

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 décembre 2006 (07.12.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/129018 A2

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 25/14 (2006.01) **G01N 33/28** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001239

(22) Date de dépôt international : 24 mai 2006 (24.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0505685 2 juin 2005 (02.06.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DALMAZ-ZONE, Christine** [FR/FR]; 2, rue St Symphorien, F-78000 Versailles (FR). **HERZHAFT, Benjamin** [FR/FR]; 6 bis, rue de Saint-Cloud, F-92150 Suresnes (FR). **ROUSSEAU, Lionel** [FR/FR]; 14, rue Serge Bachelet, F-78440 Issou (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

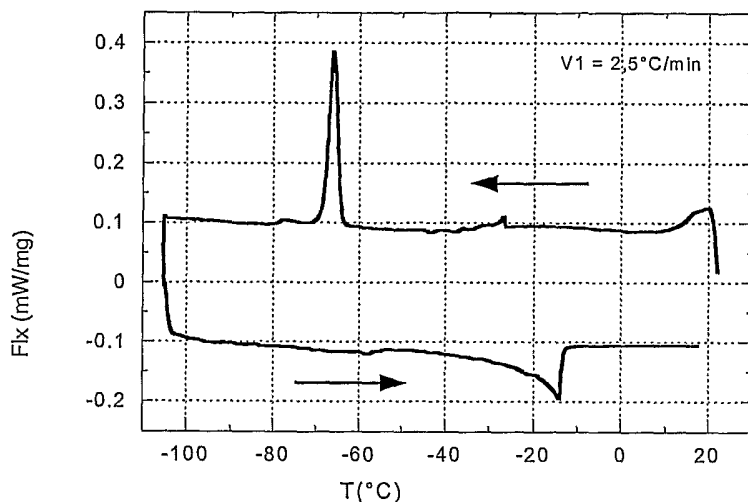
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR ANALYSING A GAS HYDRATE FORMATION KINETICS IN FLUIDS

(54) Titre : METHODE D'ANALYSE DE LA CINETIQUE DE FORMATION D'HYDRATES DE GAZ DANS DES FLUIDES



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining a gas hydrate formation kinetics in a water-containing fluid consisting in providing a fluid sample in the form of a stable water-in-oil emulsion, in carrying out DSC measurements on the sample in such a way that at least one peak corresponding to the gas hydrate conversion energy in water drops of said emulsion is obtainable and in deriving kinetic characteristics of the hydrate formation in the fluid from said peak.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une méthode de détermination de la cinétique de formation d'hydrate de gaz dans un fluide comportant de l'eau, dans laquelle on effectue les étapes suivantes: on dispose d'un échantillon du

fluide sous forme d'une émulsion stable eau dans huile ; on effectue des mesures DSC sur l'échantillon, pour obtenir au moins un pic correspondant à l'énergie de transformation des hydrates de gaz dans les gouttes d'eau de ladite émulsion ; on déduit du pic des caractéristiques cinétiques de formation des hydrates dans ledit fluide.

5

MÉTHODE D'ANALYSE DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION D'HYDRATES DE GAZ DANS DES 10 FLUIDES

La présente invention concerne la formation des hydrates de gaz dans des fluides comportant de l'eau, en particulier lors des opérations de forage ou de production d'hydrocarbures, notamment en offshore profond et très
15 profond. Ces conditions opératoires sont à l'origine de problèmes techniques particulièrement complexes liés aux conditions extrêmes rencontrées à ces grandes profondeurs d'eau. En effet, on peut facilement atteindre des températures voisines de 0°C et des pressions proches de 400 bar en fond d'océan (mud line), conditions qui sont tout particulièrement favorables à la
20 formation d'hydrates de gaz dans les fluides en circulation, tels qu'effluent, fluides de forage, ou de production. La formation de ces hydrates de gaz, structures solides comprenant de l'eau et du gaz, peut avoir des conséquences particulièrement graves pouvant aller jusqu'à l'interruption des opérations et éventuellement la destruction des engins et installations,
25 suite à l'agglomération et au dépôt des cristaux d'hydrate dans les conduites.

Pour résoudre les problèmes liés à ce risque de formation d'hydrates, les opérateurs doivent utiliser des fluides de puits, à base d'eau et/ou d'huile, additivés avec des inhibiteurs de formation d'hydrates. Les plus

couramment utilisés sont des inhibiteurs thermodynamiques dont la fonction principale est de décaler les limites de température et/ou de pression à partir desquelles les hydrates se forment. Les inhibiteurs les plus utilisés sont les sels et les glycols qui posent d'importants problèmes de corrosion et de toxicité tout en entraînant des formulations de coût élevé. Pour les fluides à base d'huile, il est possible d'utiliser des systèmes émulsifiants efficaces pour empêcher l'agglomération des cristaux d'hydrates en cas de formation (tensioactifs dispersants ou anti-agglomérants).

Une alternative intéressante à l'inhibition thermodynamique est l'utilisation d'inhibiteurs cinétiques, qui n'empêchent pas la formation des hydrates, mais ont pour fonction de retarder dans le temps l'apparition des cristaux, ou de ralentir la vitesse de croissance cristalline.

Pour prévoir les risques de formation d'hydrates, on ne peut se fonder à l'heure actuelle que sur des essais réalisés en réacteur, ou en boucle d'essais, sur des formulations de fluide plus ou moins simplifiées, ou sur des hydrates modèles (THF ou fréon) qui permettent de travailler à pression atmosphérique. La principale difficulté pour tester les cinétiques de formations dans les solutions aqueuses est liée à la nature aléatoire du phénomène de nucléation qui se traduit par des mesures non reproductibles.

Pour surmonter cette difficulté, on est amenés à former des hydrates à partir de glace fondante ou à provoquer la formation d'hydrates par nucléation hétérogène en ajoutant aux solutions des particules solides. Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode simple, rapide et fiable, qui soit directement applicable au laboratoire ou sur chantier, à des fluides de forage réels, pour des températures voisines de 0°C et sous pression de gaz naturel.

L'objet de la présente invention est de disposer en laboratoire, ou sur site de forage (en cabine de surveillance géologique "mud logging"), ou sur un site de production, d'une méthode fiable de détermination, ou d'analyse, des cinétiques de formation d'hydrates sur un fluide de puits réel, par la

mesure de la chaleur dégagée lors de la cristallisation des hydrates à une pression de gaz donnée, en utilisant la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry). Ces mesures vont permettre à l'opérateur de comparer les cinétiques observées avec différentes formulations de boues, contenant ou non des inhibiteurs cinétiques, et ainsi choisir la formulation de boue la mieux adaptée aux conditions de forage dans le cas d'opérations de forage.

Cette méthode est en fait applicable à tout type de solution aqueuse (fluide de forage, fluide de cimentation, fluide de production, effluent de production) dont on souhaite connaître les propriétés en matière de cinétique de formation d'hydrate de gaz de façon fiable et reproductible.

La formation des hydrates de gaz est un processus de cristallisation qui nécessite une étape de nucléation suivie d'une étape de croissance cristalline. Le processus de nucléation correspond à la formation de nucléi ou "germes critiques" dans la solution. Ces germes critiques servent de sites de croissance pour les futurs cristaux. Généralement, on considère trois types de nucléation (Mullin JW, in: Crystallisation, London, Butterworths, 1972) :- la nucléation primaire homogène qui est spontanée, - la nucléation primaire hétérogène provoquée par des particules étrangères, - et la nucléation secondaire induite par les cristaux déjà formés.

La nucléation ne peut avoir lieu que si l'échantillon liquide franchit une barrière de potentiel d'un point de vue thermodynamique. Pour cela, le liquide doit être refroidi en deçà de la température d'équilibre liquide/solide : c'est la surfusion. De plus, la formation du germe étant le résultat de fluctuations locales de densité, les aspects cinétiques doivent être pris en compte. Il apparaît que plus la température est basse, plus la vitesse de nucléation est élevée et en conséquence, il est extrêmement difficile d'observer la cristallisation aux alentours de la température d'équilibre. Une autre conséquence évidente est que la température pour laquelle on observe la cristallisation n'est pas unique mais distribuée de façon statistique. On ne peut en effet définir qu'une température plus probable de cristallisation, au

sens statistique du terme, qui est généralement dépendante du volume de l'échantillon (Clausse D, In: Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher P, ed., New York, Marcel Dekker, 1985, vol. 2, p. 77).

5 Dans la littérature sur la cinétique de formation des hydrates de gaz, la plupart des auteurs soulignent les grandes difficultés expérimentales rencontrées pour obtenir des résultats reproductibles quand ils étudient la nucléation des hydrates à partir d'une solution aqueuse. Beaucoup choisissent de surmonter le problème en étudiant la nucléation à partir de
10 la glace fondante. L'étape qui suit la nucléation est la croissance cristalline. Les principaux paramètres qui gouvernent cette étape sont la vitesse de diffusion du gaz, l'aire interfaciale, la pression, la température et bien sûr, le degré de surfusion. Plusieurs modèles ont été développés pour prédire les cinétiques de formation d'hydrates de gaz, mais il n'existe toujours pas de
15 modèle satisfaisant, principalement à cause des phénomènes de nucléation qui sont difficilement contrôlés expérimentalement et des modèles de croissance qui dépendent étroitement du dispositif expérimental utilisé (Sloan ED, "Gas hydrate tutorial", Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 42, 2, 449-456).

20

Considérant toutes ces difficultés expérimentales relatives à la cinétique de formation des hydrates, la présente invention propose d'utiliser la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou ACD (Analyse Calorimétrique Différentielle) haute pression sur des systèmes émulsionnés
25 stables pour étudier la cinétique de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de détermination de la cinétique de formation d'hydrate de gaz dans un fluide comportant de
30 l'eau, dans laquelle on effectue les étapes suivantes:

- on dispose d'un échantillon dudit fluide sous forme d'une émulsion stable eau dans huile,

- on effectue des mesures DSC sur ledit échantillon, pour obtenir au moins un pic correspondant à l'énergie de transformation des hydrates de gaz dans les gouttes d'eau de ladite émulsion,

- on déduit du pic des caractéristiques cinétiques de formation des hydrates dans ledit fluide.

Le fluide peut être à phase continue aqueuse, l'émulsion étant formée avec l'ajout d'un liquide organique.

10 Le fluide peut aussi être à phase continue huile, sous forme d'une émulsion eau dans huile.

La stabilité de l'émulsion peut être contrôlée avant les mesures DSC.

Les mesures DSC peuvent être effectuées avec le gaz sous pression.

On peut déterminer un pic de cristallisation et un pic de dissociation
15 des hydrates à partir des mesures DSC.

On peut déterminer un pic de cristallisation des hydrates en effectuant au moins un cycle isotherme à une température déterminée inférieure à la température de dissociation.

Selon une variante de l'invention : - on peut effectuer des isothermes
20 à une température inférieure à la température de dissociation, lesdits isothermes étant de durées différentes, - on peut réchauffer pour obtenir un pic de dissociation des hydrates formés à la suite de chacun des isothermes de durée différente.

On peut déduire desdits pics une température de cristallisation T_1 et
25 une température de dissociation T_{diss} , et on peut déduire au moins un paramètre cinétique de la formation d'hydrates du degré de sous-refroidissement $\Delta T = T_{diss} - T_1$.

On peut déduire au moins un paramètre cinétique de la formation d'hydrates du temps t_1 à l'apparition du pic et du temps t'_1 au sommet du
30 pic.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples ci-après, nullement limitatifs, illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles:

- La figure 1 montre un thermogramme de refroidissement -
5 réchauffement de l'exemple de boue à l'huile à pression atmosphérique;

- La figure 2 montre des thermogrammes de formation de l'hydrate de méthane dans la boue à l'huile pour une isotherme à $T'1 = -9^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T1 = 23^{\circ}\text{C}$, $P1 = 33,5 \text{ MPa}$), reproductibilité sur 3 essais;

- La figure 3 montre les thermogrammes obtenus lors de la formation
10 des hydrates de méthane lors d'isothermes à $T'1 = -4, -9, -11, -14, -19$ et -24°C (soit $\Delta T1 = 18, 23, 25, 28, 33$ et 38°C respectivement) à $P1 = 33,5 \text{ MPa}$;

- La figure 4 montre les courbes d'énergie libérée E par unité de masse d'échantillon en fonction du temps, pour $\Delta T1 = 18, 23, 25$ et 28°C ;

- La figure 5 donne le pourcentage d'hydrates (% Hy) formés en
15 fonction du temps pour des isothermes à $-10, -15$ et -21°C ($\Delta T1 = 16, 21$ et 26°C respectivement) à $P1 = 11 \text{ MPa}$;

- La figure 6 montre les thermogrammes de refroidissement -
réchauffement de l'émulsion de boue à l'eau dans l'huile, à pression atmosphérique;

- La figure 7 montre des thermogrammes de formation de l'hydrate de
20 méthane dans l'émulsion de boue à l'eau pour une isotherme à $T'1 = -10^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T1 = 18^{\circ}\text{C}$, $P1 = 23,5 \text{ MPa}$); reproductibilité sur 3 essais E1, E2, E3;

- La figure 8 montre les thermogrammes obtenus lors de la formation des hydrates de méthane lors d'isothermes à $T'1 = -5, -10$ et -15°C (soit
25 $\Delta T1 = 13, 18$ et 23°C respectivement) à $P1 = 23,5 \text{ MPa}$;

- La figure 9 montre les thermogrammes obtenus lors de la formation des hydrates de méthane lors d'isothermes à $T'1 = -10^{\circ}\text{C}$ (soit $\Delta T1 = 18^{\circ}\text{C}$) à $P1 = 23,5 \text{ MPa}$, avec ou sans inhibiteur cinétique dans la boue à l'eau émulsionnée.

30 La DSC sous pression, ou HP DSC, peut être utilisée pour déterminer les points d'équilibre de dissociation d'hydrates de gaz pour tout type de

fluide de puits comme revendiqué par le document US-6571604. A partir de cette technique, il est également possible de déterminer le pouvoir anti-agglomérant d'un système eau/huile vis-à-vis des hydrates de gaz (demande de brevet FR-04/08058).

5 La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description des exemples ci-après, nullement limitatifs.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou ACD (Analyse Calorimétrique Différentielle) est une technique qui permet de mesurer les
10 échanges de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la température ou du temps. Ces données sont recueillies sur une courbe appelée thermogramme. Plusieurs types de dispositifs de DSC existent, et sont disponibles commercialement. Par contre, peu sont capables de travailler en pression contrôlée. On peut citer l'appareil DSC111 qui peut
15 atteindre une pression de 100 bar, et l'appareil HP micro DSCVII qui peut atteindre 400 bar (tous les deux commercialisés par la Société SETARAM - France). Une description détaillée de la technique et de ses applications thermodynamiques pour les hydrates peut être lue dans différentes publications, notamment:

20 - (Dalmazzone D, Dalmazzone C, Herzhaft B, SPE Journal 2002, June, 196-202 ;

- Dalmazzone D, Clausse D, Dalmazzone C, Herzhaft B, American Mineralogist 2004, 89, 1183-1191 ;

- Le Parlouër P, Dalmazzone C, Herzhaft B, Rousseau L, Mathonat C,
25 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2004, 78, 165-172).

Selon la présente invention qui concerne les études cinétiques, on peut procéder à plusieurs types de mesures après la préparation adéquate pour l'échantillon à étudier.

30 On choisit le gaz qui va former les hydrates (par exemple le méthane), et on se fixe une pression de travail P1.

Comme cela a été décrit, il est fondamental pour réaliser des mesures fiables et reproductibles que l'échantillon soit sous forme d'émulsion stable. Pour les fluides de puits à base d'huile (en émulsion inverse: eau dans l'huile), aucune préparation spécifique n'est requise, si ce n'est une
5 homogénéisation de l'échantillon déjà sous forme d'émulsion. Les boues dites à l'huile sont en effet à la base des émulsions de phase saumure dans une phase huile. Dans le cas d'effluents multiphasiques huile et eau, une première phase consiste à préparer une émulsion stable à partir d'un échantillonnage.

10 Pour les échantillons de boue à l'eau, nous sommes en présence d'une phase aqueuse, qui, si on l'étudie telle quelle, va donner lors du refroidissement par DSC des réponses différentes, notamment en ce qui concerne le temps d'induction. Pour remonter à une réponse statistique, il faudrait étudier un grand nombre d'échantillons. Dans cette invention, on
15 propose d'émulsifier la boue à l'eau dans un liquide non miscible à l'eau et ne cristallisant pas dans la gamme de température qui nous intéresse (entre -50°C et 20°C).

Cette émulsification peut se faire dans une huile utilisée pour fabriquer les boues de forage à base d'huile : huile minérale, huile
20 synthétique à base de poly alpha oléfines ou d'esters d'huiles végétales telles que par exemple HDF 2000 ou EDC99 de Total Solvants, ou Radiagreen BDMF (esters d'huiles végétales) de OLEON.

On peut aussi utiliser tout type de solvants issus de la pétrochimie: solvants aromatiques, aliphatiques, isoparaffines, paraffines, coupes
25 kérosène, essences, gazoles avec une préférence pour les huiles et solvants non aromatiques pour des raisons de sécurité.

On peut également utiliser des pétroles bruts ou des huiles silicones.

Pour la stabilisation de l'émulsion, on utilisera tout type de tensioactif de HLB (balance hydrophile lipophile) compris entre 1 et 10, de
30 préférence entre 4 et 8, qui favorisent la formation des émulsions du type eau dans huile. On peut utiliser un tensioactif ou un mélange de tensioactifs

non ioniques, anioniques ou cationiques, de préférence non ioniques, ou mélanges non ioniques, anioniques. On utilise de préférence le système émulsifiant décrit dans le document FR-2859215.

Pour la fabrication de l'échantillon, on peut procéder comme suit :

5 - on prépare dans un récipient la phase continue huile, dans laquelle on incorpore le système tensioactif;

 - on agite jusqu'à dissolution ou dispersion homogène du mélange tensioactif dans la phase huile;

 - on incorpore ensuite la phase aqueuse que l'on souhaite étudier
10 goutte à goutte sous légère agitation, par exemple avec un barreau aimanté ou un homogénéisateur à faible vitesse. Après incorporation complète de la phase aqueuse;

 - on procède à l'émulsification proprement dite du système. Cette émulsification peut se faire suivant toutes les techniques connues de
15 l'homme de l'art : secouage, cisaillement avec un système rotor/stator du type Ultra-turrax ou Polytron, ultrasons, cisaillement dans un système de type Couette, moulin à colloïdes, homogénéisateur haute pression, etc... On utilisera de préférence un homogénéisateur rotor/stator.

Il est possible d'émulsifier la solution aqueuse en utilisant des huiles
20 très visqueuses comme l'huile silicone ou des huiles paraffines. Dans ce cas, il n'est pas systématiquement nécessaire d'ajouter des tensioactifs pour stabiliser l'émulsion. La viscosité de la phase continue peut permettre une stabilité suffisante.

Après émulsification, l'échantillon est prêt pour être analysé par DSC.
25 Après homogénéisation de l'émulsion sous faible agitation pour assurer une bonne dispersion des gouttelettes dans l'ensemble de l'émulsion, on prélève entre 10 et 100 mg d'émulsion que l'on introduit dans la cellule de mesure du microcalorimètre DSC. On procède alors à l'analyse cinétique comme décrit ci-après.

30 **Première méthode :** L'échantillon sous forme d'émulsion est d'abord refroidi à vitesse V1 constante (-1 à -2 K/min) jusqu'à ce qu'on observe sur le

thermogramme un pic exothermique correspondant à la cristallisation des hydrates. La température correspondant au sommet du pic est notée T_1 . On réchauffe l'échantillon à vitesse constante jusqu'à ce que l'on observe un pic endothermique correspondant à la dissociation de l'hydrate. T_1 est toujours
5 inférieure à la température d'équilibre T_{1diss} , correspondant à la température de dissociation des hydrates à la pression P_1 . On peut comparer ensuite le comportement d'un autre échantillon en réalisant exactement la même expérience, à la même pression P_1 et à la même vitesse de refroidissement V_1 . On obtient alors une température de cristallisation
10 T_2 . On calcule alors le degré de surfusion ΔT qui correspond à la différence entre la température d'équilibre et la température de cristallisation. Plus le degré de surfusion observé est important, plus l'effet inhibiteur cinétique est important. Pour cette méthode, il faut s'assurer que l'on ne forme que de l'hydrate lors du refroidissement continu, donc que l'on obtient un seul pic
15 endothermique de dissociation correspondant à l'hydrate considéré, et que l'on n'observe pas de pic de fusion de la glace. En effet, si la glace se forme avant ou en même temps que l'hydrate, cette méthode ne suffit pas.

Deuxième méthode : L'échantillon sous forme d'émulsion est refroidi à vitesse constante V_1 jusqu'à une température d'isotherme T'_1
20 comprise entre la température T_1 obtenue lors d'un refroidissement continu comme expliqué dans la première méthode et la température d'équilibre T_{1diss} correspondant à la température de dissociation des hydrates à la pression P_1 . Si l'on n'a pas réussi à déterminer T_1 selon la première méthode, on sélectionnera expérimentalement les températures des
25 isothermes inférieures à T_{1diss} qui permettent d'obtenir lors du réchauffement un seul pic endothermique correspondant à la dissociation de l'hydrate, comme expliqué précédemment. On effectue différents isothermes à T'_1 , de différentes durées, à P_1 (correspondant au degré de sous-refroidissement $\Delta T_1 = T_{1diss} - T'_1$). Pour chaque isotherme, à terme des
30 durées choisies, on réchauffe l'échantillon à une vitesse constante (1 à 2 K/min) jusqu'à obtenir le pic endothermique de dissociation de l'hydrate.

L'intégration de ce pic de dissociation permet de tracer la courbe énergie libérée en fonction de la durée de l'isotherme. Cette énergie est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates formée. L'extrapolation de la courbe sur l'axe des abscisses permet de déterminer un pseudo temps d'induction
5 t'1. La pente de la courbe permet de déduire une vitesse de cristallisation. On peut comparer ensuite le comportement d'un autre échantillon en réalisant exactement la même expérience, à la même pression P1 et à la température d'isotherme correspondant au même degré de sous-refroidissement $\Delta T1$. Le tracé de la courbe d'énergie libérée en fonction de la
10 durée de l'isotherme permet de remonter à un temps d'induction t'2 et une vitesse de cristallisation. Plus t'2 est grand par rapport à t'1 et plus la pente de la courbe est faible, plus l'inhibition cinétique est importante.

Troisième méthode : L'échantillon sous forme d'émulsion est refroidi à vitesse constante V1 jusqu'à une température d'isotherme T'1
15 comprise entre la température T1 obtenue lors d'un refroidissement continu comme expliqué dans la première méthode et la température d'équilibre T1diss correspondant à la température de dissociation des hydrates à la pression P1. Une fois T'1 atteinte (correspondant à un degré de sous-refroidissement $\Delta T1$), on garde cette température constante pendant
20 plusieurs heures et on enregistre les échanges de chaleur en fonction du temps. La formation des hydrates se traduit par l'apparition d'un pic exothermique. On relève le temps dit "d'induction" t'1 correspondant au début du pic exothermique et le temps t1 correspondant au sommet du pic exothermique. On peut également intégrer le pic exothermique de
25 cristallisation en fonction du temps afin d'obtenir l'énergie libérée par unité de masse d'échantillon en fonction du temps. Cette énergie est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates formée. La pente de la courbe obtenue permet de remonter à une vitesse de cristallisation. On peut comparer ensuite le comportement d'un autre échantillon en réalisant
30 exactement la même expérience, à la même pression P1 et à la température d'isotherme correspondant au même degré de sous-refroidissement $\Delta T1$. On

obtient alors un temps d'induction t'_2 et un temps de cristallisation t_2 . Plus ces temps t'_2 et t_2 sont grands par rapport à t'_1 et t_1 , plus l'inhibition cinétique est importante. Si on trace la courbe d'énergie libérée en fonction du temps, plus la pente sera faible, plus l'inhibition cinétique sera importante.

Dans les cas où le pic exothermique de formation d'hydrates n'est pas exploitable, on procède selon la deuxième méthode indirecte qui exploite l'énergie libérée en dissociation.

Exemple 1 : Etude cinétique d'une boue à l'huile sous une pression de 33,5 MPa.

Des essais cinétiques ont été réalisés sur une boue de forage à base d'huile. La composition du fluide étudié est donnée dans le tableau ci-après. L'huile de base HDF 2000 est fournie par Total Solvants. La Pliolite DF01 ajoutée comme réducteur de filtrat est un produit synthétisé par la société Eliokem. L'argile Carbogel est une argile organophile fournie par BHI. Le système émulsifiant Radiagreen-Emul est fourni par OLEON NV.

- Composition pour 1 litre de boue à l'huile :

Composés	Masse (g)
Huile HDF 2000	642,00
Résine Pliolite DF01	19,26
Radiagreen-Emul (émulsifiant)	13,48
Radiagreen-Emul (co-émulsifiant)	5,78
Chaux	2,60
Argile Carbogel	11,30
Eau	170,00
CaCl ₂	30,00
Alourdissant: Barytine (BaSO ₄)	385,00

20

Le CaCl₂ est dissous dans la phase eau (15 % en poids). Cette saumure est ensuite émulsionnée dans la phase huile qui renferme les autres composants, à l'aide d'un agitateur SILVERSON L4RT à 6000 tour/min selon les recommandations de l'API. Dans le cas où on utilise

de la Pliolite DF01 comme réducteur de filtrat, on incorpore d'abord celle-ci dans l'huile de base (15 minutes d'agitation) et on laisse mûrir à 80°C sous 170 psi (11,7 b) pendant 24 heures. On poursuit ensuite la fabrication en ajoutant les autres produits comme recommandé par l'API.

5 La boue est ensuite soumise à maturation à 80°C pendant 16 heures avant toute manipulation.

- Caractérisation de la stabilité de la boue à l'huile :

La stabilité de l'émulsion, indispensable pour réaliser une étude cinétique fiable comme précédemment expliqué, a été vérifiée par une
10 analyse calorimétrique avec un DSC à pression atmosphérique. En effet, il est très difficile de mesurer la taille des gouttelettes d'eau dans une émulsion aussi complexe qu'une boue à l'huile, principalement à cause de la quantité importante de solides contenus dans ce type de fluide. La DSC permet d'analyser un échantillon de boue, sans le diluer, donc sans le
15 perturber. On fait subir à cet échantillon un refroidissement jusqu'à observer la cristallisation des gouttelettes d'eau. Plus la température de cristallisation observée est basse, plus les gouttes sont petites, donc l'émulsion stable. Les applications de cette technique à la mesure de la stabilité des émulsions sont décrits dans le document : Dalmazzone, C.,
20 Clausse, D., (2001). Microcalorimetry. In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, (J. Sjöblom, ed.), Marcel Dekker, New York, Chap. 14, pp 327-347.

Dans cet exemple, on utilise un DSC 2920 TA Instruments. Un échantillon de 7,1 mg de boue à l'huile a été soumis à un cycle de
25 refroidissement-réchauffement à une vitesse de balayage de 2,5°C/min à pression atmosphérique. Le refroidissement (cristallisation des gouttes d'eau) a été étudié entre 20°C et -100°C, et le réchauffement (fusion des gouttes de glace) entre -100°C et 20°C. La figure 1 (Flux thermique Flx en mW/mg en fonction de la température T en °C) montre le pic de
30 cristallisation des gouttes d'eau de l'émulsion observé à très basse température (-68°C). Le pic de fusion des gouttelettes d'eau salée se termine

vers -15°C , ce qui donne un important degré de surfusion ($\Delta T = T_{\text{fusion}} - T_{\text{cristallisation}} = 53^{\circ}\text{C}$). Ce degré de surfusion important, associé à un pic de cristallisation très étroit et gaussien, sont caractéristiques d'une émulsion très fine et stable. La reproductibilité du cycle démontre le caractère stabilisé de l'émulsion qui permet la mise en œuvre de la méthode selon l'invention.

- Etude cinétique de la formation d'hydrates de méthane dans la boue à l'huile:

Pour l'étude cinétique de la formation d'hydrates de méthane dans la boue à l'huile, un appareil HP micro DSCVII de SETARAM est utilisé pour permettre de travailler en pression contrôlée de méthane jusqu'à 40 MPa. Un premier balayage à $V1 = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous 33,5 MPa de méthane a permis de déterminer la température de dissociation $T_{1\text{diss}}$ (environ 14°C) et la température de cristallisation $T1$ (environ -25°C) (première méthode). On étudie ensuite la formation des hydrates à différentes isothermes $T'1$ comprises entre $T1$ et $T_{1\text{diss}}$, car le pic de formation est tout à fait détectable à cette pression (troisième méthode).

La figure 2 montre les thermogrammes obtenus lors d'essais de reproductibilité E1, E2, et E3, réalisés pour une température d'isotherme $T'1$ de -9°C ($\Delta T1 = 23^{\circ}\text{C}$, $P1 = 33,5 \text{ MPa}$, $V1 = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

On notera la bonne reproductibilité des temps d'induction $t'1$ de l'ordre de 25 min (début du pic exothermique) et des temps $t1$ qui correspondent au sommet des pics exothermiques compris entre 80 et 100 min.

La figure 3 montre les thermogrammes obtenus lors de la formation des hydrates de méthane lors d'isothermes à $T'1 = -4, -9, -11, -14, -19$ et -24°C (soit $\Delta T1 = 18, 23, 25, 28, 33$ et 38°C respectivement) à $P1 = 33,5 \text{ MPa}$.

On notera l'augmentation des temps d'induction $t'1$ et des temps $t1$ qui correspondent au sommet des pics exothermiques avec la diminution du degré de sous-refroidissement $\Delta T1$. Ces cinétiques ont été reproduites pour $P1 = 13,5 \text{ MPa}$ et $23,5 \text{ MPa}$ où l'on observe les mêmes comportements.

On peut également intégrer le pic exothermique de cristallisation en fonction du temps afin d'obtenir l'énergie libérée E (J/g) par unité de masse d'échantillon en fonction du temps (Figure 4). Cette énergie E est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates formée. La pente de la
5 courbe obtenue est reliée à une vitesse de cristallisation.

Enfin, il faut noter que pour les plus faibles pressions (<12 MPa), il peut être très difficile d'observer le pic exothermique de formation d'hydrates pendant les isothermes. Dans ce cas, on utilise la deuxième méthode décrite précédemment. La cinétique de formation des hydrates a
10 été étudiée selon cette méthode avec un calorimètre DSC111 SETARAM. La pression d'étude est $P1=11$ MPa. L'échantillon est refroidi à vitesse constante $V1=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température d'isotherme $T'1$ comprise entre la température $T1$ obtenue lors d'un refroidissement continu comme selon la première méthode et la température d'équilibre T_{diss}
15 correspondant à la température de dissociation des hydrates à la pression $P1$. Après différentes durées d'isotherme à $P1$ et au degré de sous-refroidissement $\Delta T1$ ($T_{\text{diss}}-T'1$), on réchauffe l'échantillon à une vitesse constante ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à obtenir le pic endothermique de dissociation de l'hydrate. L'intégration de ce pic de dissociation permet de tracer la courbe
20 énergie libérée en fonction de la durée de l'isotherme. Cette énergie est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates formée. Les résultats sont donnés sur la figure 5. L'extrapolation de la courbe sur l'axe des abscisses permet de déterminer un pseudo temps d'induction $t1$. La pente de la courbe est reliée à une vitesse de cristallisation.

25

Exemple 2: Etude cinétique d'une boue à l'eau sans solide sous une pression de 23,5 MPa.

Le même type d'étude cinétique a été réalisé sur une boue à l'eau sans solide, notée BSS. Cette boue, de composition suivante, a été préparée selon
30 les recommandation API avec un agitateur Hamilton Beach (10000 tr/min).

- Composition pour 1 litre de boue à l'eau sans solide (BSS):

Composés	Masse (g)	Ordre de mélange	Hamilton Beach
Eau	350,00	1	
Xanthane	1,40	2	5 min
Amidon	4,20	3	5 min
Polyacrylamide non ionique	1,75	4	5 min
Monoéthylèneglycol	17,50	5	5 min
NaCl	70,00	6	5 min
Bactéricide (NaN ₃)	0,14	7	5 min
			+ 10 min
			+ 16 h statique

Cette boue a été étudiée telle quelle pour réaliser une étude cinétique. Aucune des méthodes précédemment citées (1, 2 ou 3) n'a permis d'obtenir
5 des résultats reproductibles.

Selon la présente invention, on a fabriqué une émulsion stable du type eau/huile à partir de cette boue, de façon à pouvoir étudier de façon statistique la formation des hydrates de méthane. La composition et le mode de préparation sont résumés dans le tableau ci-après. On commence par
10 préparer la phase continue de l'émulsion à partir d'une huile de base HDF2000 (Total Solvants) à laquelle on ajoute le mélange émulsionnant utilisé pour la boue à l'huile décrite dans l'exemple 1 (Radiagreen Emul: émulsifiant et co-émulsifiant de OLEON NV). On agite le tout avec un homogénéisateur Ultra-Turrax à 6000 tr/min pendant 1 minute, puis on
15 incorpore la boue à l'eau BSS goutte à goutte. Quand toute la phase aqueuse est incorporée, on augmente la vitesse à 9500 tr/min et on agite pendant 5 minutes.

- Composition et préparation de l'émulsion testée:

Composés	Masse (g)
HDF 2000	40,00
Radiagreen Emul (émulsifiant)	1,60
Radiagreen Emul (co-émulsifiant)	0,48
1 minute à 6000 tr/min (Ultra-Turrax)	
BSS	10 (goutte à goutte à 6000 tr/min)
5 minutes à 9500 tr/min (Ultra-Turrax)	

20

- Caractérisation de la stabilité de l'émulsion testée:

La stabilité de l'émulsion fabriquée du type eau dans huile a été testée par calorimétrie avec un DSC 2920 TA Instruments à pression atmosphérique. Un échantillon de 5,7 mg a été soumis à 3 cycles (Cy I, Cy II, Cy III) de refroidissement/réchauffement à une vitesse de balayage de 5°C/min entre 20°C et -90°C. La figure 6 montre que l'émulsion est parfaitement stable, puisque l'on obtient un pic étroit et relativement gaussien de cristallisation des gouttes d'eau de la boue à une température très basse (environ -68°C), qui ne varie pas même après plusieurs cycles thermiques.

10

Pour l'étude cinétique de la formation d'hydrates de méthane dans l'émulsion de boue à l'eau, on a utilisé un HP micro DSCVII de SETARAM à une pression de méthane P1 de 23,5 MPa. Un premier balayage à V1=1°C/min sous cette pression de méthane a permis de déterminer la température de dissociation T1diss (environ 8°C). Par contre, dans le cas de cette boue, il n'a pas été possible de déterminer T1 car de la glace se forme en même temps que l'hydrate lors du refroidissement continu. Il a été étudié la formation des hydrates à différentes isothermes T'1 inférieures à T1diss, car le pic de formation est tout à fait détectable à cette pression (méthode 3) et on a sélectionné les températures d'isothermes pour lesquelles on observe un seul pic endothermique correspondant à la dissociation de l'hydrate de méthane lors du réchauffement. La reproductibilité des mesures a été vérifiée sur 3 émulsions différentes (voir Figure 7 pour $\Delta T1 = 18^\circ\text{C}$, P1 = 23,5 MPa, V1=1°C/min).

La figure 8 montre les thermogrammes obtenus lors de la formation des hydrates de méthane lors d'isothermes à T'1= -5, -10 et -15°C (soit $\Delta T1=13, 18$ et 23°C respectivement) à P1 = 23,5 MPa.

On notera l'augmentation des temps d'induction t'1 et des temps t1 qui correspondent au sommet des pics exothermiques avec la diminution du degré de sous-refroidissement $\Delta T1$.

30

Exemple 3 : Effets d'un inhibiteur cinétique à 23,5 MPa

Dans cet exemple, on a étudié l'effet d'un produit utilisé comme inhibiteur cinétique de formation d'hydrate pour les applications en production pétrolière. Il s'agit du produit Hytreat fourni par TR Oil Services (TROS, Aberdeen). Il a été testé à raison de 0,5% en poids incorporé dans la boue à l'eau étudiée dans l'exemple 2. Après incorporation de l'inhibiteur cinétique, la boue à l'eau a été émulsionnée selon la même procédure que précédemment dans une phase continue huile, comme montré dans le tableau ci-après.

- Composition et préparation de l'émulsion testée:

Composés	Masse (g)
HDF 2000	40,00
Radiagreen Emul (émulsifiant)	1,60
Radiagreen Emul (co-émulsifiant)	0,48
1 minute à 6000 tr/min (Ultra-Turrax)	
BSS + 0,5 % pds inhibiteur (10 minutes agitateur magnétique)	10 (goutte à goutte à 6000 tr/min)
5 minutes à 9500 tr/min (Ultra-Turrax)	

- Essai cinétique pour $\Delta T_1=18^\circ\text{C}$, $P_1=23,5\text{ MPa}$ et $V_1=1^\circ\text{C/min}$

La figure 9 montre les pics de formation d'hydrate obtenus lors d'une isotherme à -10°C ($P_1=23,5\text{ MPa}$ et $V_1=1^\circ\text{C/min}$). On constate que l'inhibiteur cinétique testé dans ces conditions (courbe 0,5% inhib) permet d'augmenter le temps d'induction t_1 de 70 minutes (courbe Ss inhib) à environ 250 minutes, et le temps t_1 correspondant au sommet du pic de 150 à 350 minutes.

La présente invention ne se limite pas aux fluides de forage, ou de complétion, mais son domaine s'étend à tous les fluides susceptibles de former des hydrates de gaz et dont la connaissance de la cinétique de formation est importante.

REVENDICATIONS

1) Méthode de détermination de la cinétique de formation d'hydrate de gaz dans un fluide comportant de l'eau, dans laquelle on effectue les
5 étapes suivantes:

- on dispose d'un échantillon dudit fluide sous forme d'une émulsion stable eau dans huile,

- on effectue des mesures DSC sur ledit échantillon, pour obtenir au moins un pic correspondant à l'énergie de transformation des hydrates de
10 gaz dans les gouttes d'eau de ladite émulsion,

- on déduit du pic des caractéristiques cinétiques de formation des hydrates dans ledit fluide.

2) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle ledit fluide est à
15 phase continue aqueuse, ladite émulsion étant formée avec l'ajout d'un liquide organique.

3) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle ledit fluide est à phase continue huile en émulsion eau dans huile.

20

4) Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la stabilité de ladite émulsion est contrôlée avant les mesures DSC.

25 5) Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les mesures DSC sont effectuées avec ledit gaz sous pression.

6) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle on détermine un pic de cristallisation et un pic de dissociation des hydrates.

30

7) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle on détermine un pic de cristallisation des hydrates en effectuant au moins un cycle isotherme à une température déterminée inférieure à la température de dissociation.

- 5 8) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle: - on effectue des isothermes à une température inférieure à la température de dissociation, lesdits isothermes étant de durées différentes, - on réchauffe pour obtenir un pic de dissociation des hydrates formés à la suite de chacun des isothermes de durée différente.

10

9) Méthode selon la revendication 6, dans laquelle on déduit desdits pics une température de cristallisation T_1 et une température de dissociation T_{diss} , et on déduit au moins un paramètre cinétique de la formation d'hydrates du degré de sous-refroidissement $\Delta T = T_{diss} - T_1$.

15

10) Méthode selon la revendication 7, dans laquelle on déduit au moins un paramètre cinétique de la formation d'hydrates du temps t_1 à l'apparition du pic et du temps t'_1 au sommet du pic.

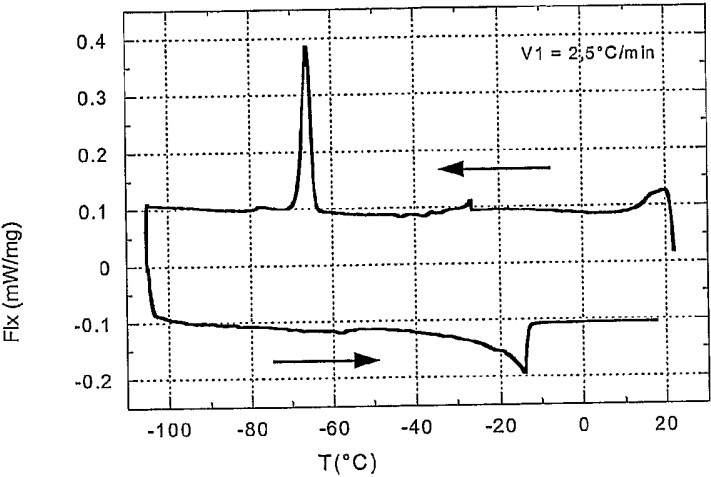


Figure 1

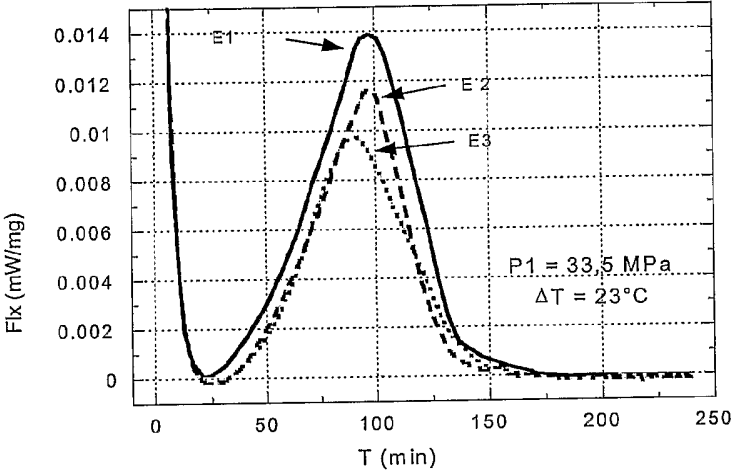


Figure 2

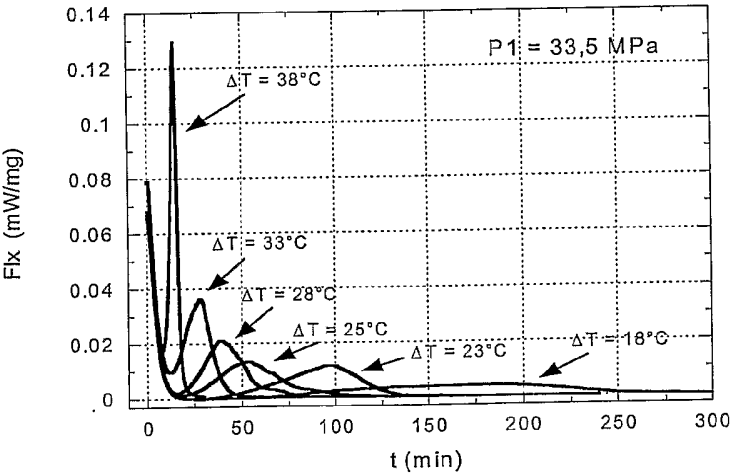


Figure 3

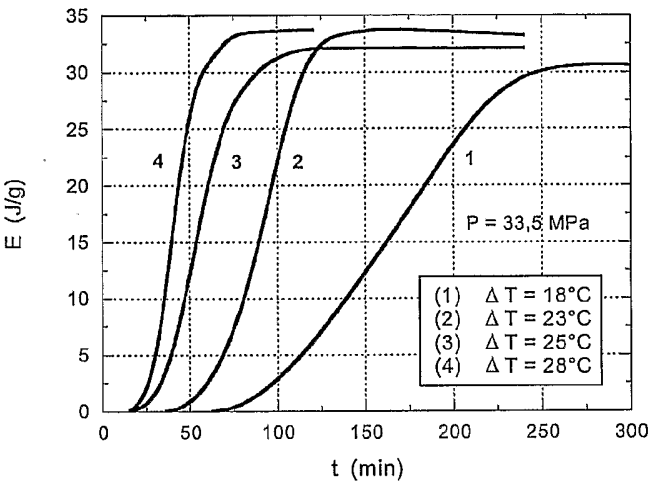


Figure 4

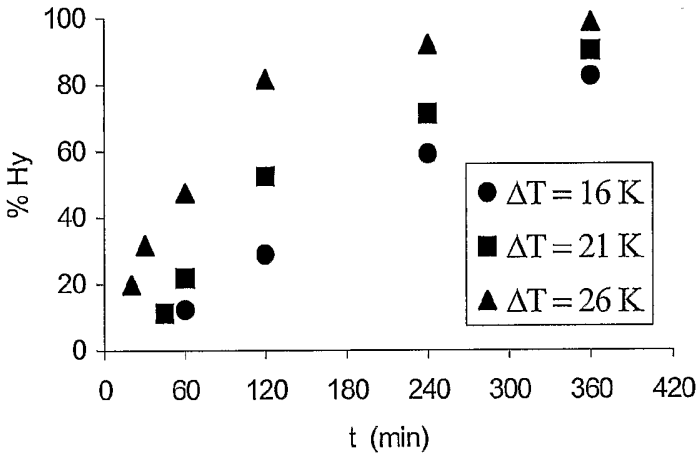


Figure 5

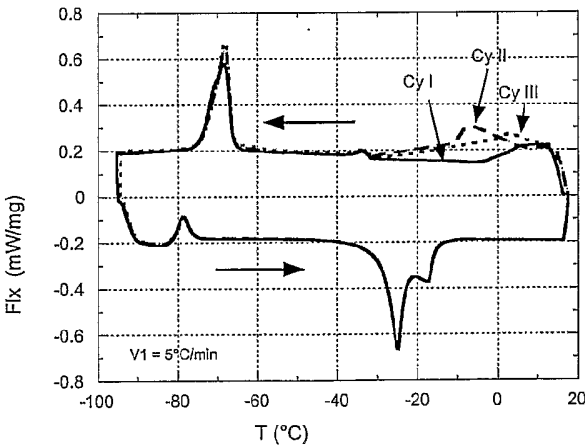


Figure 6

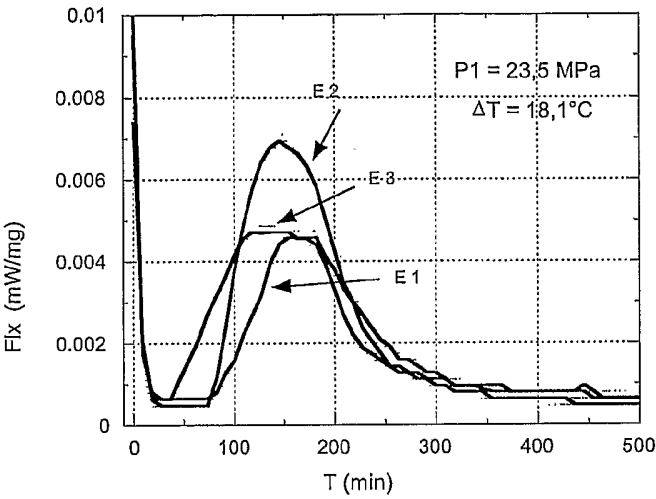


Figure 7

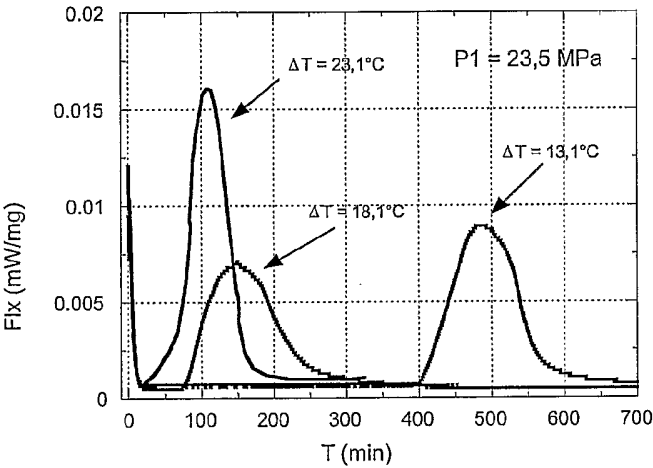


Figure 8

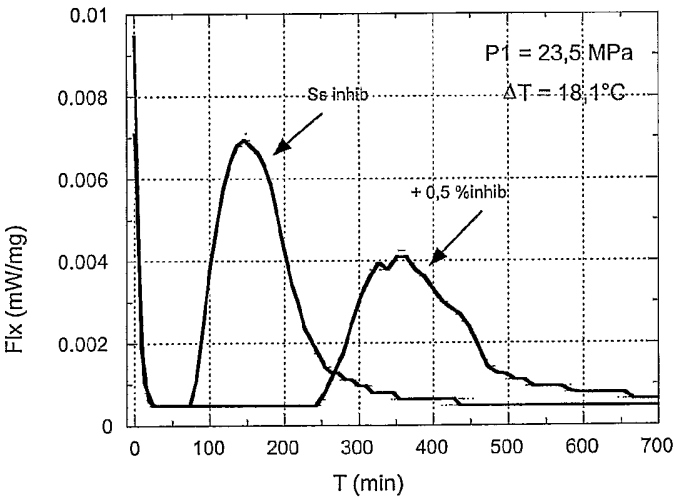


Figure 9