



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
Mamdouh KHARRAT
Ingénieur Ecole Polytechnique de Tunisie
Le 26 octobre 2004

SUJET DE LA THESE

**Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans
les fluides de forage**

Directeur de thèse : Mr. Walter FÜRST

Jury :

Mme	Danièle Clause	Rapporteur
Mme	Annie AUDIBERT-HAYET	Rapporteur
M.	Michel CURNIL	Examineur
M.	Jean-Pierre MONFORT	Examineur
M.	Didier DALMAZZONE	Examineur
M.	Walter FÜRST	Examineur

A ma mère Samira,
A mon père Abdelaziz,
A ma bien-aimée Sawsan,
A mes professeurs, ici et en Tunisie,
A mes amis.

Remerciements

Au terme de ma thèse, je tiens à adresser mes remerciements à tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je remercie tout le personnel du Laboratoire Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, mon laboratoire d'accueil, et du centre d'énergétique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, et puis l'Institut Français du Pétrole, pour son appui financier.

Je remercie tout particulièrement M. Didier Dalmazzone pour m'avoir suivi de près tout le long de ce travail, et M. Walter Fürst pour ses conseils précieux.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme. le professeur Danièle Clause et à toute l'Equipe de Thermodynamique et Physico-chimie de Procédés Industriels, de l'Université de Technologie de Compiègne, ainsi qu'à Mme. Christine Dalmazzone, et à toute la Division Chimie et Physico-Chimie Appliquées de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements également à M. Henri Planche, à M. Alain Gaunand, et à M. Dominique Richon, avec qui j'ai eu des discussions intéressantes.

Liste des figures

Figure I-1: Schéma d'une plate-forme de forage illustrant la circulation des boues (Encyclopédie Hachette Multimédia, 1999).....	4
Figure I-2: Géométrie des structures sI, sII et sH des clathrates (d'après Sloan [19]).....	7
Figure I-3: Photo de cristaux d'hydrate dans un réacteur agité (photo IFP).....	9
Figure I-4: Chemin PT d'un essai PVT.....	9
Figure I-5: Représentation de l'effet des inhibiteurs thermodynamiques sur les conditions de stabilité de l'hydrate de méthane (d'après De Roo et al. [33]).....	11
Figure I-6: Interaction entre les courbes de stabilité isobares de l'hydrate de méthane dans les solutions de NaCl et la courbe de saturation du sel d'après De Roo et al. [33]....	13
Figure I-7: Vue en section des deux principales catégories de DSC : à gauche, DSC plateau, à droite, DSC type Calvet.....	16
Figure I-8: Schéma de principe de la partie sensible d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle.....	18
Figure I-9: Evolution de la température de l'échantillon lors d'une transition monotherme à la température T_f	21
Figure I-10: Détermination de la température d'échantillon sur un thermogramme. a : cas d'une transformation monotherme. b : cas d'une transformation progressive.....	23
Figure II- 1: Montage expérimental basé sur l'appareil SETARAM DSC 111.....	28
Figure II- 2: Section d'une cellule à pression contrôlée, placée dans le bloc thermostatique du DSC 111.....	29
Figure II- 3: Mesure des densités des solutions de chlorure de calcium préparées en fonction de la concentration. Comparaison avec les données de la littérature ($T = 273,15$ K).....	31
Figure II- 4 : Mesure par ACD des températures de fin de fusion de la glace dans le binaire $H_2O-CaCl_2$	32
Figure II- 5 : Thermogramme obtenu lors de cycle de refroidissement – réchauffement de l'eau pure sous différentes pressions de méthane. Nota : les aires apparentes des pics au refroidissement et au réchauffement ne peuvent être comparées en raison de la différence de vitesse de refroidissement.....	33
Figure II- 6 : Thermogramme au réchauffement (0,15 K/min) après cristallisation complète de l'eau pure soumise à une pression de 6 MPa de méthane. Les traits interrompus indiquent la tangente au point d'inflexion des pics caractéristiques des transformations à température constante. Les flèches indiquent les températures correspondantes. R représente la résistance thermique entre le four et l'échantillon.....	34
Figure II- 7 : Thermogrammes au réchauffement (2 K/min) après cristallisation complète de l'eau pure, sous pression ambiante et sous pressions variables de méthane.	

G, fusion de la glace. H, formation et dissociation de l'hydrate.....	35
Figure II- 8 : Points (P,T) d'équilibre de l'hydrate de méthane avec l'eau pure. Données de la littérature d'après Sloan [22] et mesures DSC (ce travail).....	36
Figure II- 9 : Thermogrammes au réchauffement (2 K/min) enregistrés après cristallisation complète d'une solution de chlorure de sodium ($x_m = 0,1187$) sous différentes pressions de méthane. E : fusion de l'eutectique (NaCl +H ₂ O). G : fusion progressive de la glace. H : formation et dissociation de l'hydrate. Les flèches pointent sur les températures corrigées de l'effet de la résistance thermique.....	37
Figure II- 10 : Thermogrammes au réchauffement (2 K/min) enregistrés après cristallisation complète d'une solution une solution de chlorure de calcium ($x_m = 0,1451$) sous différentes pressions de méthane. E : fusion de l'eutectique (CaCl ₂ + H ₂ O). G : fusion progressive de la glace. H : dissociation de l'hydrate.....	38
Figure II- 11 : Diagramme de phase isobare type d'un système eau – sel montrant la zone de formation et la ligne d'équilibre de dissociation de l'hydrate de méthane.....	39
Figure II- 12 : Conditions (P, T) de stabilité de l'hydrate de méthane dans l'eau pure et les solutions de chlorure de sodium : résultats D.S.C., prédictions du modèle et données d'après De Roo et al. [33] et Thakore et al. [35].....	49
Figure II- 13 : Points d'équilibre (P, T) de l'hydrate de méthane dans les solutions de chlorure de calcium : résultats D.S.C., prédictions du modèle.....	50
Figure II-14 : Thermogrammes au réchauffement (1 K/min) enregistrés après cristallisation complète de l'eau pure, sous pression de gaz naturel synthétique.....	52
Figure II-15 : Températures de fin de dissociation des hydrates de gaz naturel mesurées par DSC (ce travail), par PVT (données IFP) et calculées par le modèle Multiflash (données IFP).....	53
Figure II-16 : Thermogrammes au réchauffement (1 K/min) enregistrés après cristallisation complète, avec deux solutions de chlorure de sodium (première série $x_m = 0,0717$, et deuxième série $x_m = 0,1331$) sous différentes pressions de gaz naturel synthétique.....	54
Figure II-17 : Grossissement du thermogramme de la figure II-14, montrant les pics de dissociation des l'hydrates de gaz naturel dans une solution de chlorure de sodium ($x_m = 0,0717$) sous quatre pressions différentes.....	55
Figure II-18 : Grossissement du thermogramme de la figure II-14, montrant les pics de dissociation des hydrates de gaz naturel dans une solution de chlorure de sodium ($x_m = 0,1331$) sous trois pressions différentes.....	55
Figure II-19 : Températures correspondant à la fin des signaux d'hydrates dans les solutions de NaCl sous différentes pressions de gaz naturel. Les lignes représentent les courbes de régression logarithmiques. Les points à $x_m = 0$ proviennent de l'IFP (mesures PVT).....	56
Figure II-20 : Thermogramme au réchauffement (1 K/min) enregistré après cristallisation complète, avec une solution de chlorure de calcium ($x_m = 0,1976$) sous pression (P = 8,53 MPa) de gaz naturel synthétique.....	57
Figure II-21 : Températures correspondant à la fin des signaux d'hydrates dans les solutions de CaCl ₂ sous différentes pressions de gaz naturel. Les lignes représentent les courbes de régression logarithmiques.....	58

Figure III-1 : Photographie au microscope optique d'une émulsion eau dans huile (photo IFP).....	61
Figure III-2 : Distribution de taille des gouttes de l'émulsion représentée figure III-1.....	62
Figure III-3 : Photographies à la loupe binoculaire en lumière rasante d'une boue de forage à l'huile. Les angles d'éclairage différents font apparaître les différentes phases du fluide : gouttelettes de phase aqueuse et particules claires de chaux à gauche, particules sombres d'argile et d'alourdissant à droite.....	62
Figure III-4 : Thermogramme au refroidissement (-2 K/min) d'une boue de forage sous pression atmosphérique d'air. L'allure du pic de cristallisation de la glace est caractéristique d'une émulsion régulière et stable.....	64
Figure III-5 : Thermogramme au refroidissement (-1 K/min) d'une émulsion instable. Les pics multiples de cristallisation prouvent la coalescence partielle de la phase aqueuse.....	65
Figure III-6 : Thermogrammes au refroidissement (10 K/min) d'une boue de forage, sous pression atmosphérique d'air puis sous une pression constante de 6,8 MPa de méthane.....	66
Figure III-7 : Courbes de flux thermique et de température en fonction du temps, lors du refroidissement (graphe supérieur : 4 K/min, graphe inférieur : 2 K/min) d'une boue à l'huile sous pression constante de méthane. Encadrés : thermogrammes de réchauffement correspondants.....	67
Figure III-8 : Courbes de flux thermique et de température en fonction du temps, lors du refroidissement (10 K/min) d'une boue à l'huile partielle sous pression atmosphérique et sous 8,10 MPa de gaz naturel.....	68
Figure III-9 : Thermogrammes au réchauffement (1 K/min) d'une boue à l'huile de formulation partielle sous 6,60 MPa de gaz naturel et sous pression atmosphérique d'air. Les pointillés figurent la ligne de base.....	69
Figure III-10 : Points d'équilibre mesurés par ACD et PVT de l'hydrate de méthane en solution homogène et en émulsion eau dans huile, comparaison avec les prédictions du modèle.....	71
Figure III-11 : Points d'équilibre mesurés en émulsion eau dans huile dans l'ordre des pressions croissantes et décroissantes.....	72
Figure III-12 : Thermogrammes au réchauffement enregistrés avec une émulsion eau dans huile à base d'une saumure à 23% en masse de CaCl ₂ sous différentes pressions de gaz naturel.....	73
Figure III-13 : Points d'équilibre des hydrates de méthane (triangles) et de gaz naturel (carrés) dans des milieux homogènes et hétérogènes mesurés par PVT (données IFP) et ACD (notre travail). Les courbes représentent les résultats de simulation par Multiflash (données IFP) pour les deux gaz (boue 1 : sans alourdissant ; boue 2 : complète).....	74
Figure III-14 : Thermogrammes au réchauffement (2 K/min) d'une boue de forage après refroidissement à 4 K/min jusqu'à 213 K, sous deux pressions différentes de méthane....	75
Figure III-15 : Diagramme de phase binaire (H ₂ O + CaCl ₂) à pression atmosphérique (d'après A.-M. Breton [119]). On a figuré la courbe de limite de stabilité de l'hydrate de méthane à pression constante = 10 MPa. L'intersection avec la limite de solubilité du sel	

donne le point quadruple Q.....	76
Figure III-16 : Thermogrammes au réchauffement (1 K/min) d'une émulsion à base d'une saumure à 22,78 % de CaCl ₂ après maintien à 223 K pendant 5 heures, sous deux pressions différentes de méthane.....	77
Figure III-17 : Thermogrammes au réchauffement (1 K/min) d'une émulsion à base d'une saumure à 18,48 % de NaCl après maintien à 253 K pendant 5 heures, sous deux pressions différentes de méthane.....	78
Figure III-18 : Diagramme de phase binaire (H ₂ O + NaCl) à pression atmosphérique (d'après A.-M. Breton [119]). On a figuré la courbe de limite de stabilité de l'hydrate de méthane à pression constante = 10 MPa. L'intersection avec la limite de solubilité du sel donne le point quadruple Q.....	79
Figure III-19 : Cycles thermiques successifs sur un échantillon de boue à l'huile sous différentes atmosphères : séquence de refroidissement.....	80
Figure III-20 : Cycles thermiques successifs sur un échantillon de boue à l'huile sous différentes atmosphères : séquence de réchauffement.....	81
Figure III-21 : Cycle thermique complet comportant une isotherme de 8 heures à 253 K, appliqué à une émulsion à base d'une saumure à 14% en masse de NaCl sous 7,50 MPa.	82
Figure III- 22 : Trajets thermiques possibles pour les gouttelettes d'une émulsion lors d'un cycle de refroidissement (trait pointillé) et réchauffement (trait plein) sous pression de gaz à hydrates. En bleu : cristallisation de glace. En rouge : formation d'hydrate et cristallisation du sel.....	84
Figure III- 23 : Reconstitution d'un thermogramme de boue à l'huile par addition des thermogrammes correspondant aux différentes populations de gouttelettes.....	85
Figure III-24 : Thermogrammes au réchauffement sous différentes pressions de méthane d'une saumure à 16,7 % en masse de NaCl (traits fins) et d'une boue à l'eau sans solides (traits forts).....	86
Figure III-25 : Thermogrammes au réchauffement sous différentes pressions de méthane d'une boue à l'eau de formulation complète.....	87
Figure III-26 : Points d'équilibre de l'hydrate de méthane dans les boues à l'eau partielles et complètes. Les lignes continues montrent les fonctions logarithmes ajustées sur chaque série de points expérimentaux.....	87
Figure III-27 : Influence du dosage d'un mélange d'inhibiteurs, NaCl et un glycol commercial (NF2), sur les points d'équilibre des hydrates de méthane dans une boue à l'eau.....	90
Figure IV-1 : Corrélation empirique des données d'équilibre de l'hydrate de méthane à haute pression issues de littérature [34]. x : fraction molaire en NaCl.	92
Figure IV- 2 : Représentation des résultats de compilation de l'activité de l'eau dans la phase hydrate pour diverses pressions entre 3 et 70 MPa.....	94
Figure IV- 3 : Variations des paramètres A _p et B _p de corrélation de l'activité de l'eau dans la phase hydrate en fonction de la pression.	94
Figure IV-4: Prédiction des conditions d'équilibre de l'hydrate de méthane dans l'eau pure jusqu'à 70 MPa.....	96

Figure IV-5 : Points d'équilibre de l'hydrate de méthane dans les solutions de CaCl_2	96
Figure IV- 6 : Prédiction de l'équilibre de l'hydrate de méthane en présence du méthanol.....	98
Figure IV- 7 : Prédiction de l'équilibre de l'hydrate de méthane en présence d'éthylène glycol.....	98
Figure IV-8 : Principe de construction du diagramme de phases isobare du système hypothétique ($\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{MCl}_n$) à partir des données d'équilibres binaires. Les lignes interrompues montrent les domaines d'équilibre des phases du binaire ($\text{H}_2\text{O} + \text{MCl}_n$) devenues instables du fait de la présence de l'hydrate. Q : point quadruple $\{\text{L} + \text{V} + \text{H}(\text{s}) + \text{MCl}_n \cdot q\text{H}_2\text{O}(\text{s})\}$. E : eutectique $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{MCl}_n \cdot q\text{H}_2\text{O}(\text{s})\}$; dans ce cas la glace est une phase instable.....	100
Figure IV-9 : Diagramme de phases du binaire ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) sous pression atmosphérique. D'après A.-M. Breton [119].....	101
Figure IV-10 : Portion du diagramme de phases du binaire ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) montrant le déplacement des courbes de saturation de NaCl et $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du palier péritectique avec la pression, déterminés par les relations (17) à (20).....	104
Figure IV-11 : Diagramme de phases du binaire ($\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$) sous pression atmosphérique. D'après A.-M. Breton [119].....	105
Figure IV-12 : Superposition des courbes d'équilibres de l'hydrate de méthane dans les solutions de chlorure de sodium avec le diagramme des phases ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$). Les traits gris représentent le déplacement des courbes d'équilibre avec l'augmentation de la pression.....	106
Figure IV- 13 : Pressions et températures des équilibres $\{\text{H}(\text{s}) + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$: mesures par ACD et calculs. La ligne continue représente la corrélation donnée par l'équation (25), la ligne discontinue la corrélation établie par De Roo et col. à partir de mesures à basse pression.....	109
Figure IV-14 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une pression de 1 MPa. Les lignes discontinues indiquent la prolongation des courbes d'équilibre $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ et $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$, qui se croisent à $T = 242,25 \text{ K}$	110
Figure IV-15 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une pression de 1,285 MPa. La ligne discontinue indique la courbe d'équilibre $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$, qui passe exactement par le point eutectique.....	111
Figure IV-16 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une pression de 2 MPa. Les lignes discontinues indiquent la prolongation des courbes d'équilibre $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ et $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$, qui se croisent à $T = 265,40 \text{ K}$	112
Figure IV-17 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une pression de 2,543 MPa. La ligne discontinue indique la courbe d'équilibre $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$, qui croise la courbe $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ au point quadruple Q.....	112
Figure IV-18 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une pression de 10 MPa. Les lignes discontinues indiquent les courbes de fusion de la glace et de saturation du sel, et l'eutectique qui en résulte, prolongés dans le domaine instable. Sous certaines conditions expérimentales, la fusion métastable de l'eutectique et de la glace peut être observée.....	113
Figure IV-19 : Diagramme de phases du système ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$) sous une	

pression de 37,041 MPa. La courbe de stabilité de l'hydrate et les courbes de saturation des sels NaCl et NaCl.2H ₂ O se croisent en un point unique.....	114
Figure IV-20 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + NaCl + CH ₄) sous une pression de 70 MPa. Les lignes discontinues indiquent le prolongement des courbes de saturation, qui se croisent à T = 276,97 K.....	114
Figure IV-21 : Superposition des courbes d'équilibres de l'hydrate de méthane dans les solutions de chlorure de calcium avec le diagramme des phases (H ₂ O + NaCl).....	115
Figure IV-22 : Coordonnées (P,T) des points d'équilibre {H (s) + CaCl ₂ .6H ₂ O (s) + L + V} mesurés par ACD et calculés par le modèle.....	118
Figure IV-23 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + CaCl ₂ + CH ₄) sous une pression de 0,25 MPa. Les lignes discontinues indiquent la prolongation des courbes d'équilibre {H (s) + L + V} et { H ₂ O (s) + L + V}, qui se croisent à T = 213,82 K.....	119
Figure IV-24 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + CaCl ₂ + CH ₄) sous une pression de 0,457 MPa. La ligne discontinue indique la courbe d'équilibre {H (s) + L + V}, qui passe exactement par le point eutectique.....	119
Figure IV-25 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + CaCl ₂ + CH ₄) sous une pression de 2 MPa. Les lignes discontinues indiquent la prolongation des courbes d'équilibre {H (s) + L + V} et { H ₂ O (s) + L + V}, qui se croisent à T = 265,72 K.....	120
Figure IV-26 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + NaCl + CH ₄) sous une pression de 2,543 MPa. La ligne discontinue indique la courbe d'équilibre {H ₂ O (s) + L + V}, qui croise la courbe {H (s) + L + V} au point quadruple Q.....	121
Figure IV-27 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + CaCl ₂ + CH ₄) sous une pression de 10 MPa. Les lignes discontinues indiquent les courbes de fusion de la glace et de saturation du sel, et l'eutectique qui en résulte, prolongés dans le domaine instable. Sous certaines conditions expérimentales, la fusion métastable de l'eutectique et de la glace peut être observée.....	122
Figure IV-28 : Diagramme de phases du système (H ₂ O + CaCl ₂ + CH ₄) sous une pression de 70 MPa.....	122

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : les différentes valeurs publiées pour l'enthalpie de dissociation de l'hydrate de méthane, d'après Kang et col. [84] (*déterminé à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron).....	24
Tableau II-1 : Composition molaire du gaz de synthèse pour l'étude de la formation de l'hydrate du gaz naturel.....	30
Tableau II-2 : Propriétés structurales de la phase β de l'hydrate vide adoptées par Parrish et Prausnitz [107]. Données d'après von Stackelberg et Müller [108].....	42
Tableau II-3 : Paramètres A et B pour le calcul des constantes de Langmuir du méthane pour T entre 260 et 300 K (d'après Parrish et Prausnitz [107]).....	43
Tableau II-4 : Propriétés thermodynamiques de l'eau liquide, et de la glace par rapport à l'hydrate vide, dans les conditions de référence ($T = T_0$, $P = 0$ MPa).....	44
Tableau II- 5 : paramètres optimaux de la corrélation de l'équation 29 (P en MPa, T en K).....	47
Tableau II- 6 : points d'équilibre de l'hydrate de méthane en présence de solutions de NaCl. Mesures ACD et prédictions théoriques.....	48
Tableau II- 7 : points d'équilibre de l'hydrate de méthane en présence de solutions de CaCl_2 . Mesures ACD et prédictions théoriques. * Ce point n'a pas été pris en compte pour le calcul de l'écart type.....	51
Tableau II- 8 : points d'équilibre de l'hydrate de gaz naturel synthétique en présence d'eau pure.....	53
Tableau II- 9 : températures de début et de fin des signaux attribués aux hydrates de gaz naturel, mesurées par ACD en présence de solutions de NaCl.....	56
Tableau II- 10 : températures de début et de fin des signaux attribués aux hydrates de gaz naturel, mesurées par ACD en présence de solutions de CaCl_2	57
Tableau III-1 : Composition type d'une boue à l'huile.....	60
Tableau III-2 : Composition type de la phase aqueuse d'une boue à l'eau.....	61
Tableau III- 3: résultats de mesure par ACD et PVT des points d'équilibre de l'hydrate de méthane dans les émulsions eau dans huile réalisées à partir de différentes solutions salines.....	70
Tableau III-4 : points d'équilibre quadruple mesurés par ACD dans trois systèmes.....	78
Tableau IV-1 : écart entre les températures de fusion congruente de $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenue par les relations (17) et (19) en fonction de la pression.....	104
Tableau IV-2 : résultats de calcul des points quadruples $\{ \text{H (s)} + \text{H}_2\text{O (s)} + \text{L} + \text{V} \}$ du	

ternaire (H ₂ O + NaCl + CH ₄).	107
Tableau IV-3 : pressions, températures et compositions de phase liquide de l'équilibre quadruple {H (s) + NaCl·2H ₂ O (s) + L + V} : mesures ACD (ce travail) et données de la littérature.....	108
Tableau IV-4 : coordonnées (<i>P, T, x_{m,L}</i>) des équilibres {H (s) + NaCl·2H ₂ O (s) + L + V}, calculées pour <i>P</i> allant de 1,285 à 30 MPa.....	108
Tableau IV-5 : températures et compositions de la phase liquide calculées pour l'équilibre quadruple {H (s) + NaCl (s) + L + V} pour <i>P</i> allant de 40 à 70 MPa.....	110
Tableau IV- 6 : Résultats de calcul des points quadruples {H (s) + H ₂ O (s) + L + V} du ternaire H ₂ O-CaCl ₂ -CH ₄	116
Tableau IV- 7 : températures et compositions des phases liquides de l'équilibre quadruple {H (s) + CaCl ₂ ·6H ₂ O (s) + L + V} calculées jusqu'à 70 MPa.....	117
Tableau IV- 8 : pressions et températures des équilibres {H (s) + CaCl ₂ ·6H ₂ O (s) + L + V} mesurés par ACD, et fraction massique de sel dans la phase liquide correspondante...	117

Nomenclature

ACD ou DSC	: Analyse Calorimétrique Différentielle	
sI	: Structure I	
sII	: Structure II	
sII	: Structure II	
sH	: Structure H	
L	: Phase liquide	
H	: Phase hydrate	
V	: Phase vapeur	
G	: Glace	
P	: Pression absolue	MPa
T	: Température	K
P ₀	: 0,101325	MPa
T ₀	: 273,15 K (température de congélation de l'eau pure)	K
<i>n</i>	: Nombre d'hydratation du gaz dans l'hydrate	
<i>x</i>	: Fraction molaire en sel	
<i>x_m</i>	: Fraction massique en sel	
γ	: Coefficient d'activité (de l'eau)	
<i>c</i>	: Nombre de constituants du système	
φ	: Nombre de phases dans le système	
ϑ	: $c+2-\varphi$, Variance du système	
λ	: Conductance thermique du thermocouple du d.s.c.	mW.K ⁻¹
<i>dq/dt</i>	: Flux thermique échangé entre la cellule et le thermostat	mW
<i>e_i</i>	: F.e.m. entre les bornes du thermocouple <i>i</i>	mV
ε	: Pouvoir thermoélectrique du thermocouple	mV.K ⁻¹
<i>E</i>	: F.e.m. totale de l'association série des thermocouples	mV
<i>T_e</i>	: Température de l'échantillon de mesure	K
<i>T_r</i>	: Température de l'échantillon de référence	K
<i>R</i> resp. <i>R'</i>	: Résistance thermique entre le bloc thermostatique et l'échantillon resp. la référence	K.mW ⁻¹
<i>C_e</i> resp. <i>C_r</i>	: Capacité calorifique de la cellule de mesure resp. la cellule de référence (mJ.K ⁻¹)	
<i>dh/dt</i>	: Puissance thermique générée (<i>dh/dt</i> >0) ou absorbée (<i>dh/dt</i> <0) par une transformation dans l'échantillon	mW
$\dot{T}_p = dT_p / dt$: Vitesse du programme thermique	K.mn ⁻¹
ΔH	: Enthalpie de dissociation de l'hydrate	kJ.mol ⁻¹

Δv	variation de volume au cours de la dissociation de l'hydrate	$l.mol^{-1}$
$D_{20/20}$: Masse volumique de la solution sous 293,15 K / masse volumique de l'eau pure sous 293,15 K	
T_E	: Température de fusion de l'eutectique Glace-Sel	K
K	: Constituant de la phase gazeuse V	
N	Nombre de constituants de la phase gaz	
N_h	: Nombre de constituants gazeux intervenant dans la composition de l'hydrate	
f_K^V, f_K^L et f_K^H	: Fugacités du gaz K respectivement dans les phases V, L et H	MPa
μ_w^L, μ_w^H	: Potentiels chimiques de l'eau dans les phases L et H	$kJ.mol^{-1}$
β	: Hydrate vide de gaz	
$\Delta\mu_w^{\beta-H}$: $\mu_w^\beta - \mu_w^H$	$kJ.mol^{-1}$
$\Delta\mu_w^{\beta-L}$: $\mu_w^\beta - \mu_w^L$	$kJ.mol^{-1}$
v_i	: le nombre de cavités de type i par molécule d'eau dans une maille élémentaire d'hydrate	
Y_{Ki}	: Taux d'occupation des cavités de type i par le gaz K	
N_c	: Nombre de cavités différentes dans la structure de l'hydrate	
$C_{Ki}(T)$: Constante du gaz K dans les cavités de type i	MPa^{-1}
ω_{Ki}	: Potentiel de symétrie sphérique qui correspond à l'interaction gaz-eau	
k	: Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
A_{Ki}	: Première constante d'ajustement de C_{Ki}	$K.MPa^{-1}$
B_{Ki}	: Deuxième constante d'ajustement de C_{Ki}	K
a_w	: Activité de l'eau	
$\Delta h_w^{\beta-L}$: Ecart d'enthalpie entre l'eau pure et la phase β	
$\Delta v_w^{\beta-L}$: Ecart de volume molaire entre l'eau pure et la phase β	
Δh_{fus}	: Enthalpie de fusion de la glace	
Δv_{fus}	: Variation molaire de volume accompagnant la fusion de la glace	
ϕ	: Coefficient osmotique de solution	
m	: Molalité de la solution en sel	$mol.Kg^{-1}$
I	: Force ionique	$mol.Kg^{-1}$
ν_+	: Coefficients stœchiométriques du cation	
ν_-	: Coefficients stœchiométriques de l'anion	
A_ϕ	: Coefficient de Debye-Hückel	
N_0	: Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
ρ_w	: Masse volumique de l'eau	
e	: $= 1,602\ 176\ 462 \times 10^{-19}$ C (charge élémentaire)	C (coulomb)
D	: Constante diélectrique de l'eau pure	

$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ et	: Coefficients d'interaction ionique	
$C^\phi(T, P)$		
M_w	: La masse molaire de l'eau (18,01 g.mol ⁻¹)	g.mol ⁻¹
T_{eq}	: Température d'équilibre	K
X	: Représente la composition de la phase liquide	
Ap	: Paramètre de lissage, dépend de P	K ⁻¹
Bp	: Paramètre de lissage, dépend de P	
T_{fus}	: Température de fusion	K
v_{NaCl}	: Volume molaire du sel NaCl solide	cm ³ .mol ⁻¹
v_{Na+}	: Volume molaire partiel du cation Na ⁺	cm ³ .mol ⁻¹
v_{Cl-}	: Volume molaire partiel de l'anion Cl ⁻	cm ³ .mol ⁻¹
μ_{NaCl}	: Potentiel chimique du sel NaCl solide	kJ.mol ⁻¹
μ_{Na+}	: Potentiel chimique du cation Na ⁺ en solution	kJ.mol ⁻¹
μ_{Cl-}	: Potentiel chimique de l'anion Cl ⁻ en solution	kJ.mol ⁻¹
$\Delta\mu$: $\mu_{NaCl} - \mu_{Na+} - \mu_{Cl-}$	kJ.mol ⁻¹
h_{NaCl}	: Enthalpie molaire du sel NaCl solide	kJ.mol ⁻¹
h_{Na+}	: Enthalpie molaire du cation Na ⁺ en solution	kJ.mol ⁻¹
h_{Cl-}	: Enthalpie molaire de l'anion Cl ⁻ en solution	kJ.mol ⁻¹
T_{sat}	: Température de saturation en sel	K
s	: Phase solide	
Λ_{ij} et Λ_{ji}	: Paramètres de Wilson de l'interaction binaire (solvant-solvant)	
a_{ij} et b_{ij}	: Coefficients d'interaction (solvant-solvant)	

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Contexte de l'étude.....	3
1. Le contexte industriel.....	3
1.1 Les hydrates de gaz dans l'industrie pétrolière.....	3
1.2 Les fluides de forage.....	4
1.2.1 Fonctions des fluides de forage.....	4
1.2.2 Formulation des boues de forage.....	5
1.3 Prévention de la formation d'hydrates.....	6
2. Revue bibliographique.....	7
2.1 Structure et composition des hydrates de gaz.....	7
2.2 La thermodynamique des hydrates de gaz.....	8
2.2.1 Mesure des conditions de stabilité.....	8
2.2.2 Effet de la structure et de la composition.....	9
2.2.3 Effet des solutés.....	10
2.2.4 Diagramme de phase hydrate-eau-inhibiteur.....	11
2.2.5 Calcul des équilibres des hydrates.....	13
2.3 Perspectives d'exploitation des hydrates naturels et artificiels.....	14
3. L'Analyse Calorimétrique Différentielle : théorie et applications.....	15
3.1 Présentation de l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD).....	15
3.1.1 Principe technique.....	15
3.1.2 Applications de l'ACD.....	16

3.2 Théorie de l'ACD.....	17
3.2.1 Hypothèses et notations.....	18
3.2.2 Bilan thermique.....	18
3.2.3 Equation fondamentale de l'ACD.....	19
3.3 Etalonnage et précautions de mesure.....	21
4. Applications de la calorimétrie dans l'étude des hydrates.....	23
4.1 Etudes par microcalorimétrie.....	23
4.2 Etudes par analyse calorimétrique différentielle.....	26
4.2.1 Etudes cinétiques.....	26
4.2.2 Etudes sur les conditions d'équilibre des hydrates en phase dispersé.....	26
Chapitre 2 : Application de l'Analyse Calorimétrique Différentielle sous pression à la détermination des conditions de stabilité des hydrates de gaz en solution continue	28
1. Montage expérimental et matériaux.....	28
1.1 Description du montage expérimental.....	28
1.2 Matériaux.....	30
2. Validations.....	31
2.1 Contrôle des concentrations par densimétrie.....	31
2.2 Validation de l'étalonnage du DSC 111.....	31
2.3 Signaux thermiques associés à la formation et à la dissociation de l'hydrate.....	32
2.4 Mesure des température d'équilibre de dissociation des hydrates : principe et validation.....	33
3. Détermination des points d'équilibre de l'hydrate de méthane dans les solutions de chlorure de sodium et de chlorure de calcium.....	37
3.1 Analyse des thermogrammes.....	37
3.1.1 Solutions de chlorure de sodium.....	37

3.1.2 Solutions de chlorure de calcium.....	38
3.1.3 Interprétation.....	38
3.2 Mise en œuvre du modèle de Van der Waals et Platteuw.....	40
3.2.1 Ecriture des conditions d'équilibre.....	40
3.2.2 Le modèle de van der Waals et Platteeuw.....	41
3.2.3 Développement thermodynamique de $\Delta\mu_w^{\beta-L}$	43
3.2.4 Modèle de Pitzer.....	45
3.2.5 Calcul de la fugacité du méthane.....	47
3.3 Comparaison entre mesures et calculs.....	48
3.3.1 Solutions de chlorure de sodium.....	48
3.3.2 Solutions de chlorure de calcium.....	49
4. Application aux hydrates de gaz naturel.....	52
4.1 L'eau pure.....	52
4.2 Solutions de chlorure de sodium.....	54
4.3 Solutions de chlorure de calcium.....	57
4.4 Tentatives d'interprétation.....	58
5. Conclusion	59
Chapitre 3 : Application de l'A.C.D. sous pression à l'étude des hydrates de gaz dans les fluides hétérogènes.....	60
1. Systèmes étudiés.....	60
1.1 Formulation.....	60
1.2 Granulométrie.....	61
1.3 Caractérisation de la stabilité des émulsions.....	63

2. Caractéristiques de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz en phase aqueuse dispersée.....	66
2.1 Formation.....	66
2.1.1 Hydrates de méthane.....	66
2.1.2 Hydrates de gaz naturel.....	68
2.2 Dissociation.....	69
2.2.1 Interprétation des thermogrammes de dissociation.....	69
2.2.2 Conditions d'équilibre des hydrates de méthane en milieu dispersé.....	70
2.2.3 Effets de sursaturation.....	71
2.2.4 Cas des hydrates de gaz naturel.....	72
2.3 Equilibres invariants.....	74
2.3.1 Mise en évidence.....	74
2.3.2 Mesure des équilibres quadruples.....	77
2.3.3 Quantité d'hydrates formés.....	79
2.4 Effet des hydrates de gaz sur la stabilité des émulsions.....	80
2.5 Interprétation du phénomène de cristallisation des hydrates de gaz en émulsion.....	82
3. Etude des boues à l'eau.....	85
3.1 Formation et dissociation des hydrates dans les boues à l'eau.....	85
3.2 Influence du dosage du mélange d'inhibiteurs.....	88
4. Conclusion.....	88
Chapitre 4 : Modélisation	91
1. Développement d'une méthode simple de calcul des données d'équilibres de l'hydrate de méthane.....	91

1.1 Modélisation de l'activité de l'eau dans l'hydrate de méthane.....	91
1.2 Application à la prédiction des conditions d'équilibre de l'hydrate de méthane en présence d'inhibiteurs.....	95
1.2.1 Mise en œuvre de la méthode prédictive.....	95
1.2.2 Calcul des points d'équilibre dans l'eau pure.....	95
1.2.3 Calcul des points d'équilibre en présence de chlorure de calcium.....	95
1.2.4 Calcul des points d'équilibre en présence d'alcools.....	97
2. Diagrammes de phases des systèmes (CH₄ + H₂O + NaCl) et (CH₄ + H₂O + CaCl₂)...	99
2.1 Principe de construction des diagrammes de phases ternaires.....	99
2.1.1 Hypothèses.....	99
2.1.2 Points remarquables.....	99
2.2 Diagrammes de phases binaires.....	100
2.2.1 Binaire (NaCl + H ₂ O).....	100
2.2.2 Binaire (CaCl ₂ + H ₂ O).....	105
2.3 Diagrammes de phases ternaires (CH ₄ + H ₂ O + NaCl).....	105
2.3.1 Point quintuple {NaCl·2H ₂ O (s) + H ₂ O (s) + H (s) + L + V}.....	106
2.3.2 Points quadruples {H (s) + H ₂ O (s) + L + V}.....	106
2.3.3 Points quadruples {H (s) + NaCl·2H ₂ O (s) + L + V}.....	107
2.3.4 Point quintuple {NaCl·2H ₂ O (s) + NaCl (s) + H (s) + L + V}.....	109
2.3.5 Points quadruples {H (s) + NaCl (s) + L + V}.....	109
2.3.6 P < 1,285 MPa.....	110
2.3.7 P = 1,285 MPa.....	111
2.3.8 1,285 MPa < P < 2,543 MPa.....	111
2.3.9 P = 2,543 MPa.....	111
2.3.10 2,543 MPa < P < 37,041 MPa.....	113

2.3.11 $P = 37,041 \text{ MPa}$	113
2.3.12 $P > 37,041 \text{ MPa}$	113
2.4 Diagrammes de phases ternaires $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$	113
2.4.1 Point quintuple $\{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O (s)} + \text{H (s)} + \text{L} + \text{V}\}$	115
2.4.2 Points quadruples $\{\text{H (s)} + \text{H}_2\text{O (s)} + \text{L} + \text{V}\}$	115
2.4.3 Points quadruples $\{\text{H (s)} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (s)} + \text{L} + \text{V}\}$	116
2.4.4 $P < 0,457 \text{ MPa}$	118
2.4.5 $P = 0,457 \text{ MPa}$	118
2.4.6 $0,457 \text{ MPa} < P < 2,543 \text{ MPa}$	120
2.4.7 $P = 2,543 \text{ MPa}$	120
2.4.8 $P > 2,543 \text{ MPa}$	121
Conclusion	123
Références bibliographiques	125