, la variation du potentiel chimique de l'eau au sein du réseau hydrate est indépendante de la taille et de la nature des molécules de gaz.
- Chaque cavité contient au plus une molécule de gaz.
- Il n'y a pas d'interaction entre deux molécules de gaz dans l'hydrate.
- Les interactions entre les molécules de gaz et les cavités peuvent être calculées par un potentiel intermoléculaire de symétrie sphérique.

Le calcul de l'équilibre de l'hydrate repose sur l'égalité des potentiels chimiques de l'eau et des molécules hôtes dans les trois phases en équilibre (gaz, liquide et solide). Pour le gaz  $K$ , on écrira l'équilibre en terme d'égalité de fugacités :

$$f_K^V = f_K^L = f_K^H \quad (\text{Eq I. 9})$$

Etant donné la difficulté d'accessibilité de mesure de la fugacité des gaz dans l'eau, on ne considère que l'égalité des fugacités entre les phases gaz et solide :

$$f_K^V = f_K^H \quad (\text{Eq I. 10})$$

On fait de même l'hypothèse que seules les molécules hôtes sont présentes dans le ciel gazeux. En ce qui concerne l'eau, si l'hydrate est en équilibre avec une phase liquide, la condition d'équilibre peut s'écrire :

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (\text{Eq I. 11})$$

Cette équation peut être réécrite par rapport à un état de référence. Pour l'hydrate, l'état de référence utilisé dans le formalisme du modèle de Van der Waals et Platteeuw est une phase  $\beta$  correspondant à l'hydrate vide hypothétique.

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \quad (\text{Eq I. 12})$$

$\Delta\mu_w^{\beta-H}$  est la différence des potentiels chimiques de l'eau dans la phase hydrate et le potentiel chimique de l'eau dans la phase  $\beta$  de référence. Le calcul de la fugacité sert à calculer le taux d'occupation de la cavité de type  $i$  par le gaz  $K$  noté  $Y_{K,i}$  grâce à l'expression de Langmuir :

$$Y_{K,i} = \frac{C_{K,i} f_K}{1 + \sum_K C_{K,i} f_K} \quad (\text{Eq I. 13})$$

Avec :

$f_K$  : fugacité du gaz  $K$  dans l'hydrate,

$C_{K,i}$  : constante de Langmuir.

Van der Waals et Platteeuw [4] ont montré que la constante de Langmuir peut se déduire du potentiel d'interaction gaz-eau :

$$C_{K,i} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i} \exp\left[\frac{-\omega_{K,i}(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (\text{Eq I. 14})$$

Avec :

$R_i$  : rayon de la cavité de type  $i$ ,

$\omega_{K,i}$  : potentiel d'interaction gaz-eau. Il dépend du rayon des molécules et du nombre de coordination.

Parrish et Prausnitz [5] ont montré que les constantes de Langmuir  $C_{K,i}$  peuvent être calculées plus simplement à l'aide d'une corrélation empirique à deux paramètres :

$$C_{K,i} = \frac{A_{K,i}}{T} \exp\left[\frac{B_{K,i}}{T}\right] \quad (\text{Eq I. 15})$$

Les valeurs des paramètres  $A_{K,i}$  et  $B_{K,i}$  en fonction du type de cavité sont présentées dans le Tableau I.2.

Paramètre	Petite cavité (5 <sup>12</sup> )	Grande cavité (5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> )
$A_{K,i}$ (K.MPa <sup>-1</sup> )	3,6759. 10 <sup>-2</sup>	1,8136. 10 <sup>-1</sup>
$B_{K,i}$ (K)	2708,8	2737,9

**Tableau I. 2 : Paramètres pour le calcul de la constante de Langmuir du méthane pour T entre 260 et 300 K [5]**

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw exprime  $\Delta\mu_w^{\beta-H}$  comme suit [1] :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = -RT \sum_i v_i \ln \left[ 1 - \sum_K Y_{K,i} \right] \quad (\text{Eq I. 16})$$

Dans l'équation I.12,  $\Delta\mu_w^{\beta-L}$  est la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase  $\beta$  de référence et le potentiel chimique de l'eau en solution. Ce terme, à une pression  $P$ , une température  $T$  et une composition  $x$  peut être exprimé par l'équation I.17 :

$$\Delta\mu_w^{L-H}(T, P, x) = \Delta\mu_w^{L-H}(T, P, x=0) - RT \ln a_w \quad (\text{Eq I. 17})$$

L'activité de l'eau,  $a_w$ , est généralement calculée par un modèle de  $g^E$  (Enthalpie libre d'excès) qui dépend de la nature des espèces présentes dans la phase liquide. Dans notre cas, il s'agit de solutions d'électrolyte. Il est possible d'utiliser le modèle de Pitzer [6] comme dans le travail de Kharrat [4]. Ce modèle d'électrolyte simple et précis est surtout valable dans le cas des solutions d'électrolytes forts ce qui est notre cas. Il présente en outre l'avantage de mettre en œuvre des paramètres que l'on peut trouver dans la littérature pour de nombreux électrolytes.

Ce modèle permet de calculer les coefficients d'activité des ions et, dans le cas des solvants, le coefficient osmotique, grandeur d'excès à partir de laquelle on peut calculer l'activité par l'équation suivante :

$$a_w = \exp\left[\frac{-vmM_w\Phi}{1000}\right] \quad (\text{Eq I. 18})$$

Où  $v = v_+ + v_-$ .

Avec :

$v_+, v_-$  : coefficients stœchiométriques du sel,

$m$  : molalité du sel en solution,

$M_w$  : masse molaire de l'eau,

$\Phi$  : coefficient osmotique.

Si le système contient un seul sel, le coefficient osmotique  $\Phi$  est calculé comme suit :

$$\Phi - 1 = -|z_+z_-|A_\Phi \frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + m \frac{2v_+v_-}{v} \left[ \beta^0 + \beta^1 \exp(-2\sqrt{I}) \right] + m^2 \frac{2(v_+v_-)^{\frac{3}{2}}}{v} C^\Phi \quad (\text{Eq I. 19})$$

Où la force ionique  $I$  est définie en molalité et s'exprime par :

$$I = \sum_i \frac{1}{2} m_i z_i^2 \quad (\text{Eq I. 20})$$

Avec :

$z_+, z_-$  : charges ioniques du cation et de l'anion,

$A_\Phi$  : coefficient de Debye-Hückel,

$\beta^0, \beta^1, C^\Phi$  : coefficients spécifiques d'interaction cation-anion caractéristiques du sel.

Le coefficient de Debye-Hückel [7] est défini par :

$$A_\Phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{DkT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Eq I. 21})$$

Avec :

$N_A$  : nombre d'Avogadro,

$\rho_w$  : masse volumique de l'eau,

$e$  : charge élémentaire,

$D$  : constante diélectrique de l'eau.

Les coefficients spécifiques d'interaction ionique dépendent de la température et de la pression. Compte tenu de la très faible compressibilité des solutions liquides, on peut négliger la variation de ces coefficients avec la pression. Pour le  $\text{CaCl}_2$ , on a utilisé les expressions obtenues par Phutela et Pitzer [8] par la corrélation de données expérimentales pour des températures, exprimées en Kelvin, entre 298,15 et 474 K :

$$\beta_{\text{CaCl}_2}^0 = 11,614 \cdot 10^{-2} + 11,642 \cdot 10^{-4} T - 17,764 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$\beta_{\text{CaCl}_2}^1 = 34,787 \cdot 10^{-1} + 15,417 \cdot 10^{-3} T - 31,791 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{\text{CaCl}_2}^\varphi = 82,585 \cdot 10^{-3} + 3,831 \cdot 10^{-4} T - 3,801 \cdot 10^{-7} T^2$$

Les détails de tous les calculs sont donnés dans les références [4, 9].

## II- THEORIE DE LA CRISTALLISATION

Cette partie a pour but de décrire les différents processus qui ont lieu lors de la cristallisation. Nous détaillerons des notions générales comme la force motrice, la germination et la croissance cristalline mais nous nous reporterons souvent au cas particulier de la cristallisation des hydrates.

### II-1- Notion de force motrice

#### II-1-1- Solubilité et sursaturation

La cristallisation est un processus gouverné essentiellement par la cinétique d'apparition et de croissance des cristaux. Cette cinétique dépend de la force motrice de cristallisation définie comme étant l'écart à l'équilibre. La sursaturation  $\sigma$  peut être définie de plusieurs manières. La façon la plus pertinente est de la définir comme une quantité sans dimension :

$$\sigma = \frac{C}{C_s} \quad (\text{Eq I. 22})$$

$C$  représente la concentration du soluté.  $C_s$  représente la concentration à saturation appelée solubilité. Par définition, si  $\sigma = 1$ , la solution est dite saturée ; si  $\sigma < 1$ , elle est sous-saturée et si  $\sigma > 1$ , la solution est sursaturée. On définit également la sursaturation relative :

$$\sigma = \frac{C - C_s}{C_s} \quad (\text{Eq I. 23})$$

Dans le cas particulier de l'hydrate de méthane, la sursaturation peut être obtenue de deux façons (Figure I.3) :

- Par refroidissement isobare de la solution jusqu'à une température inférieure à la température de dissociation de l'hydrate  $T_{eq}$ , à la pression donnée.
- Par compression isotherme du système jusqu'à une pression supérieure à la pression d'équilibre  $P_{eq}$ . Ce processus est analogue à une augmentation de la concentration en phase liquide.

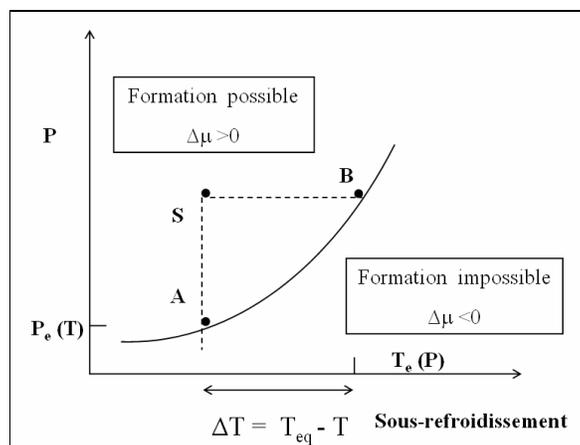


Figure I. 3 : La force motrice est l'écart par rapport à l'équilibre.

## II-1-2- Différentes expressions de la force motrice pour la formation d'hydrates

Le processus de formation des premiers germes cristallins met en place une énergie appelée énergie libre d'activation de germination et notée  $\Delta G$  qui est proportionnelle à la sursaturation de la solution. La force motrice, qui représente l'écart à l'équilibre, est exprimée de plusieurs façons dans la littérature. Elle peut être exprimée comme étant l'écart par rapport à la température d'équilibre, ou un écart par rapport à la concentration (ou fugacité) d'équilibre. Kashchiev [10] a montré que la germination hétérogène nécessite de franchir une barrière énergétique – en terme de différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  – moins élevée que la germination homogène. La courbe d'équilibre de l'hydrate est représentée sur la Figure I. 3. Elle délimite deux domaines : un domaine où la formation de l'hydrate est impossible et un autre où elle est possible. Plusieurs expressions de cet écart à l'équilibre ont été utilisées :

- Bishnoi et Vysniauskas [11] ont utilisé le sous-refroidissement comme étant la force motrice pour la germination et la croissance. Le sous-refroidissement est la différence entre la température d'équilibre et la température expérimentale :

$$\Delta T = T_{eq} - T \quad (\text{Eq I. 24})$$

- Natarajan [12] a défini la force motrice en fonction de la fugacité  $f$  et de la fugacité d'équilibre  $f_{eq}$  du gaz de la manière suivante :

$$\frac{f}{f_{eq}} - 1 \quad (\text{Eq I. 25})$$

- Skovborg *et al.*[13] expriment la force motrice comme étant la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et celui de l'eau dans la phase liquide :

$$\mu_w^H - \mu_w^L \quad (\text{Eq I. 26})$$

- Selon Christiansen et Sloan [14], la force motrice est la variation de l'enthalpie libre quand l'hydrate se forme à partir de l'eau et du gaz.  $\Delta G$  est donné par l'expression suivante :

$$\Delta G = n_w \left[ (V_h - V_w)(P - P_{eq}) + RT \ln \left( \frac{f_{eq}}{f} \right) \right] \quad (\text{Eq I. 27})$$

Avec :

$n_w$  : nombre d'hydratation (nombre de molécules d'eau par molécule d'hydrate),  
 $V_w$  et  $V_h$  : volumes molaires de l'eau et de l'hydrate respectivement,  
 $f_{eq}$  et  $f$  : fugacités de méthane à l'équilibre et dans les conditions expérimentales respectivement.

La variation de l'enthalpie libre spécifique est :

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{n_w} \quad (\text{Eq I. 28})$$

- Selon Kashchiev et Firoozabadi [10], la réaction de formation de l'hydrate est :



Une molécule de gaz  $G$  et  $n_w$  molécules d'eau forment une unité de cristal d'hydrate ( $G.n_w H_2O$ ) comme c'est le cas pour les sels où, par exemple, des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  s'associent pour former une unité pendant la cristallisation de chlorure de sodium. Soient  $\mu_{gs}$  et  $\mu_w$  les potentiels chimiques du gaz et de l'eau dans la solution, le potentiel chimique d'une unité d'hydrate dans la solution  $\mu_{hs}$  est :

$$\mu_{hs} = \mu_{gs} + n_w \mu_w \quad (\text{Eq I. 30})$$

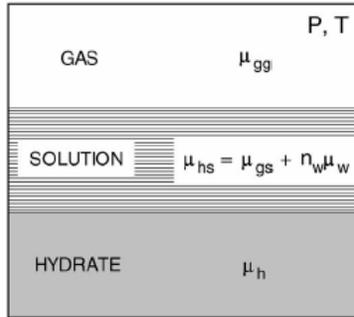


Figure I. 4 : Représentation du système gaz - liquide - hydrate [10]

Le système gaz – liquide – hydrate est représenté sur la figure I.4. La force motrice est, par définition, la différence des potentiels chimiques de l'unité d'hydrate dans la solution et dans le cristal :

$$\Delta\mu = \mu_{hs} - \mu_h = \mu_{gs} + n_w \mu_w - \mu_h \quad (\text{Eq I. 31})$$

La germination et la croissance ne sont possibles que si  $\Delta\mu > 0$ . En supposant un équilibre entre la solution et la phase gaz, il est possible de montrer que [10] :

$$\Delta\mu = \Delta v_e [P - P_{eq}] + kT \ln \left( \frac{f}{f_{eq}} \right) \quad (\text{Eq I. 32})$$

Avec:

$$\Delta v_e = n_w \cdot v_w - v_h \quad (\text{Eq I. 33})$$

Où  $v_w$  et  $v_h$  désignent les volumes moléculaires de l'eau et de l'hydrate respectivement.

### II-1-3- Conclusion

Arjamandi *et al.*[15] ont comparé les différentes expressions pour la force motrice dans le cadre de test d'inhibiteurs cinétiques. Ils ont conclu que le sous-refroidissement est une bonne représentation de la force motrice pour le méthane. De plus, le sous-refroidissement peut être déterminé facilement : on mesure la température expérimentale et on calcule la température d'équilibre grâce à un modèle thermodynamique. Nous exprimerons la force motrice comme l'écart de la température par rapport à la température d'équilibre.

## II-2- Germination

La germination est le commencement du processus de cristallisation. Elle se traduit par la naissance d'un nouveau cristal et correspond à la rupture d'un état métastable quand le système arrive à un niveau d'énergie critique [16]. Les solutions sursaturées présentent une zone métastable dans laquelle la germination n'est pas spontanée. Il faut augmenter le niveau de sursaturation (force motrice) pour que la solution soit dans un état dans lequel la germination spontanée est possible. Cet état de sursaturation se trouve au-delà de la zone de métastabilité. La Figure I.5 schématise les domaines décrits ci-dessus :

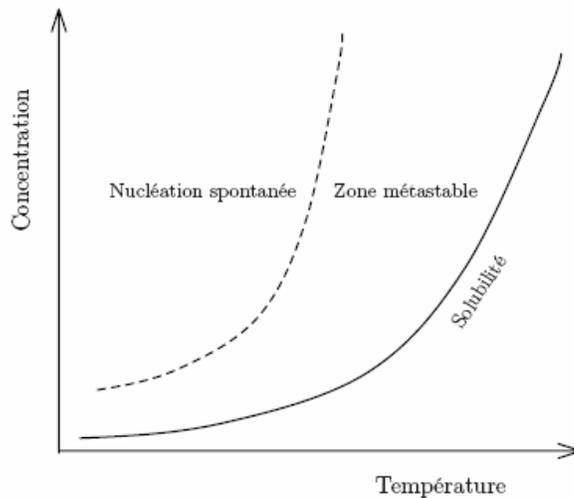
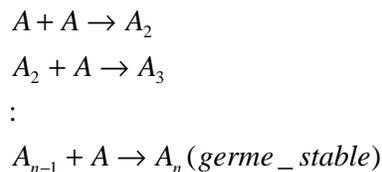


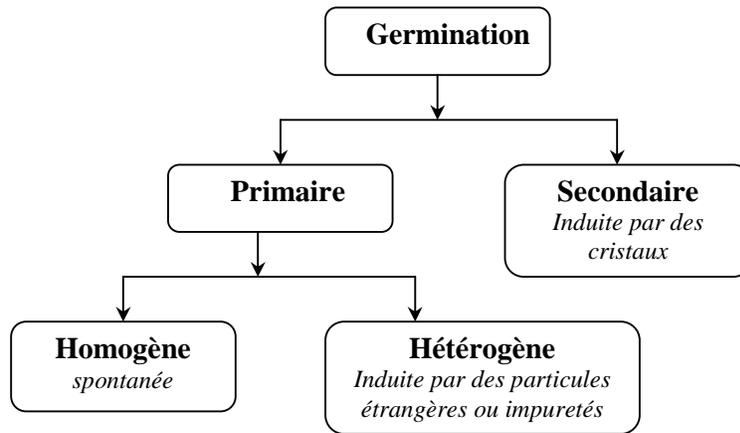
Figure I. 5 : Zone métastable et domaine de germination spontanée.

Zettlemoyer [16] considère que la germination est le résultat d'une série de réactions bimoléculaires conduisant à la formation d'amas moléculaires. Quand ces amas moléculaires atteignent une taille critique, ils forment des germes stables. Le mécanisme est le suivant :



### II-2-1- Différents types de germination

Il existe deux types de germination : la germination primaire et la germination secondaire. La germination primaire peut être homogène ou hétérogène. Le type de germination qui se produit dans la solution dépend bien sûr de la nature de cette phase sursaturée (c'est-à-dire la présence ou l'absence de particules solides). Les différents types de germination sont représentés dans la Figure I.6.



**Figure I. 6 : Différents types de germination.**

#### *II-2-1-1- Germination primaire homogène*

La germination primaire homogène se produit rarement en pratique, cela implique l'absence totale de corps étranger – impuretés – dans la solution. Cependant, elle est à la base de la théorie de la germination. Il s'agit d'une réaction spontanée qui a lieu dans la phase sursaturée. Les germes se forment dans le volume de la solution.

#### *II-2-1-2- Germination primaire hétérogène*

En pratique, lors de la cristallisation, des impuretés peuvent initier la germination primaire. On parle alors de germination primaire hétérogène. Dans ce cas, les germes se forment sur les parois ou sur des particules solides flottant dans la solution. La présence de ces corps étrangers dans la solution sursaturée réduit la barrière énergétique nécessaire à la germination. La germination hétérogène a lieu à un degré de sursaturation plus faible que pour les systèmes homogènes.

#### *II-2-1-3- Germination 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.

## II-2-2- Germe de taille critique

Lorsqu'une nouvelle phase est créée, un changement de l'énergie libre du système est dû à la création de cette phase et à la formation de surfaces entre les phases [17]. La variation de l'énergie libre est :

$$\Delta\mathcal{A} = \Delta\mathcal{A}_S + \Delta\mathcal{A}_V = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta a_v \quad (\text{Eq I. 34})$$

$\Delta\mathcal{A}_S$  est la variation d'énergie libre due à la formation d'une surface entre les phases. C'est une grandeur toujours positive.  $\Delta\mathcal{A}_V$  est la variation d'énergie libre due à la formation de la nouvelle phase, soit la formation d'agrégats dans notre cas. C'est une grandeur toujours négative.  $\gamma$  désigne la tension interfaciale et  $r$  le rayon de la particule solide. Le signe de  $\Delta\mathcal{A}$  dépend des valeurs de  $\Delta\mathcal{A}_S$  et  $\Delta\mathcal{A}_V$  qui dépendent à leur tour de la taille du nucleus.

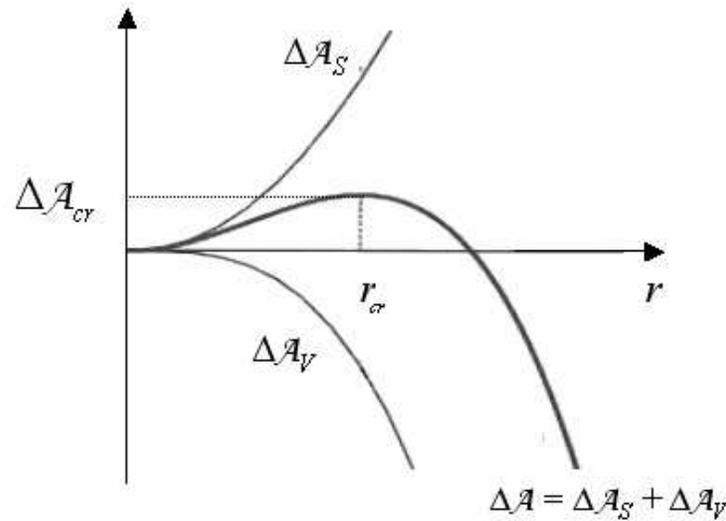


Figure I. 7 : Variation de l'énergie libre selon la taille du nucleus.

Comme on le voit sur la Figure I.7, La courbe  $\Delta\mathcal{A} = \Delta\mathcal{A}(r)$  passe par un maximum pour un rayon critique. Ceci permet d'écrire :

$$\left. \frac{d\Delta\mathcal{A}}{dr} \right|_{r_{cr}} = 0 \quad (\text{Eq I. 35})$$

Soit :

$$8\pi r_{cr}\gamma + 4\pi r_{cr}^2\Delta a_v = 0 \quad (\text{Eq I. 36})$$

Soit :

$$r_{cr} = -\frac{2\gamma}{\Delta a_v} \quad (\text{Eq I. 37})$$

Englezos *et al.* [17] ont déterminé  $\Delta a_v$  grâce à la relation suivante :

$$\Delta a_v = \frac{RT}{V_h} \left[ \ln\left(\frac{f}{f_{eq}}\right) + \frac{n_w V_w (P - P_{eq})}{RT} \right] \quad (\text{Eq I. 38})$$

Avec :

$V_w$  : volume molaire de l'eau,

$V_h$  : volume molaire de l'hydrate.

### II-2-3- Expression de la vitesse de germination

La formation d'agrégats de taille critique dans le liquide se fait au gré des fluctuations qui sont de nature aléatoire[18]. La vitesse de germination est, par définition, égale au nombre de nuclei de taille critique par unité de temps et par unité de volume. Mullin [19] propose l'expression suivante pour la vitesse de germination  $J(T)$  :

$$J = A \exp\left[-\frac{\Delta \mathcal{A}_{cr}}{kT}\right] \quad (\text{Eq I. 39})$$

Où  $\Delta \mathcal{A}_{cr}$  désigne la barrière énergétique représentée sur la figure I.7. Elle dépend de l'état de saturation de la solution, ainsi que de la tension superficielle :

$$\Delta \mathcal{A}_{cr} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_c^2 \quad (\text{Eq I. 40})$$

Or, la variation d'énergie libre due à la formation d'agrégats est égale à :

$$\Delta a_v = -\frac{kT \ln S}{v_m} \quad (\text{Eq I. 41})$$

Avec :

$S$  : sursaturation,

$v_m$  : volume moléculaire de l'hydrate.

Donc, en utilisant la relation entre le rayon critique et  $\Delta a_v$  de l'équation I.37, on obtient :

$$r_{cr} = \frac{2\gamma v_m}{kT \ln S} \quad (\text{Eq I. 42})$$

La barrière énergétique nécessaire à la germination, donnée en équation I.40 devient :

$$\Delta \mathcal{A}_{cr} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (\text{Eq I. 43})$$

En combinant les équations I.39 et I.43, on obtient l'expression de la vitesse de germination :

$$J = A \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (\text{Eq I. 44})$$

Pour raisonner en terme de sous-refroidissement, Mullin [19] donne une expression pour le terme volumique de l'énergie libre :

$$\Delta a_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_{eq}} \quad (\text{Eq I. 45})$$

$\Delta T = T_{eq} - T$  est le sous-refroidissement et  $\Delta H_f$  est la chaleur latente de fusion.

Le rayon critique est donc :

$$r_{cr} = \frac{2\gamma T_{eq}}{\Delta H_f \Delta T} \quad (\text{Eq I. 46})$$

Et l'expression de la vitesse de la germination devient :

$$J = A \exp \left[ -\frac{16\pi\gamma^3}{3kT_{eq}\Delta H_f^2 T_r (\Delta T_r)^2} \right] \quad (\text{Eq I. 47})$$

$T_r$  étant la température réduite définie par  $T_r = \frac{T}{T_{eq}}$  et  $\Delta T_r = \frac{\Delta T}{T_{eq}} = 1 - T_r$

Kashchiev [20] a étudié la germination d'hydrates de gaz. L'expression générale qu'il donne de la vitesse de germination est :

$$J = z f^* C_0 \exp \left[ -\frac{W^*}{kT} \right] \quad (\text{Eq I. 48})$$

$W^*$  désigne le travail de germination,  $C_0$  est la concentration de sites de germination dans le système,  $z$  est le facteur de Zeldovich et  $f^*$  est la fréquence d'attachement des unités d'hydrate au nucleus.

L'expression pour  $W^*$  est la suivante :

$$W^* = \frac{4c^3 v_h^2 \gamma_{ef}^3}{27\Delta\mu^2} \quad (\text{Eq I. 49})$$

Avec :

$c$  : facteur de forme, égal à  $(36\pi)^{1/3}$  pour des germes sphériques,  
 $\Delta\mu$  : différence de potentiel chimique, exprimée dans l'équation I.32,  
 $v_h$  : volume moléculaire de l'hydrate,  
 $\gamma_{ef}$  : tension interfaciale effective entre l'hydrate et la solution.

L'expression générale de la vitesse de germination est :

$$J = A \exp\left[\frac{\Delta\mu}{kT}\right] \exp\left[-\frac{4c^3 v_h^2 \gamma_{ef}^3}{27\Delta\mu^2}\right] \quad (\text{Eq I. 50})$$

La tension interfaciale effective est exprimée comme suit :

$$\gamma_{ef} = \psi\gamma \quad (\text{Eq I. 51})$$

$\psi$  est un facteur de forme. Pour la germination homogène,  $\psi$  est égal à 1. Pour la germination hétérogène,  $\psi$  est compris entre 0 et 1. Les équations I.49 et I.51 donnent :

$$W_{het}^* = \psi^3 W_{hom}^* \quad (\text{Eq I. 52})$$

On remarque que le travail nécessaire pour la germination hétérogène est inférieur à celui pour la germination homogène. La diminution de la barrière énergétique dépend de l'angle de contact  $\theta$  entre le solide en question et la solution sursaturée car  $\psi$  dépend de  $\theta$  :

$$\psi^3 = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (\text{Eq I. 53})$$

En conditions isobares, l'équation I.50 devient :

$$J = A \exp\left[\frac{\Delta s_e \Delta T}{kT}\right] \exp\left[-\frac{B'}{T\Delta T^2}\right] \quad (\text{Eq I. 54})$$

Avec :

$$B' = \frac{4c^3 v_h^2 \gamma_{ef}^3}{27k\Delta s_e^2} \quad (\text{Eq I. 55})$$

L'examen des expressions fournies pour la vitesse de la germination permet de voir que cette vitesse dépend de la sursaturation  $S$  et de température  $T$ . L'expression fournie par Mullin peut être transformée pour donner une vitesse qui dépend de la température et du degré de sous-refroidissement  $\Delta T$ . Cette expression est semblable à celle proposée par Kashchiev.

## II-2-4- Temps d'induction

Le temps d'induction est défini selon Kashchiev [21] comme étant la mesure de la capacité d'un système à rester dans l'état de métastabilité. Expérimentalement, la période d'induction est la période qui s'écoule entre la création de la sursaturation et la détection du premier germe stable. La durée de cette période d'induction dépend de l'outil expérimental utilisé. La mesure expérimentale de cette période est directement liée à la précision des techniques de mesure. Le temps au bout duquel l'hydrate est détecté correspond à la somme de trois termes :

$$t = t_{ind} + t_{nuc} + t_{croi} \quad (\text{Eq I. 56})$$

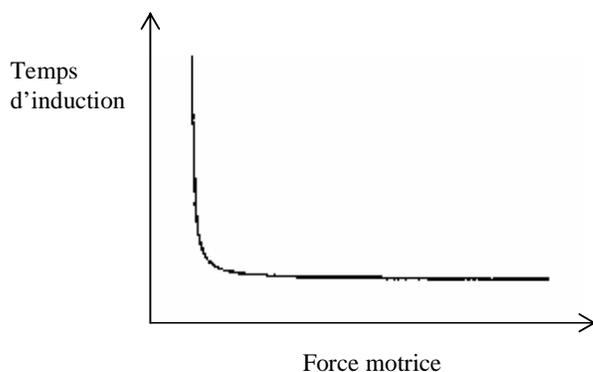
Avec :

$t_{ind}$  : temps d'induction,

$t_{nuc}$  : temps nécessaire à la germination,

$t_{croi}$  : paramètre de croissance.

Le problème majeur de la mesure du temps d'induction est la reproductibilité des mesures. Les travaux de Natarjan *et al.* [12] montrent que les mesures sont plus reproductibles à haute pression. La sensibilité de la technique expérimentale est également un problème pour mesurer le temps d'induction. Il est souvent utilisé comme une mesure macroscopique simple de la cinétique de germination en faisant l'hypothèse que le mécanisme de formation des premiers nuclei est contrôlé principalement par la vitesse de germination [19]. Le temps d'induction est inversement proportionnel à la vitesse de germination  $J$ . Il augmente de façon exponentielle lorsque la force motrice s'approche de zéro (Figure I.8).



**Figure I. 8 : Variation du temps d'induction en fonction de la force motrice**

Les travaux de Herri *et al.* ont montré que les paramètres importants agissant sur le temps d'induction sont la pression et la vitesse d'agitation. Une pression élevée et une bonne agitation permettent d'obtenir la sursaturation très rapidement, ce qui accélère la vitesse de germination et réduit le temps d'induction.

Mullin fournit l'expression de l'équation I.57 pour exprimer la relation entre le temps d'induction et la concentration de la solution sursaturée  $C$ . Le paramètre  $p$  correspond au nombre de molécules dans le nucleus de taille critique, et  $k$  est une constante :

$$t_{ind} = kC^{1-p} \quad (\text{Eq I. 57})$$

Natarjan et *al.* [12] expriment le temps d'induction lors de la formation d'hydrates de méthane par une loi de puissance :

$$t_{ind} = \beta \left( \frac{f^v}{f^{eq}} - 1 \right)^{-m} \quad (\text{Eq I. 58})$$

Parallèlement, Kashchiev [21] lie le temps d'induction à la force motrice selon l'expression :

$$t_{ind} = K \left( \exp \left[ \frac{\Delta\mu}{kT} \right] - 1 \right)^{-1} \quad (\text{Eq I. 59})$$

### II-3- Croissance cristalline

Lorsqu'il se forme un germe stable – de taille supérieure à la taille critique –, il continue à croître. Sa croissance se poursuit tant que le milieu reste sursaturé. La croissance cristalline est un phénomène complexe qui fait intervenir deux étapes essentielles : la diffusion des espèces et leur rencontre pour former la structure cristalline. Une fois que la germination a lieu, la croissance est rapide. Les auteurs ont toujours supposé que la vitesse globale de formation est proportionnelle à la vitesse de la croissance. Ceci d'autant plus que la croissance est un phénomène détectable expérimentalement, contrairement à la germination qui reste un phénomène microscopique.

#### II-3-1- Théorie de diffusion-réaction

Selon Mullin [19], la théorie de l'énergie de surface est basée sur le postulat que la forme d'un cristal en croissance est celle qui minimise son énergie de surface. Cette approche n'est pas complètement abandonnée, mais mise en cause. La théorie de la diffusion suppose que la matière est déposée en continu sur la face du cristal avec une vitesse proportionnelle à la différence de concentrations entre le liquide et l'interface liquide/cristal.

L'équation de la cristallisation pour la théorie de la diffusion est :

$$\frac{dm}{dt} = k_m A (C - C^*) \quad (\text{Eq I. 60})$$

Avec :

- $m$  : masse de solide déposé à l'instant  $t$ ,
- $A$  : aire interfaciale du cristal,
- $C$  : concentration de la solution (sursaturée),
- $C^*$  : concentration à l'équilibre,
- $k_m$  : coefficient de transfert de matière.

En supposant que le soluté diffuse à travers un film stagnant de liquide pour atteindre la surface du cristal en formation, l'équation de cristallisation peut s'écrire :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A (C - C^*) \quad (\text{Eq I. 61})$$

Avec :

- $D$  : coefficient de diffusion du soluté,
- $\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion.

Par la suite, l'équation a été modifiée pour prendre en compte deux effets :

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= k_d A (C - C_i) && \text{Diffusion} \\ \frac{dm}{dt} &= k_r A (C_i - C^*) && \text{Réaction} \end{aligned} \quad (\text{Eq I. 62})$$

$C_i$  désigne la concentration à l'interface cristal solution.

Le profil de concentration autour du cristal en croissance est représenté sur la Figure I.9.

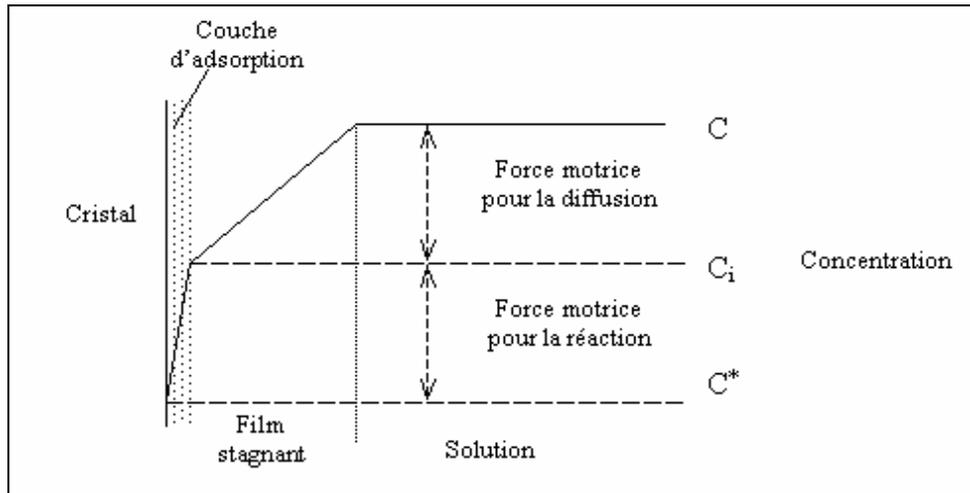


Figure I. 9 : Profil de concentration en soluté au voisinage du cristal en croissance

Ces équations ne sont pas faciles à utiliser en pratique car la concentration à l'interface  $C_i$  n'est pas mesurable expérimentalement. Et l'expression générale retenue est :

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*)^g \quad (\text{Eq I. 63})$$

Avec :

$K_G$  : constante globale de croissance,

$g$  : facteur qui représente « l'ordre » du processus de croissance de l'hydrate. Ce facteur  $g$  n'a pas une signification physique comme pour la cinétique homogène. C'est juste un coefficient, appelé ordre par abus de langage.

La constante globale de croissance intègre les deux constantes décrites plus haut, à savoir la constante pour la diffusion et la constante pour la réaction. Pour  $g = 1$ , on peut combiner les équations I.62 et I.63 pour obtenir

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (\text{Eq I. 64})$$

- Pour les réactions très rapides,  $k_r$  est très grand et on a  $K_G \approx k_d$ . Le processus de cristallisation est contrôlé par la diffusion.
- Si  $k_d$  est grand, la résistance à la diffusion est faible. On a  $K_G \approx k_r$ . La croissance est contrôlée par la réaction d'intégration dans la surface.

### II-3-2- Croissance contrôlée par la diffusion

Dans un processus de cristallisation contrôlé par la diffusion, il est possible de prédire la vitesse de croissance en réalisant un bilan de matière. Le flux molaire  $F$  (en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) dépend du gradient de la concentration :

$$F = D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Eq I. 65})$$

Avec :

$x$  : longueur du parcours de diffusion,

$D$  : coefficient de diffusion.

La vitesse de diffusion à travers une surface sphérique de rayon  $r$  est :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (\text{Eq I. 66})$$

Si l'on désigne par  $C^*$  la concentration d'équilibre, à la surface de la sphère, par  $C$  la concentration dans le liquide, et par  $V_m$  le volume molaire du cristal, la vitesse peut être exprimée comme suit :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r D (C - C^*) = \frac{dr}{dt} \frac{4\pi r^2}{V_m} \quad (\text{Eq I. 67})$$

L'équation générale pour la vitesse linéaire est :

$$G = \frac{dr}{dt} = \frac{DV_m (C - C^*)}{r} \quad (\text{Eq I. 68})$$

### II-3-3- Croissance contrôlée par l'intégration dans la structure

La structure à l'interface entre le cristal et le milieu saturé a un effet important sur le mode et la vitesse de cristallisation. Cette propriété a été identifiée comme étant la rugosité de la surface, représentée par un facteur entropique de surface :

$$\alpha = \frac{\zeta \Delta H}{kT} \quad (\text{Eq I. 69})$$

Avec :

$\zeta$  : facteur lié aux énergies de liaison à la surface du cristal,

$\Delta H$  : enthalpie de fusion du cristal,

$k$  : constante de Boltzmann.

Pic [22] a repris la définition de Jackson (1958) et Temkin (1964) pour le facteur entropique  $\alpha$ , selon laquelle :

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} \text{ où } \varepsilon = \frac{\varphi_{ss} + \varphi_{ll}}{2} - \varphi_{sl} \quad (\text{Eq I. 70})$$

Avec :

$\varphi_{ss}$  : énergie d'interaction entre les molécules de la phase solide,

$\varphi_{ll}$  : énergie d'interaction entre les molécules de la phase liquide,

$\varphi_{sl}$  : énergie d'interaction entre les molécules entre la phase liquide et la phase solide.

Selon la valeur de  $\alpha$ , il existe différentes expressions pour la vitesse de croissance linéaire  $G$ .

*II-3-3-1- 1<sup>er</sup> cas :  $\alpha < 3,2$*

Ces valeurs faibles de  $\alpha$  sont représentatives de surface rugueuse (à l'échelle moléculaire), ceci favorise une croissance continue. La croissance est contrôlée par la diffusion et la vitesse linéaire est une fonction linéaire de la sursaturation :

$$G = k_g \sigma \quad (\text{Eq I. 71})$$

*II-3-3-1- 2<sup>ème</sup> cas :  $3,2 < \alpha < 5$*

Le mode de croissance le plus probable est basé sur une polygermination à la surface du cristal. Ce mode est appelé  $B + S$  (Birth and Spread), *N.O.N.* (Nuclei On Nuclei) ou croissance polynucléaire. La croissance se fait par l'expansion d'une nouvelle couche cristalline sur toute la surface à partir de l'incorporation de nouvelles entités autour du germe initial. La vitesse de croissance linéaire a pour expression :

$$G = A_1 \sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(\frac{A_2}{\sigma}\right) \quad (\text{Eq I. 72})$$

Pour la corrélation de données expérimentales, cette équation est simplifiée en une loi de puissance :

$$G = k_g \sigma^p \quad (\text{Eq I. 73})$$

*II-3-3-1- 3<sup>ème</sup> cas :  $\alpha > 5$*

Ces valeurs de  $\alpha$  sont représentatives d'interactions liquide-solide plus faibles que les interactions entre les molécules d'une même phase. Cela correspond à une surface lisse. L'expression de la vitesse linéaire de croissance est :

$$G = k_g \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right) \quad (\text{Eq I. 74})$$

$\sigma_c$  est un paramètre qui dépend de la température, de la taille des espèces adsorbées, de leur concentration et de la distance entre deux sites de croissance :

A faibles sursaturations, l'équation I.74 devient  $G = k_g \sigma^2$ .

A fortes sursaturations, l'équation I.74 devient  $G = k_g \sigma$ .

#### II-3-4- Expression générale de la vitesse de croissance

Il est possible d'exprimer la vitesse de croissance linéaire sous la forme d'une puissance de la sursaturation :

$$G = k_g \sigma^p \quad (\text{Eq I. 75})$$

La valeur du facteur  $p$  dépend de :

- Régime diffusionnel ou réactionnel,
- Valeur du facteur entropique  $\alpha$ ,
- Sursaturation.

Afin de proposer une expression pour la vitesse de croissance linéaire  $G$ , il faut donc tout d'abord déterminer le régime de croissance, diffusionnel ou réactionnel, puis avoir une idée sur l'état de la surface en calculant le coefficient  $\alpha$ , et enfin connaître la valeur de la sursaturation.

### III- MODELES CINETIQUES DE FORMATION D'HYDRATES DE GAZ

Les études cinétiques ont pour but de comprendre le mécanisme de formation, les paramètres mis en jeu et de proposer un modèle cinétique. Ce modèle est souvent une expression mathématique où figurent les paramètres importants comme la température, la force motrice ou la pression. Nous présenterons les mécanismes qui ont été proposés pour expliquer la formation de l'hydrate à l'échelle microscopique. Les modèles cinétiques sont eux souvent des modèles semi-empiriques qui reposent sur une étude macroscopique et qui calent leurs paramètres sur des données expérimentales.

#### III-1- Mécanismes de formation d'hydrates

Le comportement thermodynamique du système (hydrate + eau + gaz) est à la base de la compréhension du mécanisme de formation des hydrates. La cinétique de formation d'hydrates est décrite en appliquant des théories de cristallisation qui font intervenir la germination, la croissance et l'agglomération.

Sloan et Fleyfel [23] ont présenté un mécanisme moléculaire pour la formation d'hydrate de gaz à partir de la glace. Le mécanisme est basé sur des observations d'hydrates de méthane et de krypton à partir de la glace, où des périodes d'inductions ont été clairement identifiées. Les observations d'hydrates d'éthane ont montré l'absence de période d'induction. Selon Fleyfel et Sloan, des molécules d'eau sont libres au niveau de la surface de la glace, elles se réarrangent autour d'une molécule de gaz pour former une cage  $5^{12}$  instable. Les molécules de méthane et de krypton qui sont dans cette cavité oscillent entre les cavités  $5^{12}$  des structures sI et sII avant que les cages atteignent une taille stable.

Christiansen et Sloan [14] ont étendu le mécanisme de Sloan et Fleyfel pour expliquer la formation d'hydrates dans l'eau liquide. Ce mécanisme contient quatre étapes : espèces moléculaires, cluster labiles, agglomérats métastables et enfin des nuclei stables. Le gaz est dissous dans l'eau. Les molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène entourent la molécule de gaz hôte pour former un cluster labile. Ces clusters instables s'agglomèrent sous l'effet de l'attraction entre les molécules hôtes. Les agglomérats sont en état de quasi-équilibre avec les autres agglomérats et avec des clusters jusqu'à ce qu'ils dépassent la taille critique et donnent lieu à un nucleus stable. La croissance peut désormais commencer.

Contrairement à Christiansen et Sloan, Rodger [24] a développé un modèle basé sur la germination à la surface. Il suppose que les molécules de gaz sont adsorbées sur la surface de la glace ou de l'eau. Les molécules d'eau les entourent pour former des cages. Quelques cages s'ouvrent pour libérer des molécules d'eau et de gaz. D'autres cages continuent leur croissance pour donner un nucleus stable.

Kvamme [25] a critiqué les modèles de Rodger et de Christiansen et Sloan qui ne contiennent aucun terme probabiliste. Il a proposé une théorie pour la formation de l'hydrate qui considère une formation à l'interface gaz-liquide. Il a intégré un terme qui tient compte de la distribution des clusters et de leur stabilité. Son modèle permet notamment d'expliquer les différences de période d'induction observées pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions.

### III- 2- Modèles macroscopiques de la formation d'hydrates de gaz

#### III-2-1- Modèle de Falabella

Falabella [1] a étudié la croissance d'hydrates à partir de la glace pour différents gaz (méthane, éthane, krypton, etc.) dans le domaine de température [90K ; 130K]. Ses résultats ont été exploités en utilisant une loi cinétique d'ordre 2. Puis, l'expression de la vitesse a été modifiée pour prendre en compte l'effet de la pression :

$$\frac{d(1-x)}{dt} = k(1-x)^2 (P - P_{eq})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq I. 76})$$

Où  $x$  désigne le taux d'avancement de la réaction,  $k$  désigne une constante de vitesse et  $P - P_{eq}$  la surpression. Ses résultats ont également souligné la présence d'une période d'induction pour les hydrates de méthane ou de krypton et l'absence de cette période d'induction pour l'éthane, le CO<sub>2</sub> ou le Xénon.

#### III-2-2- Modèle de Vysniauskas et Bishnoi

Vysniauskas et Bishnoi [11] ont réalisé des expériences sur des hydrates de méthane et d'éthane dans un réacteur agité semi-fermé. La vitesse de formation de l'hydrate est obtenue en suivant la quantité de méthane consommée au cours du temps. Ils expriment la vitesse de consommation du gaz suivant l'équation :

$$r = k_r a_s (H_2O)^m (H_2O)_c^n (CH_4)^q \quad (\text{Eq I. 77})$$

La concentration en clusters  $[H_2O]_c$  étant inaccessible expérimentalement, ils ont proposé une expression empirique pour la calculer :

$$(H_2O)_c = D(H_2O)(CH_4) \exp\left[\frac{\Delta F_c}{kT}\right] \quad (\text{Eq I. 78})$$

La force motrice pour la création de clusters est approchée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta F_c}{kT} \approx \frac{a}{\Delta T^b} \quad (\text{Eq I. 79})$$

Ils ont obtenu une expression qui lie la vitesse de consommation du gaz à la température, au degré de sous-refroidissement, à l'aire interfaciale et à la pression :

$$r = A a_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{\Delta T^\beta}\right) P^\gamma \quad (\text{Eq I. 80})$$

Les constantes  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et l'énergie d'activation  $\Delta E_a$  ont été ajustées sur des données expérimentales [11].

### III-2-3- Modèle d'Englezos *et al.*

Englezos *et al.* [17] ont étudié la cinétique de formation d'hydrates de méthane, d'éthane et de mélanges méthane-éthane. Ils ont proposé un modèle pour la croissance d'hydrates basé sur la théorie du double film et la théorie de la cristallisation. La formation de l'hydrate a lieu en 3 étapes :

- Transport du gaz de la phase gaz à la phase liquide.
- Diffusion du gaz du liquide « bulk » jusqu'à la couche limite qui entoure la particule d'hydrate.
- Selon un processus d'adsorption, le gaz est incorporé dans les cavités de la structure d'eau et stabilise la maille formée.

Ils ont proposé un modèle pour la croissance des hydrates, avec un seul paramètre ajustable  $K$ . Le modèle se base sur les données expérimentales de Bishnoi. Chaque goutte d'eau est supposée sphérique. La vitesse de la croissance a été exprimée comme suit :

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_p = KA_p (f_b - f_{eq}) \quad (\text{Eq I. 81})$$

$K$  est la constante globale de vitesse avec  $k_r$  le coefficient cinétique relatif à l'incorporation des molécules de gaz dans la structure cristalline et  $k_d$  le coefficient cinétique de diffusion.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (\text{Eq I. 82})$$

La force motrice peut être décomposée en une somme de forces motrices de diffusion et de réaction en écrivant :

$$f_b - f_{eq} = (f_b - f_s) + (f_s - f_{eq}) \quad (\text{Eq I. 83})$$

$f_b$  est la fugacité du gaz dans la phase liquide et  $f_{eq}$  est la fugacité à l'interface liquide/hydrate. Pour obtenir la vitesse globale de formation des hydrates, Englezos a défini une fonction de distribution de taille des particules  $\varphi(R, t)$  qui représente le nombre de particules de rayon  $R$ . L'aire interfaciale totale est le second moment de la distribution en taille des cristaux d'hydrate :

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} R^2 \varphi(R, t) dR \quad (\text{Eq I. 84})$$

L'intégration de cette expression donne la vitesse totale pour l'absorption du gaz :

$$r = 4\pi K \mu_2 (f_b - f_{eq}) \quad (\text{Eq I. 85})$$

Cette expression a été combinée avec la diffusion de la phase gaz à la phase liquide pour donner la vitesse de consommation du gaz :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* Ha A_{(g-l)} (f_g - f_{eq}) \cosh(Ha) (f_b - f_{eq})}{y_L \sinh(Ha)} \quad (\text{Eq I. 86})$$

$Ha$  est le critère de Hatta, qui compare la vitesse de la réaction et de la diffusion,  $y_L$  est l'épaisseur du film coté liquide à l'interface gaz-liquide.  $D^*$  est le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide. La fugacité  $f_b$  dans la phase liquide est calculée grâce à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{df}{dt} = \frac{a.HD^* Ha}{c_{w0} y_L \sinh(Ha)} \left[ (f_g - f_{eq}) - (f_l - f_{eq}) \cosh(Ha) \right] - \frac{4\pi K \mu_2 (f_l - f_{eq})}{c_{w0}} \quad (\text{Eq I. 87})$$

Avec :

$a$  : aire interfaciale,  $m^2/m^3$ ,

$H$  : constante de Henry, MPa,

$C_{w0}$  : concentration initiale de molécules d'eau,  $mol/m^3$ .

Le calcul du moment d'ordre 2  $\mu_2$  nécessite la résolution du système suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= \alpha_2 \mu_2 \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= G \mu_0 \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= 2G \mu_1 \end{aligned} \quad (\text{Eq I. 88})$$

$\mu_0$ ,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  désignent respectivement les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution en taille des particules d'hydrates.  $\alpha_2$  est une constante de proportionnalité, fixée à  $10^{-3}$ , ce qui revient à négliger la germination secondaire.  $G$  est la vitesse de croissance linéaire.

### III-2-4- Modèle de Skovborg et Rasmussen

Skovborg et Rasmussen [26] ont repris le modèle cinétique développé par Englezos, l'ont analysé, puis en utilisant les données expérimentales de Bishnoi, ils ont proposé un modèle simplifié. En analysant le modèle d'Englezos, ils ont constaté que la constante  $\alpha_2$  est trop faible, ce qui suggère que toutes les particules ont la même taille et croissent à la même vitesse. Ils ont suggéré d'enlever le bilan de population du modèle et ont supposé que le transport des molécules de gaz de la phase gaz à la phase liquide est l'étape limitante pour la formation de l'hydrate. Ils proposent une vitesse de consommation du méthane égale à :

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{(g-l)} C_{w0} (x_{int} - x_b) \quad (\text{Eq I. 89})$$

Avec :

$A_{(g-l)}$  : aire interfaciale gaz-liquide,

$C_{w0}$  : concentration initiale en eau,

$x_{in}$  : fraction molaire du gaz au film à l'interface gaz-liquide,

$x_b$  : fraction molaire du gaz dans le liquide.

La vitesse de consommation du gaz dépend du coefficient de transfert de masse gaz-liquide, de l'aire interfaciale et de la force motrice exprimée en terme de différence de concentrations. La cinétique est ainsi la même pour tous les gaz possédant le même coefficient de transfert de matière.

### III-2-5- Modèle de Gaillard et Montfort

Gaillard et Montfort [27] ont modélisé la germination, la croissance et l'agglomération d'hydrates formés dans une boucle à re-circulation. Les essais réalisés en écoulement sont en effet plus représentatifs de ce qui est observé en production. Ils ont proposé un modèle semi-empirique qui permet d'évaluer la température pour laquelle la vitesse de croissance de l'hydrate est maximale. Ils ont proposé des expressions empiriques pour les vitesses de germination et de croissance :

$$J_p = k_0 \exp\left[-\frac{A}{RT}\right] (f - f_{eq})^m u^{m'} \quad (\text{Eq I. 90})$$

$$G = K \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (f - f_{eq})^m u^d L^b \quad (\text{Eq I. 91})$$

Où  $u$  désigne la vitesse du liquide et  $k$ ,  $A$ ,  $m$  et  $m'$  sont des constantes.

$L$  désigne la taille du cristal et  $K$ ,  $E$ ,  $d$  et  $b$  des constantes.

Le modèle de Gaillard et Montfort est avant tout un outil adapté pour tester l'efficacité des inhibiteurs cinétiques et des agents dispersants qui peuvent aider au transport des hydrates en évitant le bouchage des conduites. C'est un modèle semi-empirique, applicable pour leur système mais non transposable à d'autres systèmes.

### III-2-6- Modèle de Herri *et al.*

Herri *et al.* [22, 28-31] ont présenté un modèle qui tient compte de l'absorption du gaz, des germinations primaire et secondaire, de la croissance et de l'agglomération. L'objectif de leur travail était de décrire l'influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne d'un cristal d'hydrate et sur le nombre de particules. Le modèle est basé sur :

- Le transfert du gaz de la phase gaz à la phase liquide, basé sur la théorie du double film.
- Un bilan de matière sur le gaz dissous et un bilan de population sur les cristaux d'hydrate formés.
- La théorie de la cristallisation pour décrire la germination et la croissance.

Ils ont vérifié que l'absorption du gaz suit une loi de premier ordre :

$$r = k_L a (C_{int} - C_b) \quad (\text{Eq I. 92})$$

Avec :

$a$  : aire interfaciale pour le transfert de matière,  
 $k_L$  : coefficient de transfert de matière,  
 $C_{int}$  : concentration du méthane à l'interface gaz-liquide,  
 $C_b$  : concentration du méthane dans le « bulk ».

Le transfert de matière dans la couche limite est décrit par la théorie du double film. L'épaisseur de la couche limite est :

$$\delta = \frac{D_G}{k_L} \quad (\text{Eq I. 93})$$

Où  $D_G$  est la diffusivité du gaz.

Le modèle de Herri a été modifié et simplifié par Pic [22] qui a étudié l'effet d'inhibiteurs cinétiques sur la cristallisation d'hydrate de méthane. Le modèle repose sur deux bilans : un bilan de matière du méthane en solution et un bilan de population des cristaux d'hydrates en tenant compte des germination primaire et secondaire et la croissance. L'expression finale de la vitesse de germination primaire est :

$$B_1 = b_0 + k_1 (C - C_{eq})^q \quad (\text{Eq I. 94})$$

Avec :

$$b_0 = \frac{k_1 k_g^n a \delta (C - C_{eq})^{np}}{np + 1} \quad (\text{Eq I. 95})$$

L'expression de la vitesse de germination secondaire de type catalytique est :

$$B_2 = k_2 \mu_2 (C - C_{eq})^m \quad (\text{Eq I. 96})$$

L'expression de la vitesse de germination secondaire de contact (attrition) est :

$$B_2' = k_3 \mu_2 \quad (\text{Eq I. 97})$$

Pour la croissance, deux cas ont été distingués, la croissance limitée par la diffusion et la croissance limitée par la réaction d'intégration au cristal.

La vitesse linéaire de croissance dans le cas diffusionnel est :

$$G_{diff} = k_{g,diff} (C - C_{eq}) \quad (\text{Eq I. 98})$$

La constante  $k_{g,diff}$  est déterminée en réalisant un bilan de matière sur le méthane :

$$4\pi R^2 k_d (C - C_{eq}) = \frac{4\pi R^2}{V_m} k_{g,diff} (C - C_{eq}) \quad (\text{Eq I. 99})$$

Ce qui donne  $k_{g,diff} = k_d V_m$

Si la croissance est limitée par la réaction d'intégration au cristal, la vitesse de croissance linéaire est :

$$G_{réac} = k_{g,réac} (C - C_{eq})^p, \quad p = 1 \text{ ou } 2 \quad (\text{Eq I. 100})$$

La constante  $k_{g,réac}$  n'est pas calculable, mais Pic a donné une expression générale de la vitesse de croissance, tout en spécifiant si le système est en régime de diffusion ou de réaction.

1<sup>er</sup> cas si  $p = 1$ ,

$$G_{réac} = k_{g,réac} (C - C_{eq}) \text{ et } G_{diff} = k_{g,diff} (C - C_{eq})$$

Régime diffusionnel Si  $k_{g,réac} < k_{g,diff}$  et régime réactionnel dans le cas contraire.

1<sup>er</sup> cas si  $p > 1$ ,

Changement de régime à une concentration critique  $C_c$

Régime diffusionnel Si  $C < C_c$  et régime réactionnel dans le cas contraire.

Avec :

$$C_c = C_{eq} \left[ \frac{k_{g,diff}}{k_{g,réac}} \right]^{\frac{1}{p-1}} \quad (\text{Eq I. 101})$$

### ***III-3- Conclusion***

De nombreuses études ont été menées dans le but d'approcher la cinétique de la formation des hydrates. Ces études ont permis l'élaboration de modèles, souvent basés sur des études expérimentales. La démarche générale suivie dans ces études est la suivante :

- Etude expérimentale détaillée des paramètres cinétiques.
- Exploitation de ces données, pour illustrer l'effet de chaque paramètre.
- Utilisation d'un modèle classique (théorie de la germination par exemple) pour élaborer un modèle cinétique.

Compte tenu de la complexité du processus de la formation d'hydrate, qui fait intervenir des étapes de germination, croissance, transfert de matière et de chaleur, il est très difficile de proposer une expression générale de la vitesse de formation. C'est pourquoi la plupart des modèles développés ne sont applicables que dans des conditions expérimentales strictement définies.

## **IV- PRINCIPE ET APPLICATIONS DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE PROGRAMMEE**

L'étude de la formation d'hydrates de gaz dans les fluides de forage est rendue difficile du fait du caractère hétérogène de ces mélanges. Les fluides employés pour l'off-shore profond sont constitués d'une huile – le plus souvent d'origine minérale –, dans laquelle diverses phases sont dispersées. On y trouve différents solides en suspension ainsi qu'une phase aqueuse, généralement une saumure de chlorure de calcium, sous forme d'émulsion eau dans l'huile. Les techniques apparentées à l'analyse thermique, telle que l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry), sont des moyens d'étude particulièrement bien adaptés à de tels systèmes.

Cette section présente tout d'abord le principe et les applications classiques de la DSC. Dans un deuxième temps sont détaillées les applications spécifiques de cette technique à l'étude des phénomènes de cristallisation en émulsion, et à l'étude des conditions de formation d'hydrates de gaz dans les milieux dispersés.

### ***IV-1- Principe de la DSC***

Quand un matériau subit un changement d'état physique ou bien réagit chimiquement, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau, c'est le principe de l'analyse thermique. Un appareil de DSC est constitué de deux dispositifs calorimétriques. Pour cela on utilise deux creusets dans lesquels sont placés un échantillon référence et l'échantillon à tester comme on le voit sur la Figure I.10. Il est fréquent que le creuset « référence » soit vide. Par définition, le calorimètre différentiel permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les cellules de référence et de mesure, lors d'un programme de chauffe. Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement :

- Température,
- Liaisons thermiques avec l'extérieur,
- Nature et pression gazeuse.

On admet trois hypothèses :

- Le système (échantillon + cellule) possède une température homogène  $T_S$ , la cellule de référence possède une température  $T_R$ .
- Les capacités calorifiques des cellules de mesure et de référence,  $C_S$  et  $C_R$ , varient peu avec la température.
- La résistance thermique entre le bloc calorimétrique et la cellule de mesure est égale à celle entre le bloc et la cellule de référence, elle sera notée  $R$ .

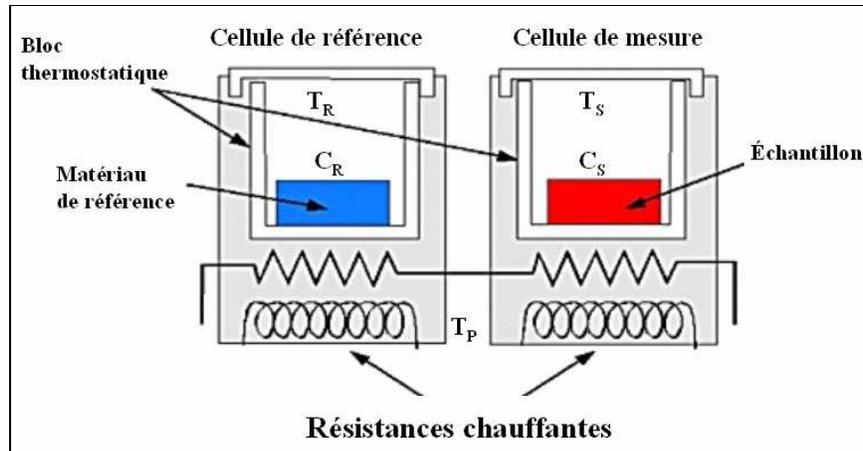


Figure I. 10 : Principe d'un appareil DSC.

#### IV-1-1- Bilan thermique et équation de base

Un bilan thermique appliqué au système (échantillon + cellule de mesure) donne :

$$\frac{dq_S}{dt} = -\frac{dh}{dt} + C_S \frac{dT_S}{dt} \quad (\text{Eq I. 102})$$

Un bilan thermique appliqué à la cellule de référence donne :

$$\frac{dq_R}{dt} = C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (\text{Eq I. 103})$$

Les flux thermiques allant du bloc calorimétrique, de température  $T_P$ , vers la cellule de mesure et la cellule de référence, à travers une résistance thermique  $R$ , peuvent s'exprimer selon la loi de transfert thermique comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{dq_S}{dt} &= \frac{T_P - T_S}{R} \\ \frac{dq_R}{dt} &= \frac{T_P - T_R}{R} \end{aligned} \quad (\text{Eq I. 104})$$

En combinant les équations I.102, I.103 et I.104, on obtient l'équation de base de la calorimétrie :

$$\frac{dq}{dt} = (C_S - C_R) \frac{dT_p}{dt} - \frac{dh}{dt} - RC_S \frac{d^2q}{dt^2} \quad (\text{Eq I. 105})$$

Ou encore :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_S - C_R) \frac{dT_p}{dt} - RC_S \frac{d^2q}{dt^2} \quad (\text{Eq I. 106})$$

$\frac{dq}{dt}$  = puissance enregistrée par le calorimètre (W).

$\frac{dh}{dt}$  = flux de chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W).

La variation d'enthalpie instantanée est donc la somme de trois termes : le premier représente la puissance enregistrée par le calorimètre, le deuxième exprime le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal, dû aux différences de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la référence, et le dernier rend compte des phénomènes transitoires liés aux échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique,  $R$  étant la résistance thermique entre l'échantillon et le four, et  $RC_e$  la constante de temps de la cellule contenant le produit. La chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon est donc directement reliée à la puissance enregistrée par le calorimètre.

#### IV-1-2- Applications de la DSC

Claudy [32] a donné une revue des principales applications de la DSC, qui sont :

- 1 Mesure de la capacité calorifique.
- 2 Mesure des températures de transitions : transitions du premier ordre (transition de phase, fusion, cristallisation), transitions cristallines ou dans les polymères, transitions ordre-désordre, transition vitreuse.
- 3 Mesure des variations d'enthalpie au cours de ces mêmes transitions.
- 4 Etudes de stabilité thermique.
- 5 Détermination de pureté.
- 6 Cinétique des transformations physiques ou chimiques.
- 7 Etude des émulsions : stabilité des émulsions, vitesse de germination.

On le voit, plusieurs des applications classiques de la DSC, notamment les points 6 et 7 de la liste ci-dessus, ont un rapport direct avec notre étude. Dans ce qui suit, nous revenons plus en détail sur ces points spécifiques

## IV-2- Application de la DSC aux études cinétiques

Il existe deux méthodes d'étude des cinétiques de réaction par DSC : la méthode isotherme et la méthode à vitesse de chauffe constante.

### IV-2-1- Méthode isotherme

On effectue un certain nombre d'expériences isothermes dont l'exploitation conduit à la compréhension du mécanisme cinétique. La seule condition est que la puissance dégagée soit suffisante pour être observée et analysée sans difficulté. Les méthodes isothermes, quand elles sont utilisables, sont particulièrement intéressantes pour étudier la cristallisation, les réactions successives ou le temps d'induction [33].

L'équation de base est :

$$\frac{d\chi}{dt} = f(\chi)A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (\text{Eq I. 107})$$

Avec :

$\chi$  : degré d'avancement de la réaction,

$E_a$  : énergie d'activation,

$T$  : température,

$R$  : constante des gaz parfaits.

La vitesse de la transformation est :

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{\Delta w}{Q} \quad (\text{Eq I. 108})$$

$Q$  est la quantité de chaleur de la réaction calculée entre le début et la fin de la réaction,  $\Delta w$  est le signal calorimétrique corrigé de la ligne de base.

De Bruijn *et al.* [33] ont utilisé la DSC pour décrire des réactions de cristallisation. Pour l'étude en isotherme, ils utilisent une fonction appelée équation d'Avrami-Erofeev. Si l'on dispose d'un nombre constant de nuclei, la vitesse s'écrit :

$$\frac{d\chi}{dt} = N_1 k_1 dt \quad (\text{Eq I. 109})$$

Si le nombre de nuclei n'est pas constant, l'équation précédente devient :

$$\frac{d\chi}{dt} = N_1 k_1 (1 - \chi) dt \quad (\text{Eq I. 110})$$

L'intégration de l'équation I.110 donne :

$$-\ln(1 - \chi) = \int N_1 k_1 dt = \int k_g dt \quad (\text{Eq I. 111})$$

Pour des réactions isothermes,  $k_g$  est constant, et le résultat obtenu est :

$$-\ln(1 - \chi) = k_g t \quad (\text{Eq I. 112})$$

Si la croissance a lieu en trois dimensions, on intègre l'équation I.111 pour obtenir :

$$-\ln(1 - \chi) = C_3 N_3 \left[ \int k_1 dt \right]^3 = k_g^3 t^3 \quad (\text{Eq I. 113})$$

On définit alors une fonction  $f(\chi)$  qui peut être utilisée dans l'équation I.107 :

$$f(\chi) = kt = \left[ -\ln(1 - \chi) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq I. 114})$$

Où  $n$  est égal au nombre de dimensions de la croissance.

#### IV-2-2- Méthode à vitesse de chauffe constante

La méthode isotherme est une méthode longue et délicate, ce qui amène les chercheurs à faire des mesures non isothermes. Claudy [32] a montré qu'il est possible d'extraire les mêmes informations d'une expérience à température variable puisqu'elle recoupe les expériences isothermes et contient les informations souhaitées.

L'équation a été modifiée pour le cas de la programmation linéaire en divisant par la vitesse de chauffe  $\beta$ , ce qui donne :

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{1}{\beta} f(\chi) A \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right] \quad (\text{Eq I. 115})$$

L'exploitation de cette équation donne accès aux paramètres cinétiques comme l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation.

### IV-3- Application de la DSC à l'étude de la germination dans les émulsions

#### IV-3-1- Etude de la stabilité d'émulsions

Une émulsion est une dispersion de gouttes d'un liquide dans un autre liquide. Les deux liquides ne sont pas totalement miscibles. Les émulsions de gouttes de liquide organique dans une solution aqueuse sont notées émulsions O/W. Les émulsions de gouttes d'eau dans un liquide organique (une huile) sont, elles, notées émulsions W/O. Les émulsions sont des systèmes complexes, non stables. Leur morphologie change au cours du temps. On peut assister à un changement de taille de gouttes, mais également à un changement du type d'émulsion. Les travaux de Clause *et al.* [34] ont montré qu'en soumettant un échantillon à un refroidissement puis un réchauffement, la DSC fournit des informations qualitatives et quantitatives. Ces informations concernent les températures et énergies de congélation et de fusion, le type d'émulsion, la taille des gouttes, la stabilité de l'émulsion, etc.

Dalmazzone et Clause [35] ont étudié les émulsions en refroidissement continu. Elles ont montré que la température de cristallisation d'une goutte d'eau dépend de sa taille. En effet, la solidification nécessite la formation d'un premier germe qui est très petit et les effets de capillarité doivent donc être pris en compte. Pour un germe sphérique de rayon  $R$ , la pression à l'intérieur du germe est supérieure à la pression à l'extérieur d'une quantité :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{Eq I. 116})$$

Où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre le germe solide et la solution liquide autour du germe. La conséquence de cette surpression est que l'équilibre solide-liquide n'est pas le même pour une goutte de taille  $R$  et pour l'eau en phase libre. Si on note  $T(R)$  la température d'équilibre pour la goutte de taille  $R$ , et  $T(\infty)$  la température d'équilibre pour l'eau en phase libre, on a :

$$\ln\left(\frac{T(R)}{T(\infty)}\right) = -\frac{2\gamma V^s}{RL_m} \quad (\text{Eq I. 117})$$

Avec :

$V^s$  : volume molaire du solide,

$L_m$  : enthalpie molaire de dissociation.

En réalisant des expériences de refroidissement de l'émulsion par DSC, on a remarqué que les gouttes cristallisent autour d'une valeur moyenne.

Le nombre de gouttes cristallisées entre l'instant  $t$  et l'instant  $t + dt$  est :

$$dN = N(t + dt) - N(t) = JV [N_0 - N(t)] dt \quad (\text{Eq I. 118})$$

Avec :

$J$  : vitesse de germination,

$N_0$  : nombre de gouttes initialement présentes dans l'émulsion,

$N$  : nombre de gouttes cristallisées entre l'instant initial et l'instant  $t$ ,

$V$  : volume de l'échantillon.

Si l'on refroidit l'échantillon à une vitesse constante  $\dot{T} = -\frac{dT}{dt}$ , le nombre  $dN$  peut s'exprimer en fonction de la température :

$$dN = N(T + dT) - N(T) = -\frac{JV[N_0 - N(T)]dT}{\dot{T}} \quad (\text{Eq I. 119})$$

Soit :

$$\Delta N = -\frac{JV[N_0 - N(T)]}{\dot{T}} \Delta T \quad (\text{Eq I. 120})$$

La température correspondant à la valeur maximale du rapport  $\frac{\Delta N}{\Delta T}$  est la température probable de cristallisation. La valeur de cette température est plus précise si l'échantillon contient un grand nombre de gouttes. En comparant des émulsions comportant des gouttes de tailles moyennes différentes, la DSC a permis de montrer que la température probable de cristallisation peut être corrélée au rayon des gouttes (Figure I.11).

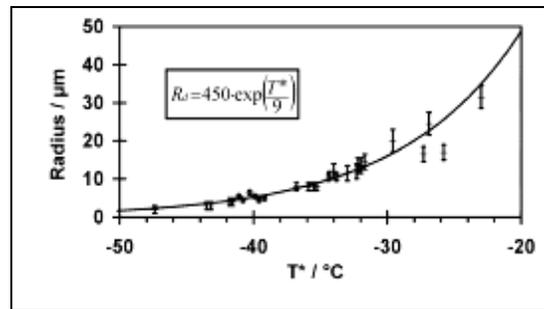


Figure I. 11 Courbe de corrélation entre la température probable de cristallisation et le rayon moyen des gouttes [36].

Dalmazzone et Clause [35] relient le flux de chaleur enregistré par le calorimètre au nombre de gouttes d'eau cristallisées par unité de temps selon la relation :

$$\frac{dh}{dt} = V\rho L_s \frac{dN}{dt} \quad (\text{Eq I. 121})$$

Où  $\rho$  est la masse volumique et  $L_s$  est la chaleur de solidification.

Pour un système mono-disperse, le pic de solidification a une allure proche d'une gaussienne (Figure I.12). Le sommet du pic donne la température probable de solidification  $T^*$ , qui est d'autant plus basse que le rayon moyen des gouttes de l'émulsion est petit. Ainsi, plus une émulsion est stable, plus la phase dispersée a la faculté de rester à l'état surfondu. En présence d'une émulsion poly-disperse, le signal de congélation présente plusieurs pics représentatifs des différentes tailles de gouttes (Figure I.13). Il est également possible de distinguer l'eau en émulsion de l'eau en phase libre. L'eau en phase continue cristallise à un seul moment lors du refroidissement de l'échantillon, donnant un pic de congélation d'allure raide situé à une température très supérieure à celle du pic de congélation de l'eau dispersée.

Ces particularités peuvent être mises à profit pour suivre l'évolution de la stabilité des émulsions au cours du temps, ou lors de cycles thermiques. Il a ainsi été démontré qu'une succession de cycles de formation et dissociation d'hydrates de gaz naturel dans un fluide de forage pétrolier déstabilisait rapidement ce dernier [4].

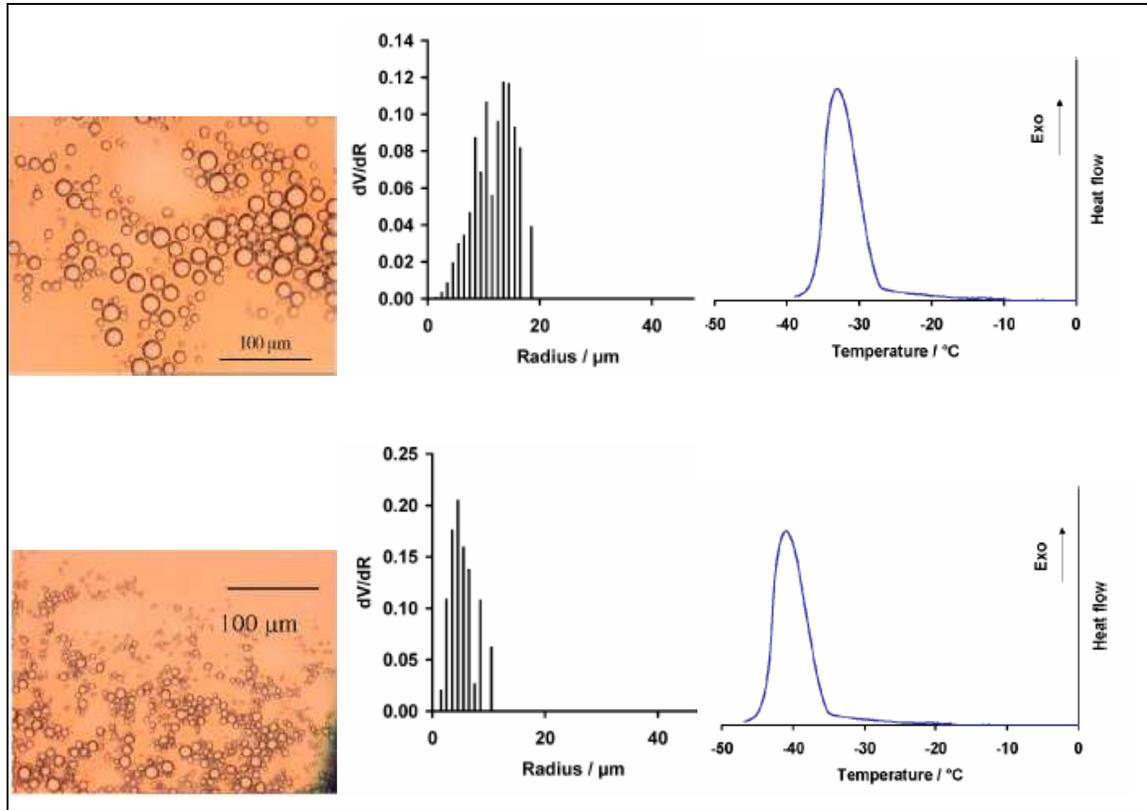


Figure I. 12 : Comparaison de deux émulsions de distribution en taille des gouttes différentes et pics de cristallisation correspondants [34].

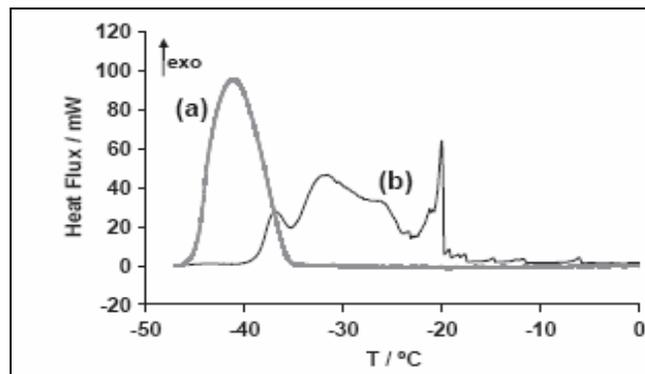


Figure I. 13 : Signal calorimétrique observé a) émulsion mono-disperse  
b) émulsion poly-disperse en présence d'une phase continue [34].

#### IV-3-2- Détermination de la vitesse de germination

Mutafschiev [37] a étudié la cristallisation d'émulsions d'eau dans l'acide stéarique. Il a utilisé la DSC pour faire des études cinétiques. Ses études ont montré qu'il est possible de mesurer la vitesse de germination. La variation du nombre de gouttes cristallisées est reliée au flux de chaleur selon l'équation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{v\rho\lambda} \frac{dh}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d^2n}{dt^2} \Delta t_c \quad (\text{Eq I. 122})$$

Avec :

$n$  : nombre de gouttes cristallisées,

$v$  : volume d'une goutte,

$\rho$  : densité d'une goutte,

$\lambda$  : chaleur de fusion par unité de masse,

$\frac{dh}{dt}$  : flux de chaleur libérée,

$\Delta t_c$  : temps moyen pour la cristallisation entière d'une goutte.

La résolution numérique de son équation a donné  $\Delta t_c = 4.10^{-4}$  s. On peut négliger ce terme dans l'équation I.122, ce qui donne :

$$\frac{dh}{dt} = v\rho\lambda \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq I. 123})$$

Et comme :

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)J \quad (\text{Eq I. 124})$$

On obtient :

$$J = \frac{1}{h_0 - h} \frac{dh}{dt} \frac{1}{v} \quad (\text{Eq I. 125})$$

Avec :

$h$  : chaleur libérée à l'instant  $t$ ,

$h_0$  : chaleur totale,

$J$  : vitesse de germination.

Dalmazzone [38] a étudié la solidification de petites gouttes. En supposant que la vitesse de solidification des gouttes est proportionnelle à la vitesse de germination  $J$ , au volume  $V$  et au nombre de gouttes non solidifiées, elle obtient :

$$\frac{dN}{dt} = JV(N_0 - N) \quad (\text{Eq I. 126})$$

Avec :

$N$  : nombre de gouttes solidifiées à l'instant  $t$ ,

$N_0$  : nombre total de gouttes.

En intégrant l'équation I.126, on obtient :

$$\ln\left(\frac{N_0}{N_0 - N}\right) = JVt \quad (\text{Eq I. 127})$$

Cette méthode permet de calculer le produit  $JV$  pour un temps fixé. En travaillant sur une émulsion mono-disperse, la valeur de la vitesse de germination  $J$  peut ainsi être déduite facilement.

Le tracé de  $\ln(J) = f\left(\frac{1}{T\Delta T^2}\right)$  a donné une corrélation linéaire, conformément à la théorie classique de la germination.

Charoenrein et Reid [39] ont utilisé la DSC pour déterminer la vitesse de germination de l'eau. Ils ont étudié les germinations homogène et hétérogène et ont montré que la vitesse de germination  $J$  peut être déterminée en traçant :

$$\ln\left(\frac{\left.\frac{dq}{dt}\right|_t}{\left.\frac{dq}{dt}\right|_{t_0}}\right) = f(t) \quad (\text{Eq I. 128})$$

Cela revient à intégrer le signal donné par l'appareil, et à diviser l'aire à un instant  $t$  par l'aire totale. La linéarité de cette courbe leur a permis de déduire que la germination est un processus cinétique du premier ordre. Les mesures obtenues par DSC permettent de déterminer l'effet de la température sur la vitesse de germination.

Comme Franks et Mathias [40], ils définissent une température réduite :

$$T_r = \frac{T}{T_{eq}} \quad (\text{Eq I. 129})$$

La vitesse de germination est donnée par l'expression suivante :

$$J = A \exp\left[\frac{B}{T_r^3 (1 - T_r)^2}\right] \quad (\text{Eq I. 130})$$

#### ***IV-4- Applications de la DSC dans le domaine des hydrates de gaz***

Les premières applications des techniques calorimétriques à l'étude des hydrates de gaz sont dues à Handa [41], qui a abondamment travaillé à la détermination des compositions, enthalpies de dissociation et chaleurs spécifiques des hydrates de méthane, de propane d'éthane et d'isobutane ainsi que d'échantillons d'hydrates de gaz naturels. Ce n'est que récemment que la DSC a été utilisée pour étudier le domaine de stabilité des hydrates, leur agglomération, et leur cinétique de formation.

##### **IV-4-1- Thermodynamique**

Fouconnier *et al.* [42] ont utilisé la DSC à pression atmosphérique pour étudier les hydrates modèles de  $\text{CCl}_3\text{F}$  dans des émulsions eau dans huile. Il a été montré que la quantité d'hydrate formée dépend du volume de l'échantillon, de la température et du temps. Ces résultats montrent l'importance de la cinétique dans le processus de formation des hydrates. Il a notamment montré grâce à une étude couplée DSC-Rayons X que l'hydrate se forme lors de la fusion de la glace. Il a également montré que les cristaux de glace formés lors du refroidissement peuvent agir comme des agents nucléants (précurseurs) de l'hydrate. Il a soumis des émulsions à des cycles de refroidissement- réchauffement pour étudier les transitions liquide-solide et vérifier la stabilité des émulsions et le rôle que joue l'hydrate pour déstabiliser les émulsions. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe du professeur Sjöblom qui a étudié la cinétique de formation des hydrates dans le même système par spectroscopie diélectrique [43].

Dalmazzone *et al.* [4, 9, 44] ont utilisé la DSC pour étudier la stabilité des hydrates de gaz dans des solutions électrolytes puis dans des émulsions eau dans huile et des fluides de forage. La DSC s'est révélée comme une méthode précise, plus rapide et bien moins coûteuse que les techniques habituelles. Un dispositif « portable » pour l'étude des hydrates sur champ a été développé par la société SETARAM à la suite de ces travaux [45]. Ces travaux ont en outre démontré que les modèles thermodynamiques développés pour la prédiction des domaines de stabilité des hydrates pouvaient s'appliquer sans restriction aux fluides de forage à base d'huile, et que l'état de dispersion de la phase aqueuse n'avait pas d'influence mesurable sur les coordonnées d'équilibre HLV.

##### **IV-4-2- Agglomération des hydrates dans les pétroles bruts**

Palermo *et al.* [46] ont étudié l'agglomération d'hydrates dans différents bruts pétroliers pour proposer un mécanisme d'agglomération. Une partie de leur étude a été menée par DSC. Il a été démontré que l'agglomération est due au fort caractère hydrophile de la surface de l'hydrate. L'agglomération ne provient pas du contact entre deux particules d'hydrate mais entre une particule d'hydrate et une goutte d'eau liquide. La cristallisation de la goutte est alors immédiate. La quantité d'hydrate formé n'est pas reliée au volume mais à la surface de la goutte. En d'autres termes, il se forme une coquille autour de la goutte et l'épaisseur de cette couche varie peu avec la taille de la goutte. En réalisant des cycles de refroidissement – réchauffement, ils obtiennent des pics de formation d'hydrate plus étroits et une période d'induction raccourcie. Les pics dissymétriques observés sont caractéristiques d'une cristallisation en masse ce qui prouve bien qu'il y a eu agglomération. Le mécanisme proposé pour décrire le processus l'agglomération de l'hydrate est représenté sur la Figure I.14.

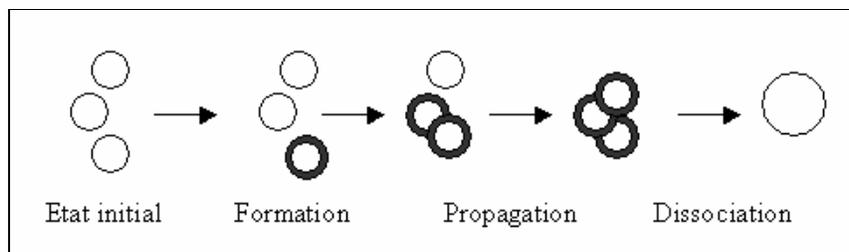


Figure I. 14 : mécanisme d'agglomération d'hydrates dans les émulsions selon. Palermo et al [46].

Ce mécanisme explique la déstabilisation des émulsions causée par une succession de phases de formation et de dissociation d'hydrates.

#### IV-4-3- Cinétique

Koh *et al.*[47, 48] ont utilisé la DSC pour tester des inhibiteurs cinétiques d'hydrates modèles de THF, qui se forment à pression atmosphérique. Ils ont travaillé au refroidissement en balayage de température pour déterminer les degrés de surfusion en fonction du type d'inhibiteur et ont également réalisé des études en isotherme après une trempe rapide de l'échantillon pour observer la cristallisation des hydrates de THF en fonction du temps. Ils ont ainsi pu tracer des courbes dites TTT (temps – température – transformation), qui permettent de comparer l'effet cinétique des inhibiteurs sur la formation de l'hydrate.

## IV- CONCLUSION

D'après cette étude bibliographique, on se rend compte de la complexité de modéliser la cinétique de cristallisation. La germination est une étape très importante du processus, mais elle reste aléatoire et peu connue. Des phénomènes de transport viennent s'ajouter quand il s'agit d'étudier la formation d'hydrates de gaz. Les modèles cinétiques proposés sont des modèles macroscopiques dont les paramètres sont calés sur des données expérimentales.

Les gouttes d'eau dispersées dans la phase huile permettent une réponse statistique qui modère l'aspect aléatoire de la germination. La DSC est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de ces systèmes. On détaillera l'étude expérimentale de la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage pétrolier dans le chapitre II.

## CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

Ce chapitre décrit l'étude expérimentale de la cinétique de formation d'hydrates de méthane dans des fluides de forage industriels à base d'huile réalisée dans le cadre de ce travail. La technique employée est l'Analyse Calorimétrique Différentielle sous pression (HP-DSC), dont on a pu voir au premier chapitre les avantages, tant pour l'étude des phénomènes de cristallisation en émulsion que pour l'étude des hydrates de gaz. A la suite des travaux réalisés au laboratoire, en collaboration avec l'IFP et l'UTC, la société SETARAM a développé une application haute pression basée sur un appareil de conception récente. Les premières mesures ont été réalisées sur une installation plus ancienne, plus limitée en pression. Par la suite, nous avons pu disposer du nouvel appareil, qui permet de simuler des conditions de fond marin correspondant à une profondeur voisine de 4000 m.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux matériaux utilisés. Elle comporte la description de la composition des fluides de forage étudiés, de leurs propriétés et de leur stabilité.

La deuxième partie décrit les installations expérimentales, basées sur les deux appareils DSC, en mettant l'accent sur les spécificités de chaque appareil. On détaille ensuite la procédure expérimentale en insistant sur les précautions à prendre pour assurer des mesures précises et on décrit enfin l'exploitation des résultats.

La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours d'une étude paramétrique visant à étudier les influences du sous-refroidissement, de la pression et de la composition du fluide sur la vitesse de formation d'hydrates de méthane. L'accent est mis sur la période d'induction, sur la vitesse de formation et sur le taux maximum de conversion atteint. Des observations sont tirées des expériences réalisées à force motrice élevée, et d'autres à force motrice faible, afin d'ouvrir la voie au travail de modélisation qui suivra.

## I- SYSTEMES ETUDIES

### I-1- Composition

Le gaz employé pour l'étude est du méthane N55 (pureté : 99,9995 %) fourni par Air Liquide.

L'étude a été réalisée sur des fluides de formulation industrielle fournis par l'IFP (Institut Français du Pétrole). Trois boues ont été formulées avec la même huile minérale et les mêmes phases solides, mais avec trois saumures de concentrations en  $\text{CaCl}_2$  différentes, soit 10%, 15% et 20% en poids. Leur composition est détaillée dans le Tableau II.1. La comparaison du comportement de ces boues permettra d'étudier l'effet de la concentration en sel sur la cinétique de formation des hydrates. Il est important de préciser que le  $\text{CaCl}_2$  est le seul composé dissous dans l'eau en quantité notable, les autres solides étant très peu hydrosolubles.

Composé	Masse
Huile HDF2000	642 g (800ml)
Résine Pliolite	19,26 g
Emulsifiant 7155	13,48 g
Agent mouillant DAG	5,78 g
Chaux	2,60 g
Argile Carbogel	11,30 g
Saumure $\text{CaCl}_2$ 10%,15% ou 20% en poids	200 ml
Baryte	385 g

Tableau II. 1 : Formulation boue HDF (10%,15% ou 20%  $\text{CaCl}_2$ ).

L'huile HDF 2000 est une huile minérale de faible toxicité, composée essentiellement d'hydrocarbures saturés. Elle est le produit de la désaromatisation de l'huile HDF 200, dont la composition est donnée dans le Tableau II.2.

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	total
n alcanes	-	-	0,06	0,32	1,00	1,46	1,85	1,86	1,46	0,91	0,49	0,18	0,15	9,74
iso paraffines	-	-	0,17	0,74	3,49	8,42	18,93	13,34	11,29	4,83	3,06	-	-	64,27
naphènes	-	0,04	0,65	2,67	3,13	1,88	-	-	-	-	-	-	-	8,37
aromatiques	0,11	0,43	3,04	6,35	1,76	-	-	0,92	0,97	0,29	-	-	-	13,87
saturés C20+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,58	1,62	0,55	3,75
total	0,11	0,47	0,58	10,08	9,38	19,46	20,78	16,12	13,72	6,03	5,13	1,80	0,70	100,00

Tableau II. 2 : Composition de l'huile HDF 200 [49].

L'impact sur l'environnement des déblais pollués par les boues à base d'huile a entraîné de fortes restrictions dans leur utilisation dans de nombreuses régions du monde et a conduit au développement de fluides de forage synthétiques plus respectueux de l'environnement. Dans le cadre de la recherche de fluides de forage à hautes performances moins toxiques et plus facilement biodégradables, une quatrième boue de composition identique (Tableau II.3), mais

réalisée à base d'huile végétale, a également été étudiée. La concentration de la saumure en  $\text{CaCl}_2$ , 15% en poids, permettra une comparaison avec le fluide à l'huile minérale de même concentration afin de mettre en évidence un éventuel effet de la nature de l'huile sur la formation d'hydrates de méthane.

<b>Composé</b>	<b>Masse</b>
Huile VLV	688 g (800ml)
Résine Pliolite	19,26 g
Emulsifiant 7155	13,48 g
Agent mouillant DAG	5,78 g
Chaux	2,60 g
Argile Carbogel	11,30 g
Saumure $\text{CaCl}_2$ 15% en poids	200 ml
Baryte	385 g

**Tableau II. 3 : Formulation boue VLV (15%  $\text{CaCl}_2$ ).**

L'huile Radiagreen© BDMF VLV (Oleon NV, Belgique) est composée exclusivement d'esters d'acides gras. Elle est commercialisée spécifiquement pour la formulation de fluides de forage non éco-toxiques, et son nom signifie « Very Low Viscosity » car elle est moins visqueuse que la plupart des huiles végétales.

Dans la suite, on notera :

Fluide #1 : fluide à l'huile HDF 2000, saumure à 10%  $\text{CaCl}_2$  en poids

Fluide #2 : fluide à l'huile HDF 2000, saumure à 15%  $\text{CaCl}_2$  en poids

Fluide #2' : fluide à l'huile VLV, saumure à 15%  $\text{CaCl}_2$  en poids

Fluide #3 : fluide à l'huile HDF 2000, saumure à 20%  $\text{CaCl}_2$  en poids

## ***I-2- Propriétés***

Avant de présenter les résultats de l'étude cinétique proprement dite, il semble nécessaire de préciser certaines propriétés des fluides étudiés, susceptibles de perturber les mesures ou d'avoir une influence sur la vitesse de formation des hydrates.

### **I-2-1- Viscosité des huiles**

L'huile assurant le transport du gaz entre la phase vapeur et les gouttelettes de saumure, sa viscosité est supposée avoir une influence directe sur la cinétique. Les viscosités des deux huiles HDF et VLV ont été mesurées à 20 °C en utilisant un tube viscosimétrique de constante  $K = 3,97 \cdot 10^{-2}$ . On mesure le temps de passage d'un volume calibré d'huile dans le tube, et connaissant sa masse volumique, on calcule la viscosité par la relation  $\eta = K\rho t$ . Les masses volumiques des huiles HDF et VLV ont été obtenues grâce à un densimètre à tube vibrant (DMA 4500, Anton Paar) pour des températures allant de 0°C à 20 °C. Les résultats des mesures de masse volumique sont rassemblés dans le Tableau II.4. Les résultats des mesures de viscosité sont donnés dans le Tableau II.5.

T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	
	VLV	HDF
0	0,877	0,825
5	0,873	0,822
10	0,869	0,819
20	0,862	0,812

**Tableau II. 4 : Masse volumique des huiles VLV et HDF en fonction de la température.**

Huile	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	$\eta_1$ (mPa.s)	$\eta_2$ (mPa.s)
VLV	0,862	121	120	4,14	4,11
HDF	0,812	92	94	2,97	3,03

**Tableau II. 5 : Viscosité des huiles VLV et HDF à 20 °C.**

Pour chaque huile, deux tests de viscosité ont été réalisés donnant des durées d'écoulement t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub>. Comme on peut le voir, la viscosité de l'huile VLV - environ 4,1 mPa.s- est très proche de celle de l'huile HDF - environ 3,0 mPa.s-.

#### I-2-2- Stabilité des fluides de forage

La granulométrie et la stabilité des émulsions eau dans huile qui forment la base liquide des fluides étudiés sont des caractéristiques essentielles pour notre étude, et ce pour deux raisons. Une première raison d'ordre général : on a vu dans le chapitre bibliographique que la vitesse de germination en émulsion dépend fortement de la distribution granulométrique de la phase dispersée. Une seconde raison, plus particulière : la formation d'hydrate sera d'autant plus facilitée que l'aire d'interface entre la phase aqueuse et la phase huile saturée en méthane sera importante. Il est donc indispensable de caractériser, au moins de façon semi-quantitative, la stabilité des émulsions dans les systèmes étudiés.

Comme expliqué au premier chapitre, la forme du pic et la température de congélation d'une phase dispersée en émulsion renseigne sur la granulométrie et la stabilité de l'émulsion. La stabilité des fluides forage a été testée au cours d'un refroidissement à 10 K/min jusqu'à -80°C, en utilisant un DSC 111 (SETARAM, France). Sur la Figure II.1, le pic exothermique observé pendant le refroidissement correspond à la cristallisation des gouttes d'eau en émulsions. Cette cristallisation a lieu à une température de -65°C, valeur en accord avec les valeurs trouvées par Kharrat sur des systèmes similaires [4]. La forme du pic de cristallisation est caractéristique d'une émulsion régulière et stable.

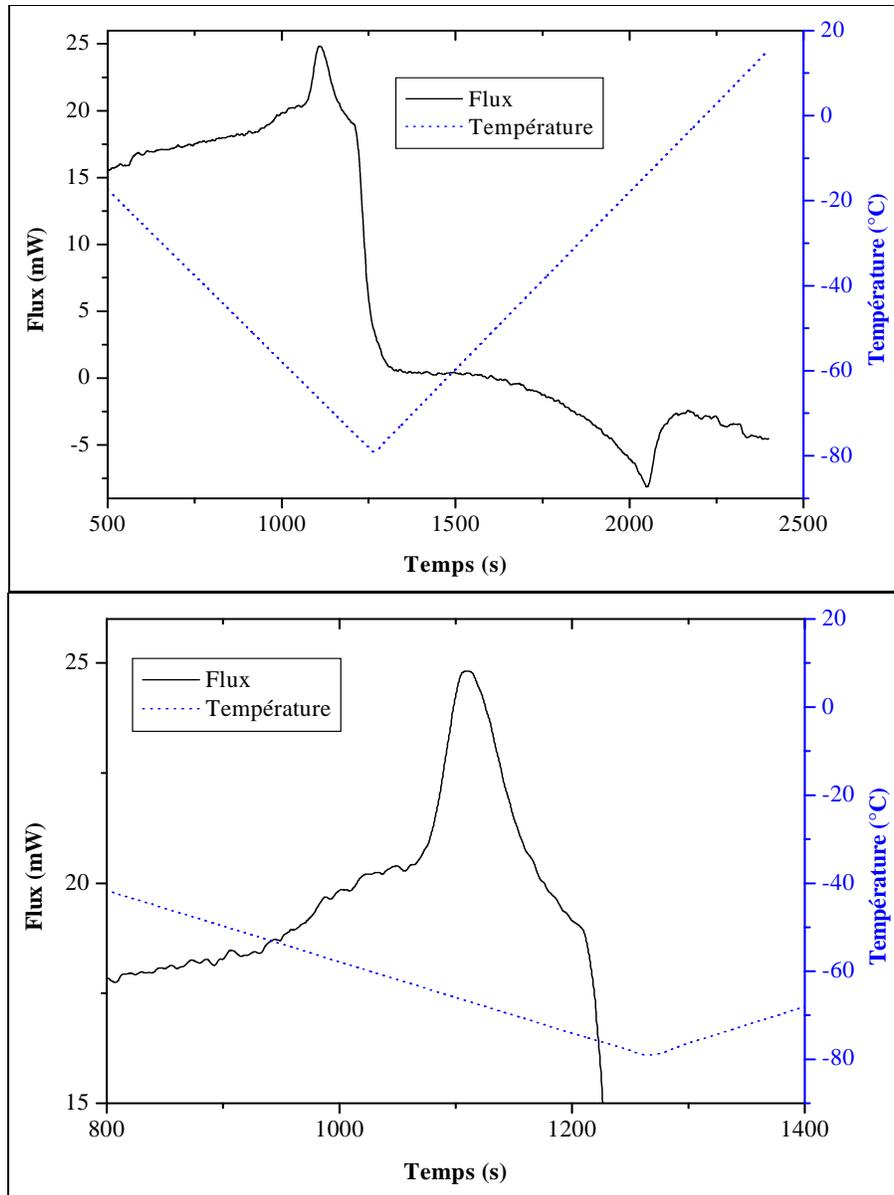


Figure II. 1 : Test de stabilité d'un fluide de forage. Haut : pics de cristallisation et de fusion de la saumure en émulsion. Bas : grossissement du pic de cristallisation.

### II-2-3- Effet de la chaux

La plupart des solides présents dans les fluides de forage sont pratiquement insolubles dans l'eau. Seule la chaux serait susceptible de se dissoudre en quantité non négligeable dans la saumure. Il convenait de vérifier si la présence de chaux a une influence sur les données d'équilibre de phases Hydrate + Liquide + Vapeur.

Les tests ont été réalisés avec une solution de concentration en  $\text{CaCl}_2$  égale à 16,47% massique, dans laquelle nous avons tout d'abord mesuré les températures de fin de dissociation de l'hydrate de méthane, pour des pressions allant de 10 à 40 MPa. Nous avons ensuite ajouté un excès de chaux à la solution, agité le tout vigoureusement avant de laisser

décanter pendant 16 heures. Nous avons enfin prélevé un nouvel échantillon de liquide surnageant et mesuré les températures de fin de dissociation de l'hydrate de méthane à des pressions identiques. La Figure II.2 rassemble les températures limites de stabilité de l'hydrate de méthane dans les deux solutions en fonction de la pression. Les écarts observés restent dans les limites de la précision expérimentale.

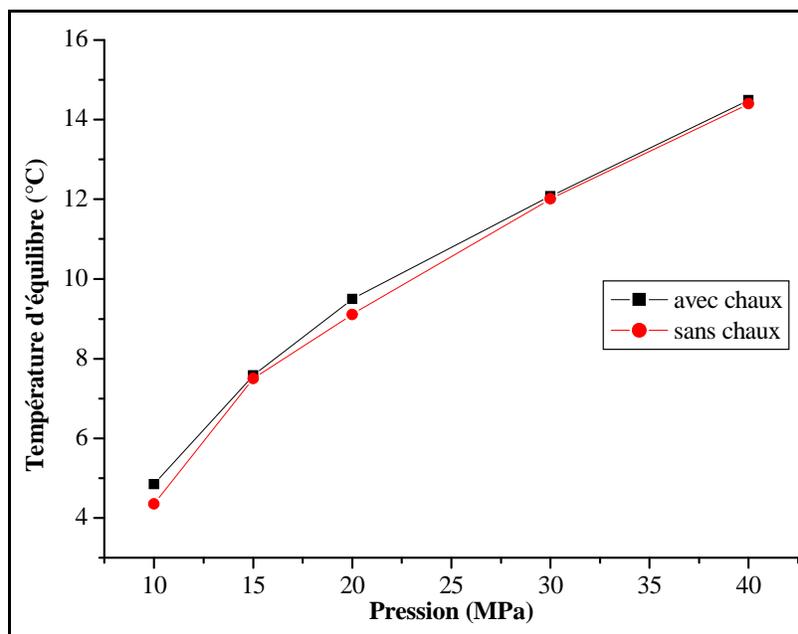


Figure II. 2 : Température d'équilibre de l'hydrate pour une solution à 16,47% en poids de  $\text{CaCl}_2$ , avant et après mise en contact avec un excès de chaux.

Ces mesures indiquent que la présence de chaux dans la phase huile n'affecte pas de manière mesurable les données d'équilibre. Elles confirment les observations déjà rapportées [4], montrant que les limites de stabilité des hydrates dans les fluides de forage sont les mêmes, aux incertitudes expérimentales près, qu'en présence de solutions aqueuses continues.

## II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Deux dispositifs expérimentaux ont été successivement utilisés pour l'étude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage. Dans ce qui suit, chaque montage est décrit et les points forts et les points faibles de chacun d'entre eux sont pointés.

### II-1- DSC 111

Le premier montage (Figure II.3) était bâti autour d'un analyseur DSC 111 de marque SETARAM, équipé de cellules à pression contrôlée d'un volume interne de 200  $\mu\text{l}$ , dont la pression de service est donnée pour 10 MPa. L'échantillon devait être injecté dans la cellule par le tube de raccordement au circuit gazeux (Figure II.4) grâce à une seringue munie d'une aiguille fine de 10 cm de long.

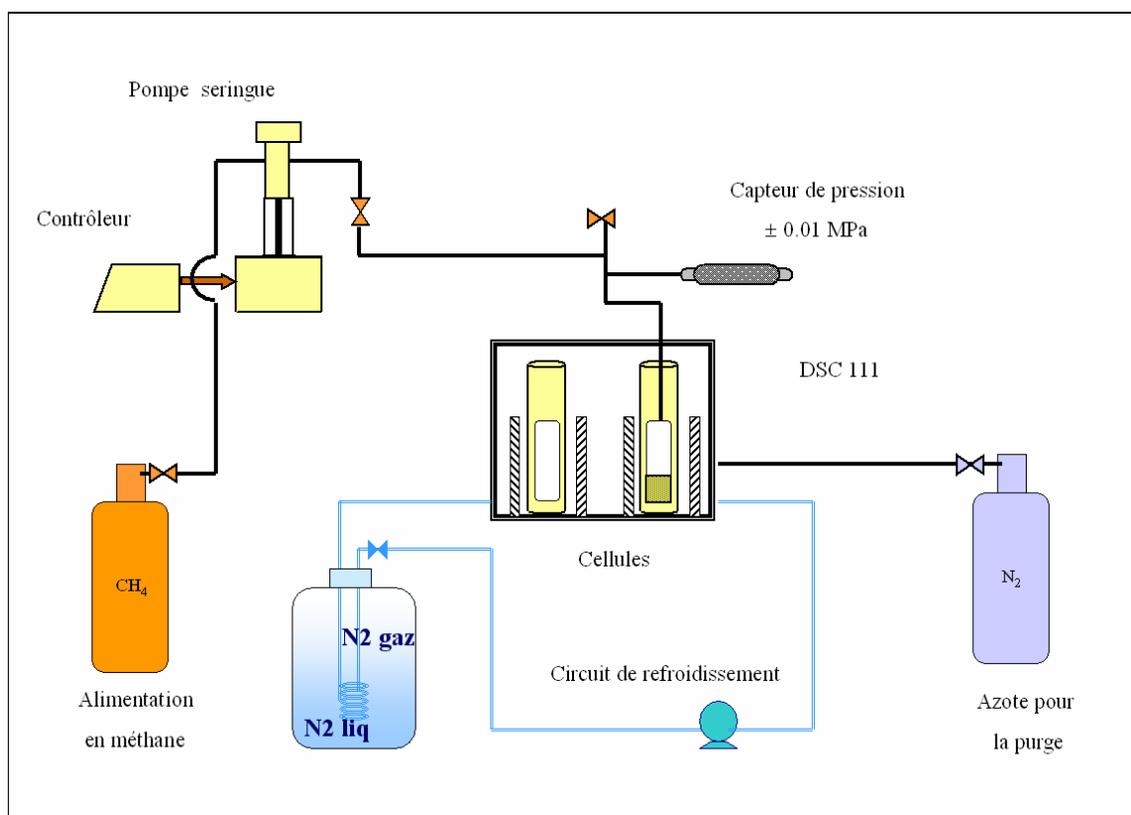


Figure II. 3 : Montage expérimental I, le DSC 111 [4].

Le système de refroidissement par circulation d'azote réfrigéré est très efficace et autorise un refroidissement rapide (maximum 10 K/min) jusqu'à des températures très basses (153K minimum). Ceci permet notamment de tester la stabilité d'émulsions à base de saumures à fortes concentrations saline, qui cristallisent à des températures très basses.

Les principaux points faibles du DSC 111 sont :

- La pression d'expérience, limitée à 10 ~ 12 MPa, ne permet pas de simuler les conditions de l'off-shore à grande profondeur.
- Le refroidissement par un circuit d'azote s'avère très coûteux, et ne permet pas de réaliser des isothermes de longue durée. Les cellules, fermées par un bouchon serti par un joint d'aluminium (Figure II.4), s'avèrent peu commodes à l'usage.

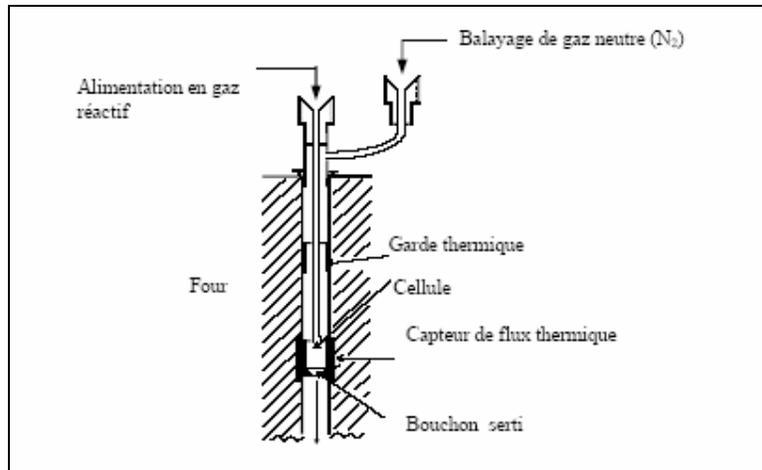


Figure II. 4 : Section d'une cellule placée dans le bloc calorimétrique du DSC 111 [4].

## II-2- HP micro-DSC VII

Le deuxième montage utilisait un HP  $\mu$ DSC VII (Figure II.5). Cet appareil a été développé par SETARAM, en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, à la suite des travaux réalisés sur le DSC 111 [50]. Il est notamment conçu pour constituer un équipement portable de caractérisation des fluides de forage sur champ. Il est équipé de cellules haute pression en Hastelloy, de 0,5 ml de volume interne, connectées à une source de gaz externe. Elles permettent de travailler sur un domaine de pression atteignant 40 MPa. Les cellules sont fermées par un bouchon vissé, l'étanchéité de l'ensemble étant assurée par un joint élastomère retenu par une bague anti-extrusion. Cette fois, l'échantillon est introduit dans la cellule avant fermeture, ce qui simplifie les manipulations.

Le domaine de températures va de  $-45^{\circ}\text{C}$  à  $+120^{\circ}\text{C}$ , le refroidissement étant assuré par des éléments Peltier refroidis par une circulation d'eau réfrigérée. La pressurisation du gaz était, dans notre montage, assurée par une pompe seringue de marque ISCO, modèle 100 DM, de volume interne 100 ml et de pression maximale d'utilisation 70 MPa. Un capteur de pression 0-70 MPa connecté en sortie des cellules mesurait la pression avec une précision de 0,01 MPa.

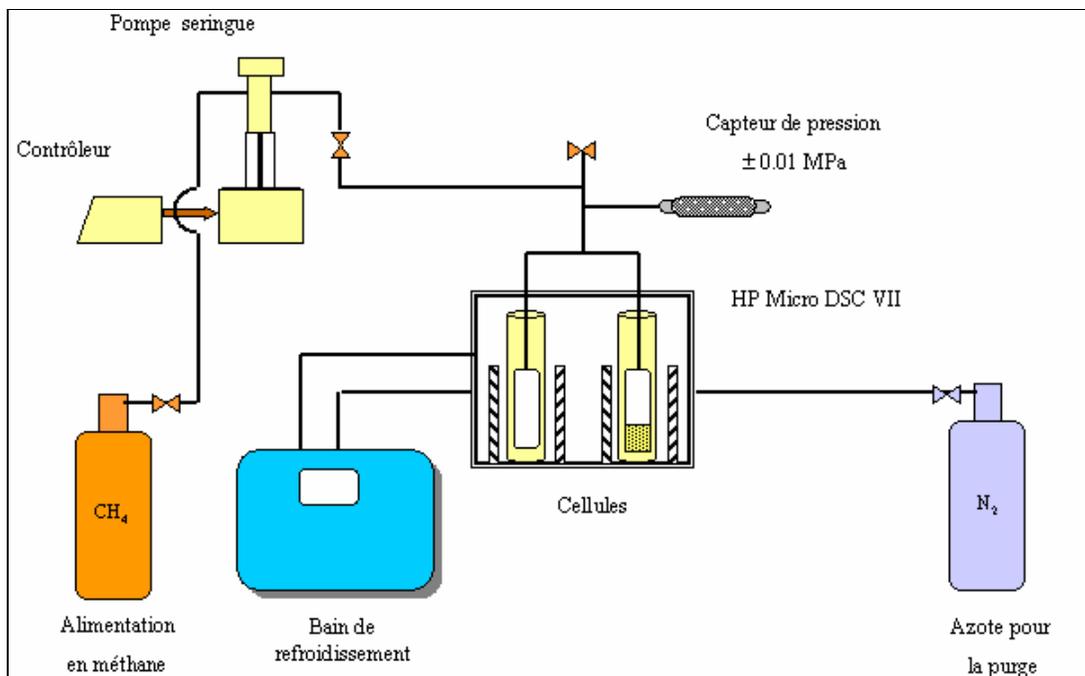


Figure II. 5 : Installation expérimentale : HP micro DSC VII.

### II-3- Etalonnages

Un analyseur DSC doit être étalonné en température et en enthalpie. La méthode standard consiste à utiliser le signal de fusion d'un corps pur, dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues avec précision. Il existe de nombreux standards calorimétriques, répertoriés dans la référence [51], permettant un étalonnage sur tout le domaine de températures.

Il est préférable de faire l'étalonnage dans une plage de températures couvrant le domaine expérimental étudié. Le DSC 111 a été étalonné en utilisant la fusion du mercure (99,9999 %,  $T_f = 234,4$  K) et du gallium (99,9999 %,  $T_f = 302,9$  K). Le HP  $\mu$ DSC VII, qui était livré étalonné en enthalpie, a été étalonné en température en utilisant la fusion d'eau pure fraîchement distillée et du diphényle éther ( $T_f = 300,03$  K [51]). La Figure II. 6 montre les pics de fusion obtenus. On a également intégré ces signaux afin vérifier l'étalonnage en enthalpie (Tableau II.6). La précision généralement admise pour les mesures DSC est de  $\pm 0,2$  K en température et  $\pm 1$  % en enthalpie. La précision obtenue est donc très satisfaisante en ce qui concerne l'eau. L'écart plus important observé avec le diphényle éther peut être dû à des impuretés.

Composé	$\Delta H_{\text{fusion}}$ théorique	$\Delta H_{\text{fusion}}$ mesurée	écart relatif
Eau	335	334,77	0,07%
Diphényle éther	107,1	105,26	1,72%

Tableau II. 6 : Résultats de l'étalonnage en enthalpie du micro DSC IIV.

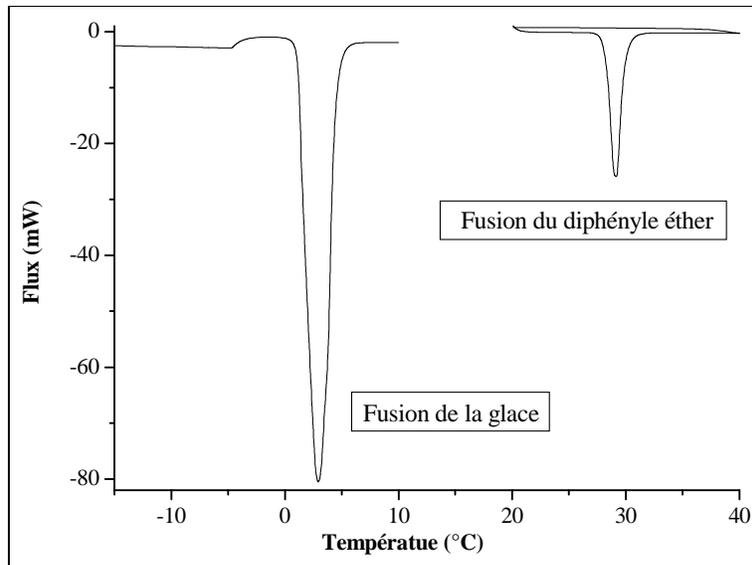


Figure II. 6 : Fusion de la glace et du diphenyle éther à vitesse de chauffe de 0,5K/min.

#### II-4- Mode opératoire

La procédure expérimentale mise au point pour les mesures de vitesse de formation de l'hydrate de méthane dans les fluides de forage se déroule comme suit :

- Le fluide est agité avant chaque prélèvement pendant 2 min à l'aide d'un homogénéisateur Ultra Turrax T8, à une vitesse d'agitation de 20000 tour/min.
- Un nouvel échantillon est pris pour chaque mesure pour s'affranchir des problèmes liés à la germination secondaire.
- L'échantillon prélevé, d'un volume de 50  $\mu$ l environ, est pesé sur une balance analytique de 0,01 mg de précision.
- La cellule contenant l'échantillon est placée dans le bloc calorimétrique et raccordée au circuit gaz.
- On réalise une purge pour chasser l'air du ciel gazeux de la cellule, puis on applique la pression de travail, qui sera maintenue constante grâce à la pompe seringue durant toute l'expérimentation.
- On laisse diffuser le méthane pendant 30 min. Des essais ont permis de montrer que la reproductibilité des mesures n'était pas modifiée par un allongement de la période de diffusion au-delà de 30 min, et on suppose donc que ce temps suffit à assurer la saturation de l'huile.
- On déclenche ensuite le programme thermique, qui comporte trois phases :
  - Un refroidissement à 5K/min jusqu'à la température d'isotherme  $T_{iso}$ .
  - Une isotherme à  $T_{iso}$  pendant une durée fixée.
  - Un réchauffement jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 1K/min.

On voit sur la Figure II.7, représentant l'enregistrement du flux thermique pendant les trois phases, le pic exothermique correspondant à la formation de l'hydrate pendant la phase isotherme, et le pic endothermique de dissociation pendant le réchauffement. La

même procédure a été répétée avec les différents fluides étudiés, en faisant varier le degré de sous-refroidissement, la pression de méthane et la durée de l'isotherme.

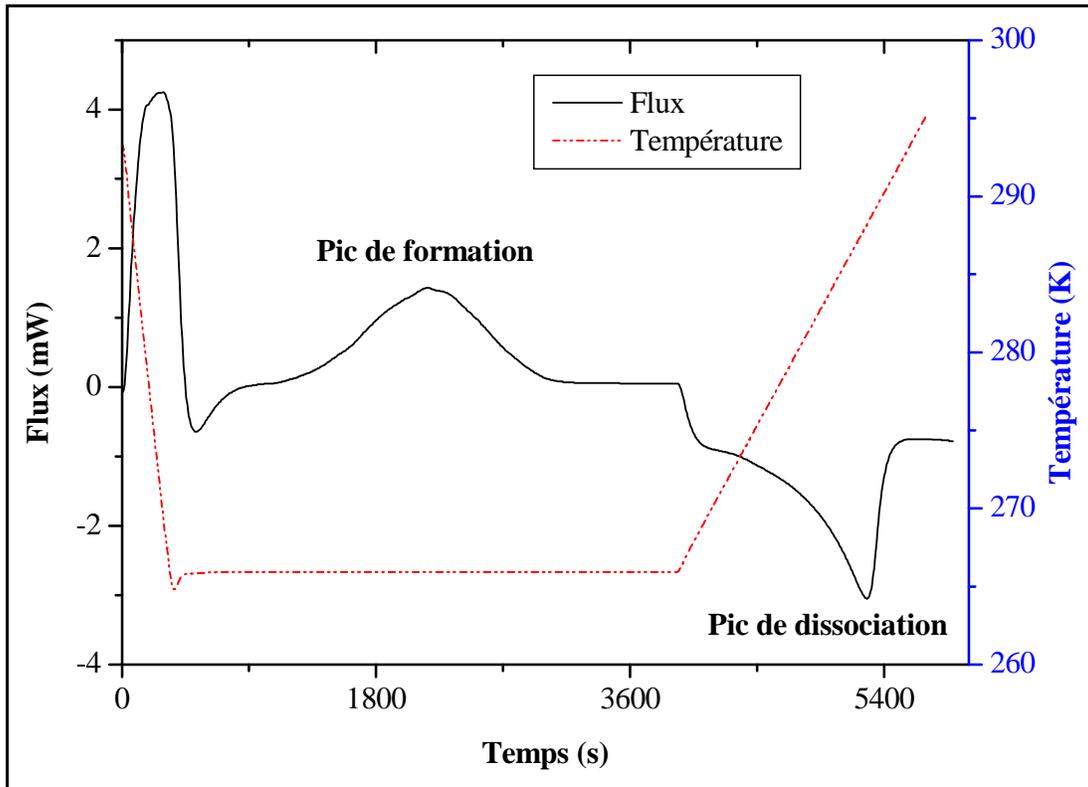


Figure II. 7 : Thermogramme représentant les pics de formation et de dissociation de l'hydrate.

### II-5- Exploitation des thermogrammes

L'exploitation des thermogrammes obtenus dépend des conditions opératoires. Pour des pressions supérieures à 20 MPa, le pic de formation est net et se distingue facilement de la ligne de base. Dans ce cas, le pic de formation est facilement exploitable pour un suivi direct de la formation d'hydrates avec le temps.

Cependant, seule l'enthalpie de dissociation permet de mesurer rigoureusement la quantité d'hydrate. En effet, la formation se faisant par rupture de surfusion, à une température qui dépend fortement des conditions opératoires, il n'existe pas dans la littérature de valeur de référence pour l'enthalpie de formation de l'hydrate de méthane. La cristallisation en émulsion nécessitant des degrés de sous-refroidissement très élevés, on ferait une approximation grossière en assimilant les enthalpies de formation et de dissociation. C'est pourquoi les quantités d'hydrates ont été déduites de l'intégration du pic de dissociation. L'avancement de la réaction est ensuite obtenu grâce à l'aire du pic de formation :

$$n_{hydrate}(t) = \frac{A(t)}{A(\infty)} \frac{E_{diss}}{\Delta H_{diss}}$$

$A(t)$  représente l'aire sous le signal thermique de formation entre l'origine et le temps  $t$ ,  $A(\infty)$  l'aire totale du pic de formation,  $E_{diss}$  l'intégration du pic de dissociation et  $\Delta H_{diss}$  l'enthalpie molaire de dissociation de l'hydrate de méthane. Nous avons retenu la valeur publiée par Handa [41], soit  $54,190 \text{ KJmol}^{-1}$  correspondant à un nombre d'hydratation égal à 6.

A plus faible pression, le signal de formation est difficilement détectable, même si la dissociation obtenue au réchauffement prouve que l'hydrate s'est bien formé. Nous avons donc choisi dans ce cas d'exploiter les pics de dissociation obtenus après des périodes isothermes de durée variable.

### II-5-1- Isothermes de durée variable

La procédure est la suivante : plusieurs isothermes à froid, de durées  $t_{iso}$  différentes, sont réalisées à pression de méthane et température fixées, en prenant un nouvel échantillon à chaque nouvelle mesure. L'intégration du pic de dissociation obtenu lors du réchauffement qui suit chaque isotherme donne une énergie, qui permet de calculer la quantité d'hydrate formé. On fait l'hypothèse que celui-ci ne se forme que pendant l'isotherme, ce qui permet de tracer des courbes  $n_{hydrate}(t_{iso})$ .

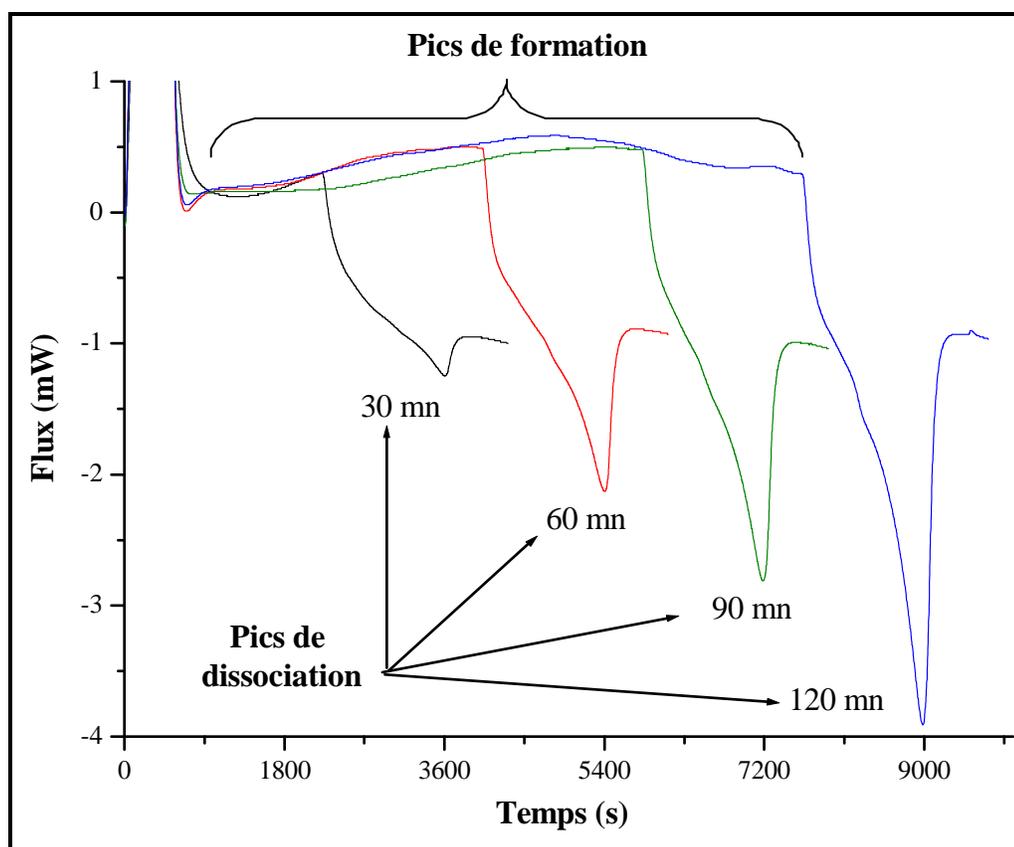


Figure II. 8 : Pics de dissociation de l'hydrate après des isothermes de durées variables,  
Fluide #1, P= 11 MPa et  $T_{iso} = 263 \text{ K}$ .

La Figure II.8 montre une série d'isothermes réalisées avec le Fluide #1 sous une pression de 11 MPa. Les pics de formation ne sont pas bien définis et sont donc peu exploitables. On remarque que l'aire du pic de dissociation augmente avec la durée de l'isotherme.

## II-5-2- Normalisation

Le but de cette normalisation est de tenir compte de l'effet de sel, qui limite la quantité d'hydrate qu'il est possible de former dans une saumure de concentration donnée, à une température donnée et sous une pression de gaz donnée. La courbe présentée sur la Figure II.9 montre les températures limites de stabilité de l'hydrate de méthane en fonction de la concentration en sel de la phase aqueuse, pour une pression donnée de gaz. Les flèches symbolisent le parcours thermique de la saumure en émulsion au cours d'un essai DSC. Durant l'isotherme à  $T_{iso}$ , l'hydrate pourra se former jusqu'à ce que la concentration de la solution atteigne la valeur d'équilibre  $x_{eq}(T_{iso}, P)$ . La Figure II.10 illustre le processus à l'échelle d'une goutte de saumure en émulsion, si on admet que l'hydrate forme une croûte à l'interface eau / huile.

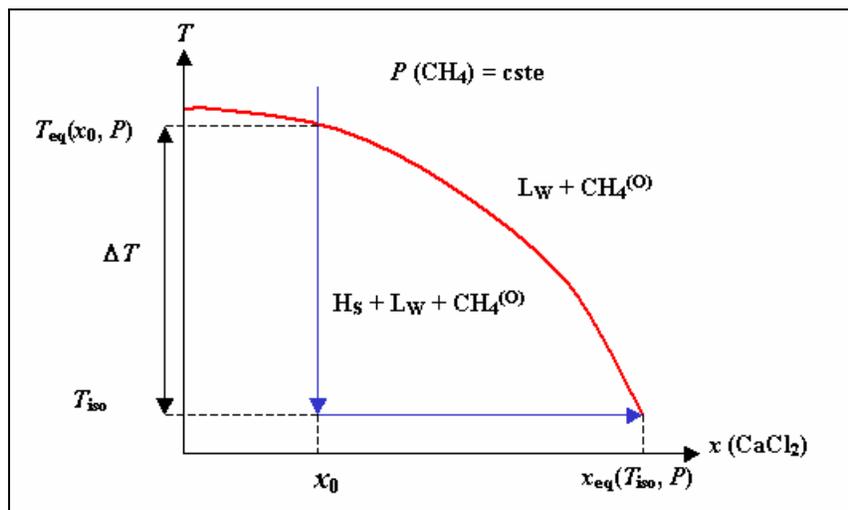


Figure II. 9 : Courbe isobare d'équilibre HLW en présence de solution de  $\text{CaCl}_2$ . Hs : hydrate de méthane ; Lw : eau en phase liquide;  $\text{CH}_4^{(O)}$  : méthane dissous dans la phase huile.

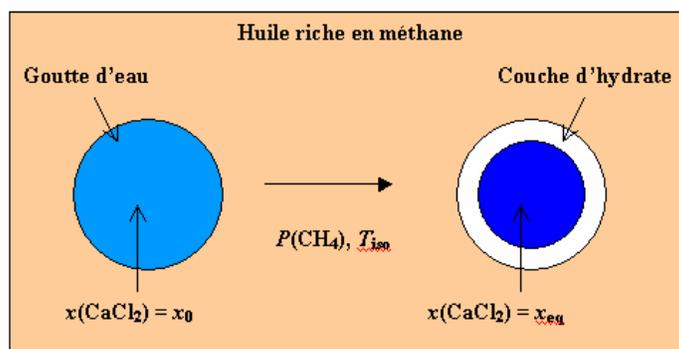


Figure II. 10 : La goutte d'eau se concentre en sel lorsque l'hydrate se forme.

La différence  $x_{eq} - x_0$  définit une quantité maximale d'eau convertible en hydrate. Nous avons choisi de rapporter les quantités d'hydrate mesurées à cette quantité maximale théorique afin d'obtenir un taux de conversion, exprimé en %. Pour cela, la concentration d'équilibre a été calculée pour chaque expérimentation, en fonction de la pression de méthane et de la température d'isotherme, en utilisant le modèle thermodynamique décrit au premier chapitre.

Dans le cas d'une émulsion eau dans huile, la phase aqueuse n'a de contact qu'avec la phase huile. La condition d'équilibre relative au méthane doit donc s'écrire entre le méthane adsorbé dans la phase hydrate et le méthane dissous dans l'huile :

$$f_{CH_4}^{huile} = f_{CH_4}^{hydrate} \quad (\text{Eq II. 1})$$

On a admis l'hypothèse d'un équilibre entre les phases huile et vapeur, ce qui permet d'écrire :

$$f_{CH_4}^{gaz} = f_{CH_4}^{huile} = f_{CH_4}^{hydrate} \quad (\text{Eq II. 2})$$

Cette hypothèse suppose que l'huile soit effectivement saturée en méthane au moment où la réaction a lieu. La fugacité du méthane en phase gaz a été calculée en réalisant une corrélation des données issues des tables du Thermodynamic Research Center [52] sur un domaine de température allant de 230 à 330K et un domaine de pression allant de 85 à 1000 bar. On exprime alors le coefficient de fugacité sous forme d'un polynôme en  $P$  :

$$\varphi = \frac{f}{P} = aP^4 + bP^3 + cP^2 + dP + e \quad (\text{Eq II. 3})$$

Les coefficients a, b, c, d et e dépendent de la température :

$$a = -3,81 \cdot 10^{-14} T + 1,25 \cdot 10^{-11}$$

$$b = 9,17 \cdot 10^{-11} T - 3,07 \cdot 10^{-8}$$

$$c = -7,80 \cdot 10^{-8} T + 2,75 \cdot 10^{-5}$$

$$d = 2,71 \cdot 10^{-5} T - 1,01 \cdot 10^{-2}$$

$$e = -2,39 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,36 \cdot 10^{-2} T - 9,29 \cdot 10^{-1}$$

Cette fugacité est ensuite utilisée dans le modèle de Van der Waals et Platteeuw pour calculer le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate, comme décrit au premier chapitre.

### III- RESULTATS ET DISCUSSION

#### III-1- Effet du sous-refroidissement

Le sous-refroidissement, noté  $\Delta T$ , est cité dans la littérature comme un paramètre cinétique important pour représenter la force motrice [10]. Le sous-refroidissement est donné par la différence  $T_{eq} - T_{iso}$ . (Figure II.9). Notons qu'il s'agit d'un sous-refroidissement initial, puisqu'à mesure que la concentration de la phase aqueuse s'approche de l'équilibre,  $\Delta T$  tend vers 0. La température d'équilibre  $T_{eq}$  peut être prédite par le modèle thermodynamique, déjà décrit, connaissant la pression de méthane et la concentration de la phase aqueuse en sel. Cependant, il est préférable de vérifier expérimentalement la température d'équilibre, car le modèle s'est avéré moins précis pour des pressions élevées et les solutions fortement concentrées en  $\text{CaCl}_2$ . La DSC permet de déterminer la température d'équilibre, qui correspond à la température de fin de dissociation progressive de l'hydrate.

Pour étudier l'impact du sous-refroidissement sur la vitesse de formation d'hydrates, nous avons réalisé des séries d'expériences à différentes pressions, en fixant à chaque fois la température d'isotherme de façon à travailler avec le  $\Delta T$  voulu. Nous avons ainsi réalisé une série d'expériences à durées d'isothermes variables pour chaque couple ( $\Delta T$ ,  $P$ ). Les sous-refroidissements étudiés allaient de 14 à 30 K, et les pressions de 11 à 40 MPa.

Les résultats normalisés sont rassemblés sur un même graphique pour chaque pression étudiée. En premier lieu, nous présentons les résultats obtenus sur le Fluide # 2 à  $P = 11$  MPa. Ces expériences ont été réalisées grâce au DSC 111 et confirmées par le micro DSC VII. Nous exposons ensuite les résultats obtenus avec le Fluide # 1 pour les pressions de 20, 30 et 40 MPa et pour des  $\Delta T$  de 20, 22, 25 et 30 K. Lorsque les pics de formation sont exploitables, c'est-à-dire pour les pressions de 20, 30 et 40 MPa, nous présentons également l'intégrale du signal de formation. Pour la pression de 40 MPa, seuls les pics de formation sont présentés, car il n'a pas été jugé utile dans ce cas de faire des isothermes de durée variable. La formation ayant lieu très rapidement à haute pression, souvent même pendant le refroidissement, les isothermes de durée variable n'apportent pas de renseignement utile.

### III-1-1- Expériences à P = 11 MPa

A une pression de 11 MPa et une concentration en sel de 15%, la température d'équilibre fournie par le modèle thermodynamique est égale à 279,35 K. Cette température a été retrouvée expérimentalement. Trois degrés de sous-refroidissement ont été étudiés : 16, 21 et 26 K. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la Figure II.11.

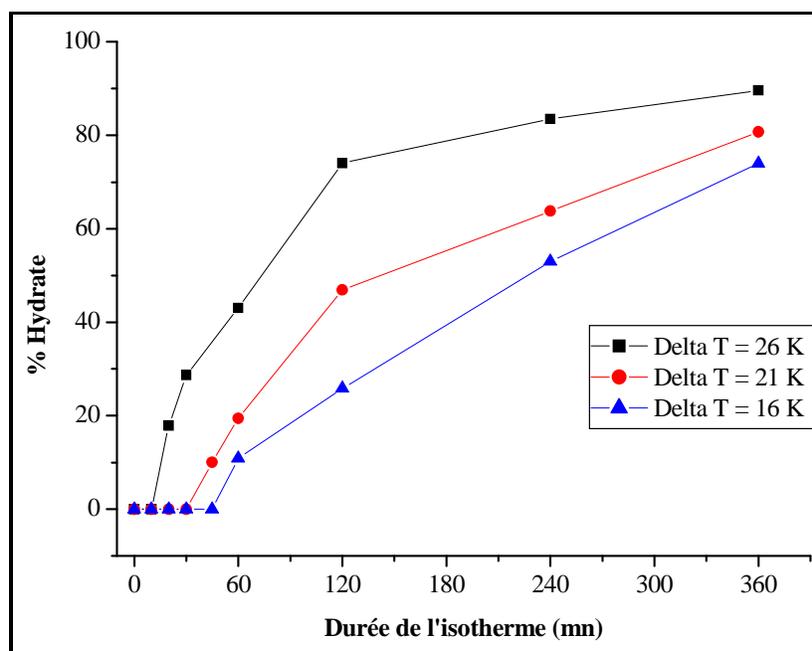


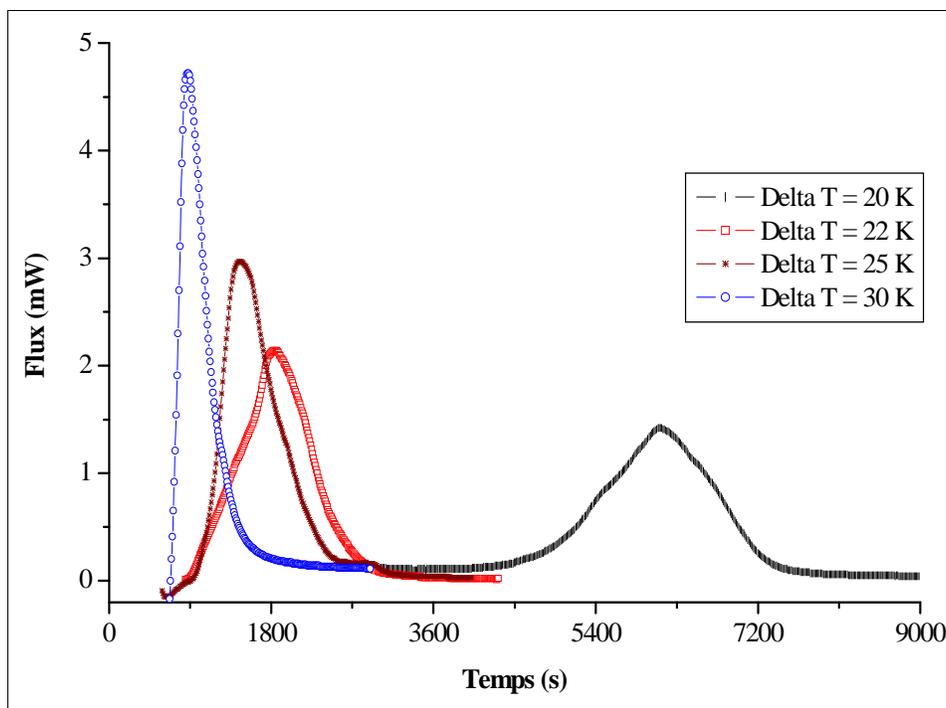
Figure II. 11 : Taux de conversion en fonction du temps pour différents degrés de sous-refroidissement  
Fluide # 2, P = 11 MPa.

On peut remarquer que :

- Plus la force motrice est élevée et plus la formation de l'hydrate est rapide.
- Le pourcentage final atteint au bout d'une isotherme de 360 minutes n'est pas le même pour les trois séries d'expérience. Ce pourcentage augmente avec le sous-refroidissement.
- Il existe une période, avant la formation de l'hydrate, durant laquelle on ne détecte pas d'hydrate formé. Cette période est souvent appelée période d'induction. La durée de cette période augmente si le sous-refroidissement diminue.

### III-1-2- Expériences à P = 20 MPa

La suite des expériences a été réalisée sur le Fluide # 1 dont la phase aqueuse est concentrée à 10% en  $\text{CaCl}_2$ . Les pics de formation d'hydrate sous une pression de 20 MPa, pour des degrés de sous-refroidissement allant de 20 à 30 K, sont représentés sur la Figure II.12. L'origine de l'échelle des temps correspond au début du refroidissement. Le thermogramme original comporte un pic qui précède le pic de formation comme on l'a vu sur la Figure II.7. Ce pic, correspondant à la réponse de l'appareil, sera supprimé dans la suite de ce travail pour assurer une bonne clarté des thermogrammes.



**Figure II. 12 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements  
Fluide #1, P = 20 MPa.**

Par ailleurs, des isothermes de durée variable ont été réalisées à 20 MPa, avec des degrés de sous-refroidissement allant de 20 à 30 K. La Figure II.13 présente les résultats de taux de formation d'hydrate en fonction du temps, obtenus par intégration directe des pics de formation d'une part (haut), et grâce aux pics de dissociation après les isothermes de durée variable d'autre part (bas).

Les deux séries de résultats sont tout à fait comparables. On observe notamment pour un sous-refroidissement de 20 K la présence d'une période où l'hydrate n'est pas détecté, d'une durée identique par les deux méthodes. Pour des forces motrices supérieures, la formation d'hydrate se fait pratiquement sans délai.

Le taux de formation d'hydrate atteint, rapporté au maximum théorique, est également le même dans les deux séries de mesures. Cette comparaison permet donc de valider la méthode des isothermes de durée variable.

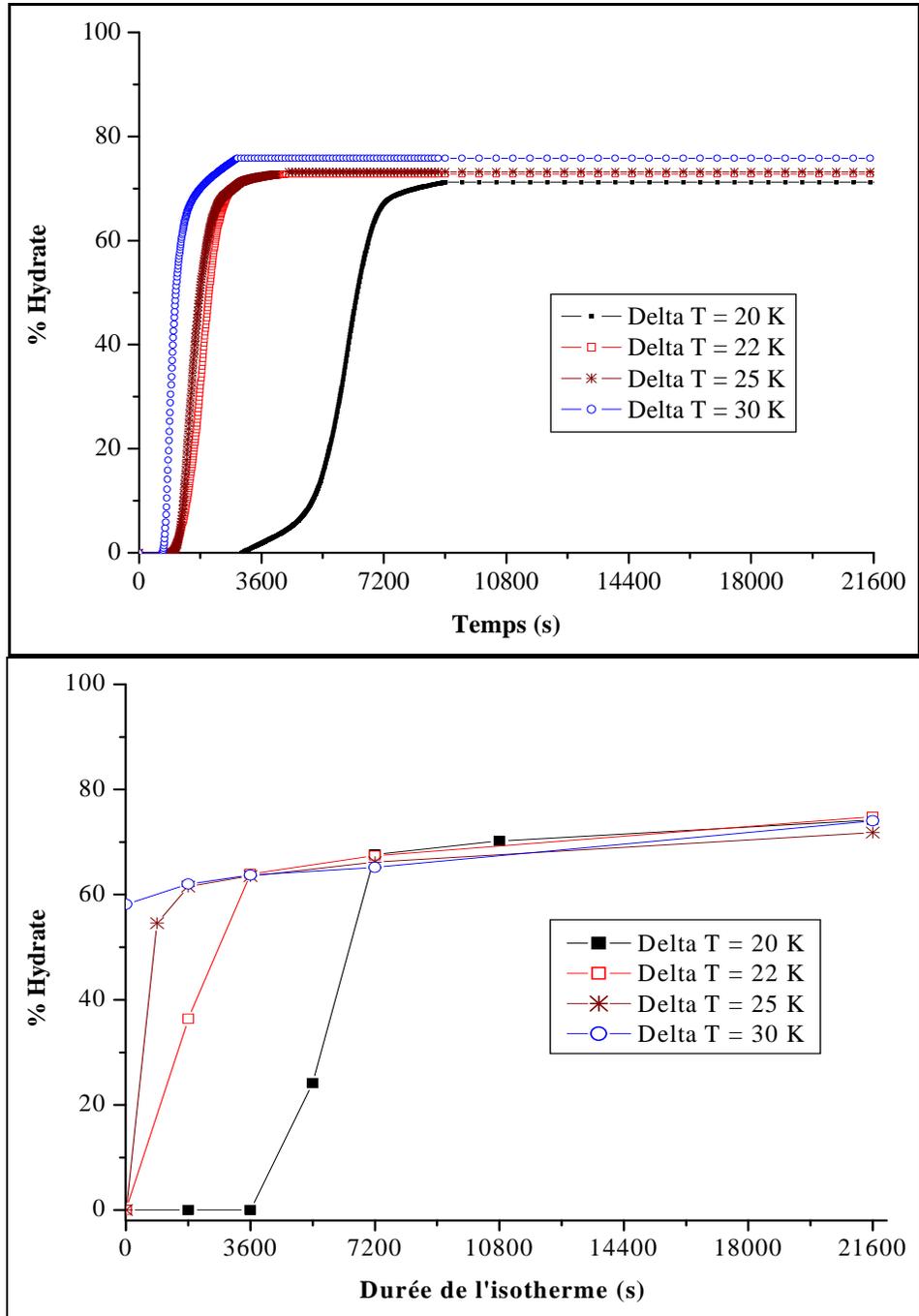


Figure II. 13 : Taux de conversion pour différents degrés de sous-refroidissement obtenus par intégration directe (haut) et par des isothermes de durée variable (bas) pour le Fluide #1, P = 20 MPa.

### III-1-3- Expériences à P = 30 MPa

La Figure II.14 rassemble les pics de formation d'hydrate de méthane dans le Fluide # 1 sous 30 MPa de méthane, à des degrés de sous-refroidissement allant de 20 à 30 K.

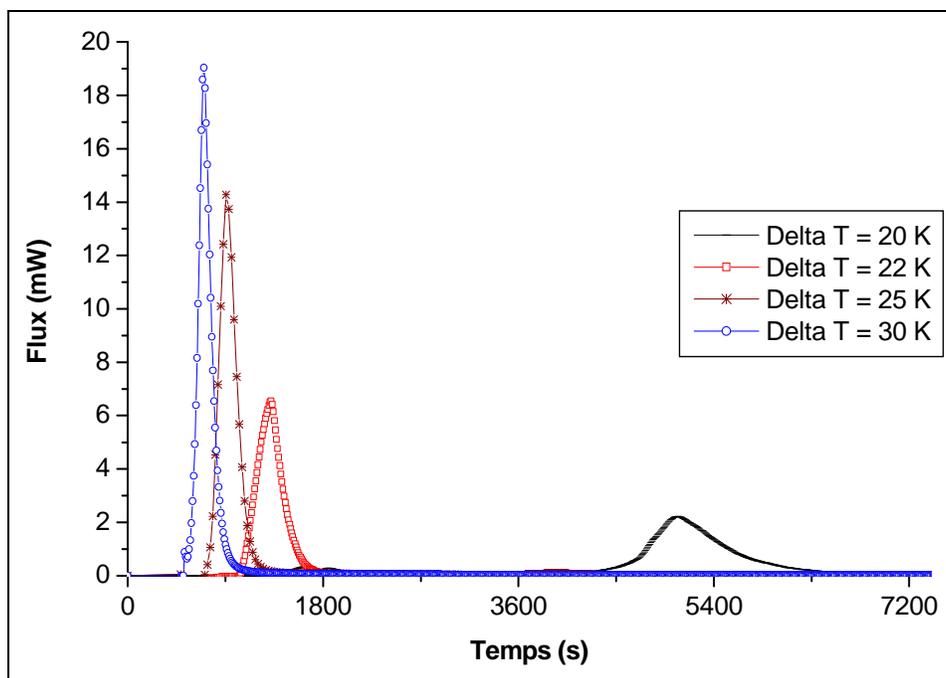


Figure II. 14 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements, Fluide #1, P = 30 MPa.

Comme précédemment, des isothermes de durée variable ont également été réalisées à 30 MPa, avec les mêmes degrés de sous-refroidissement. La Figure II.15 présente les résultats de taux de formation d'hydrate en fonction du temps, obtenus par les deux méthodes.

Cette fois encore les deux séries de résultats sont comparables, aussi bien par l'allure de l'évolution au cours du temps que par la quantité maximale d'hydrate formé. On retrouve pour un sous-refroidissement de 20 K une période d'induction de l'ordre d'une heure, alors que la formation d'hydrate est quasiment instantanée pour des  $\Delta T$  supérieurs.

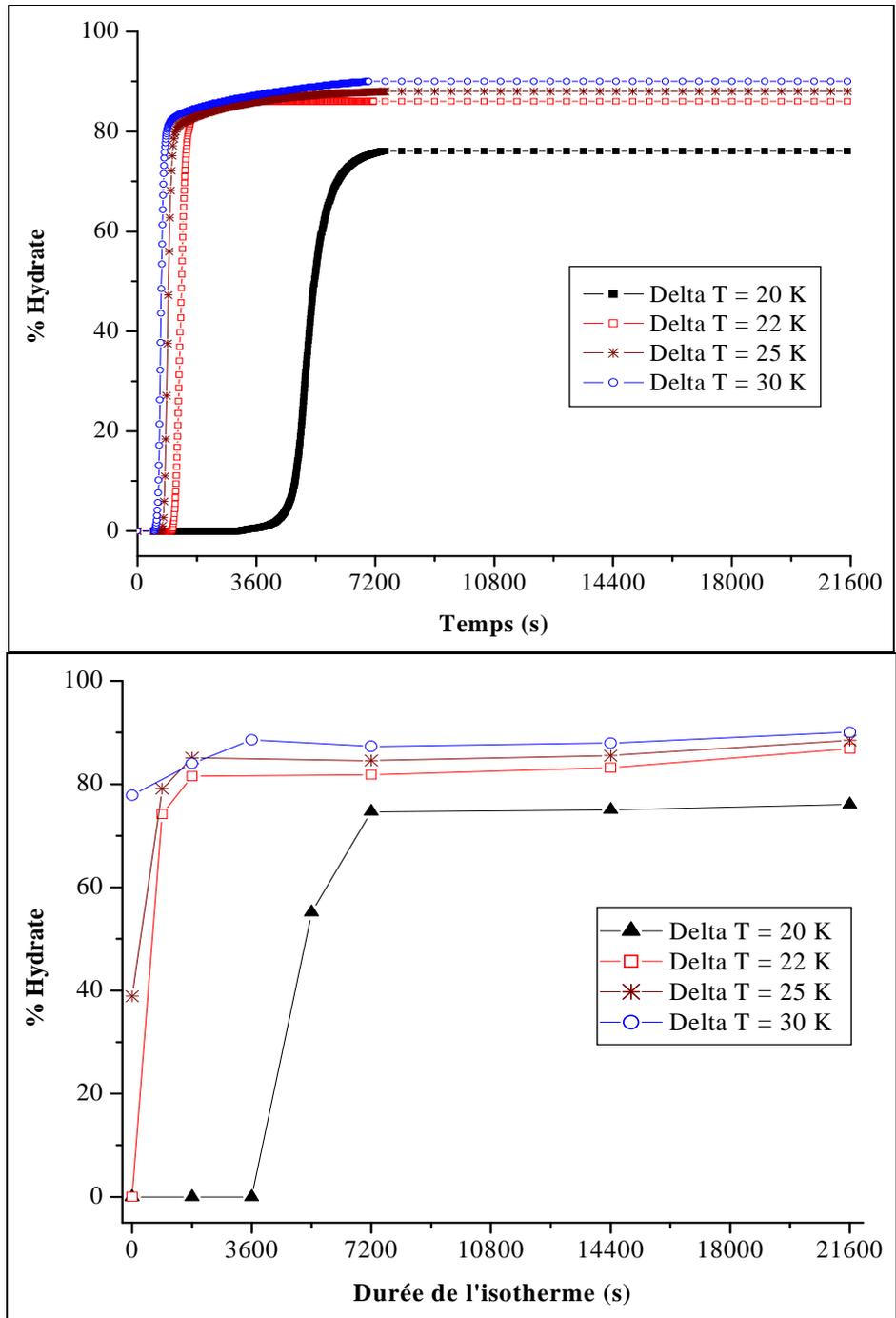


Figure II. 15 : Taux de conversion pour différents degrés de sous-refroidissement obtenus par intégration directe (haut) et par des isothermes de durée variable (bas) pour le Fluide #1, P = 30 MPa.

### III-1-4- Expériences à P = 40 MPa

La Figure II.16 rassemble les pics de formation d'hydrate de méthane dans le Fluide # 1 sous 40 MPa de méthane, à des degrés de sous-refroidissement allant de 20 à 30 K (haut), et les taux de formation d'hydrate en fonction du temps obtenus par intégration directe des mêmes pics de formation (bas).

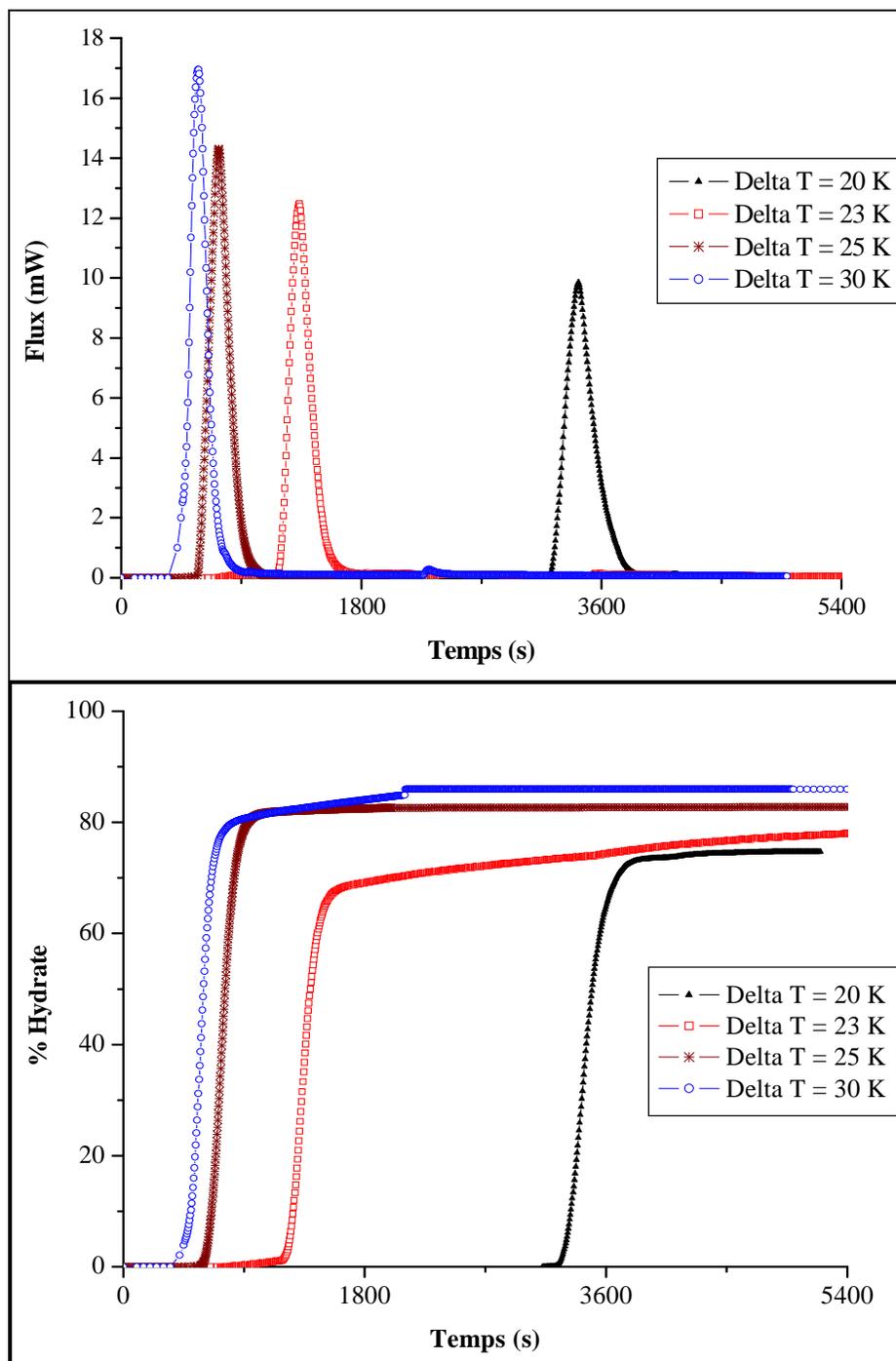


Figure II. 16 : Pics de formation pour différents sous-refroidissements, Fluide #1, P = 40 MPa (haut).

Taux de conversion obtenus par intégration directe (bas).

Ces résultats montrent que la formation de l'hydrate commence plus rapidement si la force motrice est élevée puisque les pics observés sur la figure II.16 montrent une évolution de la période d'induction en fonction du sous-refroidissement. L'hydrate se forme après 60 min à  $\Delta T = 20$  K, alors qu'il se forme presque instantanément à  $\Delta T = 30$  K. L'amplitude et l'allure des pics de formation renseignent sur le temps nécessaire pour la conversion maximale, on remarque que ce temps diminue pour les degrés de sous-refroidissement élevés. Le taux de conversion obtenu au bout d'une isotherme de 2 h se situe entre 75% et 85% selon la valeur du degré de sous-refroidissement.

### III-1-5- Effet du sous-refroidissement sur le temps d'induction

Pour préciser la relation entre le temps d'induction et le sous-refroidissement, nous avons sélectionné les expériences donnant des pics de formation nets et reproductibles. Nous avons fait l'hypothèse que le temps d'induction correspond au temps qui précède le « *take-off* », instant à partir duquel on observe une élévation du signal thermique. Le Tableau II.7 rassemble les valeurs recueillies aux trois pressions étudiées.

Sous-refroidissement (K)	Temps d'induction (s)		
	P = 20 MPa	P = 30 MPa	P = 40 MPa
14	47860	-	-
20	4010	3900	3200
22	850	960	-
23	-	-	725
25	892	717	573
30	682	515	435

Tableau II. 7 : Temps d'induction en fonction du sous-refroidissement, fluide #1

La Figure II.17 représente les valeurs du logarithme du temps d'induction en fonction de  $\Delta T$ . Ces résultats peuvent être rapprochés des différentes expressions données dans la littérature, citées dans le chapitre I, où le temps d'induction est une loi de puissance en fonction de la force motrice. Il semble cependant que l'on puisse définir deux régimes correspondant à deux portions linéaires de  $\ln(t_{ind}) = f(t)$  : un régime de force motrice élevée, pour  $\Delta T > 22$  K, où le temps d'induction est faible, varie peu avec le sous-refroidissement et dépend légèrement de la pression ; un régime de force motrice faible, pour  $\Delta T < 22$  K, où le temps d'induction croît rapidement quand le sous-refroidissement diminue, et semble peu dépendant de la pression

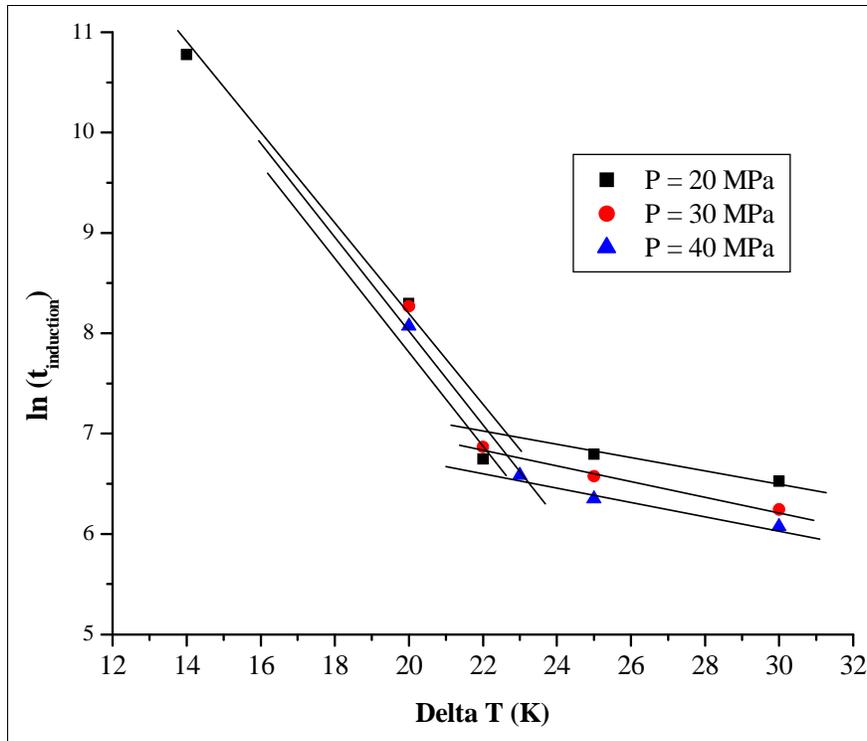


Figure II. 17 : Logarithme du temps d'induction en fonction du sous-refroidissement pour différentes pressions.

### III-1-6- Conclusions

- Cette étude a montré un effet important de l'écart à l'équilibre sur la cinétique de formation des hydrates de gaz en émulsion eau dans huile. L'effet particulièrement sensible sur la période d'induction semble pointer le rôle prépondérant de l'étape de germination, au moins pour les faibles sous-refroidissements. Ces résultats mettent en évidence une différence radicale de comportement en ce qui concerne la formation de l'hydrate selon que la force motrice est faible ou élevée, la frontière entre les deux régimes semblant se situer vers 22 K, quelle que soit la pression.
- Les conditions opératoires dans l'industrie se situent dans la zone correspondant à un sous-refroidissement  $\Delta T < 22$  K. C'est la raison pour laquelle on fixera  $\Delta T = 20$  K pour étudier les autres paramètres cinétiques.
- On observe également que pour le même fluide, et pour différents  $\Delta T$  compris entre 20 et 30 K, le taux de formation d'hydrate semble tendre vers une asymptote. Cette « limite » va de 75% de la quantité thermodynamiquement possible pour une pression de 20 MPa, à près de 90 % pour une pression de 30 MPa. Ceci montre l'effet que peut avoir la pression du méthane sur la formation de l'hydrate.

### III-2- Effet de la pression

Cette seconde partie de l'étude expérimentale a pour but de mettre en évidence l'effet de la pression sur la vitesse de formation de l'hydrate. La pression est directement liée à la sursaturation. Si la pression augmente, la sursaturation augmente (car la quantité de méthane dissous augmente), ce qui favorise la cristallisation de l'hydrate. On fait l'hypothèse de l'équilibre entre la phase huile et la phase gaz qui implique l'égalité de la fugacité du méthane dans les deux phases :

$$f_{CH_4}^{huile} = f_{CH_4}^{gaz}$$

#### III-2-1- Détermination des températures d'équilibre

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw permet de prédire les conditions de stabilité des hydrates. Une corrélation de la fugacité en fonction de la pression a été incorporée pour étendre son domaine d'applications aux pressions élevées. Cependant, comme tout modèle, il a ses limites. On observe un écart, entre les mesures expérimentales et les valeurs prédites par le modèle de Van der Waals et Platteeuw, à des pressions élevées et surtout pour les solutions concentrées en sel. Pour chaque fluide et chaque pression, une expérience préliminaire a permis de déterminer la température d'équilibre pour fixer la température de l'isotherme. Les températures d'équilibre sont présentées dans le Tableau II.8.

Pression / MPa	Température d'équilibre / K		
	Fluide # 1	Fluide # 1	Fluide # 1
11	282,35	279,35	273,84
20	287,30	282,45	275,64
30	290,25	285,55	278,70
40	291,92	287,65	280,87

Tableau II. 8 : Températures d'équilibre pour différentes pressions de méthane  
Fluides #1, #2 et #3.

#### III-2-2- Effet de la pression sur la formation d'hydrates, à $\Delta T = 20K$

En analysant les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de sous-refroidissement, on a remarqué que la vitesse de formation d'hydrates dépend de la pression. On a fixé le degré de sous-refroidissement à  $\Delta T = 20 K$ . Cette valeur de  $\Delta T$  permet de se situer dans le domaine des forces motrices faibles. Ce choix est justifié par la réalité des conditions off-shore. L'étude a été réalisée sur le Fluide #1, le Fluide #2 et le Fluide #3 pour s'assurer de la répétabilité des mesures et la reproductibilité de l'effet de la pression pour tous les fluides de forage. Pour chaque fluide, On a réalisé des isothermes de durées variables pour des pressions allant de 11 à 40 MPa.

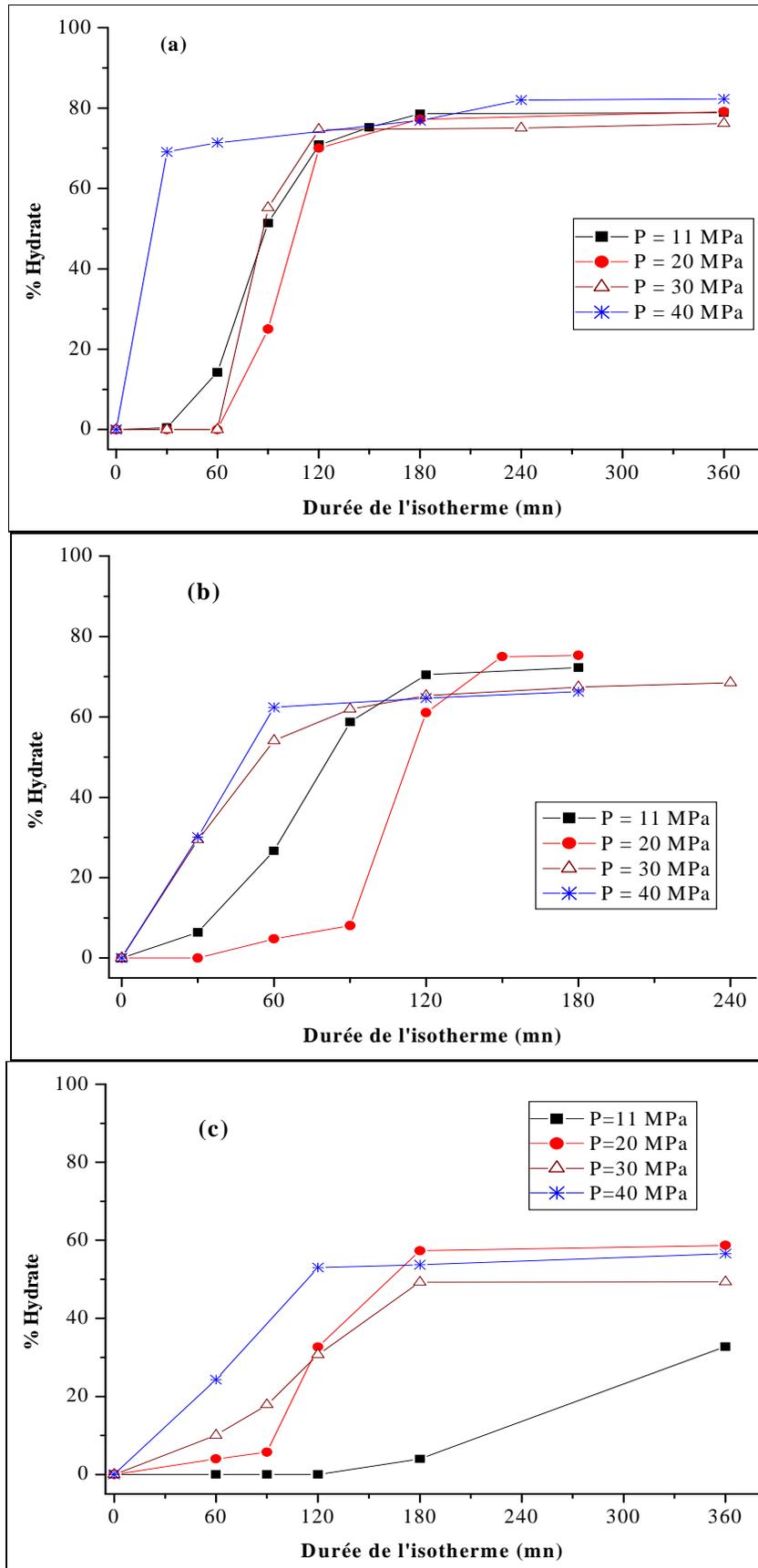


Figure II. 18 : Effet de la pression à  $\Delta T = 20$  K (a) Fluide #1, (b) Fluide #2, (c) Fluide #3.

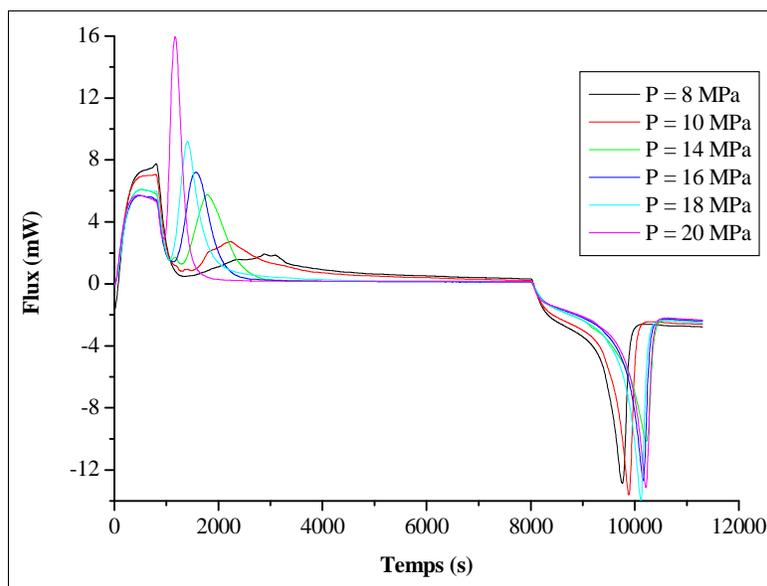
La Figure II.18 présente les mesures des taux de conversion en fonction de la durée d'isotherme obtenue avec les fluides #1, #2 et #3.

- Pour le Fluide #1, on remarque que la pression agit surtout au niveau de la période d'induction. L'hydrate se forme de façon instantanée à 40 MPa, alors qu'il en faut 60 minutes à  $P = 20$  ou 30 MPa. La limite de conversion atteinte au bout de 6 h est quasiment la même pour toutes les pressions et est égale à 80 %.
- Pour le Fluide #2, la vitesse de formation de l'hydrate augmente avec la pression, exceptée la série réalisée à 20 MPa. Le taux de conversion semble atteindre une limite de 80 % au bout d'isothermes de 4h.
- Pour le Fluide #3, la vitesse de formation de l'hydrate augmente si la pression augmente, on rappelle que la vitesse est proportionnelle à la pente de la courbe de conversion. On observe également une période d'induction de 2 h pour  $P = 11$  MPa et un taux de conversion qui ne dépasse pas les 60 % au bout de 6 h.

Les résultats de la Figure II.18 montrent que le taux de conversion dépend de la pression surtout pour des isothermes de courtes durées. Cependant, pour des longues isothermes, le taux de conversion est sensiblement le même pour toutes les pressions.

### III-2-3- Effet de la pression pour T fixe

En fixant la température et en réalisant des expériences à différentes pressions, on étudie l'effet de l'écart entre la pression et la pression d'équilibre  $\Delta P = P - P_{eq}$  sur la formation de l'hydrate. Sur la Figure II.19 sont représentés les thermogrammes à  $T = 253,15$  K, et pour des pressions allant de 8 à 20 MPa.



**Figure II. 19 : Thermogrammes à différentes pressions de méthane,  
Fluide #1, T = 253,15 K.**

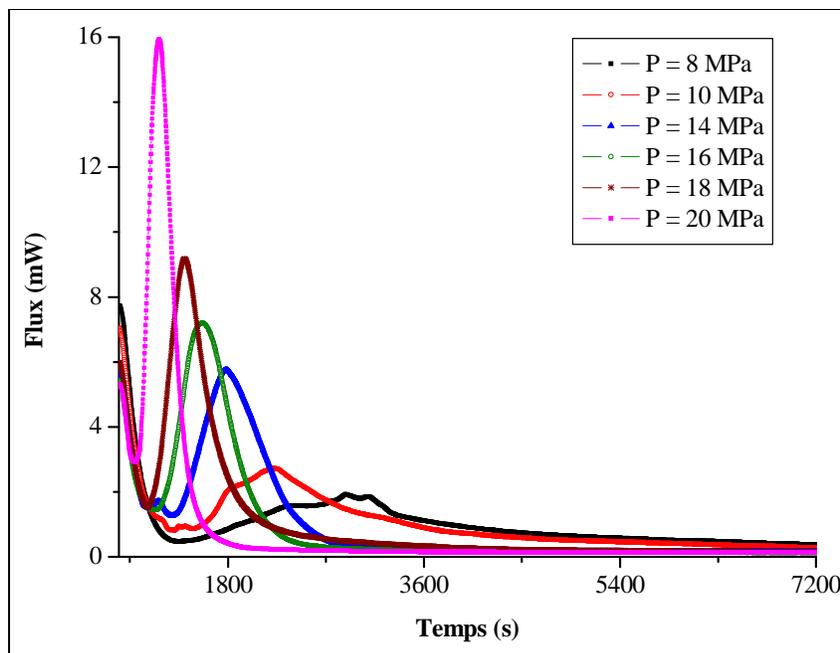


Figure II. 20 : Pics de formation de l'hydrate à différentes pressions de méthane, Fluide #1, T = 253,15 K.

On observe que les pics de formation de l'hydrate, représentés sur la Figure II.20, changent de forme en fonction de la pression. Plus la pression augmente, plus la période d'induction est réduite et plus les pics sont étroits. Pour des pressions élevées, la formation de l'hydrate commence rapidement et la durée de cristallisation est courte. Pour des pressions moins importantes, l'hydrate se forme après une période d'induction et la cristallisation dure plus longtemps que pour les pressions élevées. La pression exerce un effet non négligeable sur la période d'induction et sur le temps nécessaire pour une conversion maximale.

On remarque également l'effet de la pression sur la régularité des pics. Les pics ont une allure irrégulière aux pressions 8 et 10 MPa tandis que les pics de formation à plus hautes pressions sont réguliers.

L'intégration et la normalisation des pics de dissociation de la Figure II.19 donne les taux de conversion présentés dans le Tableau II.9.

Pression (MPa)	% Hydrate
8	73,7
10	74,9
12	73,6
14	75,3
16	75,0
18	75,6
20	74,3

Tableau II. 9 : Pourcentage d'hydrate formé après une isotherme de 120 minutes.

Le taux de conversion obtenu au bout d'une isotherme de 2 h à T = 253,15 K est sensiblement le même pour des pressions allant de 8 à 20 MPa. Ce résultat affirme le fait que l'effet de la

pression se voit surtout par les pics de formation qui permettent un suivi en temps direct de la formation de l'hydrate.

### III-2-4- Conclusions

Cette étude a montré un effet important de la pression. Cet effet se voit sous plusieurs aspects :

- En augmentant la pression, la formation de l'hydrate a lieu beaucoup plus rapidement. Autrement dit, la période d'induction est réduite à pressions élevées. En effet la pression agit directement sur la sursaturation et donc sur les processus de germination et de croissance.
- Pour le Fluide #1, on remarque que les courbes de conversion de l'hydrate en fonction du temps ont presque toutes la même pente. Ceci veut dire que la vitesse de croissance est la même pour toutes les pressions étudiées, seul change le moment de déclenchement de la croissance cristalline. On assiste au même phénomène, à une même vitesse de formation, mais avec un décalage dans le temps.
- Pour un fluide concentré comme le Fluide #3, on voit clairement que pour de pressions de l'ordre de 11 MPa, la formation de l'hydrate est très lente par rapport aux autres pressions.
- La régularité des pics de formation de l'hydrate dépend de la pression. Les pics sont plus réguliers à fortes pressions.

### III-3- Effet de la composition

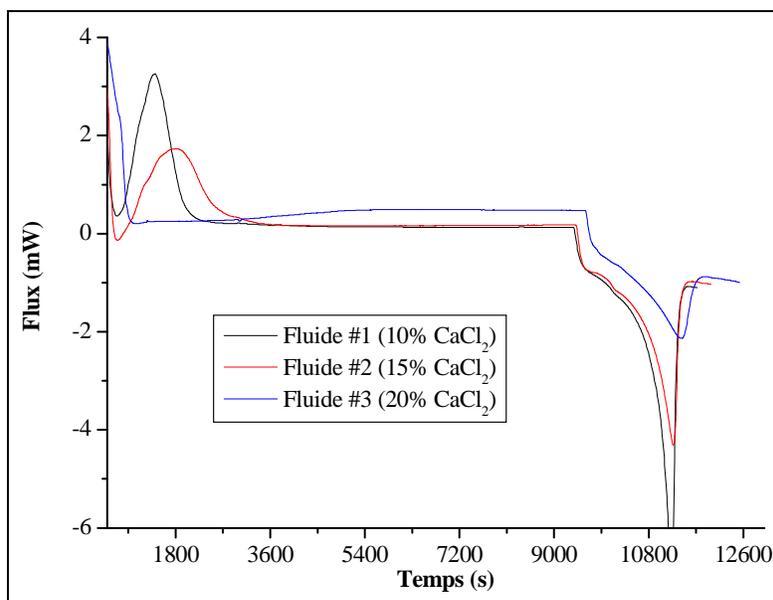
Le sel est traditionnellement utilisé comme inhibiteur thermodynamique puisque la zone de stabilité de l'hydrate dépend de la concentration en sel. Ainsi pour une pression de 20 MPa par exemple, l'hydrate se décompose à  $T = 287,3$  K pour un fluide concentré à 10 % en  $\text{CaCl}_2$ . Il se décompose à  $T = 275,6$  K pour un fluide concentré à 20 % en  $\text{CaCl}_2$ . C'est la raison pour laquelle, cette étude a été réalisée au même degré de sous-refroidissement et à même pression pour illustrer un effet du sel sur la vitesse de formation de l'hydrate.

Deux paramètres sont étudiés :

- La concentration en sel de la phase aqueuse, 10%, 15% et 20% massique.
- La nature de l'huile, huile HDF et huile VLV.

#### III-3-1-Effet de la concentration en $\text{CaCl}_2$

Si on réalise des isothermes de 150 minutes à 11 MPa et à un sous-refroidissement de 29,6 K, on obtient les thermogrammes de la Figure II.21.



**Figure II. 21 : Isotherme de 150 minutes à  $P = 11$  MPa et  $\Delta T = 29,6$  K,  
Pour les fluides #1, #2 et #3.**

En analysant les thermogrammes de la Figure II.21, on remarque un changement au niveau du pic de formation, il est plus aplati pour les fluides concentrés en sel. La formation de l'hydrate est donc plus lente dans le Fluide #3 de saumure concentrée en sel. L'aire du pic de dissociation dépend de la nature du fluide utilisé, mais rappelons que pour une pression et un sous-refroidissement donnés, la quantité d'eau disponible pour former l'hydrate n'est pas la même dans tous les fluides. Elle est moins importante dans les fluides les plus concentrés en sel. Il faut donc intégrer les pics de dissociation et les normaliser.

On a réalisé une étude comparative des fluides de saumure concentrée à 10%, 15% et 20% en  $\text{CaCl}_2$ . La première partie de l'étude a été réalisée à un sous-refroidissement  $\Delta T = 29,6 \text{ K}$  et une pression  $P = 11 \text{ MPa}$ . Ces mesures ont été réalisées sur le DSC 111 et validée par le HP micro DSC VII. La deuxième partie regroupe des résultats obtenus à  $\Delta T = 20 \text{ K}$  et à des pressions de 20, 30 et 40 MPa et est réalisée grâce au HP micro DSC VII.

Sur la Figure II.22 sont représentés les taux de conversion pour les trois fluides étudiés sous une pression  $P = 11 \text{ MPa}$  et un degré de sous refroidissement  $\Delta T = 29,6 \text{ K}$ .

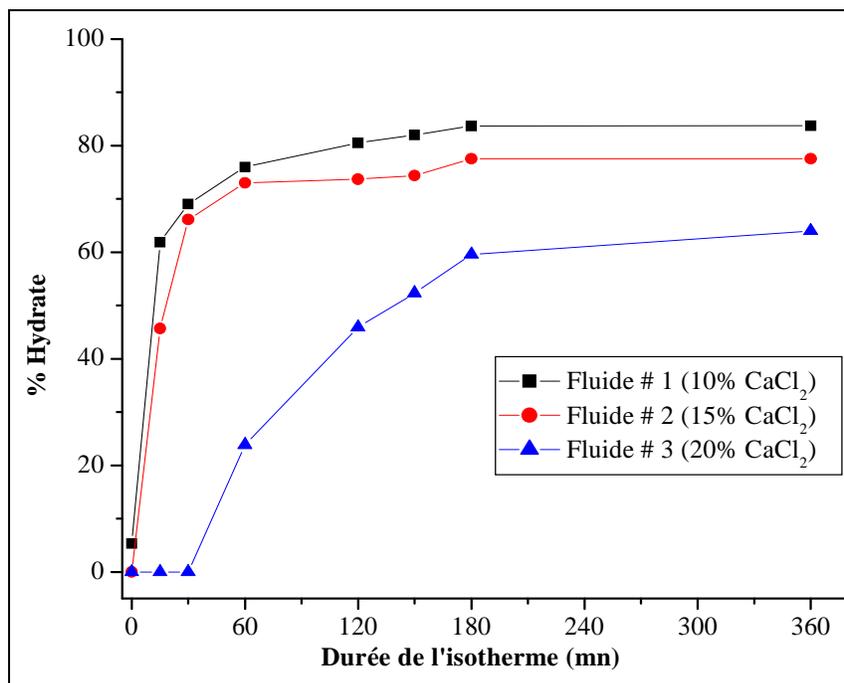
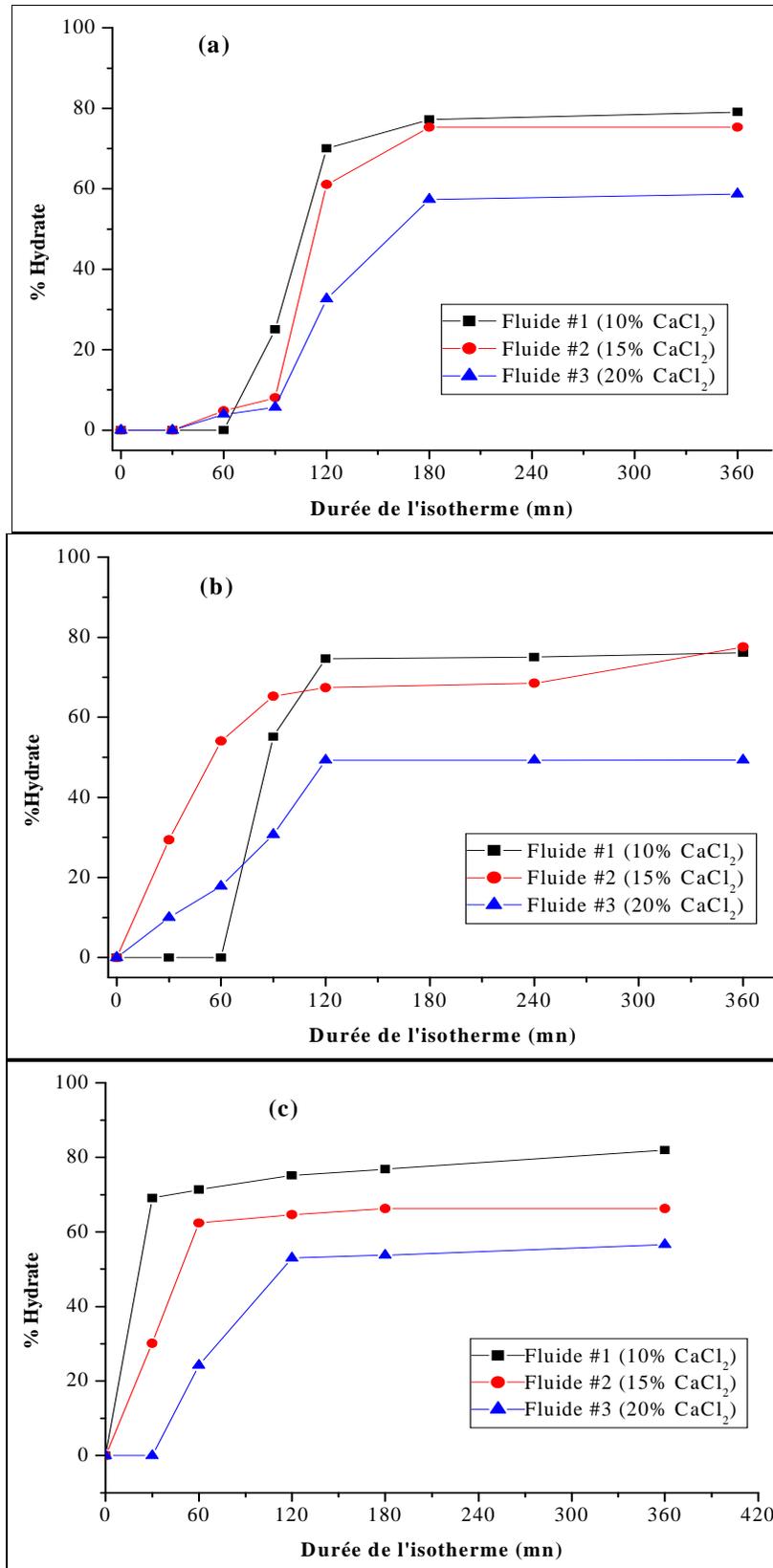


Figure II. 22 : Comparaison des fluides #1, #2 et #3,  $P = 11 \text{ MPa}$ ,  $\Delta T = 29,6 \text{ K}$ .

On remarque sur la Figure II.22 que le pourcentage d'eau convertie en hydrate dépend de la concentration en sel.

- Pour le Fluide #1, le pourcentage d'hydrate formé dépasse 80 % au bout de 2 h, il semble cependant qu'on atteigne une limite (asymptote) de 85% même au bout d'isotherme de 6 h.
- Pour le Fluide #2, le pourcentage d'hydrate formé dépasse 70 % au bout de 2 h, il semble cependant qu'on atteigne une limite (asymptote) de 80% même au bout d'isotherme de 6 h.
- Pour le Fluide #3, le pourcentage d'hydrate formé dépasse à peine 60 % au bout d'une isotherme de 6 h.



**Figure II. 23 : Comparaison des fluides #1, #2 et #3,  $\Delta T = 29,6$  K  
 (a) : P = 20 MPa, (b) : P = 30 MPa, (c) : P = 40 MPa.**

Trois études ont été réalisées au même degré de sous-refroidissement  $\Delta T = 20$  K et à des pressions de 20, 30 et 40 MPa. Les résultats, en terme de taux de conversion, sont représentés sur la Figure II.23.

Dans les trois cas étudiés, il apparaît clairement que l'hydrate se forme plus rapidement dans les fluides les moins concentrés en sel. Le taux de conversion maximum, obtenu au bout de 6h, est voisin de 80% pour le fluide #1, alors qu'il ne dépasse pas 60% pour le fluide #3. Ces résultats est en accord avec ceux obtenus à  $\Delta T = 29,6$  K.

On remarque également que la formation de l'hydrate présente une « période d'induction » pour les trois fluides pour la pression  $P = 20$  MPa (Figure II.23 (a)). Cette période se réduit en opérant à des pressions de 30 MPa (Figure II.23 (b))et 40 MPa (Figure II.23 (c)).

### III-3-2- Effet de la nature de l'huile

Deux fluides, à base d'huile HDF et l'huile VLV décrites plus haut, ont été comparés pour étudier l'effet de la composition des fluides de forage sur la vitesse de formation de l'hydrate. Le méthane présent dans le ciel gazeux diffuse dans l'huile. La solubilité du méthane dans l'huile est très importante devant celle dans l'eau. Le méthane est alors principalement présent dans la phase huile. Lors de la formation de l'hydrate, il diffuse de l'huile vers les gouttes d'eau former l'hydrate.

Le but de ces séries de mesures est de s'assurer que les mesures faites sur l'huile HDF sont transposables à des huiles végétales de composition très différente.

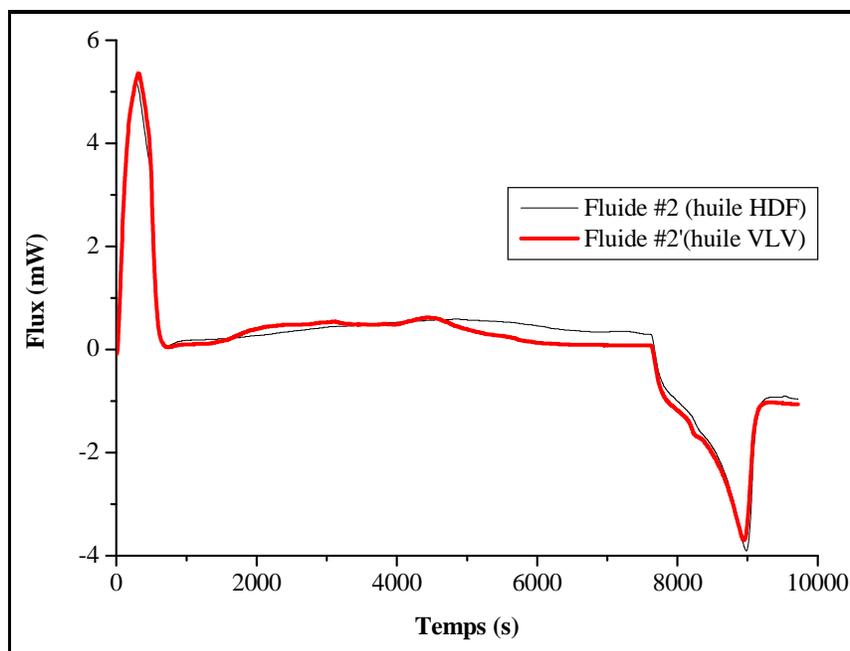


Figure II. 24 : Formation d'hydrate dans les fluides #2 et #2',  $P = 11$  MPa et  $\Delta T = 20$  K.

Sur le thermogramme de la Figure II.24, on remarque que les pics de dissociation de l'hydrate dans les fluides #2 et #2' se superposent. La quantité d'hydrate formée est la même au bout d'une isotherme de deux heures à  $P = 20$  MPa et  $\Delta T = 20$  K.

En réalisant des isothermes de durées variables sur les fluides #2 et #2', on obtient les taux de conversion sur la Figure II.25. Ils montrent que l'hydrate se forme de la même façon dans les deux fluides comparés. Le pourcentage d'hydrate formé est le même aux incertitudes expérimentales près.

L'huile n'a pas d'interaction chimique avec le méthane, elle assure une mission de transport et de stockage du gaz. Elle agit comme un vecteur qui amène le méthane de la phase gaz jusqu'au contact des gouttes d'eau. Les huiles HDF et VLV présentent des viscosités du même ordre de grandeur. En se basant sur l'équation de Stokes Einstein de l'équation II.4, On peut affirmer que la diffusivité du méthane est comparable dans les deux huiles.

$$D = \frac{RT}{6N_A\pi\eta r_i} \quad (\text{Eq II. 4})$$

Avec :

$R$  : constante universelle des gaz,

$T$  : température,

$N_A$  : nombre d'Avogadro,

$\eta$  : viscosité de l'huile,

$r_i$  : rayon de la molécule de méthane.

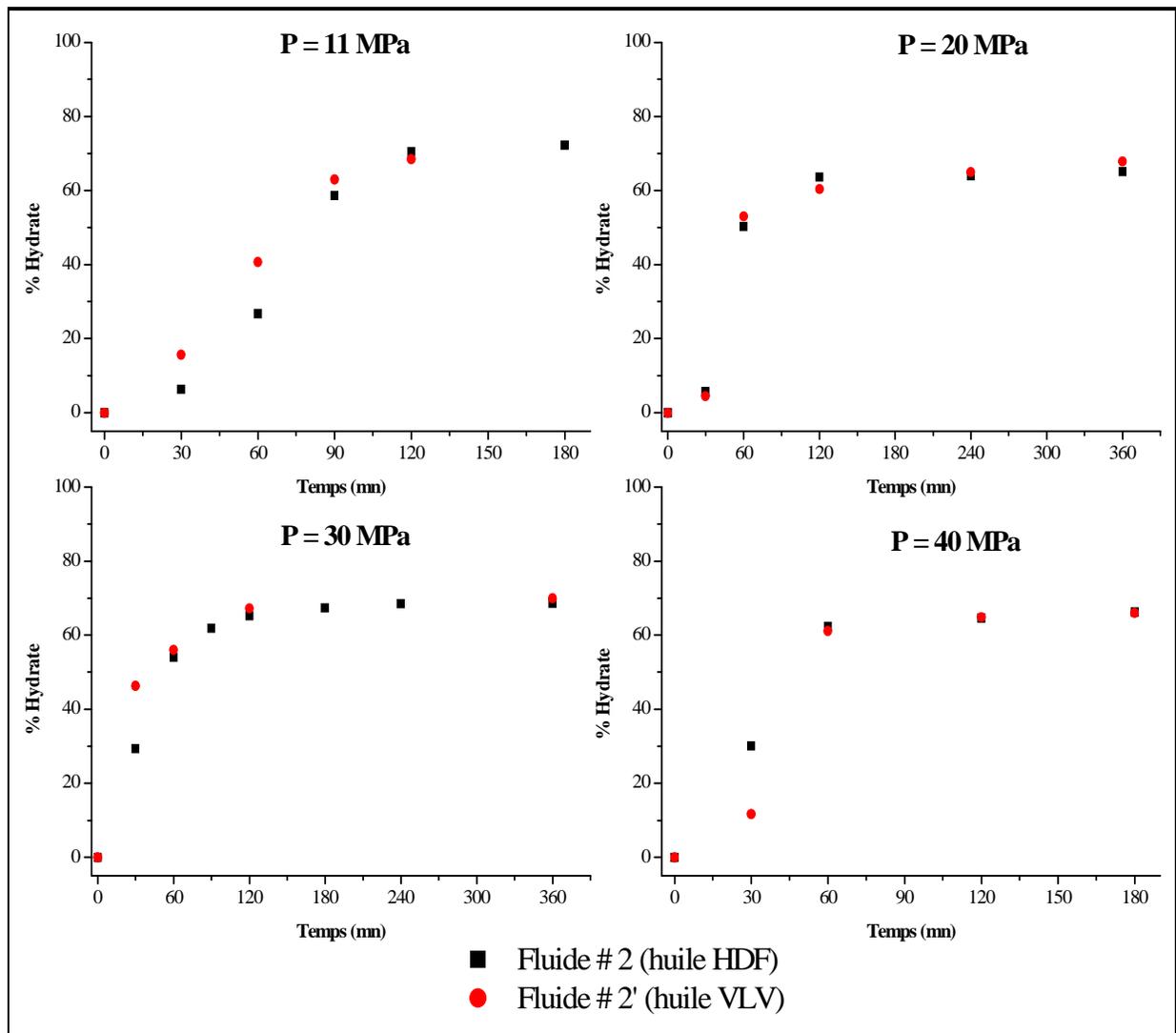


Figure II. 25 : Comparaison de la formation d'hydrate dans le Fluides #2 et le Fluide #2'.

### III-3-3- Conclusions

- L'hydrate se forme plus rapidement et en quantité plus importante dans les fluides les moins concentrés en sel. Le rendement d'hydrate formé diminue si la concentration de la phase aqueuse en  $\text{CaCl}_2$  augmente.
- Les conditions de transport (viscosité, diffusivité, solubilité) du méthane sont identiques dans les deux huiles testées. La vitesse de formation de l'hydrate est donc la même pour les fluides #2 et #2'.

#### IV- CONCLUSIONS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

- Le rendement observé dans ces séries de mesure n'est pas de 100 %, il dépend des conditions opératoires et de la nature du fluide. On rappelle que le degré de sous-refroidissement fixé est un écart initial par rapport à l'équilibre. Lorsque l'hydrate se forme dans les gouttes, l'eau restante se concentre en sel. La température d'équilibre diminue lorsque la concentration en sel augmente, d'où l'écart  $\Delta T = T_{eq} - T$  diminue aussi.
- L'étude par DSC de la formation d'hydrates a montré l'effet du sous-refroidissement sur la vitesse de formation de l'hydrate. Le degré de sous-refroidissement agit sur la vitesse de formation de l'hydrate et sur la période d'induction.
- A pression élevée, la quantité de méthane dissous augmente, ce qui favorise la formation de l'hydrate. La régularité des pics de formation de l'hydrate dépend de la pression de méthane. Le temps nécessaire pour atteindre le taux de conversion maximal diminue si on augmente la pression.
- La comparaison de fluides de différentes compositions a montré que l'hydrate se forme plus rapidement dans les fluides les moins concentrés en sel à pression est sous-refroidissement donnés. On a également montré que l'hydrate se forme à la même vitesse dans deux fluides contenant des huiles de viscosités proches.
- On observe clairement une différence de comportement entre les expériences réalisées à forces motrices élevées et celles réalisées à faibles forces motrices. La force motrice agit sur la régularité des pics de formation et sur la durée de la période d'induction.
- En se basant sur ces résultats, on se propose de séparer le cas des forces motrices élevées de celui des sursaturations faibles. La modélisation de la formation d'hydrates sera présentée dans les chapitres III et IV. On expliquera les hypothèses de chaque cas de figure et le mécanisme de formation le plus probable. Le développement de ces modèles permettra de conforter notre choix de mécanisme. On développera des modèles semi-empiriques pour représenter et valider les résultats expérimentaux. On développera également des modèles physiques dans le but de prédire la vitesse de formation d'hydrates de méthane.

### CHAPITRE III : MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES PAR DES MODELES CLASSIQUES

Pour la modélisation de la formation d'hydrates dans les fluides de forage pétrolier, deux cas ont été distingués en fonction de la force motrice appliquée au système.

Dans la première partie de ce chapitre, nous modéliserons la formation pour des forces motrices élevées. Le modèle présenté est basé sur le modèle du cœur rétrécissant. Le taux de conversion d'eau en hydrate est exprimé en fonction du rayon de la goutte d'eau. Ce modèle, traditionnellement utilisé pour étudier la cinétique de réactions en phase solide est transposable à notre système. La validation du modèle se fera en le comparant à des résultats expérimentaux. Le modèle validé sera par la suite couplé avec une loi statistique pour prédire la vitesse de formation d'hydrates dans les fluides de forage.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous modéliserons la formation d'hydrates au voisinage de l'équilibre grâce à l'équation d'Avrami. Nous présenterons les hypothèses et les calculs qui mènent à l'expression du taux de conversion en fonction du temps. Le modèle sera validé en le comparant à des résultats expérimentaux.

## I - MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES A FORCES MOTRICES ELEVEES

### I-1- Développement du modèle du cœur rétrécissant

#### I-1-1- Régimes de fonctionnement en cinétique hétérogène

Dans le cas des systèmes simples comme les gaz ou les liquides dilués, il est facile de définir la cinétique. Deux paramètres suffisent : la température et la concentration. Quand on passe à des processus hétérogènes, la cinétique devient plus complexe. Par définition, un système hétérogène contient plusieurs phases. En plus des paramètres de la cinétique homogène, s'ajoutent les phénomènes liés à l'hétérogénéité du milieu. La formation d'hydrates de méthane est une réaction hétérogène. L'avancement de la réaction est la conséquence du déplacement de l'interface réactionnelle. Pour que la réaction se produise dans cette zone mobile il faut que les deux réactifs – eau et méthane – y parviennent.

La formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage fait intervenir un milieu diphasique. Les deux réactifs sont l'eau et le méthane. L'eau existe dans des gouttes dispersées dans l'huile, le méthane est lui dissous essentiellement dans l'huile (et avec une solubilité très faible dans l'eau devant celle dans l'huile). Il s'agit d'un transfert de matière couplé à une réaction chimique. Le critère de Hatta compare les vitesses de la réaction et de la diffusion. Son expression est la suivante :

$$H_a^2 = \frac{kC_B D_A}{k_L^2} = \frac{\delta^2 k C_B^n}{D_A} \quad (\text{Eq III. 1})$$

Avec :

$H_a$  : critère de Hatta,

$k$  : constante de la vitesse de formation d'hydrate,

$C_B$  : concentration du réactif  $B$ ,

$D_A$  : Diffusivité du réactif  $A$ ,

$k_L$  : coefficient de transfert de matière,

$\delta$  : épaisseur du film.

$$k_L = \frac{D_A}{\delta} \quad (\text{Eq III. 2})$$

On peut distinguer plusieurs régimes [53] :

- $H_a > 3$  : la réaction est rapide et se fait essentiellement dans le film (à l'interface). Tout le méthane est donc consommé au niveau de l'interface. On parle d'un régime chimique.
- $0,3 < H_a < 3$  : la réaction est modérément rapide. Une fraction non négligeable du méthane est consommée dans le film.
- $0,02 < H_a < 0,3$  : la réaction est lente, et se produit essentiellement au sein de la goutte d'eau.
- $H_a < 0,02$  : la réaction est très lente dans toute la goutte d'eau, le transfert du gaz à travers le film est facile et il n'existe pas de gradient de concentration du gaz dans la goutte.

### I-1-2- Hypothèses

En premier temps, on considère une goutte sphérique de rayon  $R_0$  et on se propose de décrire la conversion d'eau en hydrate. On considère que la couche d'hydrate se forme à l'interface eau/huile, puis elle devient de plus en plus épaisse. Le méthane, initialement présent dans l'huile, diffuse à travers cette couche d'hydrate pour rencontrer l'eau. Le rayon de la goutte d'eau, initialement égal à  $R_0$  va diminuer au fur et à mesure que la réaction progresse. C'est la raison pour laquelle ce modèle est appelé «modèle du cœur rétrécissant» (Figure III.1).

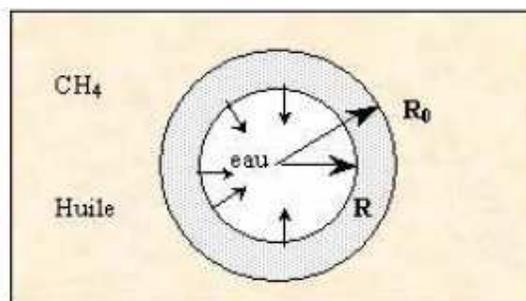


Figure III. 1: Formation de l'hydrate selon le modèle du cœur rétrécissant

On fait également deux hypothèses :

- La solubilité du méthane dans l'eau est négligeable devant celle dans l'huile. La solubilité du méthane dans l'eau peut être prédite par le modèle de Zatsepina & Buffet [54]. Si l'on se place à  $P = 20$  MPa et  $T = 278,15$  K, la solubilité dans l'eau pure est de 58,5 mM. La solubilité du méthane dans l'eau salée est inférieure que celle dans l'eau pure [54]. Dans ces mêmes conditions, la solubilité du méthane dans l'huile HDF est de 2 M. La solubilité du méthane dans l'eau est donc négligeable devant celle dans l'huile.
- La solubilité du méthane dans l'huile est supérieure au méthane consommé lors de la formation de l'hydrate. Considérons le Fluide #1 (10%  $CaCl_2$ ) par exemple, pour  $P = 20$  MPa et  $T = 5^\circ C$ . Dans un échantillon d'un gramme du Fluide #1, on a 0,5 g d'huile qui contient 0.021 g de méthane dissous selon les données de solubilité du Tableau III.1. La quantité d'eau contenue dans l'échantillon est de 0,15 g, ce qui correspond à  $8,33 \cdot 10^{-3}$  mol d'eau. Si l'on convertit toute l'eau en hydrate, et en prenant un nombre d'hydratation égal à 6, le nombre de moles d'hydrates que l'on peut former est  $n_{hydrate} < 1,39 \cdot 10^{-3}$  mol. La quantité de méthane consommé est inférieure à 0,022 g. On peut supposer que l'huile contient suffisamment de méthane pour convertir toutes les gouttes d'eau en hydrate

<b>P (MPa)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Fraction molaire</b>	<b>Fraction massique</b>
10	5	0,362	0,029
20	5	0,516	0,042
10	0,5	0,367	0,030
20	0,2	0,520	0,042

Tableau III. 1 : Fraction de méthane dans l'huile HDF en fonction de  $P$  et  $T$ , données IFP [49].

### I-1-3- Mise en équation

Le méthane sera noté  $A$ , l'eau notée  $B$ , l'hydrate noté  $H$  et le nombre d'hydratation noté  $\nu$ . La formation de l'hydrate peut être décrite par l'équation :



La vitesse de formation de l'hydrate peut être exprimée comme étant proportionnelle à la vitesse de disparition de l'eau :

$$r = -\frac{1}{\nu V_p} \frac{dn_B}{dt} \quad (\text{Eq III. 4})$$

Avec

$V_p$  : volume de la goutte d'eau,

$n_B$  : nombre de moles d'eau à l'instant  $t$ .

Soit  $\chi$  le taux de conversion de l'eau en hydrate, et  $n_{B0}$  le nombre de moles d'eau à l'état initial. Il est possible de lier  $n_B$  et  $\chi$  par la relation suivante :

$$n_B = n_{B0}(1 - \chi) \quad (\text{Eq III. 5})$$

Il en résulte que :

$$\chi = 1 - \left( \frac{n_B}{n_{B0}} \right) \quad (\text{Eq III. 6})$$

En supposant que les masses volumiques de l'eau et de l'hydrate sont voisines, l'équation III.6 peut s'écrire :

$$\chi = 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 \text{ ou } \frac{R}{R_0} = (1 - \chi)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq III. 7})$$

Pour appliquer le modèle du cœur rétrécissant, on peut distinguer trois cas :

- Régime de diffusion externe : diffusion du méthane dans l'huile,
- Régime de diffusion interne : diffusion du méthane de l'huile vers la goutte d'eau,
- Régime chimique.

Dans le cas de forces motrices élevées, la formation de l'hydrate est très rapide. On supposera que le transport du méthane de l'huile vers l'eau est l'étape limitante du processus et on fera l'hypothèse d'un régime de diffusion interne.

#### I-1-4- Régime de diffusion interne

L'apport de A est limité par la diffusion dans la couche de produit qui s'accumule autour du cœur de réactif B. Soit D la diffusivité de A dans le produit H. Lorsque le rayon de la goutte est R, le flux de A en provenance de l'extérieur s'écrit :

$$F_A = 4\pi R'^2 D \frac{dC_A}{dR'} \quad (\text{Eq III. 8})$$

Avec :

$R'$  : un rayon compris entre R et  $R_0$ ,

$C_A$  : concentration du méthane.

Pour  $R' = R_0$ ,  $C_A = C_i$  (interface eau / hydrate).

Pour  $R' = R$ ,  $C_A = 0$  (la réaction de consommation du méthane est rapide).

L'intégration de l'équation précédente, sous une hypothèse de régime stationnaire, donne le flux de méthane qui arrive de la phase huile par diffusion :

$$F_A = 4\pi D C_A \frac{R_0 R}{R_0 - R} \quad (\text{Eq III. 9})$$

En supposant un régime de diffusion interne, la réaction est très rapide. Tout le méthane qui arrive par diffusion est consommé par la réaction de formation de l'hydrate. Il n'y donc pas d'accumulation et le bilan de matière sur le méthane s'écrit :

Entrée + Production = Sortie + Accumulation

$$F_A - r \frac{4}{3} \pi R_0^3 = 0 + 0 \quad (\text{Eq III. 10})$$

Ce qui donne une vitesse :

$$r = \frac{F_A}{\frac{4}{3} \pi R_0^3} = \frac{3 D C_A}{R_0^2} \frac{R}{R_0 - R} \quad (\text{Eq III. 11})$$

On peut ainsi établir la relation entre la vitesse r et le taux d'avancement  $\chi$  :

$$r = \frac{3 D C_A}{R_0^2} \frac{(1 - \chi)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - \chi)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{Eq III. 12})$$

Il est possible de suivre l'évolution du taux d'avancement dans le temps, et d'obtenir une valeur du temps  $t_{\text{lim}}$  au bout duquel toute l'eau sera convertie en hydrate.

L'équation III.4 équivaut à :

$$\frac{dn_B}{dt} = -vV_p r \quad (\text{Eq III. 13})$$

Et en dérivant l'équation III.6 par rapport au temps, on a :

$$\frac{d\chi}{dt} = -\frac{1}{n_{B0}} \frac{dn_B}{dt} \quad (\text{Eq III. 14})$$

En combinant les équations III.13 et III.14, on obtient :

$$\frac{d\chi}{dt} = -\frac{1}{n_{B0}} vV_p r \quad (\text{Eq III. 15})$$

Or, la dérivation de l'équation III.7 donne :

$$\frac{d\chi}{dt} = -\frac{3R^2}{R_0^3} \frac{dR}{dt} \quad (\text{Eq III. 16})$$

Le nombre de moles initialement présent dans la goutte est :

$$n_{B0} = \frac{V_p \rho_B}{M_B} \quad (\text{Eq III. 17})$$

Avec :

$M_B$  : masse molaire de l'eau,

$\rho_B$  : masse volumique de l'eau.

En remplaçant les termes de l'équation III.15 par ceux fournis par les équations III.16 et III.17, on a :

$$-\frac{3R^2}{R_0^3} \frac{dR}{dt} = \frac{vM_B DC_A}{\rho_B} r \quad (\text{Eq III. 18})$$

On substitue l'expression de la vitesse  $r$ , donnée par l'équation III.11 dans l'équation III.18 :

$$R(R - R_0) dR = R_0 \left( \frac{vM_B DC_A}{\rho_B} \right) dt \quad (\text{Eq III. 19})$$

Et en intégrant entre  $R_0$  et  $R$ , on obtient :

$$\int_{R_0}^R R'(R' - R_0) dR' = R_0 \left( \frac{vM_B DC_A}{\rho_B} \right) t \quad (\text{Eq III. 20})$$

Soit :

$$\frac{1}{3}(R^3 - R_0^3) - \frac{1}{2}R_0(R^2 - R_0^2) = R_0 \left( \frac{vM_B DC_A}{\rho_B} \right) t \quad (\text{Eq III. 21})$$

En multipliant par 6, et en divisant par  $R_0^3$  et on obtient :

$$1 - 3 \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 = \left( \frac{6vM_B DC_A}{R_0^2 \rho_B} \right) t \quad (\text{Eq III. 22})$$

Soit :

$$1 - 3(1 - \chi)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \chi) = \frac{t}{\tau_{diffusion}} \quad (\text{Eq III. 23})$$

Avec :

$$\tau_{diffusion} = \frac{R_0^2 \rho_B}{6vM_B DC_A} \quad (\text{Eq III. 24})$$

On définit à présent une fonction :

$$g(\chi) = 1 - 3(1 - \chi)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \chi) \quad (\text{Eq III. 25})$$

Cette expression est connue dans la littérature [55, 56] sous le nom de «formule de Ginstling-Brounshtein». Pour un régime diffusionnel, et si la formation d'hydrate de méthane a lieu selon les hypothèses du modèle du cœur rétrécissant, la courbe représentant  $g(\chi) = f(t)$  serait une droite. Dans le cas d'un régime diffusionnel, on considère que la réaction est très rapide et qu'il n'existe pas de période d'induction. La formation de l'hydrate est donc instantanée dans toutes les gouttes de l'émulsion avec une cinétique qui dépend uniquement du rayon  $R_0$ .

## ***I-2- Validation du modèle à cœur rétrécissant***

Pour valider ce modèle, on se propose d'exploiter des résultats expérimentaux correspondant à des conditions de force motrice élevée. Dans ce cas, il est fréquent que la formation de l'hydrate ait lieu lors du refroidissement rapide (5K/min). Une partie du pic de formation étant confondue avec le pic correspondant à la réponse de l'appareil, il faut alors corriger le pic de formation. La validation se fait en plusieurs étapes :

- Sélectionner un thermogramme à force motrice élevée.
- Isoler le pic de formation.
- Intégrer le pic de formation et calculer le taux d'avancement :

$$\chi = \frac{\text{Aire}(t)}{\text{Aire totale}}$$

- Tracer la fonction :  $1 - 3(1 - \chi)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \chi) = f(t)$ .

Si la cinétique correspond au cas idéal d'un régime diffusionnel pur, on doit obtenir une droite de pente  $\frac{1}{\tau_{diffusion}}$  où  $\tau_{diffusion}$  correspond au temps nécessaire pour une conversion totale de l'eau en hydrate.

I-2-1- Exemple 1 : Fluide #1,  $P = 20 \text{ MPa}$  et  $\Delta T = 30 \text{ K}$ , isotherme 2 h

On considère la formation de l'hydrate dans le Fluide #1, sous une pression  $P = 20 \text{ MPa}$  et un degré de sous-refroidissement  $\Delta T = 30 \text{ K}$ . Le thermogramme est représenté sur la Figure III.2.

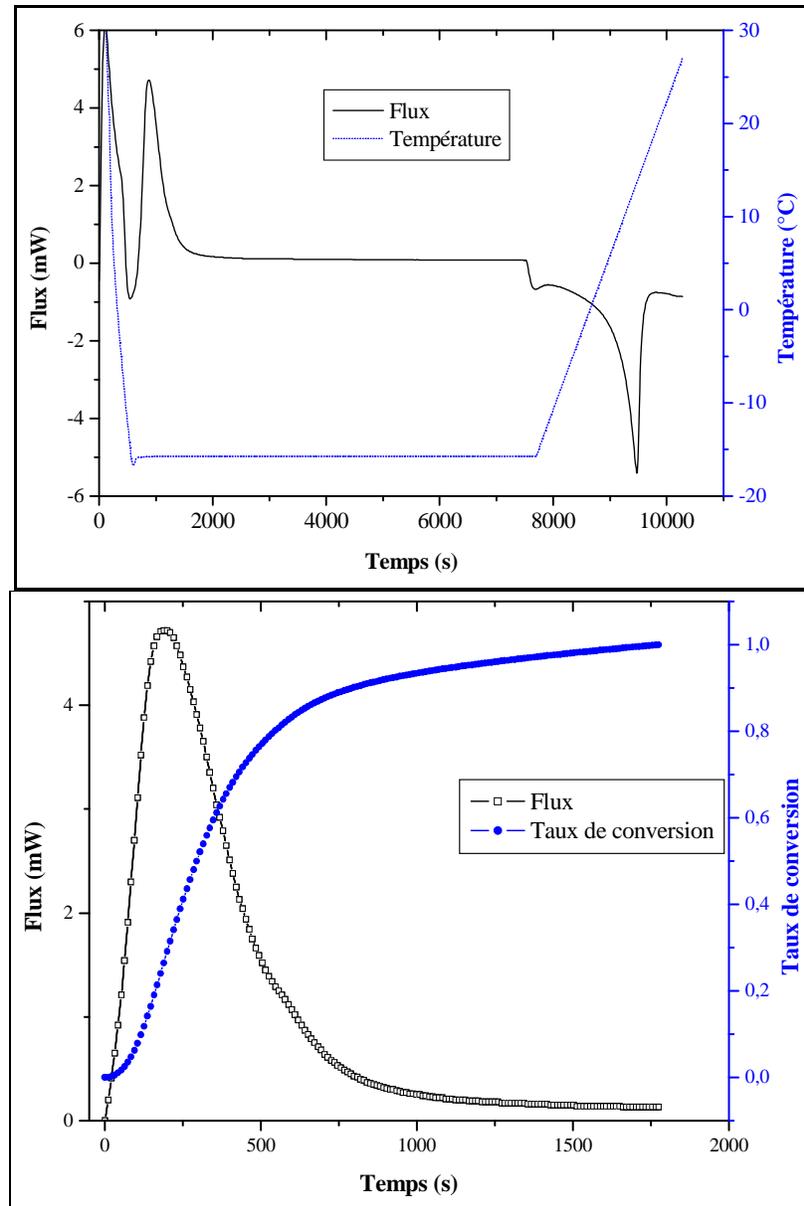


Figure III.2 : Thermogramme entier (haut) et intégration du pic de formation (bas) pour le Fluide #1 à  $P = 20 \text{ MPa}$  et  $\Delta T = 30 \text{ K}$ .

Le pic de formation est isolé et intégré. Le taux de conversion est obtenu en divisant l'aire du pic à un instant  $t$  par l'aire totale du pic. Sur la Figure III.2 sont représentés le pic de formation et le taux d'avancement en fonction du temps.

La Figure III.3 (haut) représente la variation de la fonction  $g(\chi)$  en fonction du temps.

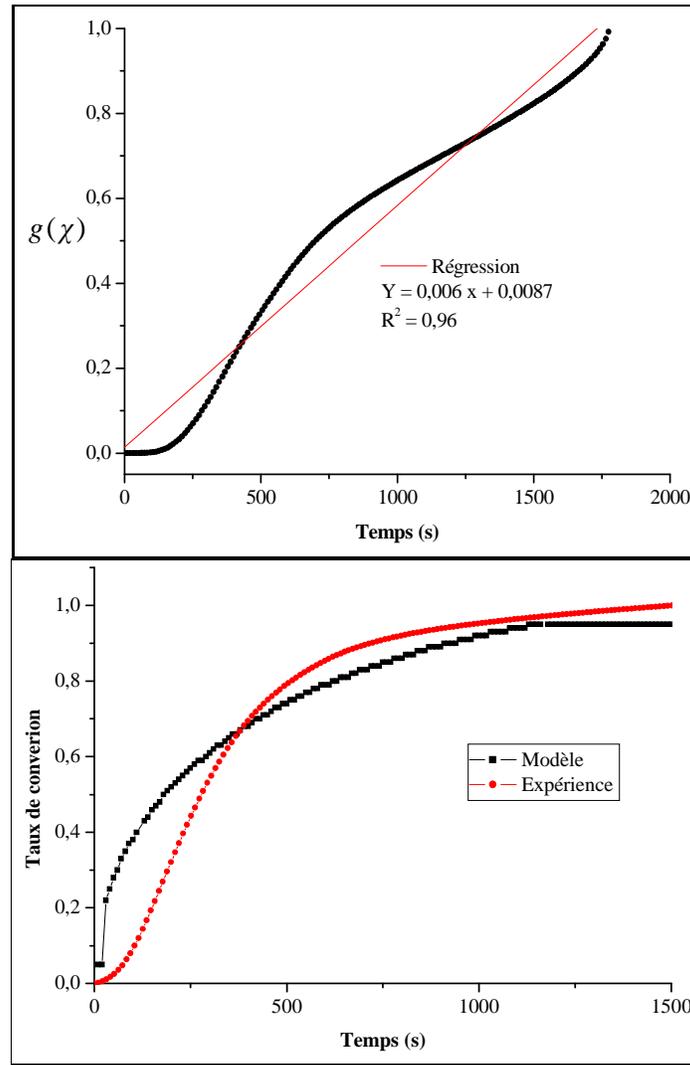


Figure III. 3 : Régression de la fonction  $g(\chi)$  pour le Fluide #1,  $P = 20$  MPa et  $\Delta T = 30$  K. (haut)  
 Comparaison modèle – expérience (bas).

La pente obtenue par régression linéaire vaut :

$$\left( \frac{6vM_B DC_A}{R_0^2 \rho_B} \right) = \frac{1}{\tau_{diff}} = 0,0006$$

Le temps nécessaire à une conversion totale est donc  $\tau_{diff} = 1667$  s. Ce temps est en accord avec la valeur expérimentale correspondant à la fin du pic de formation comme on peut le voir sur la Figure III.2. On peut également avoir une information sur le produit du coefficient de diffusion par la concentration de méthane :

$$DC_A = 3,7 \cdot 10^{-12}$$

En utilisant les résultats donnés par la régression, on peut calculer le taux d'avancement  $\chi$  du modèle à tout instant en résolvant l'équation III.23. La comparaison du modèle et des résultats expérimentaux est représentée sur la Figure II.3 (bas). L'approximation de la courbe  $g(\chi) = f(t)$  par une droite est « grossière ». On remarque que l'écart entre cette courbe et la courbe de régression donne automatiquement un écart entre le taux d'avancement expérimental et celui donné par le modèle du cœur rétrécissant.

I-2-2- Exemple 2 : Fluide #1, P = 30 MPa et  $\Delta T = 30$  K, isotherme 2 h

On considère la formation de l'hydrate dans le fluide #1, sous une pression  $P = 30$  MPa et un degré de sous-refroidissement  $\Delta T = 30$  K. Le thermogramme est représenté sur la Figure III.4.

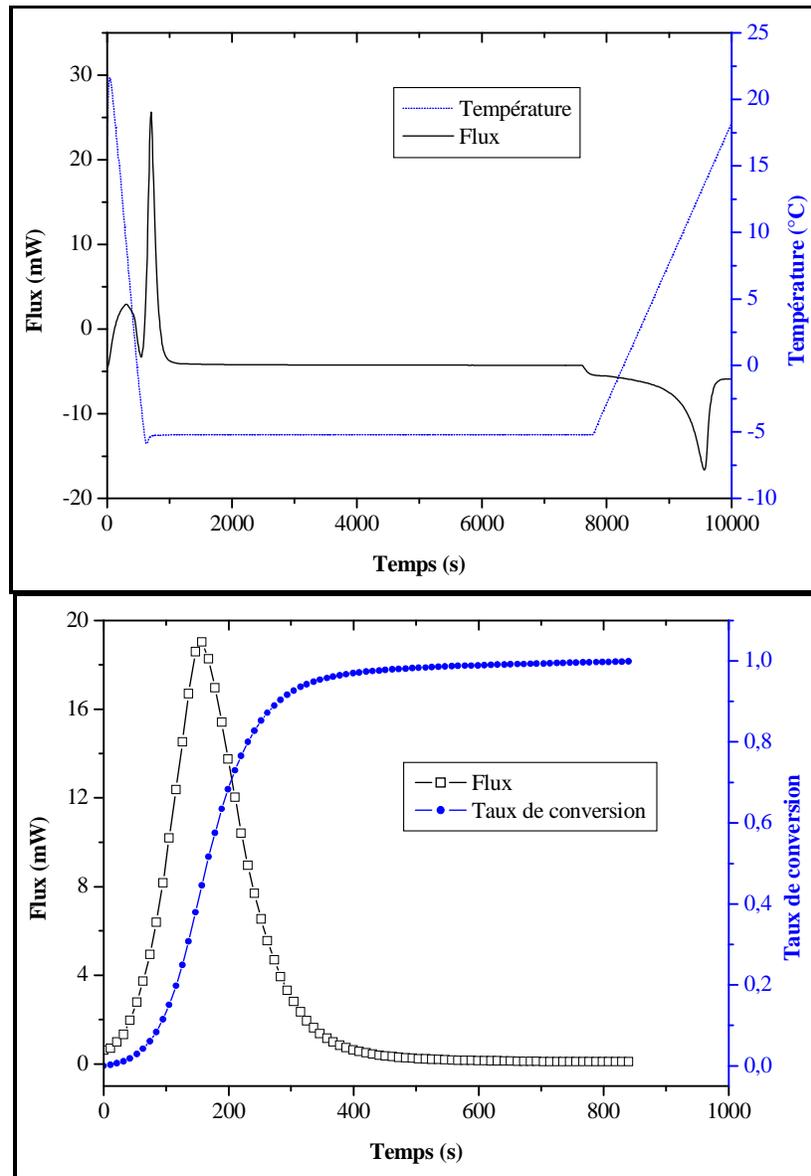


Figure III. 4 : Thermogramme entier (haut) et intégration du pic de formation (bas) pour le Fluide #1, P = 30 MPa et  $\Delta T = 30$  K.

Le pic de formation est isolé et intégré. Sur la Figure III.4 sont représentés le pic de formation et le taux d'avancement en fonction du temps. La régression de la courbe représentant  $g(\chi) = f(t)$  est représentée sur la Figure III.5. Elle permet de trouver :

$$\left( \frac{6vM_B DC_A}{R_0^2 \rho_B} \right) = \frac{1}{\tau_{diff}} = 0,00238$$

Le temps nécessaire à une conversion totale est donc  $\tau_{diff} = 420 \text{ s}$ .

Le produit du coefficient de diffusion par la concentration de méthane est  $DC_A = 14,69 \cdot 10^{-12}$

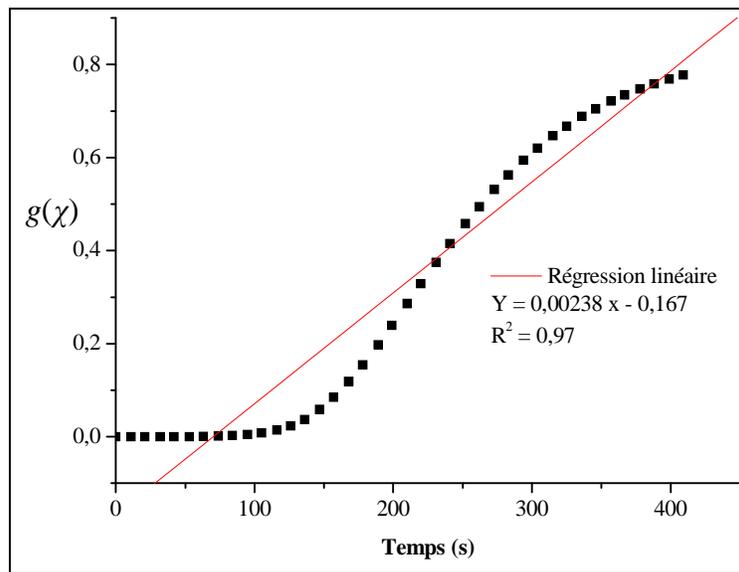


Figure III. 5 : Régression de la fonction  $g(\chi)$  pour le Fluide #1, P = 30 MPa et  $\Delta T = 30 \text{ K}$ .

### I-2-3- Conclusion

La régression linéaire de la courbe  $g(\chi) = f(t)$  n'est pas évidente. Cette courbe présente en général deux parties linéaires qui correspondent à des phases différentes lors de la formation de l'hydrate. La formation de l'hydrate n'est pas un phénomène purement diffusionnel. L'erreur commise lors de la linéarisation se répercute sur le taux d'avancement calculé par le modèle. Néanmoins, le modèle permet de représenter l'évolution du taux de conversion au cours du temps.

### I-3- Prédiction de l'évolution du taux d'avancement par le modèle du cœur rétrécissant

On se propose d'utiliser le modèle du cœur rétrécissant afin de prédire la cinétique de formation d'hydrates dans les fluides de forage. Les questions auxquelles nous cherchons à répondre sont :

- Comment varie le taux de conversion  $\chi$  en fonction du temps ?
- Au bout de combien de temps  $\tau_{lim}$  la goutte d'eau est-elle totalement convertie en hydrate ?
- Comment varient  $\chi$  et  $\tau_{lim}$  avec les conditions expérimentales ?

L'évolution du taux de conversion en fonction du temps est donnée par l'équation III.23. Connaissant le rayon des gouttes  $R_0$ , la diffusivité du méthane dans l'hydrate  $D$  et la concentration du méthane  $C_A$ , le problème se ramène à résoudre une équation du troisième degré, le mieux est d'utiliser un « solveur ».

#### I-3-1- Effet de la concentration $C_A$ sur le taux de conversion

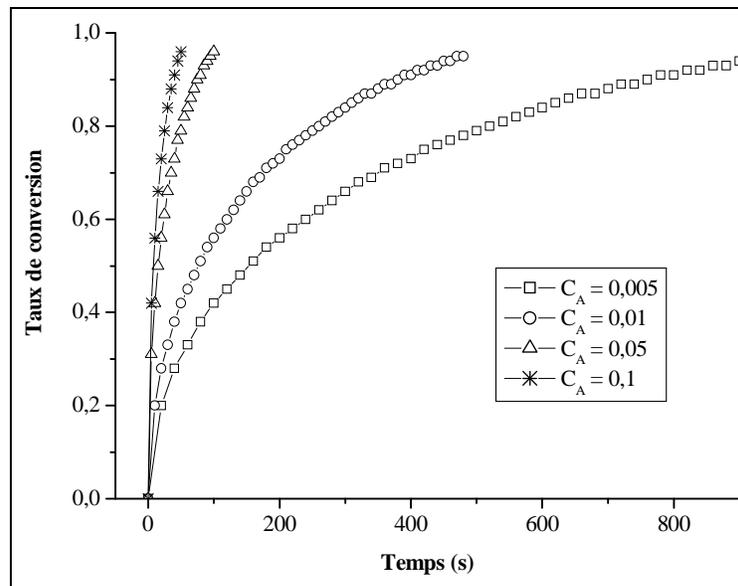


Figure III. 6 : Effet de la concentration  $C_A$  sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, la diffusivité du méthane dans l'hydrate est supposée égale à  $9.10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

La concentration du méthane à l'extérieur de la goutte, notée  $C_A$ , dépend de la pression et de la température. Le coefficient de diffusion qui a été fixé est  $D = 9.10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , cette valeur est choisie en se basant sur l'ordre de grandeur des valeurs  $DC_A$  obtenus en exploitant les pics de formation de l'hydrate. On représente le taux de conversion en fonction du temps pour des concentrations  $C_A$  allant de 0,005 à 0,1  $\text{mol.m}^{-3}$  sur la Figure III.6. Ces résultats correspondent à une goutte de rayon initial  $R_0 = 2.10^{-6} \text{ m}$ .

Pour des valeurs élevées de  $C_A$ , la formation de l'hydrate est très rapide, cela se traduit par une courbe de conversion de pente très raide. Expérimentalement, cela correspond à des pics de formation très fins et d'amplitude importante qui apparaissent spontanément. Si on diminue la valeur de la concentration de méthane  $C_A$ , la courbe de conversion s'étale de plus en plus. La valeur maximale de conversion est atteinte au bout de 1000 s pour  $C_A = 0,005 \text{ mol.m}^{-3}$  alors que la conversion est instantanée pour  $C_A = 0,1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

### I-3-2- Prise en compte de la distribution en taille des gouttes

Lors de la représentation des données expérimentales par le modèle du cœur rétrécissant, nous avons considéré que toutes les gouttes évoluent de la même façon. Ceci se traduit par le calcul d'un taux de conversion global en intégrant le pic de formation. En réalité, l'émulsion présente une distribution en taille de ses gouttes. La déconvolution du pic de formation est impossible mais il est possible de prendre cette distribution en compte afin de prédire le taux d'avancement en variant les conditions opératoires.

Des tests granulométriques réalisés à l'IFP ont révélé que les fluides de forage étudiés dans cette thèse sont des émulsions de distribution polydisperse mono-modale avec une valeur moyenne du rayon égale à 2 microns. La distribution en taille des gouttes peut être représentée comme suit :

$$\varphi(R) = N_{gouttes} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(R - \bar{R})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{Eq III. 26})$$

Avec :

$R$  : rayon de la goutte,

$\bar{R}$  : rayon moyen des gouttes =  $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ,

$\sigma$  : écart type de la distribution, fixé à  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ,

$N_{gouttes}$  : nombre total de gouttes.

La distribution en taille de l'émulsion est représentée sur la Figure III.7.

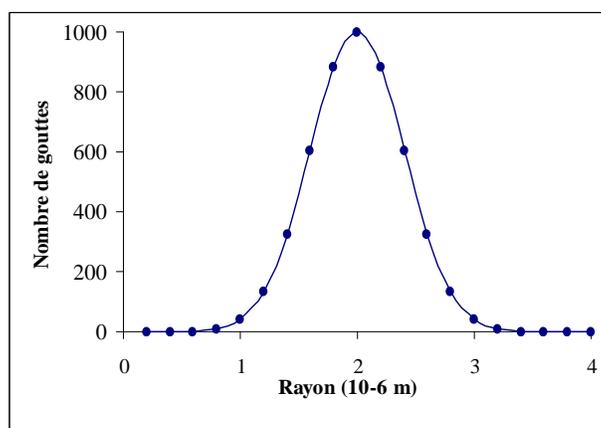


Figure III. 7 : Distribution en taille des gouttes de l'émulsion.

Même si cette distribution est arbitraire et ne correspond pas forcément à la réalité, elle peut servir de base pour comprendre l'effet de la taille de goutte sur la formation de l'hydrate et valider le mécanisme selon lequel la formation de l'hydrate dans l'émulsion est une somme statistique de ce qui se passe dans chaque goutte. Les gouttes agissent comme des micro-réacteurs indépendants.

Si l'on fixe  $D = 2.10^{-9}$  et  $C_A = 1.10^{-3}$ , on peut calculer le taux de conversion dans des gouttes de rayon allant de 0,2 à 4 microns. Sur la Figure III.8 sont représentés les taux de conversion pour des gouttes de rayons allant de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ .

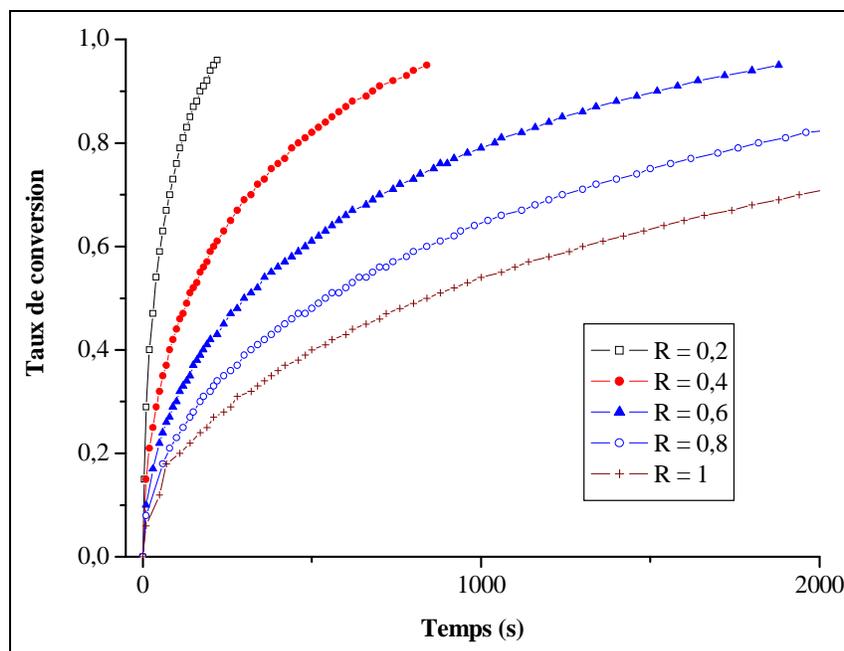


Figure III. 8 : Taux de conversion dans des gouttes de rayon allant de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ .

D'après l'équation III.26, l'évolution du taux conversion en fonction du temps dépend du rayon de la goutte. La conversion est plus rapide dans les petites gouttes qui possèdent une aire interfaciale plus importante. Dans les hypothèses d'un régime purement diffusionnel, le taux de conversion dépend de l'aire interfaciale laquelle est proportionnelle au carré du rayon de la goutte. La conversion d'une goutte de 0,2 microns de diamètre a lieu en 300 s alors que celle d'un rayon de 4 microns nécessite plus de 20000 s.

### I-3-3- Taux de conversion global

Toutes les gouttes n'ont pas le même volume, on ne peut pas obtenir un taux de conversion global par simple sommation des taux de conversions dans toutes les gouttes.

Le volume d'eau convertie en hydrate est :

$$V_{hydrate} = \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - R^3) = \frac{4}{3} \pi \chi R_0^3 \quad (\text{Eq III. 27})$$

Il faut sommer tous les volumes d'hydrate formés dans toutes les gouttes et diviser ce volume par le volume total des gouttes.

$$\chi_{global} = \frac{\text{Volume d'hydrate dans toutes les gouttes}}{\text{Volume total des gouttes}}$$

Le taux de conversion global est donné par l'équation III.28 :

$$\chi_{global} = \frac{\sum_{R_0} \chi(R) \varphi(R_0) R_0^3}{\sum_{R_0} \varphi(R_0) R_0^3} \quad (\text{Eq III. 28})$$

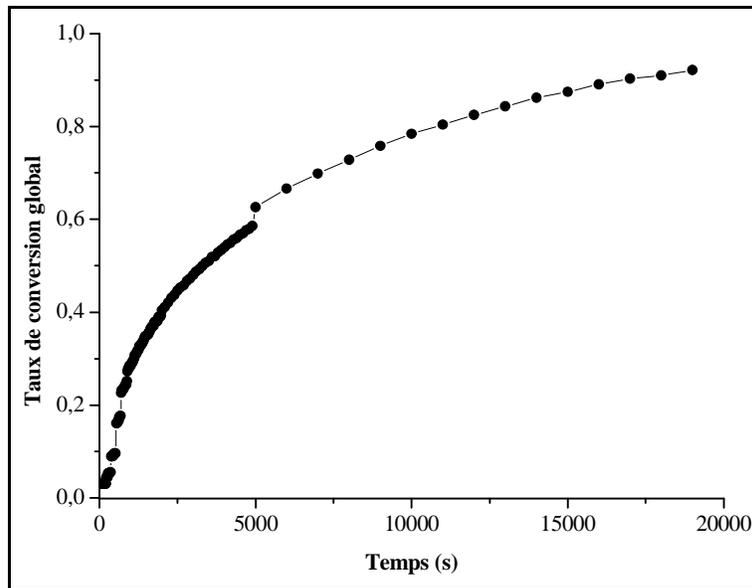


Figure III. 9 : Taux de conversion global.

La Figure III.9 représente l'évolution du taux de conversion global en fonction du temps. L'application du modèle du cœur rétrécissant donne une allure proche de celle trouvée expérimentalement. Cependant, on ne retrouve pas la forme de la sigmoïde et la période d'induction.

#### ***I-4- Conclusions sur le modèle du cœur rétrécissant***

Nous avons utilisé le modèle du cœur rétrécissant pour modéliser la formation d'hydrates de méthane dans le cas des forces motrices élevées. La corrélation des résultats expérimentaux permet de remonter à des informations importantes telles que le temps nécessaire pour une conversion maximale ou encore des indications sur la concentration du méthane et le coefficient de diffusion  $D$ . Ce modèle permet également de prédire l'effet de la taille des gouttes ou de la concentration sur l'évolution de la formation de l'hydrate.

L'écart observé entre le modèle et les résultats expérimentaux peut être attribué au caractère non exclusivement diffusionnel comme le suppose le modèle. En effet, le modèle du cœur rétrécissant n'intègre pas la théorie de la cristallisation.

## **II- MODELISATION DE LA FORMATION D'HYDRATES A FAIBLES FORCES MOTRICES**

Dans cette partie, nous nous intéressons à la formation de l'hydrate à une force motrice faible. Dans ce cas, l'hydrate se forme après une période d'induction. Le processus de germination donne lieu à la croissance, une fois que les nuclei ont atteint la taille critique. Le modèle du cœur rétrécissant n'est pas applicable car l'avancement de la réaction n'est pas régi par l'avancement de l'interface réactionnelle mais par la réaction de cristallisation. La méthode la plus courante pour corrélérer la germination et la croissance est l'utilisation de l'équation d'Avrami.

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle basé sur l'équation d'Avrami-Erofeev. Il permet de décrire la cristallisation à faibles forces motrices. Nous détaillerons les calculs qui permettent d'obtenir l'expression finale du taux de conversion en mettant l'accent sur les hypothèses et les améliorations du modèle. Ce modèle est par la suite validé en l'utilisant pour représenter des résultats expérimentaux.

### ***II-1- Développement du modèle d'Avrami-Erofeev***

L'équation d'Avrami est un outil connu dans la littérature [33] pour représenter des réactions de cristallisation. La germination est considérée comme étant une réaction d'ordre 1 et le taux d'avancement de la réaction est obtenu en divisant le volume du cristal formé par le volume de la solution. Nous détaillerons les équations qui donnent l'expression finale du taux de conversion en fonction du temps. Ce modèle a été amélioré et modifié par d'autres auteurs afin de mieux représenter les résultats expérimentaux.

#### II-1-1- Hypothèses

On émet les hypothèses suivantes :

- L'huile contient suffisamment de méthane dissous pour convertir toutes les gouttes d'eau en hydrate. Autrement dit, l'huile ne s'appauvrit pas en méthane lorsque l'hydrate se forme.
- En travaillant à une pression fixe, on peut supposer que la concentration en méthane est constante. En effet, la réaction de formation de l'hydrate est très lente et l'on peut supposer qu'il n'y a pas de gradient de concentration du méthane dans la goutte d'eau.
- En première approximation, il est possible de supposer que les vitesses de germination et de croissance sont constantes puisque la concentration du méthane est constante.

#### II-1-2- Mise en équation

L'échantillon est mis en état de sursaturation à  $t = 0$ . On note  $\tau$  l'instant où la germination commence. La germination sera suivie par la croissance si le germe atteint la taille critique. A un instant  $t$  donné, le volume du cristal est :

$$V = S \left( \int_{\tau}^t G dt \right)^d \quad (\text{Eq III. 29})$$

Avec :

S : facteur de forme,

G : vitesse linéaire de croissance,

d : nombre de dimensions de la croissance (dimensionnalité).

Pour une croissance à une dimension (dendrites), d est égal à 1.

Pour une croissance à deux dimensions (couches), d est égal à 2.

Pour une croissance à trois dimensions (volumique), d est égal à 3.

Si l'on désigne par  $J(\tau)$  la vitesse de germination à  $t = \tau$  et par  $V_{sys}$  le volume disponible pour la germination à cet instant. Le nombre de nuclei formés entre les instants  $\tau$  et  $\tau + d\tau$  est égal à :

$$dn_{nuc} = V_{sys} J(\tau) d\tau \quad (\text{Eq III. 30})$$

A l'instant  $t$ , le volume des cristaux provenant de ces nuclei est :

$$dV = S V_{sys} J(\tau) d\tau \left( \int_{\tau}^t G dt \right)^d \quad (\text{Eq III. 31})$$

En intégrant l'équation III.31 entre 0 et  $t$ , on détermine le volume des cristaux formés :

$$V = S V_{sys} \int_0^t J(\tau) \left( \int_{\tau}^t G dt \right)^d d\tau \quad (\text{Eq III. 32})$$

Le volume des nuclei est négligeable devant le volume total de la goutte. Le volume disponible pour la germination est donc :

$$V_{sys} = V_{tot} = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{Eq III. 33})$$

La fraction volumique d'eau convertie en hydrate est notée  $\chi'$ . Elle est donnée par le rapport du volume des cristaux formés au volume total de la goutte :

$$\chi' = \frac{V}{V_{tot}} = S \int_0^t J(\tau) \left( \int_{\tau}^t G dt \right)^d d\tau \quad (\text{Eq III. 34})$$

Pour obtenir cette équation, on a supposé que le volume disponible pour la germination est toujours le même. Or, ce volume diminue au fur et à mesure que les cristaux croissent. Le nombre de sites de germination est alors surestimé. Par ailleurs, il peut y avoir germination sur la surface d'un cristal déjà formé. Avrami [57] propose une correction du taux de conversion  $\chi'$  en tenant compte du volume réellement disponible à la germination. Le taux de conversion corrigé est  $\chi$  tel que :

$$d\chi = d\chi'(1 - \chi) \text{ Ou encore } \chi' = \ln(1 - \chi) \quad (\text{Eq III. 35})$$

En supposant que la formation de germes suit une loi du premier ordre par rapport au volume disponible à la nucléation,, la vitesse de formation de germes s'écrit :

$$\frac{dN}{dt} = k_n (N_0 - N) \quad (\text{Eq III. 36})$$

Avec :

$k_n$  : constante de vitesse,

$N_0$  : nombre total de « volumes » de germination.

L'intégration de l'équation III.36 donne :

$$N = N_0 [1 - \exp(-k_n t)] \quad (\text{Eq III. 37})$$

La vitesse de germination est définie comme étant le nombre de nuclei par unité de temps :

$$J = \frac{dN}{dt} = k_n \exp(-k_n t) \quad (\text{Eq III. 38})$$

Si l'on suppose que la vitesse de croissance linéaire  $G$  est une constante égale à  $k_g$  et que la croissance a lieu en 3 dimensions, l'expression III.34 du taux de conversion devient :

$$\chi' = Sk_g^3 k_n N_0 \int_0^t (t - y)^3 \exp[-k_n y] dy \quad (\text{Eq III. 39})$$

L'intégration de l'équation III.39 donne [55] :

$$\chi' = \frac{6Sk_g^3 N_0}{k_n^3} \left\{ \exp[-k_n t] - 1 + k_n t - \left( \frac{k_n^2 t^2}{2!} \right) + \left( \frac{k_n^3 t^3}{3!} \right) \right\} \quad (\text{Eq III. 40})$$

Pour des temps de cristallisations longs, on peut garder le dernier terme de l'équation III.40 [55]. Le taux de conversion  $\chi'$  s'exprime donc comme suit :

$$\chi' = \frac{6Sk_g^3 N_0}{k_n^3} \left( \frac{k_n^3 t^3}{3!} \right) \quad (\text{Eq III. 41})$$

En utilisant la relation entre le taux de conversion  $\chi'$  et le taux de conversion corrigé  $\chi$ , on obtient:

$$\chi = 1 - \exp[-Sk_g^3 N_0 t^3] \quad (\text{Eq III. 42})$$

Soit :

$$\chi = 1 - \exp[-Kt^3] \quad (\text{Eq III. 43})$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'Avrami. Son expression générale est :

$$\chi = 1 - \exp[-Kt^d] \quad (\text{Eq III. 44})$$

On peut représenter le taux de conversion pour différentes valeurs de  $d$  sur la Figure III.10.

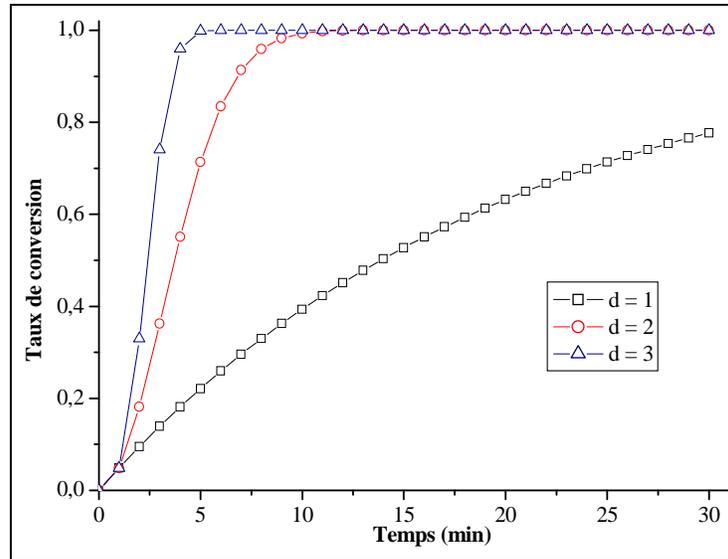


Figure III. 10 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de  $d$ .

### II-1-3- Améliorations de l'équation d'Avrami

La difficulté est de trouver le facteur de dimensionnalité  $d$ . Selon la théorie d'Avrami,  $d$  est un entier inférieur ou égal à 3. Cependant, l'équation originale d'Avrami a été modifiée par Erofeev qui considère que le nucleus peut avoir besoin d'étapes successives pour sa formation et qui introduit un facteur  $\beta$  pour intégrer cet effet. L'équation générale, dite équation d'Avrami-Erofeev est :

$$\chi = 1 - \exp[-Kt^{d+\beta}] \quad (\text{Eq III. 45})$$

L'équation d'Avrami ne tient pas compte de la période d'induction, elle a été modifiée pour pouvoir représenter les données expérimentales [58]. Il faut soustraire le temps nécessaire à la germination, l'équation d'Avrami modifiée devient :

$$\chi = 1 - \exp[-K(t - \tau)^{d+\beta}] \quad (\text{Eq III. 46})$$

## II-2- Validation du modèle d'Avrami modifié

On se propose d'utiliser le modèle d'Avrami modifié pour représenter des données expérimentales. L'équation III.46 est linéarisée pour obtenir:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right)\right) = \ln K + (d + \beta) \ln(t - \tau) \quad (\text{Eq III. 47})$$

En traçant  $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right)\right) = f(\ln(t - \tau))$ , il est possible de déterminer  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ .

Des thermogrammes correspondant à des faibles forces motrices sont sélectionnés. L'exploitation se fait comme suit :

- Intégration du pic de formation.
- Calcul du taux de conversion expérimental, correspondant à :

$$\chi = \frac{\text{Aire}(t)}{\text{Aire totale}}$$

- Représentation de  $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right)\right) = f(\ln(t - \tau))$ .
- Obtention des paramètres de linéarisation  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ .
- Représentation, sur le même graphe, des taux de conversion expérimental et calculé.

II-2-1- Exemple 1 : Fluide #1 (10% CaCl<sub>2</sub>), P = 11 MPa et ΔT = 20 K

On considère la formation de l'hydrate dans le fluide #1 pendant une isotherme de 3h sous une pression  $P = 11$  MPa et un degré de sous-refroidissement  $\Delta T = 20$  K. Le thermogramme entier est représenté sur la Figure III.11(haut).

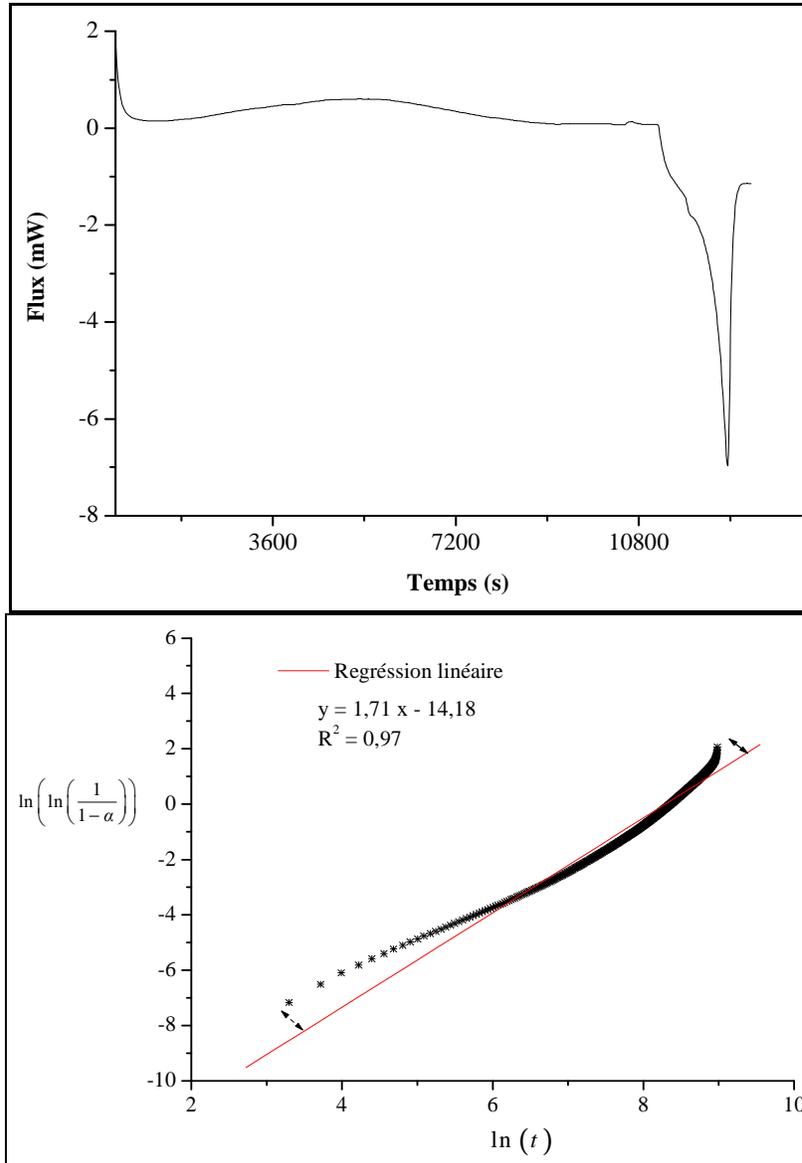


Figure III. 11 : Thermogramme, Fluide #1 (10% CaCl<sub>2</sub>), P = 11 MPa et ΔT = 20 K (haut)  
Détermination des paramètres du modèle d'Avrami modifié (bas).

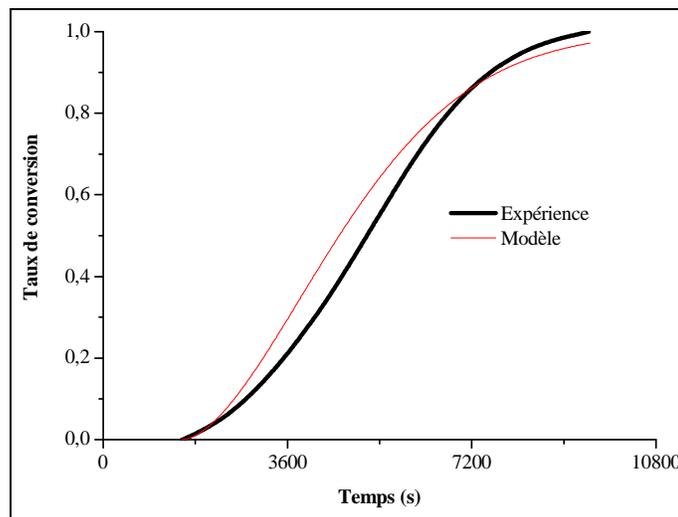
On observe un pic de formation étalé, caractéristique d'une formation lente de l'hydrate. Ce pic de formation est ensuite isolé et intégré pour obtenir le taux d'avancement  $\chi$ . La linéarisation de la Figure III.11 (bas) permet de déterminer les paramètres  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ :

$$\left. \begin{array}{l} d + \beta = 1,71 \\ \ln K = -14,18 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{cases} d = 1 \\ \beta = 0,71 \\ K = 6,95 \cdot 10^{-7} \end{cases}$$

Le paramètre  $\tau$  est déterminé à partir de la Figure III.11 (haut), il correspond au début du pic de formation. Connaissant les paramètres  $K$ ,  $d$ ,  $\tau$  et  $\beta$ , on calcule le taux de conversion donné par le modèle d'Avrami modifié :

$$\chi = 1 - \exp\left[-K(t - \tau)^{d+\beta}\right]$$

On représente le taux d'avancement fourni par l'expérience et celui donné par le modèle d'Avrami modifié sur la Figure III.12.

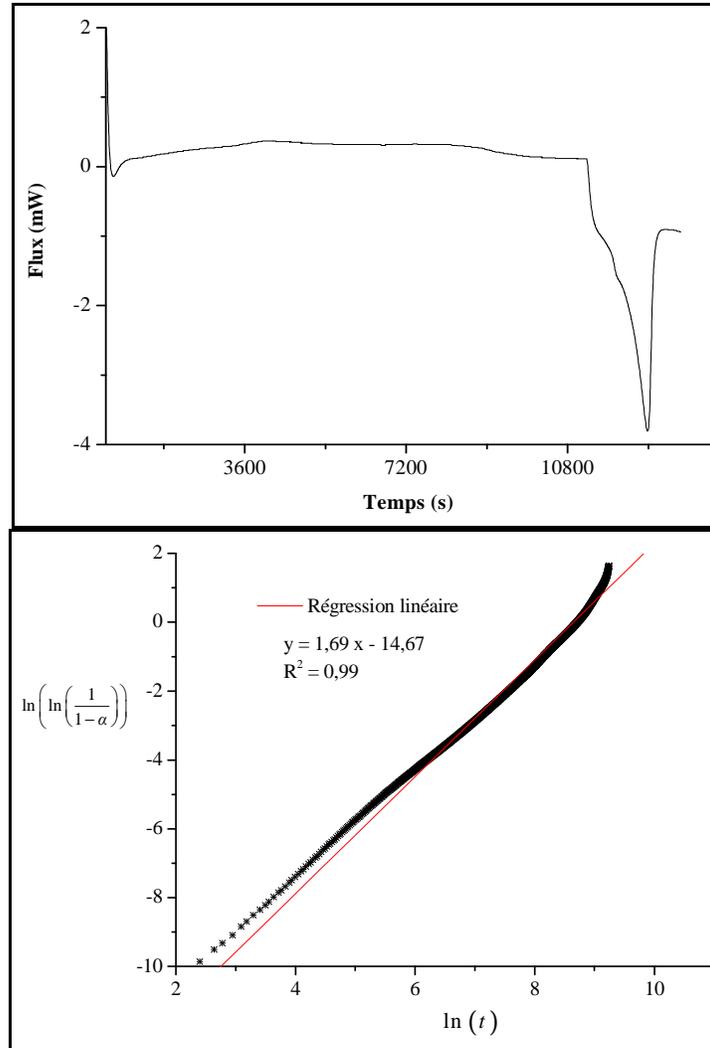


**Figure III. 12 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps, Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle d'Avrami modifié.**

Le modèle représente l'évolution du taux d'avancement en fonction du temps avec un écart qui ne dépasse pas les 7 %. Cet écart est dû à l'étape de linéarisation effectuée avec un facteur  $R^2 = 0,97$ .

II-2-2- Exemple 2 : Fluide #2 (15% CaCl<sub>2</sub>), P = 11 MPa et ΔT = 20 K

On considère la formation de l'hydrate dans le Fluide #2 pendant une isotherme de 3h sous une pression  $P = 11$  MPa et un degré de sous-refroidissement  $\Delta T = 20$  K. Le thermogramme entier est représenté sur la Figure III.13 (haut).



**Figure III. 13 : Thermogramme, Fluide #2 (15% CaCl<sub>2</sub>), P = 20 MPa et ΔT=20 K (haut)**

**Détermination des paramètres du modèle d'Avrami modifié (bas).**

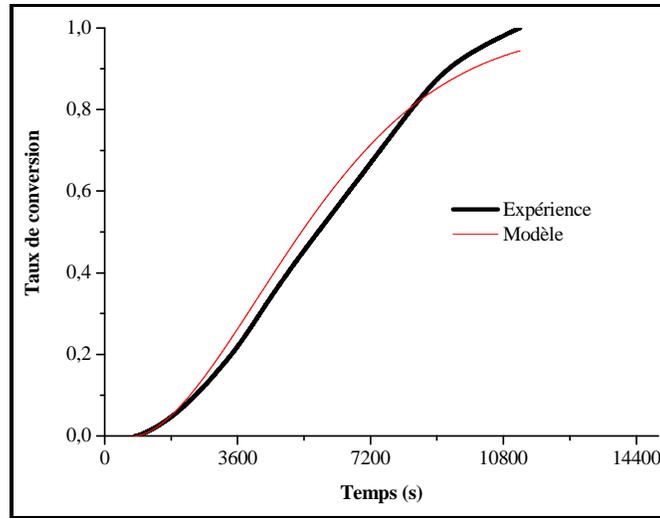
Le pic de formation est caractéristique d'une formation lente de l'hydrate. On réalise les mêmes opératoires que pour l'exemple 1. Ce pic de formation est ensuite isolé et intégré pour obtenir le taux d'avancement  $\chi$ . Une fois le taux d'avancement  $\chi$  obtenu, on trace

$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right)\right) = f(\ln(t))$  et l'on obtient la courbe représentée sur la Figure III.13 (bas). La

régression de cette courbe permet de déterminer les paramètres  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ :

$$\left. \begin{array}{l} d + \beta = 1,69 \\ \ln K = -14,67 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{cases} d = 1 \\ \beta = 0,69 \\ K = 4,26 \cdot 10^{-7} \end{cases}$$

Connaissant les paramètres  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ , on calcule le taux de conversion donné par l'équation III.46. On représente le taux d'avancement fourni par l'expérience et celui donné par le modèle d'Avrami modifié sur la Figure III.14.



**Figure III. 14 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps,**

**Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle d'Avrami modifié.**

Le modèle représente l'évolution du taux d'avancement en fonction du temps avec un écart qui ne dépasse pas les 5,5%.

II-2-3- Exemple 3 : Fluide #1 (10% CaCl<sub>2</sub>), P = 20 MPa et ΔT = 14,15 K

On considère la formation de l'hydrate dans le Fluide #1 pendant une isotherme de 20h sous une pression P = 20 MPa et un degré de sous-refroidissement ΔT = 14,15 K. La formation d'hydrate est très lente, elle a lieu après une période de plus de 15 heures. Le thermogramme est représenté sur la Figure III.15 (haut).

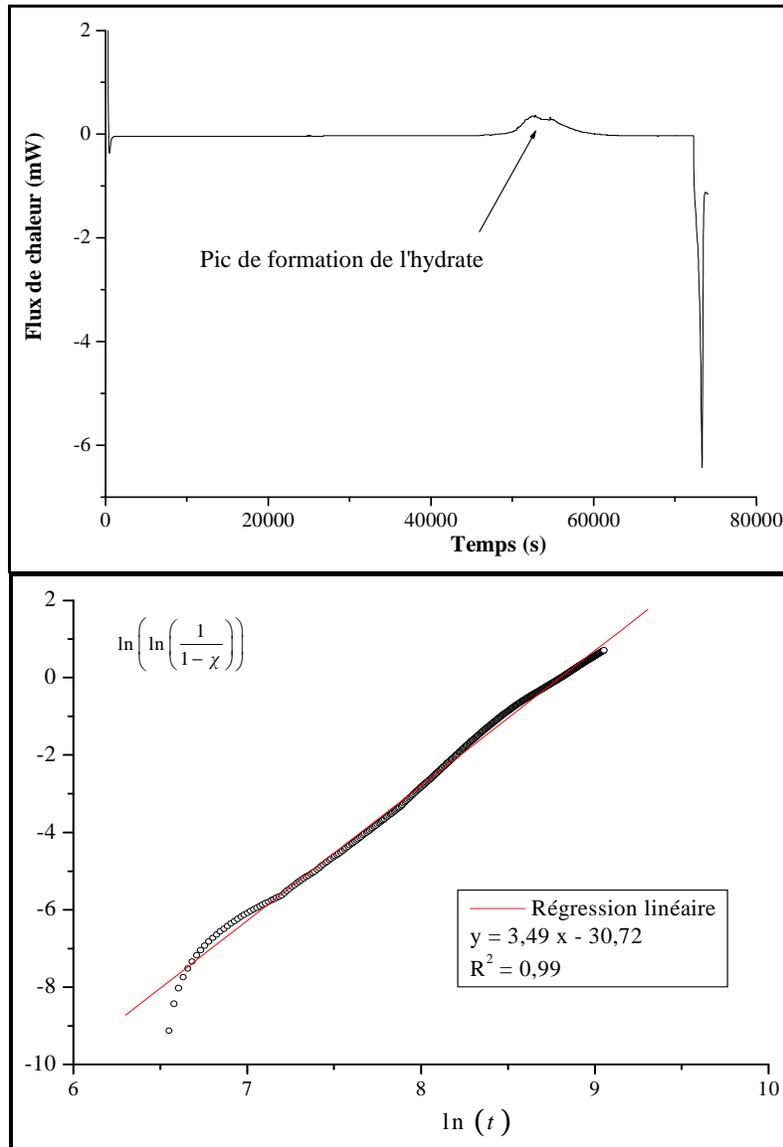


Figure III. 15 : Thermogramme, Fluide #1 (10% CaCl<sub>2</sub>), P = 20 MPa et ΔT = 14,15 K (haut)

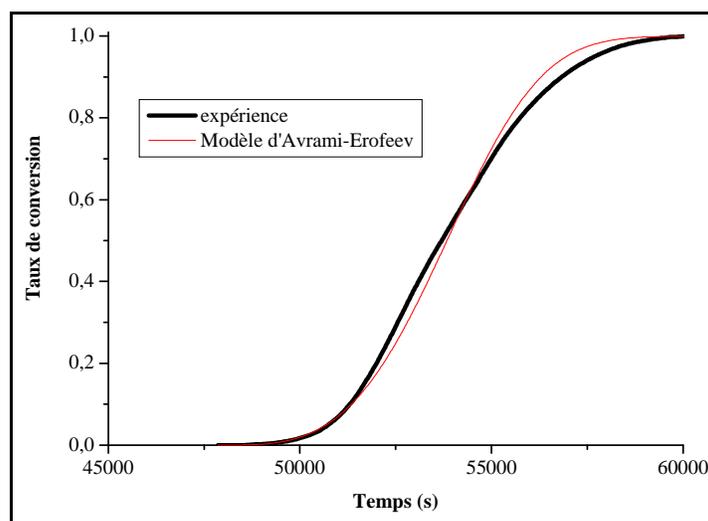
Détermination des paramètres du modèle d'Avrami modifié (bas).

Des isothermes de plus courte durées, réalisées dans les mêmes conditions n'ont pas permis de voir la formation de l'hydrate. Ceci prouve que la formation d'hydrate a lieu, du moment que le système est hors équilibre, mais que la cinétique est parfois très lente et qu'il faut attendre longtemps pour voir l'hydrate se former. Ce pic est analysé comme les autres pics

dans les exemples 1 et 2. La courbe de la linéarisation est représentée sur la Figure III.15 (bas). Elle permet de déterminer les paramètres  $K$ ,  $d$  et  $\beta$  :

$$\left. \begin{array}{l} d + \beta = 3,49 \\ \ln K = -30,72 \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} d = 3 \\ \beta = 0,49 \\ K = 4,58 \cdot 10^{-14} \end{array} \right.$$

Connaissant les paramètres  $K$ ,  $d$  et  $\beta$ , on calcule le taux de conversion donné par l'équation III.46. On représente le taux d'avancement fourni par l'expérience et celui donné par le modèle d'Avrami modifié sur la Figure III.16.



**Figure III. 16: Evolution du taux de conversion en fonction du temps, Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle d'Avrami modifié.**

Le modèle représente l'évolution du taux d'avancement en fonction du temps avec un écart qui ne dépasse pas les 4,6%.

### ***II-3- Conclusion sur le modèle d'Avrami modifié***

Des pics de formation dans différentes conditions ont été exploités afin de valider le modèle d'Avrami modifié. Il permet de représenter les données expérimentales à faibles forces motrices. A forces motrices plus élevées, les temps de cristallisation sont courts, et les simplifications réalisées lors du développement du modèle ne sont plus valides. Les écarts observés entre les résultats expérimentaux et le modèle d'Avrami modifié sont de l'ordre de 5%. Les sources d'erreur sont :

- La précision numérique lors du «fit» des données expérimentales,
- Le manque de reproductibilité expérimentale à faibles forces motrices,
- Effet des paramètres négligés et des hypothèses simplificatrices lors du développement du modèle.

### CONCLUSION DU CHAPITRE III

Le modèle du cœur rétrécissant est un modèle semi-empirique. Appliqué dans le cas d'un régime diffusionnel, il donne l'avancement de la réaction en fonction du temps connaissant la diffusivité du méthane dans l'hydrate et la concentration molaire du méthane dans l'huile. L'intégration d'une loi statistique permet de prédire la formation d'hydrates de méthane dans un milieu dispersé en prenant en compte la distribution en taille des gouttes. Cependant, il présente des limites. C'est un modèle qui considère que la formation de l'hydrate est un phénomène diffusionnel et qui ne prend pas la cristallisation en compte.

Le modèle d'Avrami est un modèle qui intègre les aspects de germination et de croissance. Il représente le taux d'avancement de la formation d'hydrate dans le cas de faibles forces motrices. Pour des forces motrices élevées, où le temps de cristallisation est très court, et où les pics de formation sont étroits et hauts, ce modèle présente des écarts avec les données expérimentales. Dans sa version améliorée, le modèle d'Avrami est incapable de prédire la période d'induction ni l'allure des courbes.

Les deux modèles décrits dans ce chapitre présentent des limites. Il est indispensable de développer un outil qui intègre la théorie de la cristallisation ainsi que les aspects de transfert de matière. Le modèle développé dans le quatrième chapitre sera capable de prédire la formation d'hydrates dans différentes conditions.

## CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT D'UN MODELE POUR LA FORMATION D'HYDRATES EN MILIEUX DISPERSES

Dans le troisième chapitre, nous avons utilisé des modèles classiques pour représenter la formation d'hydrates de méthane. Le modèle d'Avrami modifié a servi à représenter les données expérimentales à faibles forces motrices tandis que le modèle du cœur rétrécissant a été utilisé pour représenter la formation d'hydrates à forces motrices élevées.

Cependant, ces modèles présentent des limites et ne sont pas prédictifs. Il y a un vrai besoin de développer un modèle qui soit bien adapté aux émulsions et qui soit en mesure de prédire la formation d'hydrates de méthane. Dans ce chapitre, nous développons un modèle basé sur des bilans de matière, combinés à une approche statistique pour la germination en milieu dispersé. Les bilans de matière sur l'eau et le méthane font appel à la vitesse de formation d'hydrate laquelle sera exprimée grâce à la théorie de cristallisation.

## I- APPROCHE STATISTIQUE DE LA GERMINATION DANS UN MILIEU DISPERSÉ

La complexité de modéliser la formation de l'hydrate est due à plusieurs facteurs :

- Les transferts de matière gaz-liquide et liquide-liquide,
- Le travail en milieu dispersé,
- Le caractère probabiliste de la germination,
- La complexité de la réaction de cristallisation.

La germination est l'étape déterminante de la cristallisation de l'hydrate. C'est un phénomène probabiliste qui dépend de l'état de sursaturation. Dans deux gouttes de même volume et dans les mêmes conditions de pression et de température, la germination ne se produit pas forcément au même moment. On définit alors une période d'induction correspondant au temps qui s'écoule avant la formation d'un nucleus stable. La durée de cette période suit une distribution dans le temps. La modélisation de la formation d'hydrates dans ces fluides de forage nécessite l'intégration de l'aspect statistique de la germination.

On suppose que les gouttes de l'émulsion agissent comme des réacteurs indépendants. La petite taille des gouttes d'eau permet de considérer qu'il se forme un seul germe par goutte, on parle alors de mono-germination. La croissance est déclenchée immédiatement une fois que la germination a lieu et qu'un germe de taille supérieure à la taille critique est formé.

Pour intégrer l'aspect statistique dans notre modèle, on fait l'hypothèse que la germination a lieu dans les gouttes à différents instants  $t$ . On propose une distribution normale de ces temps de début de germination dans les gouttes selon l'équation IV.1.

$$\varphi(t) = N_{gouttes} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-\bar{t})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{Eq IV. 1})$$

Avec :

$\varphi(t)$  : fonction de distribution des temps d'induction dans les gouttes de l'émulsion,

$t$  : temps de début de germination,

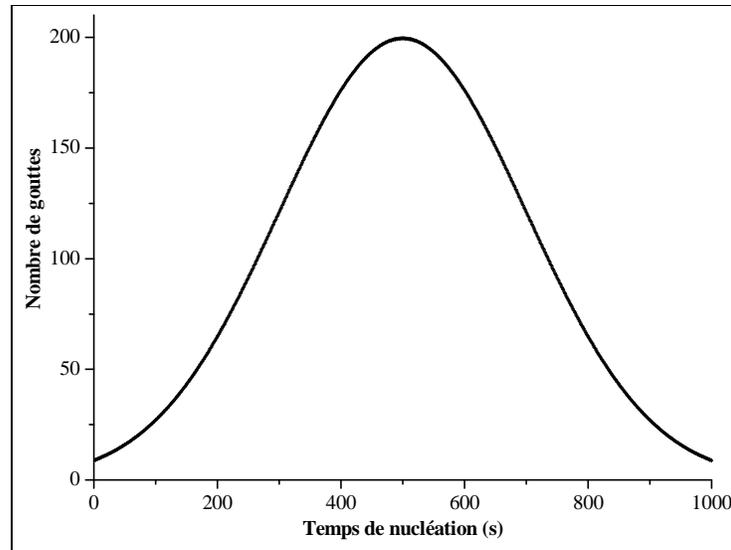
$\bar{t}$  : temps moyen de début de germination dans les gouttes,

$\sigma$  : écart-type de la distribution,

$N_{gouttes}$  : nombre total de gouttes.

Cette distribution est représentée sur la Figure IV.1 pour  $N_{gouttes} = 10^5$ ,  $\bar{t} = 500$  et  $\sigma = 200$ .

On suppose que les fluides de forage étudiés dans cette thèse sont des émulsions mono-disperse et que la valeur moyenne pour le rayon des gouttes est égale à  $2.10^{-6}$  m.



**Figure IV. 1 : Distribution des temps de germination.**

En premier lieu, on modélisera la formation d'hydrate pour une germination qui commence à l'instant  $t = 0$  s. L'hydrate se forme de façon similaire dans les autres gouttes mais à des instants différents. Le calcul du taux de conversion global se fait en sommant dans le temps la contribution de chaque goutte selon la fonction  $\varphi(t)$ .

La modélisation cinétique de la formation d'hydrates de méthane nécessite la résolution d'équations différentielles couplées qui découlent des bilans de matière sur les espèces présentes dans le système. En émettant des hypothèses, justifiées par la nature du système étudié, on fera dans un premier temps la résolution dans le cas simple où la concentration de méthane est supposée constante dans la phase aqueuse. On modélisera ensuite la formation d'hydrates dans le cas simple où la concentration de méthane est variable en prenant les phénomènes de transfert en compte.

## II- CONCENTRATION DE METHANE DANS LA GOUTTE CONSTANTE

Dans cette première partie, on modélise la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage en faisant l'hypothèse que la concentration de méthane dans la goutte d'eau est constante.

### II-1- Mise en équation

#### II-1-1- Hypothèses

On fait les hypothèses suivantes :

- La concentration de méthane dans la phase huile est constante.
- La concentration de méthane dans la goutte d'eau est constante.
- La vitesses de croissance  $G$  est constante au cours du temps.
- La formation de l'hydrate dans les gouttes de l'émulsion suit un mécanisme de mono-germination. En d'autres termes, il se forme un seul nucleus par goutte d'eau.

La concentration du méthane dans la goutte étant constante, on réalise un bilan de matière sur l'eau qui est transformée en hydrate au cours du temps. L'équation générale d'un bilan de matière s'écrit :

$$\text{Entrée} + \text{Production} = \text{Sortie} + \text{Accumulation}$$

Pour l'écriture du bilan de matière sur l'eau, on a besoin du terme de production. Dans notre cas, il s'agit d'un terme de consommation dû à la formation de l'hydrate. Il faut déterminer le nombre de moles d'hydrate formées par unité de temps, avant de relier ce nombre au nombre de moles d'eau et de méthane consommées au cours du temps.

#### II-1-2 Expression de la vitesse de formation de l'hydrate

La variation du volume du cristal d'hydrate est proportionnelle à la vitesse de croissance, elle est donnée par l'équation IV.2 :

$$\frac{dV_{cristal}}{dt} = G \cdot A_{cristal} \quad (\text{Eq IV. 2})$$

Avec :

$V_{cristal}$  : volume du cristal à un instant  $t$ ,

$G$  : vitesse de croissance linéaire,

$A_{cristal}$  : aire du cristal à un instant  $t$ .

La variation du nombre de mole d'hydrate est :

$$\frac{dN_{hydrate}}{dt} = \frac{1}{V_m} \frac{dV_{cristal}}{dt} \quad (\text{Eq IV. 3})$$

Soit :

$$\frac{dN_{hydrate}}{dt} = \frac{1}{V_m} G A_{cristal} \quad (\text{Eq IV. 4})$$

Où  $V_m$  désigne le volume molaire de l'hydrate.

La vitesse de croissance linéaire,  $G$  dépend de la sursaturation. On utilise une expression de  $G$  citée par Pic[22] selon laquelle la vitesse de croissance linéaire s'exprime comme suit :

$$G = k_g \sigma^p = k_g \left( \frac{C}{C_{eq}} - 1 \right)^p \quad (\text{Eq IV. 5})$$

Avec :

$k_g$  : constante de la vitesse de croissance,  
 $C$  : concentration de méthane dans la goutte,  
 $C_{eq}$  : concentration de méthane à l'équilibre,  
 $p$  : facteur (voir paragraphe II-3-3 du chapitre I).

L'aire du cristal,  $A_{cristal}$ , et le volume du cristal,  $V_{cristal}$ , s'expriment en fonction du rayon du cristal  $R_c$ . Il est facile d'établir la relation qui lie  $A_{cristal}$  et  $V_{cristal}$  selon l'équation IV.6 :

$$\left. \begin{array}{l} A_{cristal} = 4\pi R_c^2 \\ V_{cristal} = \frac{4}{3}\pi R_c^3 \end{array} \right\} \rightarrow A_{cristal} = 4\pi \left[ \frac{3}{4\pi} V_{cristal} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq IV. 6})$$

Or, le volume du cristal est donné par l'équation IV.7 :

$$V_{cristal} = \frac{n_0 - n}{\nu} V_m \quad (\text{Eq IV. 7})$$

Avec :

$n_0$  : nombre de mole initial d'eau,  
 $n$  : nombre de mole d'eau à l'instant  $t$ ,  
 $\nu$  : nombre d'hydratation.

En combinant les équations IV.6 et IV.7 et en prenant  $\nu = 6$ , on obtient :

$$A_{cristal} = 4\pi \left[ \frac{n_0 - n}{8\pi} V_m \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq IV. 8})$$

Connaissant les expressions de  $G$  et  $A_{cristal}$ , l'expression de la vitesse donnée par l'équation IV.4 devient alors :

$$r_{formation} = \frac{dN_{hydrate}}{dt} = \frac{1}{V_m} k_g \left( \frac{C}{C_{eq}} - 1 \right) 4\pi \left[ \frac{n_0 - n}{8\pi} V_m \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq IV. 9})$$

### II-1-3- Bilan de matière sur l'eau

Le bilan de matière sur l'eau s'écrit :

$$0 - \nu \cdot r_{\text{formation}} = 0 + \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq IV. 10})$$

Avec :

$\nu$  : nombre d'hydratation, fixé égal à 6,  
 $n$  : nombre de moles d'eau à l'instant  $t$ .

### II-2- Résolution

En combinant l'expression de la vitesse de formation de l'hydrate donnée par l'équation IV.9 et le bilan de matière sur l'eau donné par l'équation IV.10, on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = -\nu \frac{1}{V_m} k_g \left( \frac{C}{C_{eq}} - 1 \right) \cdot 4\pi \left[ \frac{n_0 - n}{8\pi} V_m \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq IV. 11})$$

Le nombre de moles d'eau présente dans la goutte est initialement égal à  $n_0$ , il décroît au fur et à mesure que l'hydrate se forme. Le taux de conversion est :

$$\chi = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (\text{Eq IV. 12})$$

#### II-2-1- Calcul du taux de conversion dans l'émulsion

On fixe la constante de croissance  $k_g$  à  $10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  en se basant sur des ordres de grandeurs de la littérature et pour assurer la résolution des équations avec un nombre raisonnable d'itérations. La résolution de l'équation IV.11 permet d'obtenir le taux conversion donné par l'équation IV.12. Sur la Figure IV.2, on représente le taux de conversion en fonction du temps pour une goutte où la germination a commencé à l'instant  $t = 0$  s.

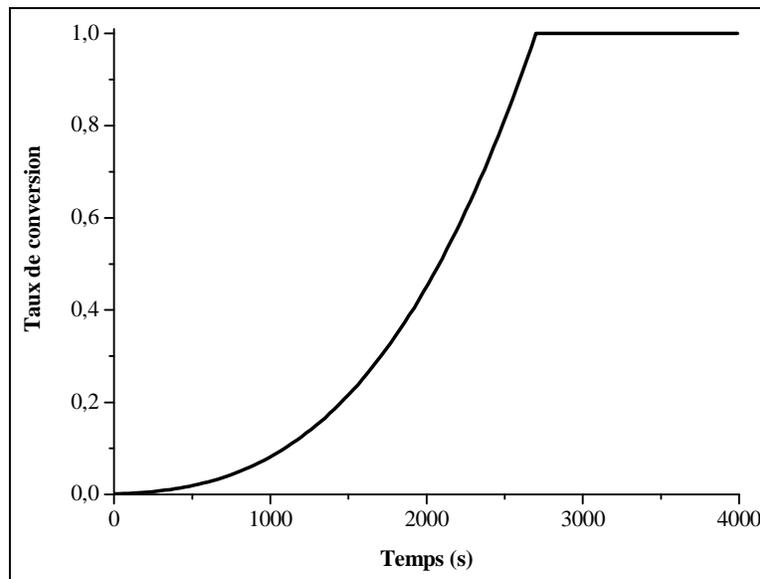


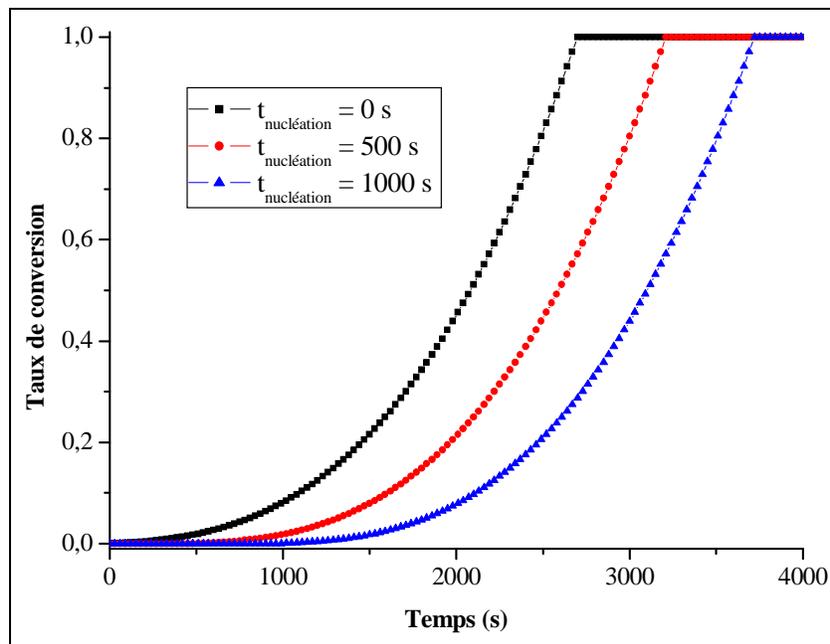
Figure IV. 2 : Taux de conversion en fonction du temps,  
La germination a commencé à  $t = 0$  s,  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .

On observe l'existence de deux parties dans la courbe qui représente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps :

- Une première partie où le taux de conversion est très proche de zéro. La conversion n'est pas nulle, mais reste très faible pendant une durée qui dépend des conditions opératoires. On a supposé que la germination a eu lieu à  $t = 0$  dans cette goutte. Cette partie de la courbe ne correspond donc pas à une «période d'induction». La cristallisation de l'hydrate a lieu, sa détection dépend uniquement de la sensibilité des appareils de mesure.
- Une deuxième partie qui présente une allure exponentielle et qui correspond à une croissance rapide jusqu'à la conversion maximale. Si on se réfère aux résultats expérimentaux, cette partie correspondrait au pic de formation qui accompagne la cristallisation de l'hydrate.

Même si l'on suppose que la germination commence à  $t = 0$  s, on remarque que le taux de conversion reste quasiment nul, pendant une période de 300 s environ. Le temps nécessaire pour la conversion totale de la goutte est de 2000 s.

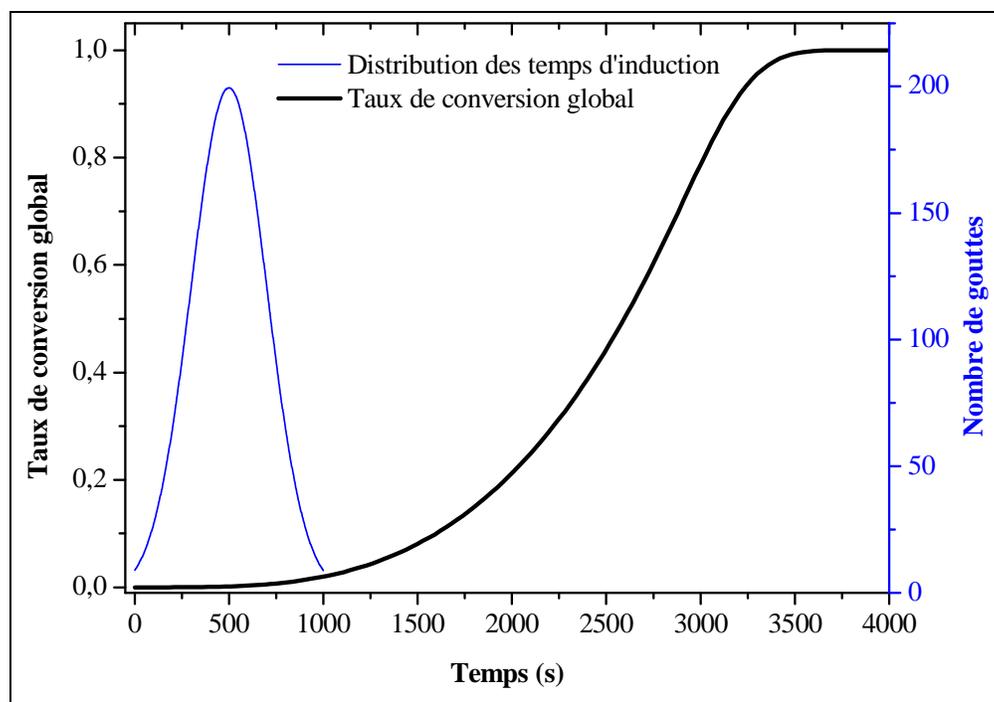
Il est possible de déduire le taux de conversion dans les autres gouttes, en supposant que la germination a commencé dans les gouttes selon la distribution  $\varphi(t)$  décrite par l'équation IV.1.



Le taux de conversion dans les autres gouttes de l'émulsion est obtenu en décalant celui obtenu pour le cas de la germination à  $t = 0$  s. On peut ainsi déterminer les taux de conversion observés dans des gouttes où la germination a commencé à  $t = 500$  et 1000 secondes et on obtient le résultat représenté sur la Figure IV.3. La conversion totale nécessite 2000 s dans toutes les gouttes. La période correspondant à un faible taux de conversion s'allonge, elle

compte désormais une période nécessaire pour que les gouttes commencent à cristalliser en plus de la première partie observée sur la Figure IV.2.

On combine l'expression de la vitesse de croissance avec la distribution des temps d'induction  $\varphi(t)$  pour obtenir le taux de conversion global représenté sur la Figure IV.4.



**Figure IV. 4 : Taux de conversion global en fonction du temps,  
La concentration du méthane est constante.**

La courbe du taux de conversion global présente trois parties distinctes :

- Une première partie où le taux de conversion est très proche de zéro. Sa détection dépend de la sensibilité de la technique de mesure.
- Une deuxième partie où la cristallisation est rapide. La courbe présente une allure exponentielle avant l'apparition d'un point d'inflexion.
- Une troisième partie est observée après le point d'inflexion. On y observe un ralentissement de la vitesse de formation de l'hydrate.

Même les gouttes qui ont eu une germination rapide présentent une période initiale où le taux de conversion est très faible. Au bout de 1000 s, la germination a déjà eu lieu dans toutes les gouttes de l'émulsion, le taux de conversion global reste pourtant très faible. Pour l'émulsion, on obtient une courbe de conversion globale qui présente une allure arrondie, à la fin de la conversion, différente de la courbe de conversion pour une goutte. Le nombre des gouttes qui commencent à cristalliser à  $t > 1000$  s est très faible devant celui des gouttes qui commencent à  $t = 500$  s. L'apport dû à la formation de l'hydrate dans ces gouttes est de plus en plus faible en fonction du temps d'où l'allure de la courbe de conversion. L'intégration de la distribution des temps de germination permet de voir une évolution du taux de conversion d'allure comparable aux résultats expérimentaux.

## II-2-2- Effet de la sursaturation

Dans cette partie, on se propose de modéliser l'impact de la sursaturation sur la courbe de conversion de l'eau en hydrate. On rappelle que la sursaturation utilisée dans ce travail est définie par :

$$\sigma = \frac{C}{C_{eq}} - 1$$

La vitesse de formation de l'hydrate exprimée par l'équation IV.9 est directement proportionnelle à la sursaturation. Sur la Figure IV.5, on représente les taux d'avancement obtenus pour une valeur de  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  et pour des rapports  $\frac{C}{C_{eq}}$  de 1,5 ; 3 et 5 (ce qui correspond à des valeurs de 0,5 ; 2 et 4 pour la sursaturation  $\sigma$ ).

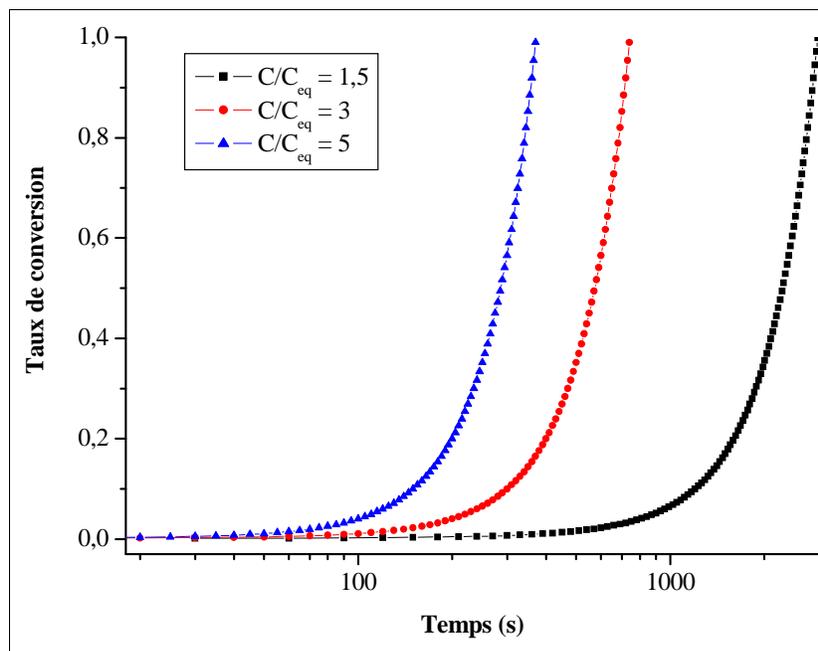


Figure IV. 5: Taux de conversion en fonction du temps pour différentes sursaturations,  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .

On observe clairement que le temps nécessaire pour la conversion totale d'une goutte d'eau en hydrate dépend de l'état de sursaturation de la goutte. Ainsi, il faut 3000 s pour la conversion totale si la sursaturation est égale à 0,5. Pour  $\sigma = 4$ , la conversion totale de la goutte lieu en 400 s environ.

On voit que la sursaturation agit également sur la période où la conversion est très faible. A noter qu'il ne s'agit pas d'une période d'induction au sens strict puisque la germination a déjà commencé  $t = 0$  s. C'est une période où le taux de conversion est indétectable pendant une durée qui dépend de l'état de sursaturation de la goutte. Pour  $\sigma = 0,5$ , cette période est de 1000 s environ alors qu'elle est de 100 s seulement pour  $\sigma = 4$ .

### II-2-3- Effet du paramètre $p$

Le paramètre  $p$  l'équation IV.5 a ici le même effet que le facteur de dimensionnalité  $d$  du modèle d'Avrami décrit dans le chapitre III. La valeur de  $p$  dépend de plusieurs conditions citées dans le paragraphe II-3-3 du premier chapitre. Sa valeur a été fixée à 1 dans le but de simplifier les calculs. Afin d'observer l'effet de ce paramètre sur l'allure de la courbe d'avancement de la formation de l'hydrate, on fixe  $k_g = 10^{-5}$  et  $\sigma = 2$  et on trace la courbe du taux d'avancement pour des valeurs de  $p$  égales à 1, 2 et 3 Sur la Figure IV.6.

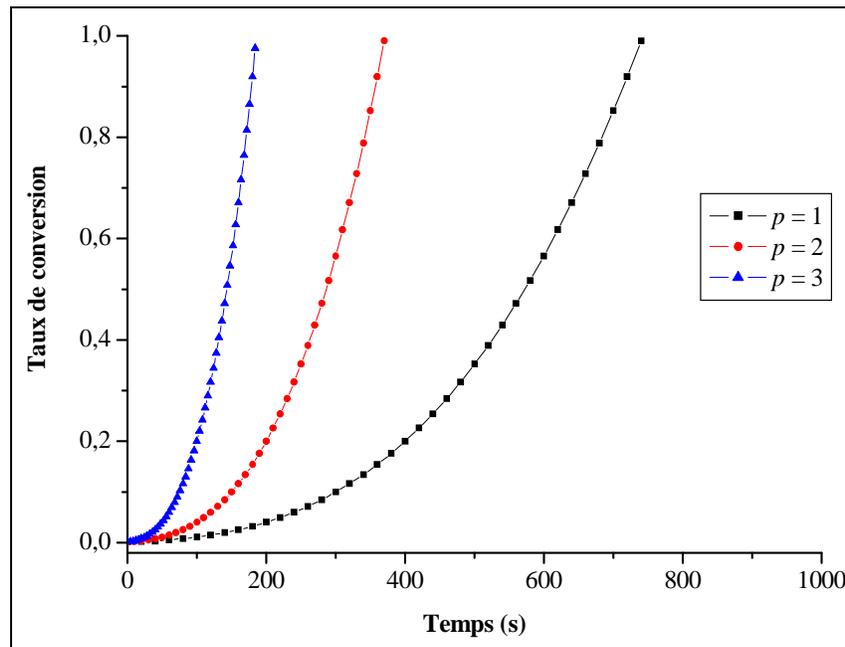


Figure IV. 6 : Effet du paramètre  $p$  sur la formation de l'hydrate,  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .

On observe que le taux de conversion dépend de la valeur de  $p$ .

#### Remarque

Les résultats représentés sur les figures IV.5 et IV.6 représentent la formation de l'hydrate dans une seule goutte d'eau. Pour obtenir un taux de conversion global, il convient d'intégrer la loi statistique comme expliqué dans le paragraphe II-2-1.

## II-2-4- Effet de la constante $k_g$

La constante de la vitesse de croissance,  $k_g$ , a été fixée à  $10^{-5}$  dans ce travail. La vitesse de formation de l'hydrate est directement proportionnelle à cette constante. Sur la Figure IV.7, on représente les courbes de conversion pour  $p = 1$  et  $\frac{C}{C_{eq}} = 1,5$  et pour différentes des valeurs de  $k_g$  égale à  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$ .

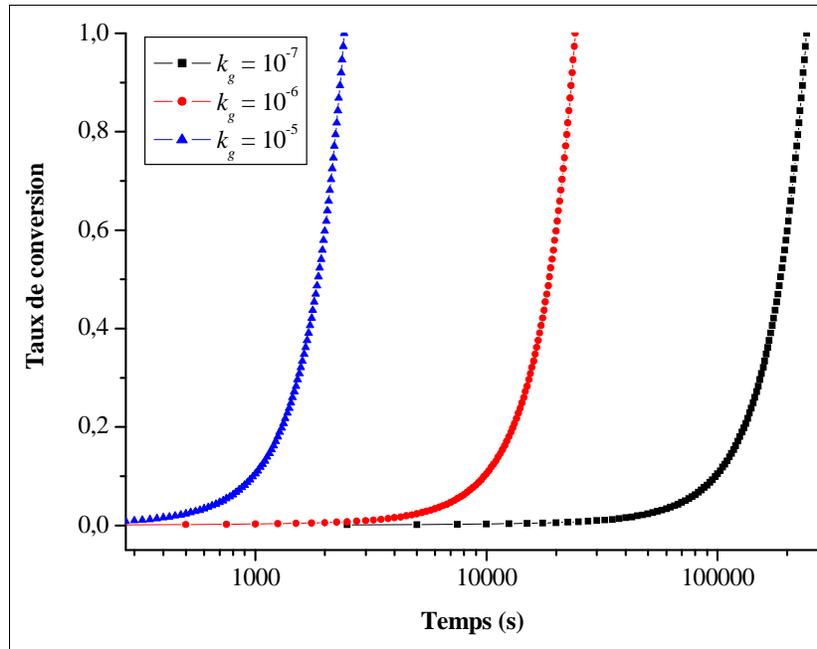


Figure IV. 7 : Effet de la constante  $k_g$  sur la vitesse de formation de l'hydrate.

On voit que pour  $k_g = 10^{-7}$ , la conversion nécessite plus de  $10^5$  secondes. C'est la valeur de la vitesse de croissance qui détermine la longueur de la période initiale où la formation de l'hydrate n'est pas détectable. En modifiant la valeur de  $k_g$ , ou la valeur de la sursaturation on modifie le comportement de notre système.

### III-3- Dérivation des courbes de conversion

Lors de l'exploitation des données expérimentales, le taux de conversion a été obtenu en intégrant le pic de formation de l'hydrate et en divisant l'aire du pic à un instant  $t$  par l'aire totale du pic. On se propose d'effectuer le chemin inverse. On part du taux de conversion calculé par le modèle et on effectue une opération de dérivation. Sur la Figure IV.11 sont représentées la courbe de conversion pour une goutte (haut) et la dérivation de cette courbe dans le temps (bas).

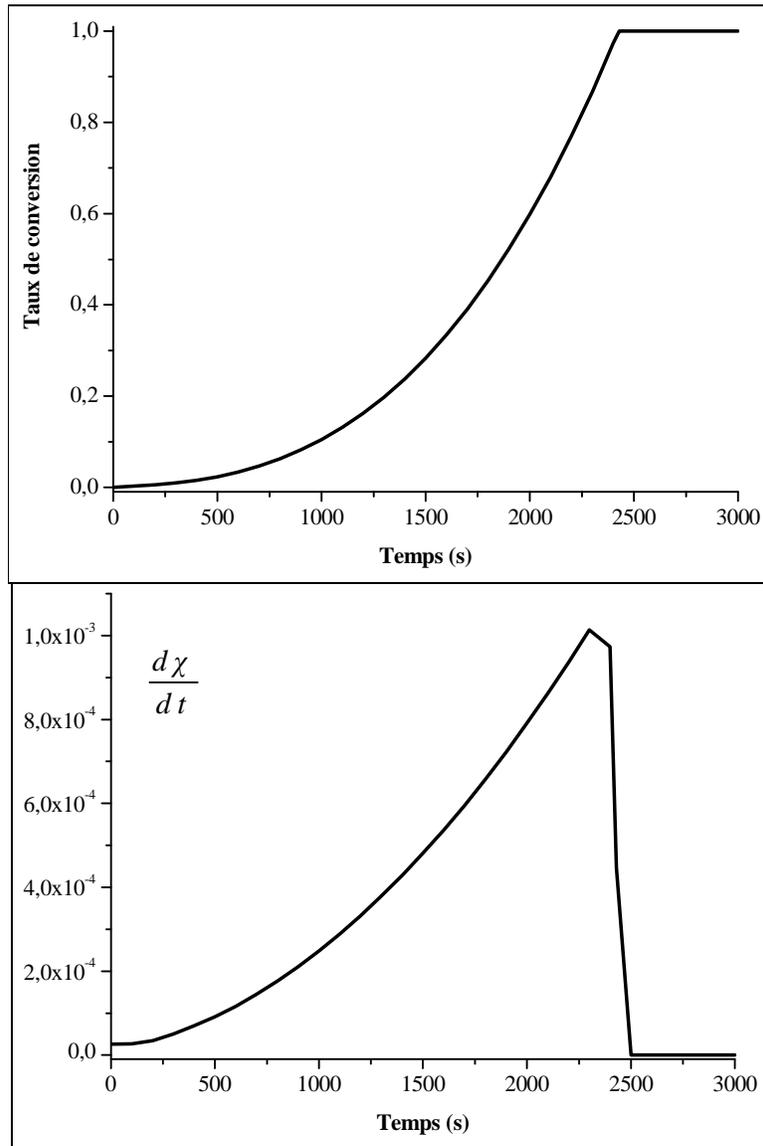


Figure IV. 8 : Dérivation de la courbe de conversion d'une seule goutte.

Sur la Figure IV.8 sont représentées la courbe de conversion pour l'émulsion (haut) et la dérivation de cette courbe dans le temps (bas).

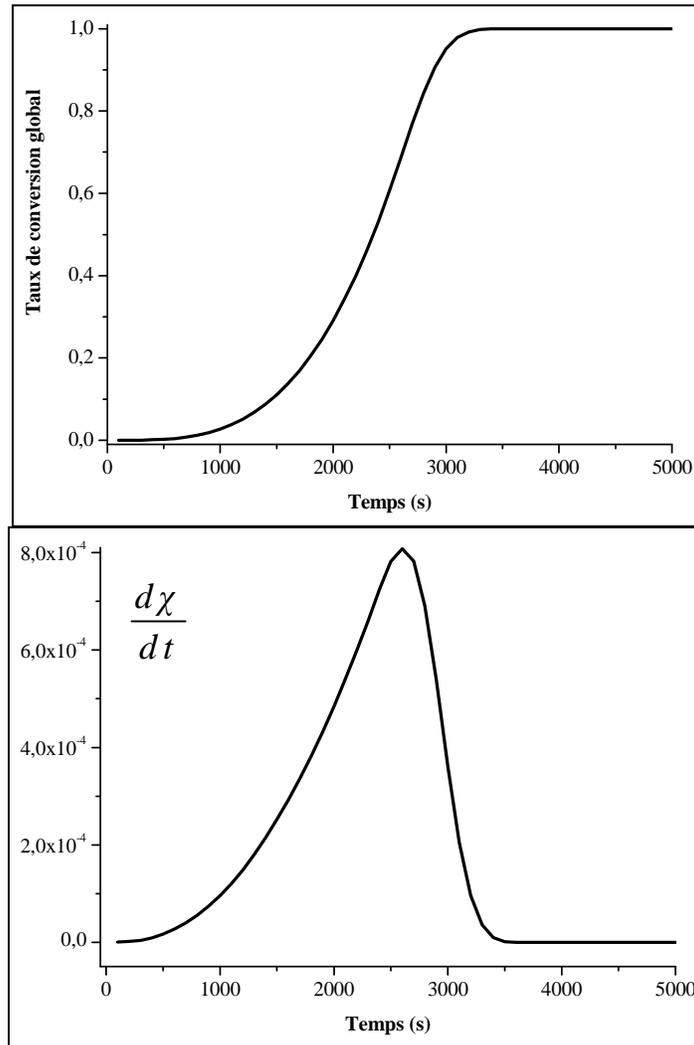


Figure IV. 9 : Dérivation de la courbe de conversion dans toute l'émulsion.

En comparant les courbes obtenues par dérivation, on remarque que la courbe de la Figure IV.9 (bas) est comparable aux pics de formation obtenus lors de l'étude expérimentale. L'intégration de la loi statistique de la germination permet d'obtenir des résultats plus représentatifs de ce qui a été obtenu expérimentalement.

#### II-4- Conclusion

En faisant l'hypothèse que la concentration de méthane dans les gouttes d'eau est constante, on a modélisé la formation de l'hydrate dans les émulsions. Les gouttes ont été supposées identiques, et la cristallisation s'opère de la même façon, à différents moments. L'intégration d'une distribution statistique de temps d'induction permet d'obtenir une courbe de conversion qui présente une allure conforme aux mesures expérimentales.

En réalité, la concentration du méthane dans la goutte d'eau chute au fur et à mesure que l'hydrate se forme. On se propose d'étudier la formation de l'hydrate dans le cas d'une concentration de méthane variable.

### III- CONCENTRATION DE METHANE DANS LA GOUTTE VARIABLE

#### III-1- Mise en équation

##### III-1-1- Hypothèses

On fait les hypothèses suivantes :

- La concentration de méthane dans la phase huile est constante.
- La concentration de méthane dans la goutte d'eau est variable.
- Le méthane diffuse en continu de la phase huile vers la phase eau pour remplacer le méthane consommé par la formation de l'hydrate.
- La formation de l'hydrate dans les gouttes de l'émulsion suit un mécanisme de mono-germination. En d'autres termes, il se forme un seul nucleus par goutte d'eau.

L'expression de la vitesse de formation de l'hydrate est la même que celle donnée dans l'équation IV.9. Le bilan de matière sur l'eau est le même que celui donné par l'équation IV.10. La concentration du méthane dans la goutte variant au cours du temps, on réalise un bilan de matière sur le méthane.

##### III-1-3- Bilan de matière sur le méthane

Au fur et à mesure que l'hydrate se forme, le méthane présent dans la goutte est consommé. Lors de la formation de l'hydrate. Une partie du méthane consommé est compensée grâce à l'apport de méthane par diffusion de la phase huile riche en méthane vers la phase aqueuse appauvrie en gaz.

En considérant la théorie du double-film, le profil de la concentration du méthane dans le système peut être représenté selon la Figure IV.10.

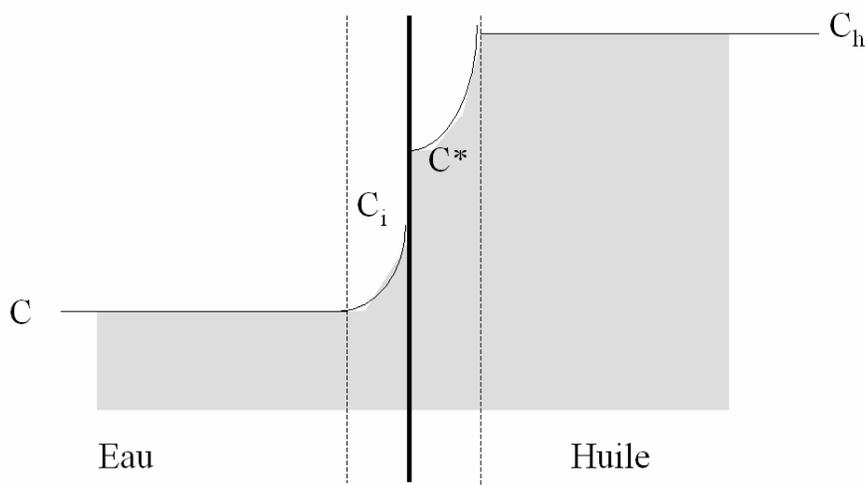


Figure IV. 10 : Profil de concentration du méthane dans l'émulsion.

Le bilan de matière sur le méthane s'écrit :

$$\text{Entrée} + \text{Production} = \text{Sortie} + \text{Accumulation}$$

$$k_{hw} 4\pi R^2 (C_i - C) - r_{\text{formation hydrate}} = 0 + V \frac{dC}{dt}$$

Avec :

$k_{hw}$  = coefficient de transfert de matière de l'huile à l'eau,

$C_i$  = concentration de méthane à l'interface eau huile (Figure IV.10),

$R$  = Rayon de la goutte,

$V$  = volume du système.

### III-2- Résolution

Le système qu'il faut résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = -v \cdot r_{\text{formation}} \\ \frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} [k_{hw} 4\pi R^2 (C_i - C) - r_{\text{formation}}] \\ r_{\text{formation}} = \frac{1}{V_{\text{molaire}}} k_g \left( \frac{C}{C_{eq}} - 1 \right) 4\pi \left[ \frac{n_0 - n}{8\pi} V_m \right]^{\frac{2}{3}} \end{cases}$$

Les conditions aux limites sont  $C(0) = C_0$  et  $n(0) = n_0$ .

Ce système d'équations différentielles couplées est résolu par la méthode numérique de Runge Kutta. Si l'on connaît l'évolution du nombre de moles d'eau en fonction du temps, on peut déduire le nombre de moles d'hydrates formées. La résolution du système d'équations différentielles nécessite l'attribution d'une valeur pour le coefficient de transfert de méthane de l'huile vers l'eau. Ce coefficient sera fixé à différentes valeurs pour voir l'évolution du taux de conversion dans chaque cas. On fixe la constante de croissance  $k_g$  à  $10^{-5}$  et le coefficient  $k_{hw}$  varie entre 0 et 1. Le système est en état de sursaturation pour assurer la germination et la croissance. La concentration du méthane est supérieure à la concentration d'équilibre  $C_{eq}$ . Elle est inférieure à la concentration du méthane à l'interface eau - huile  $C_i$

$$C_{eq} < C < C_i$$

Le taux de conversion est exprimé par rapport à l'eau, car l'eau est le réactif en défaut :

$$\chi = \frac{n_0 - n}{n_0}$$

### III-2-1- Evolution de la concentration du méthane en fonction de $k_{hw}$

Sur la Figure IV.11, on représente la variation du rapport  $\frac{C}{C_{eq}}$  en fonction du temps  $t$  pour différentes valeurs du coefficient de transfert de matière  $k_{hw}$ .

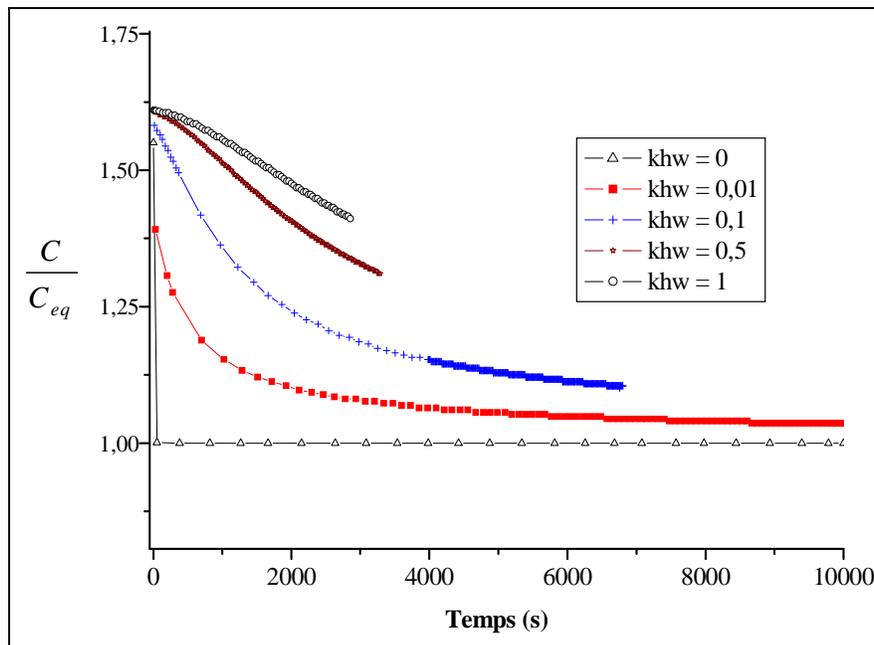


Figure IV. 11 : Evolution de la concentration du méthane dans une goutte pour différentes valeurs de  $k_{hw}$ .

Si l'on suppose que le coefficient de transfert de méthane  $k_{hw}$  est nul, le méthane consommé lors de la réaction n'est pas compensé par un flux de gaz de l'huile à l'eau et on observe que la concentration du méthane dans la goutte d'eau chute rapidement. Au bout de 100 s, la concentration est égale à la concentration d'équilibre, le système n'est plus en sursaturation et la conversion de l'hydrate est immédiatement stoppée.

Quand le facteur de transfert de méthane entre la phase huile et la phase aqueuse augmente, la concentration du méthane dans la goutte chute moins rapidement. La solution reste ainsi dans un état de sursaturation et la formation de l'hydrate peut avoir lieu.

### III-2-2- Evolution du taux de conversion en fonction de $k_{hw}$

Sur la Figure IV.12 sont représentés les taux de conversion calculés pour différentes valeurs du coefficient de transfert  $k_{hw}$ .

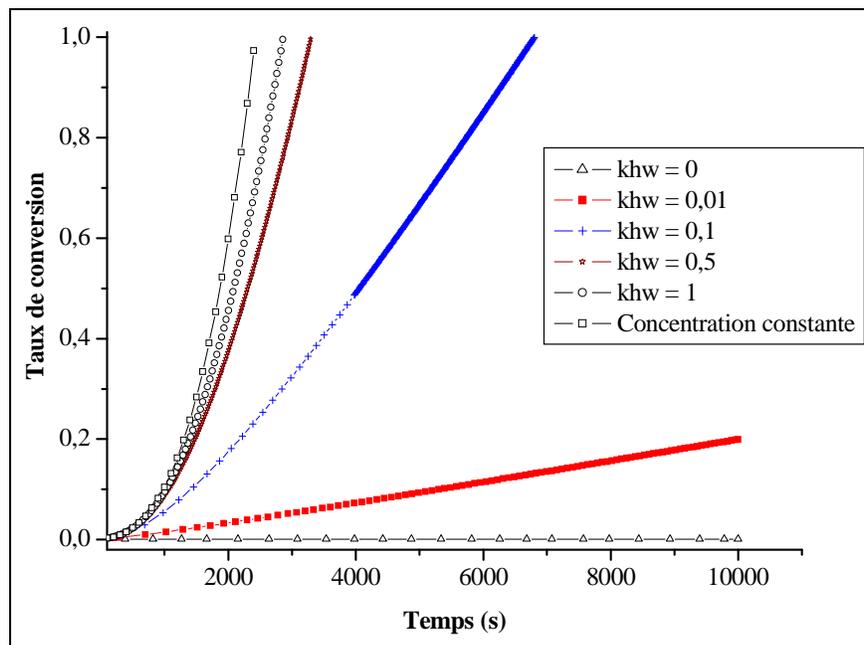


Figure IV. 12 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de  $k_{hw}$ .

La courbe de conversion comporte une première partie où l'hydrate est non détectable. Cette partie est suivie d'une croissance rapide jusqu'à la conversion totale ( $\chi = 1$ ). La croissance est possible tant que la solution reste sursaturée en méthane. Pour des faibles valeurs de  $k_{hw}$ , la concentration du méthane tend rapidement vers la concentration de l'équilibre et la conversion est donc arrêtée. Plus le coefficient de transfert  $k_{hw}$  est important et plus la conversion est rapide et on s'approche de la courbe de conversion obtenue dans le cas où la concentration du méthane dans la goutte est supposée constante.

Les résultats représentés sur la Figure IV.11 sont relatifs à la conversion dans une seule goutte où la germination a eu lieu à  $t = 0$ . Pour calculer le taux de conversion global dans l'émulsion, on combine l'expression de la vitesse de croissance avec la distribution des temps d'induction  $\varphi(t)$ . Les résultats pour différents coefficients de transferts  $k_{hw}$ , sont sur donnés la Figure IV.13.

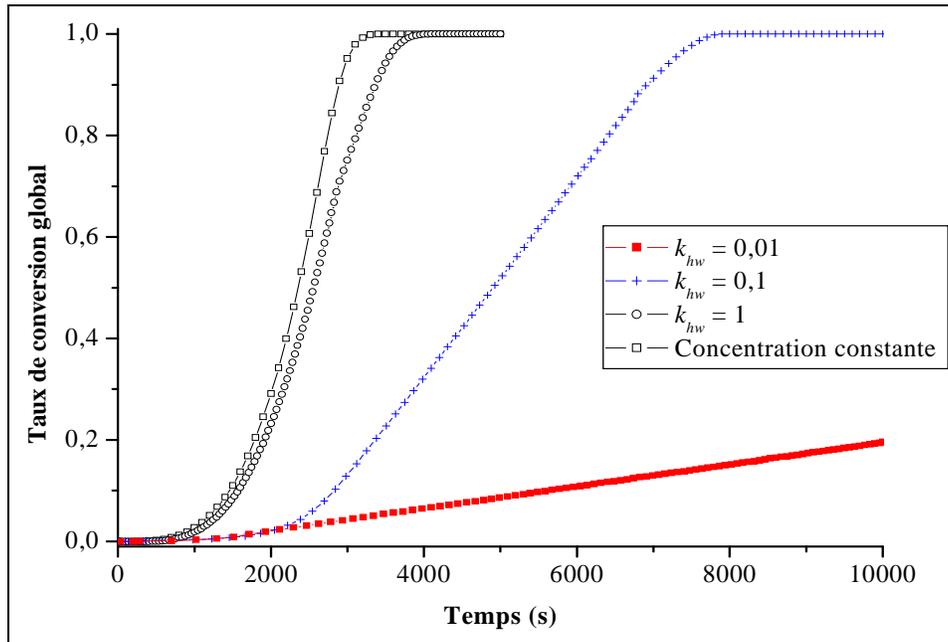


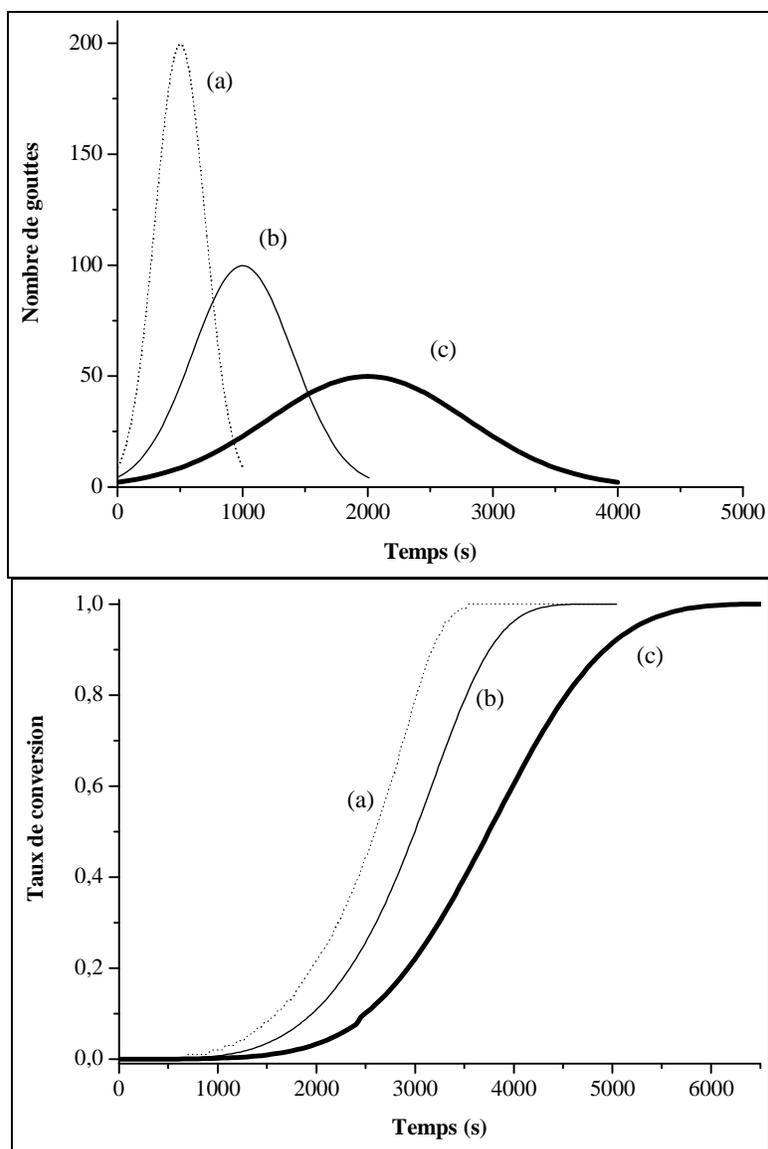
Figure IV. 13 : Taux de conversion global en fonction du temps, pour différentes valeurs de  $k_{hw}$ .

Pour des valeurs de  $k_{hw}$  allant de 0,1 à 1, la courbe de conversion dans l'émulsion présente les trois parties décrites dans le paragraphe II-2-1. En incluant l'aspect statistique de la germination, on représente la formation de l'hydrate dans une émulsion connaissant les valeurs du taux de conversion dans une seule goutte. Le temps nécessaire pour une conversion totale de toutes les gouttes de l'émulsion dépend de la variation de la concentration du méthane qui dépend à son tour du coefficient de transfert  $k_{hw}$ . Sans l'intégration de la distribution des temps de germination  $\varphi(t)$ ,

## IV - COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE

### IV-1- Effet de la distribution des temps d'induction

La germination est prise en compte dans notre modèle grâce à la fonction  $\varphi(t)$  décrite au début de ce chapitre. On rappelle que l'hypothèse d'une distribution normale a été retenue dans cette étude. La Figure IV.14 montre l'influence des variations des paramètres de cette distribution, à savoir le temps moyen  $\bar{t}$  et l'écart type  $\sigma$ , sur l'allure des courbes de conversion.



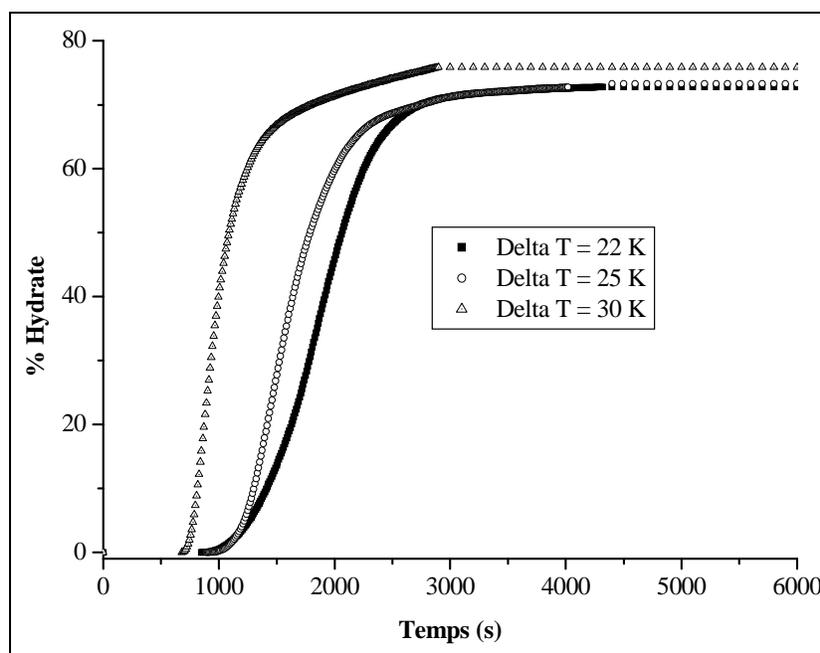
**Figure IV. 14: Effet de la distribution en taille des temps d'induction (haut) sur la conversion de l'hydrate (bas).**

Plus la distribution des temps d'apparition des germes critique est étalée dans le temps, plus la période initiale, pendant laquelle le taux de formation reste indétectable, s'allonge. De plus, la

distribution des temps d'induction influe également sur la courbe de conversion en fin de réaction.

La vitesse de germination dépend essentiellement du degré de sous-refroidissement. Pour des écarts importants par rapport à la température d'équilibre, la germination est rapide, ceci se traduit par une distribution étroite des temps d'induction comme dans l'exemple (a). Si l'on se rapproche de l'équilibre, la vitesse de germination diminue et on se retrouve avec une distribution du type (c). En agissant sur cette distribution de temps d'induction, on peut simuler l'effet de la germination sur la vitesse de formation de l'hydrate.

Sur la Figure IV.15 sont représentés les taux de conversion expérimentaux pour différents degrés de sous-refroidissement. Rappelons que dans le cas expérimental,  $\Delta T$  désigne un sous-refroidissement initial puisque la solution aqueuse se concentre en sel et le système s'approche de l'équilibre au fur et à mesure que l'hydrate se forme. C'est la raison pour laquelle on obtient un rendement qui ne dépasse 80% alors que la modélisation prévoit une conversion totale.



**Figure IV. 15 : Effet du sous-refroidissement sur la courbe de conversion**  
**Résultats expérimentaux, Fluide #1, P = 20 MPa.**

Les résultats obtenus par la modélisation, représentés sur la Figure IV.14, sont en accord avec les résultats expérimentaux de la Figure IV.15. L'allure de la courbe de conversion est sensible à la vitesse de germination. Expérimentalement, la germination est plus rapide pour des importants degrés de sous-refroidissement. Pour modéliser cet effet, on a joué sur la distribution des temps d'induction. Plus la vitesse de germination est faible, et plus la courbe de conversion est allongée, et arrondie vers la fin.

## IV-2- Représentation de résultats expérimentaux

On se propose de représenter le taux de conversion global obtenu expérimentalement par le modèle développé dans ce chapitre. On peut jouer sur les paramètres suivants :

- Distribution des temps d'induction pour modéliser l'effet de la germination,
- La constante  $k_g$  ou le rapport  $\frac{C}{C_{eq}}$  pour modéliser l'effet de la croissance.

### IV-2-1- Exemple 1

Sur la Figure IV. 16, on représente le taux de conversion expérimental obtenu par intégration du pic de formation de l'hydrate à  $P = 30$  MPa et  $\Delta T = 30$  K dans le Fluide #1 et le taux de conversion obtenu par le modèle cinétique.

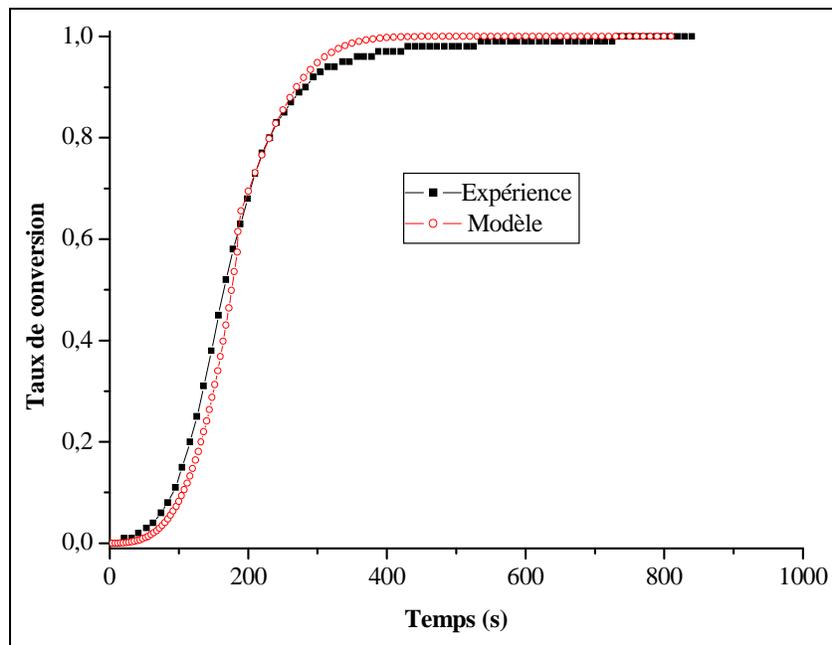


Figure IV. 16 : Comparaison Expérience – Modèle.

Le modèle permet de bien représenter une formation rapide de l'hydrate.

Le taux de conversion modélisé est calculé pour  $k_g = 2.10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  et  $\frac{C}{C_{eq}} = 7$

La distribution de temps d'induction utilisée pour calculer le taux de conversion global a pour paramètres :  $\bar{t} = 20$  s et  $\sigma = 30$  s.

## IV-2-2- Exemple 2

Sur la Figure IV. 17, on représente le taux de conversion expérimental obtenu par intégration du pic de formation de l'hydrate à  $P = 20$  MPa et  $\Delta T = 25$  K dans le Fluide #1.

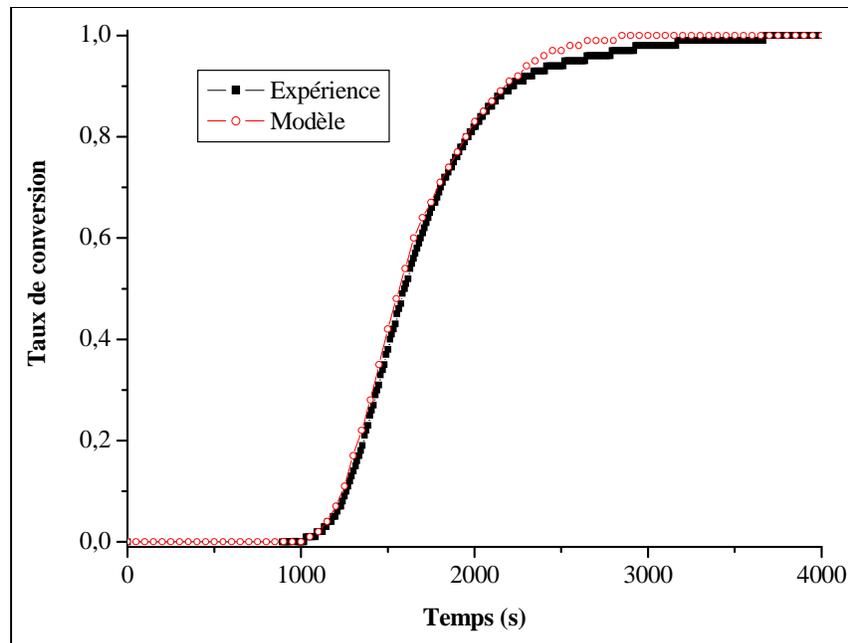


Figure IV. 17 : Comparaison Expérience – Modèle.

Le taux de conversion modélisé est calculé pour  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  et  $\frac{C}{C_{eq}} = 4$ .

La distribution de temps d'induction utilisée pour calculer le taux de conversion global a pour paramètres :  $\bar{t} = 1000$  s et  $\sigma = 400$  s.

### IV-2-3- Exemple 3

Sur la Figure IV. 17, on représente le taux de conversion expérimental obtenu par intégration du pic de formation de l'hydrate à  $P = 11$  MPa et  $\Delta T = 20$  K dans le Fluide #1 et celui obtenu grâce au modèle cinétique.

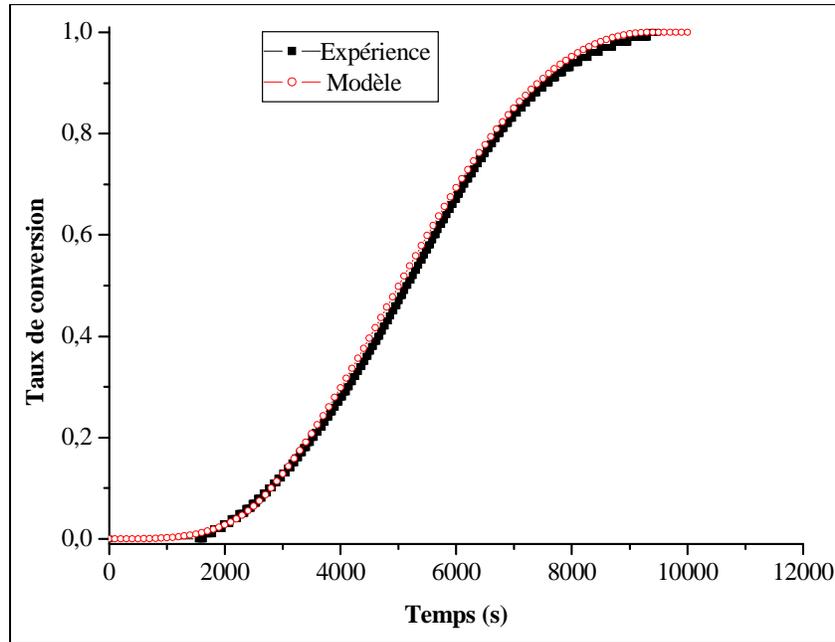


Figure IV. 18 : Comparaison Expérience – Modèle.

Le taux de conversion modélisé est calculé pour  $k_g = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  et  $\frac{C}{C_{eq}} = 1,5$

La distribution de temps d'induction utilisée pour calculer le taux de conversion global a pour paramètres :  $\bar{t} = 2800$  s et  $\sigma = 2200$ s.

En ajustant les paramètres du modèle cinétique, on contrôle la croissance et la germination. Ceci nous a permis de représenter la formation d'hydrates dans les trois exemples précédents correspondant à différentes conditions opératoires. Pour les formations rapides on choisit des valeurs élevées pour la constante de croissance  $k_g$  et pour la sursaturation  $\sigma$ . On choisit une distribution étroite pour les temps d'induction puisque les gouttes cristallisent à des instant proches. Pour les formations lentes, on fixe des valeurs faibles pour  $k_g$  et pour  $\sigma$  afin d'allonger la période où l'hydrate n'est pas détectable. La distribution des temps d'induction permet de représenter la fin de la courbe de conversion.

## V- CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Nous avons modélisé la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage en combinant la théorie de la cristallisation, les bilans de matière et une loi statistique sur la germination. Nous avons étudié le cas où la concentration de méthane est constante et le cas où elle est variable. On a remarqué que :

- La courbe de conversion comporte une partie où le taux de conversion reste très faible même si la germination a déjà eu lieu. La durée de cette partie dépend de l'état de sursaturation de la goutte. Dans la pratique, l'hydrate se forme pendant cette période mais il n'est détecté qu'après une durée qui dépend de la sensibilité des appareils de mesure.
- La courbe de conversion comporte une deuxième partie où la croissance est rapide. l'hydrate continue à se former tant que la solution reste sursaturée.
- L'intégration de la distribution statistique des temps de germination permet de mieux représenter la réalité. Une étude de sensibilité des paramètres du modèle permet de retrouver les tendances observées expérimentalement. De plus, il est possible d'ajuster les paramètres du modèle pour représenter des courbes expérimentales de conversion.

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Français du Pétrole et l'Université de Technologie de Compiègne. Elle fait suite à un travail qui a permis de déterminer les limites thermodynamiques de stabilité d'hydrates de méthane dans les fluides de forage par analyse calorimétrique différentielle.

Au cours de ce travail, nous avons évalué l'influence de différents paramètres cinétiques sur la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage.

- Dans un premier temps, nous avons mis au point un protocole opératoire original basé sur l'analyse calorimétrique différentielle sous haute pression. L'exploitation du signal thermique obtenu expérimentalement permet d'accéder à la vitesse de formation de l'hydrate. On a réalisé des isothermes de durée variable pour des conditions de pression et de température données. Lorsque les pics de formation ne sont pas exploitables, l'intégration des pics de dissociation de l'hydrate permet de déduire le taux de conversion à différents instants. Lorsqu'elle est possible, l'exploitation des pics de formation permet un suivi direct de la formation de l'hydrate. Nous avons comparé les résultats de ces deux modes opératoires et montré qu'ils sont équivalents.

Nous avons procédé à trois grandes séries de mesures :

- Les expériences réalisées à différents degrés de sous-refroidissement, ont montré que la cristallisation de l'hydrate est plus rapide si l'écart à l'équilibre est plus important. On observe également l'existence d'une période où la formation de l'hydrate n'est pas détectable. Cette période n'est pas une période d'induction dans le sens propre du mot, il y a induction dans chaque goutte de l'émulsion plus une période nécessaire à la croissance avant que la formation de l'hydrate ne soit détectée.
- Les expériences réalisées à différentes pressions montrent que les pics de formation de l'hydrate sont plus réguliers à hautes pressions. Le temps nécessaire pour une conversion maximale dépend également de la pression du méthane.
- La comparaison de fluides de différentes compositions a montré que l'hydrate se forme plus rapidement dans les fluides les moins concentrés en sel à pression et sous-refroidissement donnés. La comparaison d'un fluide de forage à base d'huile végétale -composée de d'esters d'acides gras- et d'un fluide à base d'huile minérale de faible toxicité -composée d'hydrocarbures saturés- a montré des résultats similaires. On en déduit que les conditions de formation de l'hydrate ne sont pas influencées par la nature chimique des huiles servant d'intermédiaire entre la phase gaz et la phase aqueuse. L'huile assure une mission de transport et de stockage de méthane.

Dans le chapitre suivant, nous avons tenté de représenter les résultats expérimentaux par deux modèles cinétiques classiques.

- Les observations tirées de notre travail expérimental nous ont amené à distinguer deux cas. Le cas de forces motrices élevées correspond à une formation très rapide et un pic de formation régulier. Le cas des forces motrices faibles se caractérise par une formation lente de l'hydrate et un pic de formation d'allure non régulière.
- Le modèle du cœur rétrécissant, appliqué dans un régime diffusionnel, a été utilisé pour modéliser la formation d'hydrates à forces motrices élevées. Les écarts observés entre les résultats expérimentaux et les résultats fournis par le modèle peuvent être attribués à l'aspect aléatoire de la germination qui n'est pas pris en compte.
- Le modèle d'Avrami-Erofeev a été utilisé pour modéliser la formation d'hydrates à faibles forces motrices. Ce modèle prend en compte la théorie de la cristallisation. Malgré une bonne représentation de résultats expérimentaux dans un certain nombre de cas, il n'a pas été possible de corrélérer de manière satisfaisante les paramètres du modèle aux conditions expérimentales.

Afin de mieux rendre compte des observations expérimentales, nous avons développé un modèle cinétique adapté à la formation d'hydrates de méthane dans les fluides de forage. Ce modèle a l'avantage de combiner la théorie de la cristallisation, les bilans de matière et une loi statistique sur la germination.

- Ce modèle permet de bien représenter la période initiale où la formation de l'hydrate n'est pas détectable en combinant une distribution statistique des temps d'induction dans la population de gouttes étudiées et la théorie de croissance cristalline.
- L'intégration de cette distribution de temps d'induction est la façon la plus efficace que nous avons trouvé pour rendre compte du phénomène de germination dans un très grand nombre de micro-réacteurs que constitue une émulsion eau dans huile. Elle est indispensable pour représenter l'allure de type « sigmoïde » de la courbe de conversion.
- Une étude de la sensibilité du modèle aux différents paramètres permet de retrouver des tendances observées expérimentalement. Ceci nous a permis d'ajuster les paramètres afin de représenter des courbes expérimentales de formation d'hydrate de méthane dans différentes conditions.

Les paramètres du modèle ne sont pas directement accessibles par des techniques expérimentales disponibles. En particulier pour des systèmes tels que le notre où les phases sont dispersées à l'état micronique. Nous n'avons pas accès à ces données. Des hypothèses ont été faites en reprenant des valeurs proches de celles de la littérature. Certains paramètres cinétiques peuvent être étudiés en dehors de notre système industriel. Sur des émulsions simples, de granulométrie connue, on pourrait étudier la corrélation entre la distribution des tailles de gouttes et celle des temps d'induction.

## RÉFÉRENCES

1. Sloan, E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 1990, New York: Marcel Dekker, Inc.
2. Von Stackelberg, M., Müller, H. R., *On the Structure of Gas Hydrates*. J. Chem. Phys., 1951: p. 1319-1320.
3. Sloan, E.D., *Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic*. J. Chem. Thermodynamics, 2003. **35-41**.
4. Kharrat, M., *Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage*. 2004, Ecole des Mines de Paris.
5. Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., *Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 1972. **11**: p. 26-34.
6. Pitzer, K.S., Mayorga, G., *Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficient for strong electrolytes with one or both ions univalent*. Journal of physical chemistry, 1973. **77**: p. 2300-2308.
7. Bradley, D.S., Pitzer, K.S., *Thermodynamics of electrolytes. dielectric properties of water and Debye-Huckel parameters to 350°C and 1 kbar*. Journal of physical chemistry, 1979. **83**: p. 1599-1603.
8. Phutela, R.C., Pitzer, K.S., *Thermodynamics of aqueous magnesium chloride, calcium chloride and sodium chloride at elevated temperatures*. Journal of chemical engineering data, 1987. **32**: p. 76-80.
9. Dalmazzone, D., Kharrat, M., *Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry*. J. Chem. Thermodynamics, 2003. **35**: p. 1487-1505.
10. Kashchiev, D., Firoozabadi, A., *Driving force for crystallization of gas hydrates*. Journal of Crystal Growth, 2002. **241**: p. 220-230.
11. Vysniauskas, A., Bishnoi, P.R., *A kinetic study of methane hydrate formation*. Chem. Eng. Sci., 1982. **38**: p. 1061-1072.
12. Natarajan, V., Bishnoi, P.R., Kalogerakis, N., *Induction phenomena in gas hydrate nucleation*. Chem. Eng. Sci., 1994. **49**: p. 2075-2087.
13. Skovborg, P.N., HJ. Rasmussen, P. Mohn, U., *Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates*. Chem. Eng. Sci., 1993. **48**: p. 445-453.
14. Christiansen, R.L., Sloan, E.D., *Mechanism and kinetics of hydrate formation*. Ann. NY Acad. Sci., 1994. **715**: p. 283-305.
15. Arjmandi, M., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., *Is subcooling the right driving force for testing low-dosage hydrate inhibitors*. Chem. Eng. Sci., 2004. **60**: p. 1313-1321.
16. Zettlemoyer, A.C., *Nucleation*. 1969, New York: Marcel Dekker, INC.
17. Englezos, P., Kalogerakis, N.E., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., *Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates*. Chem. Eng. Sci., 1987. **42**: p. 2647-2658.
18. Ehmimed, J.A., Zeraouli, Y., Dumas, J.P., Mimet, A., *Modèle de transferts thermiques lors de la cristallisation d'une solution binaire dispersée*. International Journal of Thermal Science, 2002. **42**: p. 33-46.
19. Mullin, J.W., *Crystallization*. 1972, London: Butterworths.
20. Kashchiev, D., Firoozabadi, A., *Nucleation of gas hydrates*. Journal of Crystal Growth, 2002. **243**: p. 476-489.
21. Kashchiev, D., Firoozabadi, A., *Induction time in crystallization of gas hydrates*. Journal of Crystal Growth, 2002. **250**: p. 499-515.

22. Pic, J.-S., *Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane*, in *Sciences des Processus Industriels et Naturels*. 2000, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne.
23. Sloan, E.D., Fleyfel, F., *A molecular Mechanism for Gas Hydrate Nucleation from Ice*. *AICHE Journal*, 1991. **37**(9): p. 1281-1292.
24. Rodger, P.M., *Stability of gas hydrates*. *Journal of physical chemistry*, 1990. **94**: p. 6080-6089.
25. Kvamme, B., *A unified nucleation theory for the kinetics of hydrate formation*. *Ann. NY Acad. Sci.*, 2000. **912**: p. 496-501.
26. Skovborg, P., Rasmussen, P., *A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates*. *Chem. Eng. Sci.*, 1994. **49**(8): p. 1131-1143.
27. Gaillard, C., *Cinétique de formation de l'hydrate de méthane dans une boucle de laboratoire*. 1996, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse.
28. Herri, J.-M., Pic, J.-S., Gruy, F., Cournil, M., *Methane Hydrate Crystallization Mechanism from In-Situ Particle Sizing*. *AICHE Journal*, 1999. **45**: p. 590-602.
29. A. Fidel-Dufour, D.N.H., J.-M Herri. *Formation and dissociation of hydrate plugs in water in oil emulsion*. in *Proceedings of the Fourth International Conference*. 2002. Yokohma.
30. Cournil, M., Herri, J.-M., *Asymptotic Models for Gas-Liquid Crystallization in Two-Film Systems*. *AICHE Journal*, 2003. **49**: p. 2030-2038.
31. NGUYEN, H.D., *Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines*", in *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne*. 2005: Saint Etienne.
32. Claudy, P., *Analyse Calorimétrique Différentielle : Théorie et applications de la DSC*. 2005, Paris: Lavoisier.
33. De Bruijn, T.J.W., De Jong, W. A., Van Den Berg, P. J., *Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments*. *thermochimica acta*, 1981. **45**: p. 315-325.
34. Clause, D., Gomez, F., Pezron, I., Komunjer, L., Dalmazzone, C., *Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005. **117**: p. 59-74.
35. Dalmazzone, C., Clause, D., *Microcalorimetry*. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. 2001, New Yoek and Basel: Marcel Dekker. 327-347.
36. Clause, D., Gomez, F., Dalmazzone, C., Noik, C., *A method for the characterization of emulsions, thermogranelometry: Application to water-in-crude oil emulsion*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **287**: p. 694-703.
37. Mutaftschiev, B., Cordiez, J.P., Grange, G., *Droplet Freezing Experiments in Stearic Acid-Water Emulsions, Role of the Droplet-Medium Interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982. **85**: p. 431-441.
38. Dalmazzone, C., *Impact de la surfusion sur le processus de solidification dans une opération de prilling*. 1992, Université de Technologie de Compiègne.
39. Charoenrein, S., Reid, D. S., *The use of DSC to study the kinetics of heterogeneous and homogeneous nucleation of ice in aqueous systems*. *Thermochimica Acta*, 1989. **156**: p. 373-381.
40. Franks, F., Mathias, S. F., Parsonage, P., Tang, T. B., *Differential Scanning Calorimetry Study on Ice Nucleation in Water and in Aqueous Solutions of Hydroxyethyl Starch*. *Thermochimica Acta*, 1982. **61**: p. 195-202.
41. Handa, Y.P., *Compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, propane, and enthalpy of*

- dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter.* J. Chem. Thermodynamics, 1986. **18**: p. 915-921.
42. Fouconnier, B., *Etude par calorimétrie de la formation d'hydrates de trichlorofluorométhane en émulsion : systèmes modèles pour l'étude des hydrates de gaz.* 2002, Université de Technologie de Compiègne.
  43. Jakobsen, T., Sjöblom, J., Ruoff, P., *Kinetics of gas hydrate formation in w/o-emulsions the model system trichlorofluoromethane/water/non-ionic surfactant studied by means of dielectric spectroscopy.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **112**: p. 73-84.
  44. Dalmazzone D., K.M., Lachet V., Fouconnier B., Clause D., *DSC and PVT measurements of methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria in highly concentrated calcium chloride solutions and water-in-oil emulsions.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. **70**: p. 493-505.
  45. Le Parlouër, P., Dalmazzone, C., Herzhaft, B., Rousseau, L., Mathonat, C., *Characterisation of gas hydrates formation using a new high pressure MICRO-DSC.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **78**: p. 165-172.
  46. Palermo, T., Arla, D., Borregales, M., Dalmazzone, C., Rousseau, L. *Study of the agglomeration between hydrate particles in oil using differential scanning calorimetry (DSC).* in *Fifth International Conference on Gas Hydrates.* 2005. Trondheim, Norway.
  47. Koh, C.A., Savidge, J.L., Tang, C.C., Motie, R.E., Wu, X.P., Nooney, R.I., Westacott, R.E., *A dynamic study of the formation of gas clathrate hydrates : in-situ synchrotron X-ray Diffraction and Differential Scanning.* Material Science Forum, 1996. **228**.
  48. Koh, C.A., Westacott, R.E., Zhang, W., Hirachand, K., Creek, J.L., Soper, A.K., *Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition.* Fluid Phase Equilibria, 2001. **194**: p. 143-151.
  49. Jussame, L., Courcy, J.P., *Etude expérimentale de la solubilité du méthane dans une huile à basse température.* 2003, IFP: Paris.
  50. Le Parlouër, P., Dalmazzone, C., Herzhaft, B., *Characterisation of gas hydrates formation using a new high pressure MICRO-DSC.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **78**: p. 165-172.
  51. Sabbah, R., *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis.* thermochemica acta, 1999. **331**: p. 93-210.
  52. Marsh, K., N., *Thermodynamic Tables -Hydrocarbons.* 1987, Thermodynamic Research Center: Texas.
  53. Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique.* 1982, Paris: Lavoisier. 394.
  54. Davie, M.K., Zatsepina, O.Y., Buffet, B.A., *Methane solubility in marine hydrate environments.* Marine Geology, 2004. **203**: p. 177-184.
  55. Genov, G., Kuhs, W.F., Staykova, D.K. *Universal shrinking core model for hydrate formation and decomposition.* in *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates.* 2005. Trondheim, Norway.
  56. Schultz, A.J., Wang, X., Halpern, Y. *Kinetics of ice particle conversion to methane hydrate.* in *Proceedings of the fourth international conference on gas hydrates.* 2002. Yokohama.
  57. Avrami, M., *Kinetics of phase change.* Journal of chemical physics, 1939. **7**: p. 1103-1112.
  58. Hargis, M.J., Grady, B.P., *Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter: A method to determine avrami parameters without sample thickness effects.* Thermochemica Acta, 2006. **443**: p. 147-158.

# ANNEXE 1 : LES FONCTIONS DES FLUIDES DE FORAGE

L'environnement difficile des opérations de forage a encouragé les initiatives de recherche et de développement en vue de concevoir des fluides de forage pouvant jouer plusieurs rôles importants : suspension, contrôle de la pression, flottabilité, lubrification et refroidissement.

## **Suspension**

A l'arrêt du forage, les déblais en suspension dans le fluide risquent de couler au fond du trou, bloquant ainsi la foreuse. Les fluides de forage ont une propriété très intéressante qui résout ce problème. En effet, la viscosité du fluide augmente au fur et à mesure que le fluide ralentit. Lorsque la circulation du fluide s'arrête, il se transforme en un gel épais qui retient les déblais rocheux et les empêche de tomber au fond du puits. Lorsque le fluide recommence à circuler, il se fluidifie.

## **Contrôle de la pression**

La boue sert à empêcher les accidents en neutralisant la pression naturelle des fluides dans la formation rocheuse. Il faut réussir à équilibrer la pression du fluide de forage qui doit être suffisante pour contrecarrer la pression exercée par les formations rocheuses et par le pétrole ou le gaz, mais pas trop forte pour ne pas endommager le puits. La pression d'un liquide dépend de sa densité. Des agents denses peuvent être ajoutés au fluide de forage pour augmenter sa densité et, par conséquent, pour accroître la pression exercée sur les parois du puits. La densité du liquide peut être ajustée pour satisfaire aux conditions du puits.

## **Flottabilité**

Un puits peut avoir plusieurs centaines de mètres de profondeur. Une tige de forage en acier de cette longueur pèse plusieurs tonnes. L'immersion de la tige de forage dans le fluide produit un effet de flottabilité, ce qui réduit son poids et limite la tension appliquée sur le mécanisme de forage.

## **Lubrification et refroidissement**

Lorsque le métal se déplace contre la roche, un frottement et un échauffement se produisent. Les fluides de forage permettent de lubrifier et de refroidir le trépan, ce qui prolonge la durée de vie de l'outil de forage.

## **Le cycle de la boue sur un site de forage**

La majeure partie de la boue utilisée dans une opération de forage est recyclée en continu :

- La boue est mélangée et conservée dans le bassin de décantation.
- Une pompe achemine la boue dans la tige de forage qui descend jusqu'au fond du puits.
- La boue sort de l'extrémité de la tige de forage et tombe au fond du puits où le trépan est en train de forer la formation rocheuse.
- La boue emprunte ensuite le chemin inverse en remontant à la surface les morceaux de roche, appelés déblais, qui ont été arrachés par le trépan.
- La boue remonte jusqu'à l'espace annulaire, entre la tige de forage et les parois du puits. Le diamètre type d'une tige de forage est d'environ dix centimètres. Au bas d'un puits profond, le puits peut mesurer vingt centimètres de diamètre.
- A la surface, la boue circule dans la conduite d'aspiration de la boue, une tige qui mène aux tamis vibrants.
- Les tamis vibrants se composent d'un ensemble de crépines métalliques vibrantes servant à séparer la boue des déblais. La boue s'égoutte dans les crépines et est renvoyée vers le bassin de décantation.
- Les déblais de la roche glissent le long de la glissière du tamis pour être rejetés. En fonction des impératifs environnementaux, ils peuvent être lavés avant leur rejet. Une partie des déblais est prélevée pour être examinée par des géologues afin d'étudier les propriétés des roches souterraines présentes au fond du puits.