



**HAL**  
open science

# Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'agrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane cristallisant dans des émulsions eau/dodécane

Annie Fidel-Dufour

► **To cite this version:**

Annie Fidel-Dufour. Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'agrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane cristallisant dans des émulsions eau/dodécane. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. Français. NNT : . tel-00010236

**HAL Id: tel-00010236**

**<https://theses.hal.science/tel-00010236>**

Submitted on 21 Sep 2005

**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.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT ETIENNE  
N° 338 CD**

## **THÈSE**

Présentée par

**Annie FIDEL-DUFOUR**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

*de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne*

Discipline: Génie des procédés

sujet de la thèse:

**INFLUENCE D'ADDITIFS ANTI-AGGLOMÉRANTS SUR  
L'AGRÉGATION ET LES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT  
DES HYDRATES DE MÉTHANE DANS DES ÉMULSIONS  
EAU/DODÉCANE**

Soutenue le 11 juin 2004 devant le jury composé de:

Monsieur A.Gaunand	Président
Madame F.Espitalier	Rapporteur
Monsieur Y.Gonthier	Rapporteur
Monsieur T.Palermo	Examineur
Monsieur J.L.Peytavy	Examineur
Monsieur J.M.Herri	Examineur
Monsieur F.Gruy	Examineur

**Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"**



---

## Remerciements

C'est avec grand plaisir que j'exprime à travers ces quelques lignes ma reconnaissance et mon respect à ceux qui ont dirigé et encouragé cette étude, qui ont favorisé sa réalisation et contribué de diverses façons, à sa publication.

Pour cela, j'exprime tout d'abord toute ma gratitude à monsieur HERRI qui a dirigé cette thèse. Toujours disponible pour nos longues et fructueuses discussions lors de la construction de l'appareillage.

Je tiens également à remercier tout particulièrement monsieur GRUY de ses conseils avisés, de son efficacité et de son aide si précieuse pour la modélisation.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer à messieurs LALLEMAND, DROGO et CHAUVY ma reconnaissance pour leur investissement et leur efficacité lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur GAUNAND de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je prie madame ESPITALIER et monsieur GONTHIER d'agréer mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette étude et pour leurs suggestions.

Que messieurs PEYTAVY et PALERMO acceptent mes sincères remerciements pour les conseils avisés qu'ils ont su me donner durant ces trois années et l'intérêt qu'ils ont manifestés pour cette étude en acceptant d'être membres du jury.

Ma reconnaissance s'adresse également à madame SINQUIN qui a suivi avec intérêt l'évolution de ce travail.

Je garde un excellent souvenir du temps passé au Centre SPIN de l'école des mines de Saint Etienne et je remercie monsieur COURNIL de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Il m'est très agréable d'associer dans ces remerciements toutes les personnes du Centre qui m'ont apporté leur aide amicale; en particulier "l'équipe hydrates".

Il ne m'est vraiment pas possible de citer individuellement les nombreuses personnes que j'ai rencontrées et appréciées pendant ces trois années, je tiens ici à les remercier.

Je tiens à exprimer aussi toute ma reconnaissance à ma famille, qui a fait preuve de dévouement et de générosité pour certains et d'hospitalité pour d'autres.



## Résumé

Les hydrates de gaz sont des composés solides de type clathrate pouvant se former à partir de molécules de gaz hydrocarbonées sous pression et d'eau froide. Ces conditions sont réunies dans certaines conduites pétrolières et peuvent poser un problème de production. En effet, l'effluent pétrolier qui sort d'un puits de production contient toujours de l'eau et des molécules hydrocarbonées légères (méthane, éthane, propane) susceptibles de former un hydrate de gaz. Les hydrates de méthane ne sont pas naturellement présents dans les gisements de production car la température est beaucoup trop élevée (jusqu'à 200 °C). Par contre, le fluide pétrolier se refroidit lors de son transport dans une conduite, soit parce que la conduite est localisée dans une zone particulièrement froide, soit parce que la conduite est sous-marine, au contact avec de l'eau froide. Il peut alors se former des hydrates risquant d'obstruer les conduites. Pour prévenir leur cristallisation, la tendance actuelle est de coupler trois types d'approches: isolation des conduites, injection d'additif lors des phases critiques, réchauffement de la conduite par circulation d'eau chaude lors des bouchages accidentels.

Cette thèse participe à la modélisation des écoulements après formation d'hydrates. Il ne s'agit donc pas d'empêcher la cristallisation mais de s'intéresser à la rhéologie de l'écoulement après formation de cristaux. L'objectif à long terme est d'identifier l'origine de la transportabilité des coulis d'hydrates sous l'influence d'additifs dits « anti-agglomérants ».

Les mécanismes de cristallisation sont en effet très souvent couplés : germination, croissance, agglomération, attrition... La compréhension du mécanisme d'action d'un additif est donc une tâche complexe, d'autant plus que la cristallisation est intimement liée au système physique dans lequel elle se développe. Les études cherchant à identifier les mécanismes de cristallisation, pour ensuite comprendre les effets d'additifs ont toutes (ou pratiquement) été effectuées dans des réacteurs fermés et systèmes simples (eau/gaz) (Herri (1996), Pic (2000)...). A l'inverse, des tests de validation d'additifs ont été effectués sur des boucles pilotes représentant un écoulement réel, donc complexe.

Notre travail se situe donc à mi-chemin des deux approches précédentes. Il s'agit de se rapprocher des conditions géométriques d'un écoulement pétrolier (boucle pilote) tout en conservant un système simple (eau/dodécane) avec pour objectif sur le long terme d'identifier le couplage : géométrie/cristallisation/influence des additifs.

Le dispositif expérimental (hauteur 12 m, largeur 3 m, longueur 6 m) réalisé dans le cadre de cette thèse est une boucle pilote de circulation reproduisant certaines conditions de l'écoulement d'un fluide pétrolier (émulsion eau dans huile) dans une conduite sous-marine, c'est-à-dire sous forte pression [1-10 MPa] et faible température [0-10 °C]. Les différentes parties de cet instrument sont :

- Le serpentín s'enroulant sur 3 niveaux,
- Le tube montant, plus souvent désigné dans sa terminologie anglosaxonne par « riser ». A la base de ce tube est injecté du méthane de façon à alléger la colonne de fluide pour créer un effet ascenseur (terminologie anglosaxonne « gaslift »).
- Le séparateur situé au sommet du riser sépare par gravité la partie gaz, de la partie liquide (eau, huile) qui redescend dans un tube parallèle au riser vers la boucle de circulation.
- Le système de recompression des gaz récupère les gaz du séparateur pour les réinjecter au bas du riser après augmentation de la pression.

Ce système expérimental est composé *in fine* de deux boucles circulant sur elles-mêmes : une boucle liquide et une boucle gaz. Ces deux boucles partagent une section commune composée du riser et du séparateur.

Ce dispositif a permis de réaliser des études rhéologiques sur la phase continue seule (dodécane) en fonction de la pression de méthane et sur des émulsions contenant divers teneurs en eau et en additifs. Des études concernant la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions ont été réalisées en considérant l'influence de la teneur en eau puis celle de la teneur en additif sur la viscosité apparente des dispersions ainsi formées. Nous proposons enfin une modélisation reliant la cristallisation au comportement rhéologique.



## Abstract

The gas hydrates are solid compounds of clathrate type which can be formed starting from cold water and hydrocarbon gas molecules under pressure. These conditions are met in certain oil conduits and can lead to a problem of production. Indeed, the oil effluent which leaves a well of production always contains light water and hydrocarbon molecules (methane, ethane, propane) suitable form a gas hydrate. The methane hydrates are not naturally present in the layers of production because the temperature is too high (until 200°C). On the other hand, the oil fluid cools at the time of its transport in a control, either because control is localized in a particularly cold zone, or because control is underwater, by the contact with cold water. It can then create hydrates being likely to block the conduits. To prevent their crystallization, the current tendency is to couple three types of approaches: insulation of the conduits, injection of additive at the time of the critical phases, reheating of control by hot water circulation at the time of accidental stopping. This thesis takes part in the modeling of the flows after formation of hydrates. It is not thus a question of preventing crystallization but of being interested in rheology of the flow after formation of crystals. The long-term objective is to identify the origin of the transportability of the purées of hydrates under the influence of additives known as "anti-binders". The mechanisms of crystallization indeed are very often coupled: germination, growth, agglomeration, attrition... The comprehension of the mechanism of action of an additive is thus a complex spot, more especially as crystallization is closely related to the physical system in which it develops. The studies seeking to identify the mechanisms of crystallization, for then including/understanding the effects of additives all (or practically) were carried out in closed engines and simple systems (eau/gas) (Herri (1996), Pic (2000)...). Conversely, tests of validation of additives were carried out on loops control representing a real flow, therefore complex. Our work is thus halfway of the two preceding approaches. It is a question of approaching the geometrical conditions of an oil flow (pilot buckles) while preserving a simple system (eau/dodécane) with for objective on the long term identifying the coupling: geometry/crystallization/influence of the additives. The experimental device (height 12m, width 3m, length 6m) carried out within the framework of this thesis is a pilot loop of circulation reproducing certain conditions of the flow of an oil fluid (emulsion water in oil) in a subsea pipe, i.e. under strong pressure [ 1-10 MPa ] and low temperature [ 0-10°C ]. The various parts of this instrument are:

The serpentine being rolled up on 3 levels

The tube going up is a riser. With the base of this tube is injected methane in order to reduce the column of fluid to create an effect elevator: gaslift.

The separator located at the top of the riser separate by gravity the gas part, of the liquid part (water, oil) which goes down again in a tube parallel with the riser towards the loop of circulation

The system of recompression of gases recovers gases of the separator to reinject them with the bottom of the riser after increase in the pressure. This experimental system is composed in fine of two loops circulating on themselves: a loop liquidates and a loop gas. These two loops share a common section made up of the riser and separator. This device made it possible to make rheological studies on the phase only continues (dodécane) according to the pressure of methane and on emulsions containing various water contents and of additives. Studies concerning the crystallization of the methane hydrates within the emulsions were carried out by considering the influence of the water content then that of the content of additive on the apparent viscosity of dispersions thus formed. We finally propose a modeling connecting crystallization to the rheological behavior.



# Table des matières

<b>Nomenclature .....</b>	<b>17</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>21</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>27</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>I Synthèse bibliographique .....</b>	<b>35</b>
<b>I.1 PARAMETRES PHYSIQUES INTERVENANT DANS LES ECOULEMENTS .</b>	<b>35</b>
<b><i>I.1.1 Nature du fluide et types d'écoulement .....</i></b>	<b><i>35</i></b>
<b><i>I.1.2 Pertes de charges en conduite .....</i></b>	<b><i>37</i></b>
I.1.2.1 Les pertes de charges : Equation de Bernoulli généralisée .....	37
I.1.2.2 Les différences de pression dues à la différence de pression statique...	38
I.1.2.3 Les pertes de charges dues à la viscosité du fluide en écoulement.....	38
I.1.2.4 Les pertes de charges singulières .....	39
I.1.2.5 Les différences de pression totales.....	39
<b>I.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES FLUIDES UTILISES ET DES</b>	
<b>CRISTAUX D'HYDRATES .....</b>	<b>41</b>
<b><i>I.2.1 Le dodécane .....</i></b>	<b><i>41</i></b>
<b><i>I.2.2 Le méthane.....</i></b>	<b><i>42</i></b>
I.2.2.1 L'équation d'état.....	42
I.2.2.2 Solubilité du méthane dans des alcanes et l'eau.....	43
<b><i>I.2.3 Les hydrates .....</i></b>	<b><i>45</i></b>
I.2.3.1 Structure des hydrates .....	45
I.2.3.2 Thermodynamique de l'équilibre hydrate/eau liquide/gaz .....	49
I.2.3.2.1 <i>Thermodynamique statistique .....</i>	<i>49</i>
I.2.3.2.2 <i>Thermodynamique classique.....</i>	<i>50</i>
I.2.3.2.3 <i>Courbe d'équilibre.....</i>	<i>50</i>
<b><i>I.2.4 Les émulsions.....</i></b>	<b><i>51</i></b>
I.2.4.1 Evolution et stabilité des émulsions.....	51
I.2.4.2 Rhéologie des émulsions.....	52
I.2.4.3 Viscosité apparente des émulsions et paramètres physiques l'influençant .....	52
I.2.4.3.1 <i>La viscosité de la phase externe.....</i>	<i>52</i>
I.2.4.3.2 <i>La viscosité de la phase interne .....</i>	<i>53</i>
I.2.4.3.3 <i>La fraction volumique de la phase interne.....</i>	<i>53</i>
I.2.4.3.4 <i>La taille des gouttes de la phase interne.....</i>	<i>54</i>
I.2.4.3.5 <i>L'effet de l'émulsifiant .....</i>	<i>54</i>
I.2.4.4 Les modèles .....	54
I.2.4.4.1 <i>Le modèle de Pal.....</i>	<i>54</i>
I.2.4.4.2 <i>Le modèle de Richardson.....</i>	<i>55</i>
I.2.4.4.3 <i>Le modèle de Snabre et Mills.....</i>	<i>59</i>

<b>I.2.5</b>	<b><i>Les dispersions d'hydrates.....</i></b>	<b>60</b>
I.2.5.1	Rhéologie des dispersions.....	60
I.2.5.1.1	<i>Le modèle de Richardson et ces différentes formes.....</i>	<i>60</i>
I.2.5.1.2	<i>Les modèles utilisant la fraction volumique d'entassement maximal.....</i>	<i>61</i>
I.2.5.1.2.1	<i>Le modèle de Mooney.....</i>	<i>61</i>
I.2.5.1.2.2	<i>Le modèle de Mills-Camargo.....</i>	<i>62</i>
<b>I.3</b>	<b>DIFFÉRENTS TYPES D'ADDITIFS.....</b>	<b>63</b>
<b>I.3.1</b>	<b><i>Les additifs thermodynamiques .....</i></b>	<b><i>63</i></b>
<b>I.3.2</b>	<b><i>Les additifs cinétiques .....</i></b>	<b><i>63</i></b>
<b>I.3.3</b>	<b><i>Les additifs tensio-actifs ou anti-agglomérants .....</i></b>	<b><i>64</i></b>
<b>I.3.4</b>	<b><i>Les tests sur champs .....</i></b>	<b><i>64</i></b>
<b>I.4</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR LA PRODUCTION D'HYDRATES DE METHANE EN PRODUCTION PETROLIERE.....</b>	<b>65</b>
<b>I.4.1</b>	<b><i>Appareillages expérimentaux existants.....</i></b>	<b><i>65</i></b>
<b>I.4.2</b>	<b><i>Mise au point sur le transport d'hydrates de gaz .....</i></b>	<b><i>66</i></b>
<b>II</b>	<b>Appareillage .....</b>	<b>75</b>
<b>II.1</b>	<b>DISPOSITIF EXPERIMENTAL PERMETTANT LA FORMATION ET LA CIRCULATION DES HYDRATES DE METHANE.....</b>	<b>75</b>
<b>II.1.1</b>	<b><i>Description du dispositif expérimental.....</i></b>	<b><i>75</i></b>
II.1.1.1	La boucle de circulation ou serpentini.....	76
II.1.1.1.1	<i>Description.....</i>	<i>76</i>
II.1.1.1.2	<i>Instrumentation.....</i>	<i>77</i>
II.1.1.1.2.1	<i>Température.....</i>	<i>77</i>
II.1.1.1.2.2	<i>Pression.....</i>	<i>78</i>
II.1.1.1.2.3	<i>Pression différentielle.....</i>	<i>78</i>
II.1.1.1.2.4	<i>Débit.....</i>	<i>79</i>
II.1.1.2	Le riser et la conduite descendante .....	80
II.1.1.2.1	<i>Description.....</i>	<i>80</i>
II.1.1.2.2	<i>Contrôle de la température.....</i>	<i>81</i>
II.1.1.2.3	<i>Instrumentation.....</i>	<i>81</i>
II.1.1.3	Le séparateur .....	81
II.1.1.4	Le mécanisme de compression du gaz .....	83
II.1.1.4.1	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	<i>84</i>
II.1.1.4.1.1	<i>La vanne pneumatique.....</i>	<i>85</i>
II.1.1.4.1.2	<i>les vannes d'intercommutation.....</i>	<i>85</i>
II.1.1.4.1.3	<i>L'actionneur électro-pneumatique.....</i>	<i>86</i>
II.1.1.4.2	<i>Les ballasts.....</i>	<i>86</i>
II.1.1.4.3	<i>La pompe.....</i>	<i>87</i>
II.1.1.5	Le cristalliseur ou point froid.....	87
II.1.1.6	Le mélangeur .....	88
<b>II.1.2</b>	<b><i>Modélisation du comportement global du dispositif expérimental .....</i></b>	<b><i>89</i></b>
II.1.2.1	Position du problème .....	89
II.1.2.2	Modélisation .....	92
II.1.2.2.1	<i>Bilan pression sur l'appareillage.....</i>	<i>92</i>
II.1.2.2.2	<i>Bilan pression sur le tube descendant.....</i>	<i>93</i>

II.1.2.2.2.1	<i>La différence de pression hydrostatique.....</i>	93
II.1.2.2.2.2	<i>Les pertes de charges régulières.....</i>	94
II.1.2.2.2.3	<i>Les pertes de charges singulières.....</i>	94
II.1.2.2.2.4	<i>Les différences de pression totales sur le tube descendant.....</i>	94
II.1.2.2.3	<i>Bilan pression sur le serpentín.....</i>	96
II.1.2.2.3.1	<i>Longueur effective du serpentín.....</i>	96
II.1.2.2.3.1.a	<i>Eau.....</i>	96
II.1.2.2.3.1.b	<i>Le dodécane.....</i>	98
II.1.2.2.3.2	<i>Bilan pression.....</i>	100
II.1.2.2.4	<i>Bilan pression à la sortie du serpentín.....</i>	100
II.1.2.2.5	<i>Bilan pression dans le riser.....</i>	101
II.1.2.2.6	<i>Bilan global des pressions.....</i>	101
II.1.2.3	<i>Détermination du lieu géométrique.....</i>	104
<b>II.2</b>	<b>LE TENSIOMETRE.....</b>	<b>108</b>
<b>II.2.1</b>	<b><i>Description du dispositif expérimental de mesure de la tension interfaciale statique : Méthode de la lame de Wilhelmy.....</i></b>	<b>108</b>
<b>II.2.2</b>	<b><i>Principe de fonctionnement.....</i></b>	<b>108</b>
<b>II.3</b>	<b>PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>110</b>
<b>II.3.1</b>	<b><i>Modes opératoires employés lors des études réalisées avec la boucle pilote.....</i></b>	<b>110</b>
II.3.1.1	<i>Préparation de la solution.....</i>	110
II.3.1.2	<i>Etude rhéologique des émulsions eau dans huile.....</i>	110
II.3.1.3	<i>Etude de la formation d'hydrates de méthane.....</i>	110
II.3.1.4	<i>Etudes rhéologiques des suspensions d'hydrates de méthane dans le dodécane.....</i>	111
II.3.1.5	<i>L'étude turbidimétrique.....</i>	112
II.3.1.6	<i>Lavage.....</i>	112
<b>III</b>	<b>Résultats expérimentaux.....</b>	<b>117</b>
<b>III.1</b>	<b>ETUDES RHEOLOGIQUES DU DODECANE.....</b>	<b>117</b>
<b>III.2</b>	<b>ETUDES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS EAU DANS DODECANE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....</b>	<b>119</b>
<b>III.2.1</b>	<b><i>Effet de la fraction volumique d'eau.....</i></b>	<b>119</b>
III.2.1.1	<i>Effet de la fraction volumique d'eau sur la rhéologie des émulsions..</i>	119
III.2.1.1.1	<i>L'additif E102b.....</i>	119
III.2.1.1.2	<i>L'additif IPE 202.....</i>	122
III.2.1.2	<i>Effet de la fraction volumique d'eau sur la granulométrie des émulsions .....</i>	123
<b>III.2.2</b>	<b><i>Effet de la quantité d'additif.....</i></b>	<b>124</b>
III.2.2.1	<i>Effet de la quantité d'additif sur la rhéologie des émulsions.....</i>	124
III.2.2.1.1	<i>Adjonction de E102B.....</i>	124
III.2.2.1.2	<i>Adjonction de IPE 202.....</i>	125
III.2.2.1.2.1	<i>Détermination de la concentration micellaire critique.....</i>	125
III.2.2.1.2.2	<i>Etudes rhéologiques.....</i>	126
III.2.2.2	<i>Effet de la quantité d'additif sur la granulométrie des émulsions.....</i>	128
<b>III.2.3</b>	<b><i>Synthèse.....</i></b>	<b>129</b>
<b>III.3</b>	<b>ETUDE DE LA FORMATION D'HYDRATES DE METHANE.....</b>	<b>130</b>

<b>III.3.1 Effet de la teneur en eau.....</b>	<b>131</b>
III.3.1.1 Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,02% d'IPE 202.....	131
III.3.1.1.1 Dispersion composée de 7% d'eau.....	132
III.3.1.1.2 Dispersion composée de 10% d'eau.....	134
Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,04% d'IPE 202.....	137
III.3.1.2.1 Dispersion contenant 7% d'eau.....	137
III.3.1.2.2 Dispersion contenant 13% d'eau.....	138
III.3.1.2.3 Dispersion contenant 18% d'eau.....	139
III.3.1.3 Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202.....	140
III.3.1.3.1 Etude globale.....	140
III.3.1.3.2 Etude de l'évolution de viscosité des dispersions composées de 10, 13, 16% et 18% d'eau lors de la phase initiale de cristallisation.....	142
III.3.1.3.3 Etude de l'évolution de viscosité des dispersions composées de 10, 13 et 16% d'eau lors de la phase finale de cristallisation.....	143
<b>III.3.2 Effet de la teneur en additif.....</b>	<b>146</b>
III.3.2.1 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 7% d'eau .....	146
III.3.2.2 Etude de l'influence de la teneur en additif des dispersions contenant 10% d'eau.....	147
III.3.2.3 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 13% d'eau.....	150
III.3.2.4 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 16% d'eau.....	151
<b>III.3.3 Synthèse.....</b>	<b>153</b>
<b>IV Modélisation.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.1 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU DODECANE SOUS PRESSION DE         METHANE.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.1.1 Les modèles.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.1.2 Application des modèles à notre système.....</b>	<b>160</b>
<b>IV.2 LES EMULSIONS.....</b>	<b>161</b>
<b>IV.2.1 Comportement rhéologique des émulsions à pression                 atmosphérique.....</b>	<b>161</b>
<b>IV.2.2 Les modèles.....</b>	<b>162</b>
IV.2.2.1 Le modèle de Mills.....	162
IV.2.2.2 Le modèle de Pal et Rhodes.....	162
IV.2.2.3 Le modèle de Richardson.....	162
IV.2.2.4 Les modèles de Taylor et Phan-Thien.....	163
<b>IV.2.3 Application des modèles rhéologiques aux émulsions sous                 pression.....</b>	<b>163</b>
<b>IV.3 MODELISATION DU FONCTIONNEMENT DE LA BOUCLE ET         ABSORPTION DE METHANE.....</b>	<b>164</b>

<b>IV.3.1</b>	<b><i>régime d'écoulement diphasique</i></b> .....	<b>164</b>
<b>IV.3.2</b>	<b><i>écoulement sans absorption de méthane</i></b> .....	<b>165</b>
IV.3.2.1	rappel bibliographique.....	165
IV.3.2.2	fonctionnement global de la boucle sans absorption de méthane.....	168
<b>IV.3.3</b>	<b><i>écoulement avec absorption de méthane</i></b> .....	<b>168</b>
IV.3.3.1	rappel bibliographique.....	168
IV.3.3.2	application au riser.....	169
IV.3.3.3	constantes physiques du système dodécane-eau-méthane.....	171
IV.3.3.4	fonctionnement global de la boucle avec absorption de méthane .....	172
IV.3.3.5	Validation.....	173
<b>IV.4</b>	<b>MODELISATION DE LA CRISTALLISATION</b> .....	<b>173</b>
<b>IV.4.1</b>	<b><i>Augmentation de viscosité :Effet de forme ou effet de l'agglomération de particules.</i></b> .....	<b>173</b>
<b>IV.4.2</b>	<b><i>Rhéologie et cristallisation</i></b> .....	<b>174</b>
IV.4.2.1	évolution de la conversion.....	176
IV.4.2.2	évolution de la viscosité dynamique.....	176
IV.4.2.2.1	<i>interprétation</i> .....	176
IV.4.2.2.2	<i>proposition d'un mécanisme</i> .....	178
IV.4.2.2.3	<i>mise en équation de la dynamique d'agrégation</i> .....	179
IV.4.2.2.4	<i>évolution de la viscosité dynamique</i> .....	180
IV.4.2.2.5	<i>mise en œuvre</i> .....	181
IV.4.2.3	Conclusions .....	186
<b>V</b>	<b><u>Conclusion et perspectives</u></b> .....	<b>191</b>
<b>Annexe</b>	<b><u>.....</u></b>	<b>197</b>
	<b>DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE HENRY POUR LE METHANE.....</b>	<b>197</b>
	<b><i>Appareillage utilisé</i> .....</b>	<b>197</b>
	<b><i>Résultats expérimentaux et modélisation</i> .....</b>	<b>197</b>
	Solubilité du méthane dans l'eau pure.....	197
	Solubilité du méthane dans le dodécane pur.....	198
	<b><u>Références bibliographiques.....</u></b>	<b>205</b>



## **Nomenclature**



## Nomenclature

### Symboles généraux

symbole	description	unité
$M_m$	masse molaire phase gazeuse	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_w$	volume molaire eau	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_o$	volume molaire huile	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_H$	volume molaire hydrate	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$v_i$	volume molaire composé i	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$Re$	nombre de Reynolds	-
$Re_{LS}$	nombre de Reynolds du bouchon liquide	-
$N_{de}$	nombre de Deborah	-
$Sc$	nombre de Schmidt	-
$d_m$	taille moyenne des gouttes	m
$d_b$	diamètre petites bulles	m
$D$	diamètre	m
$L$	longueur	m
$L_{TB}$	longueur bouchon gazeux	m
$L_{LS}$	longueur bouchon liquide	m
$R_p$	rayon de la particule non déformée	m
$d_p$	diamètre particules élémentaires d'hydrates	m
$d_A$	diamètre de giration	m
$V_{SL}$	volume de liquide dans une unité de bouchon	$\text{m}^3$
$D_f$	dimension fractale	-
$N$	nombre de particules par agrégats	-
$N_i$	concentration numérique en agglomérats contenant i particules primaires	-
$k$	concentration numérique en agglomérat	-
$N_0^0$	concentration en gouttes avant cristallisation	-
$k_{agg}$	noyau d'agglomération	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$v$	vitesse moyenne	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_{TB}$	vitesse bulle de Taylor	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_{LS}$	vitesse bouchon liquide	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_0$	vitesse petite bulle	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_f$	vitesse du film	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_B$	vitesse petites bulles dans film	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_b$	vitesse de montée de bulle	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$A_f$	aire du film	$\text{m}^2$
$\bar{u}$	vitesse d'écoulement dans la boucle	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$z$	altitude	m

## Nomenclature

$\Delta P$	perte de charges	Pa
$\Delta P_{stat}$	différence de pression statique	Pa
$\Delta P_{sin}$	différence de pression dynamique	Pa
$\Delta P_f$	différence de pression due aux forces de frottement	Pa
$Q'$	débit gaz	m <sup>3</sup> /h
$Q$	débit liquide	m <sup>3</sup> /h
$f$	coefficient de friction	-
$f_w$	facteur de friction du film	-
$F_a$	force d'attraction entre les particules primaires	N
$S$	facteur de structure	-
$Z$	coefficient de compressibilité	-
$z$	coordonnée	m
$f$	fugacité	Pa
$w$	coefficient acentrique	-
$T$	température	K
$T_c$	température critique	K
$T_r$	température réduite	-
$T_0$	température de référence	K
$P$	pression	Pa
$P_c$	pression critique	Pa
$P_r$	pression réduite	-
$P_0$	pression de référence	Pa
$H$	constante de Henry	Pa
$v_i$	nombre de cavités de type i	-
$\Delta H^f$	chaleur de fusion de la glace	J. g <sup>-1</sup>
$\Delta V^f$	variation de volume par fusion de la glace	m <sup>3</sup>
$h$	hauteur	m
$I$	fonction de Clift	-
$c$	concentration en méthane dans le dodécane	-
$c_{eq}$	concentration en méthane dans le dodécane à l'équilibre	-
$d_g$	distance moyenne entre les surfaces de deux gouttes	m

### Symboles grecs

symbole	description	unité
$\tau_{xy}$	contrainte de cisaillement	Pa
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement	s <sup>-1</sup>
$\rho$	masse volumique	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_G$	masse volumique du gaz	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_o$	masse volumique de l'huile	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_{GL}$	masse volumique du fluide dans le riser	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_L$	masse volumique du liquide	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_{LS}$	masse volumique du bouchon liquide	kg. m <sup>-3</sup>
$\rho_H$	masse volumique de l'hydrate	kg. m <sup>-3</sup>
$\mu$	viscosité dynamique	Pa. s

## Nomenclature

$\mu_r$	viscosité relative	-
$\mu_{sp}$	viscosité spécifique	-
$[\mu]$	viscosité intrinsèque	-
$\mu_0$	viscosité dynamique de la phase externe	Pa. s
$\mu_d$	viscosité dynamique de la phase interne	Pa. s
$\mu_e$	viscosité dynamique de l'émulsion	Pa. s
$\mu_s$	viscosité dynamique de la suspension	Pa. s
$\eta$	viscosité cinématique	m <sup>2</sup> . s
$\phi$	fraction volumique de la phase interne	-
$\phi_m$	concentration d'entassement maximale	-
$\phi_{m0}$	concentration d'entassement maximale $\dot{\gamma}$ proche de zéro	-
$\phi_s$	fraction volumique de phase dispersée solide	-
$\phi_{eff}$	fraction volumique effective	-
$\alpha_{LS}$	fraction volumique petites bulles	-
$\alpha_{i,j}$	efficacité d'agglomération	-
$\varepsilon_c$	rugosité de la conduite	-
$\varepsilon_{xx}$	déformation réduite	-
$\overline{\omega}$	composante du tenseur de déformation	-
$\beta$	constante dépendante du type d'écoulement	-
$\xi$	coefficient adimensionné	-
$\alpha$	facteur de correction	-
$\mu_y^x$	potentiel chimique phase $y$ dans $x$	J. mole <sup>-1</sup>
$\theta_k^{s,i}$	probabilité cavité $i$ de structure $s$ occupée par molécule type $k$	-
$\theta$	temps de relaxation	s
$\xi_m$	avancement maximum	-
$\xi$	nombre de moles de méthane consommées	-
$\varepsilon$	conversion d'eau en hydrate	-
$\theta_c$	angle de contact	rad
$\sigma$	tension interfaciale	N. m <sup>-1</sup>
$\Psi_z$	fraction de gaz	-
$\varkappa$	conversion	-



## Liste des figures

Figure I-1: schéma représentant le cisaillement d'un fluide situé entre deux plans, un fixe et l'autre mobile. ....	35
Figure I-2: Comportement de divers fluides en fonction de la contrainte qui leur est imposée. ....	36
Figure I-3: schémas représentant les divers types d'écoulement .....	37
Figure I-4: évolution de la viscosité du dodécane avec la température à pression atmosphérique.....	41
Figure I-5: Coefficient de compressibilité du méthane en fonction de la pression (T=280K) .....	43
Figure I-6: fraction molaire de méthane dissous dans les alcanes: décane, nonane et heptane en fonction de la pression.....	44
Figure I-7 :Géométrie des cavités $5^{12}$ (a), $5^{12}6^2$ (b), $5^{12}6^4$ (c), $4^35^66^3$ (d) et $5^{12}6^8$ (e) .....	46
Figure I-8 : Géométrie des deux cavités $5^{12}$ et $5^{12}6^2$ avec à coté de chacune d'entre elles différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer. ....	48
Figure I-9: Taille des molécules et structure des hydrates [SLOAN, 1994] .....	48
Figure I-10: Courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de méthane dans le système triphasique eau/méthane/hydrate. ....	51
Figure I-11 : Viscosité relative des émulsions en fonction de la teneur en eau à diverses températures en utilisant la corrélation de Rønningsen (Equation (55)) à un taux de cisaillement de $500 \text{ s}^{-1}$ . Il y a une augmentation progressive de la viscosité relative avec la température. ....	56
Figure I-12 : Données expérimentales obtenues avec différentes huiles par Rønningsen (2003) confrontées aux corrélations de Rønningsen (1995) (équation 45), Pal & Rhodes (1985) (équation 39), Pal (2000) (équation 41) et Mooney (1951) (équation 46). ....	58
Figure II-1 : Schéma de l'ensemble de l'installation.....	75
Figure II-2 : Photo de l'installation .....	76
Figure II-3 : Schéma de la boucle de circulation.....	77
Figure II-4 : Schéma de l'instrumentation en température de l'installation.....	78
Figure II-5 : Double enveloppe de refroidissement.....	79
Figure II-6 : Données constructeur de l'incertitude de mesure du débitmètre en fonction du débit nominal. ....	80
Figure II-7 : Schéma du séparateur et des risers.....	81
Figure II-8 : Photo de la partie inférieure du séparateur.....	82
Figure II-9 : photos du séparateur.....	82
Figure II-10 : Schéma du séparateur gaz-liquide.....	83
Figure II-11 : Schéma et photo du système de recompression du gaz. ....	84
Figure II-12 : Système du fonctionnement de la vanne pneumatique .....	85
Figure II-13 : photo de la vanne d'intercommutation.....	85
Figure II-14 : coupe transversale de l'actionneur électro-pneumatique double effet.....	86
Figure II-15 : Evolution de la pression différentielle des ballasts en fonction de la quantité d'eau versée. ....	87
Figure II-16 : Schéma du cristalliseur .....	88
Figure II-17 : photos du mélangeur de l'huile, de l'eau et de l'additif .....	89
Figure II-18: Schéma simplifié permettant la modélisation de l'appareillage .....	90
Figure II-19: Mesure du positionnement des capteurs différentiels de pression.....	91

Figure II-20: Mesure de la perte de charge en fonction du débit d'eau à pression atmosphérique et à environ 4°C.....	97
Figure II-21: Evolution des différences de pression avec le nombre de Reynolds pour l'eau à pression atmosphérique et à environ 4°C. ....	98
Figure II-22: Evolution des différences de pression avec le débit de l'écoulement du dodécane .....	99
Figure II-23: Diagramme d'Hedström .....	99
Figure II-24: Pertes de charge dans le serpentin en fonction des différences de pression dans le riser pour l'émulsion composée de 3,5% eau. ....	103
Figure II-25: Pertes de charge dans le serpentin en fonction des différences de pression dans le riser pour l'émulsion composée de 18% d'eau (expérience).....	104
Figure II-26: schéma simplifié des différences de pression présentes sur l'appareillage .....	105
Figure II-27: Abaque liant débit gazeux, débit de liquide et pression différentielle dans le serpentin.....	106
Figure II-28: Evolution du débit liquide en fonction de la viscosité du liquide et du débit de gaz injecté. ....	107
Figure II-29: application de l'abaque aux émulsions contenant respectivement 7 et 16% eau lors des études rhéologiques effectuées à pression atmosphérique et à environ 4 °C.....	107
Figure II-30 : Schéma du principe de fonctionnement de la méthode de la lame de Wilhelmy .....	109
Figure II-31 : Graphique de détermination de la concentration micellaire critique .....	109
Figure II-32 : évolution de la pression et de la température lors de la formation d'hydrate .....	111
Figure III-1: Evolution du débit de dodécane en fonction de la pression différentielle engendrée par l'écoulement sous diverses pressions de méthane .....	118
Figure III-2: Evolution du débit des émulsions contenant 0.3% d'additif E102 b et 7, 10, 13 et 18% d'eau en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement. ....	120
Figure III-3 : Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 0.3% d'additif E102 b et 7, 10, 13 et 18% d'eau en fonction du débit. ....	121
Figure III-4: Evolution du débit des émulsions contenant 0.04% d'additif IPE 202 et 3,5, 7, 13 et 18% d'eau en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement. ....	122
Figure III-5 :Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 0.04% d'additif IPE 202 et 3,5, 7, 13 et 18% d'eau en fonction du débit.....	122
Figure III-6: Evolution de la taille des gouttes d'eau des émulsions contenant 0,04% d'additif IPE 202 et 7, 13 et 18% d'eau en fonction du débit. ....	123
Figure III-7 : Evolution du débit des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4% d'additif E102 b en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement. ....	124
Figure III-8 : Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4% d'additif E102 b en fonction du débit. ....	125
Figure III-9: Détermination de la concentration micellaire critique.....	126
Figure III-10 : Evolution du débit des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,01, 0,015, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 et 0,10% d'additif IPE 202 en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement.....	127
Figure III-11: Evolution de la viscosité relative avec la teneur en IPE 202 des émulsions contenant 7% d'eau .....	127

Figure III-12 Evolution de la taille des gouttes d'eau des émulsions contenant 13% d'eau et 0,04 et 0,10% d'additif IPE 202 en fonction du débit. ....	128
Figure III-13: Synthèse de l'effet de la teneur en eau et en additif IPE 202 sur la viscosité relative des émulsions à pression atmosphérique. ....	129
Figure III-14: Synthèse de l'effet de la teneur en eau et en additif E102b sur la viscosité relative des émulsions à pression atmosphérique. ....	130
Figure III-15: évolution des viscosités et des conversions des émulsions réalisées avec 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C. ....	132
Figure III-16: évolution du débit avec les différences de pression lors de la cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion contenant 7% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 confrontée à la modélisation des lieux géométriques ....	133
Figure III-17: évolution des viscosités et des conversions de l'émulsion contenant 7% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C. ....	134
Figure III-18: évolution des viscosités et des conversions de l'émulsion contenant 10% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C. ....	135
Figure III-19 : : évolution du débit avec les différences de pression lors de la cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion contenant 10% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 confrontées à la modélisation des lieux géométriques.....	136
Figure III-20: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,04% d'IPE 202.....	137
Figure III-21: Evolution du débit de méthane lors de la cristallisation des hydrates au sein des émulsions contenant 0,04% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C. ....	138
Figure III-22 : Evolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202.....	141
Figure III-23: évolution du débit en fonction de la pression différentielle pour des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates de méthane.....	141
Figure III-24: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la phase initiale de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202 .....	142
Figure III-25: évolution du débit de gaz lors de l'étape initiale de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 0,10% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C .....	143
Figure III-26: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la phase finale de cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202 .....	144
Figure III-27: évolution du débit de gaz lors l'étape finale de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 0,10% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C .....	145
Figure III-28: évolution du débit de gaz et de liquide lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 7% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.....	146
Figure III-29: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 7% d'eau .....	147
Figure III-30: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 10% d'eau .....	148

Figure III-31: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 10% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.....	149
Figure III-32: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 13% d'eau.....	150
Figure III-33: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 13% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.....	151
Figure III-34: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 16% d'eau.....	152
Figure III-35: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 16% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.....	153
Figure III-36: Viscosité et taux de conversion de la dispersion permettant de calculer les grandeurs adimensionnées.....	154
Figure III-37: Evolution de la viscosité relative et de la conversion avec la teneur en eau et en IPE 202 lors de la stagnation de la viscosité apparente.....	155
Figure IV-1: Influence de la pression de méthane sur la viscosité apparente du dodécane.....	160
Figure IV-2: Confrontation des données expérimentales des viscosités relatives aux modèles rhéologiques.....	161
Figure IV-3: Viscosité des émulsions eau/dodécane sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C.....	163
Figure IV-4: Evolution de l'écoulement de liquide dans un tube vertical avec l'injection de gaz.....	165
Figure IV-5: Schéma de l'unité de bouchon.....	166
Figure IV-6: Evolution de la pression lors de la cristallisation des hydrates de méthane à 4°C au sein des émulsions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202.....	174
Figure IV-7: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates de méthane à 4°C.....	175
Figure IV-8: Evolution de la conversion de l'eau en hydrates de méthane des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C.....	175
Figure IV-9: Evolution de la viscosité relative calculée pour différentes valeurs de $k_{agg}$ (1, 10, 50, 100, 200 et 400) et $D_f=2$ .....	182
Figure IV-10: Evolution de la viscosité relative calculée pour différentes valeurs de la dimension fractale $D_f$ (1,8, 2, 2,2, 2,4, et 2,6) et $k_{agg}=45$ .....	183
Figure IV-11: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec $k_{agg}=15$ et $D_f=1,6$ .....	183
Figure IV-12: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec $k_{agg}=68$ et $D_f=1,9$ .....	184
Figure IV-13: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec $k_{agg}=480$ et $D_f=2,2$ .....	184
Figure IV-14: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec $k_{agg}=1200$ et $D_f=2,5$ .....	185
Figure IV-15: Confrontation des données expérimentales au modèle pour une dimension fractale de 1,6 et $K_{agg}=41$ .....	186

---

Figure 0-1 : Etape de dissolution du méthane dans l'eau. ....	198
Figure 0-2 : Etape de dissolution du méthane dans le dodécane pur à différentes vitesses d'agitation (300-400 rpm) et pour différentes valeurs de la pression finale. ....	199



---

## Liste des tableaux

Tableau I-1: Expression des pertes de charges pour différentes singularités .....	40
Tableau I-2: Données bibliographiques donnant la fraction molaire de méthane dissous dans les alcanes: décane, nonane, heptane en fonction de la pression. ....	43
Tableau I-3 : Rapport des dimensions cellule / cavité [SLOAN, 1990] .....	47
Tableau I-4 : Constantes et coefficients de régression utilisés dans l'équation (45) résultants des viscosités relatives d'émulsion (Rønningsen, 1995) .....	57
Tableau I-5: énumération non exhaustive des appareillages expérimentaux existants ....	65
Tableau I-6: Effet de différents paramètres sur la formation des hydrates.....	71
Tableau II-1 : Pression maximale de fonctionnement des éléments et appareils de mesure constituant l'appareillage.....	79
Tableau II-2: évolution de la masse volumique de l'émulsion en fonction de la teneur initiale en eau ( $\phi$ ) et de sa conversion en hydrate ( $\epsilon$ ) à environ 4°C.....	96
Tableau III-1: Données expérimentales obtenues lors des études rhéologiques effectuées sur le dodécane à 4°C. ....	117
Tableau III-2: Viscosité relative et conversion des dispersions lors de la stabilisation de la viscosité. ....	154
Tableau IV-1: Valeurs des paramètres ajustables utilisés dans les modèles rhéologiques permettant d'obtenir nos valeurs expérimentales. ....	162
Tableau 0-1: Résultats expérimentaux de la solubilité du méthane dans le dodécane ...	198
Tableau 0-2 :Evolution de la constante de Henry du dodécane en fonction de la pression de méthane .....	200



## Introduction

Les hydrates de gaz sont des composés solides de type clathrate pouvant se former à partir de molécules de gaz hydrocarbonées sous pression et d'eau froide. Ces conditions sont réunies dans certaines conduites pétrolières et peuvent poser un problème de production. En effet, l'effluent pétrolier qui sort d'un puits de production contient toujours de l'eau et des molécules hydrocarbonées légères (méthane, éthane, propane) susceptibles de former un hydrate de gaz. Les hydrates de méthane ne sont pas naturellement présents dans les gisements de production car la température est beaucoup trop élevée (jusqu'à 200°C). Par contre, le fluide pétrolier se refroidit lors de son transport dans une conduite, soit parce que la conduite est localisée dans une zone particulièrement froide, soit parce que la conduite est sous-marine et donc au contact avec de l'eau froide. Il peut alors se former des cristaux d'hydrates de gaz.

En se formant, les cristaux modifient profondément la nature de l'écoulement qui les transporte :

- en premier lieu, ils augmentent la viscosité du fluide ;
- en second lieu, ils abaissent la pression en absorbant certaines des molécules du gaz ;
- enfin, après agglomération, les particules peuvent finir par obstruer totalement une conduite.

Ce type d'accident de production n'est pas forcément catastrophique s'il survient dans une conduite terrestre. Il est alors possible de localiser le bouchon puis d'intervenir sur celui-ci. On notera qu'il n'est pas forcément aisé de manipuler une conduite sous pression dans des conditions « polaires », surtout lorsque le bouchon segmente celle-ci en deux zones bien distinctes : une zone haute pression du côté du puits de production, et une zone basse pression du côté des unités de récupération. Le risque est de décolmater brutalement le bouchon et qu'il devienne alors un projectile risquant d'endommager la conduite à l'occasion d'un coude ou d'une restriction.

L'intervention sur un bouchon en zone continentale n'est donc pas facile mais possible. Le problème est tout autre lorsqu'on envisage les conduites sous-marines.

Dans ce type de contexte, le problème de la cristallisation des hydrates est longtemps resté un cas d'espèce. En effet, les techniques pétrolières n'étaient pas capables, jusqu'à un passé récent, de produire des gisements localisés à plus de 500 m de profondeur. Dans ces conditions, la pression à l'intérieur de la conduite n'excédait pas 50 bars, ce qui ne provoque pas de formation brutale des cristaux. De plus, dans les cas les plus difficiles, il est possible d'injecter un additif de type antigel à la sortie du puits de production. Ces additifs modifient les propriétés thermodynamiques du mélange et déplacent l'équilibre de formation des hydrates de telle sorte qu'ils ne peuvent plus se former. Ce type d'opération pose cependant des problèmes de coût liés aux procédés de séparation et à la nature toxique des additifs (généralement des glycols).

Or, les techniques pétrolières permettent aujourd'hui d'exploiter des champs pétroliers localisés jusqu'à des profondeurs de 2000 m. Cela nécessite l'utilisation de quantités de plus en plus importantes d'additifs modifiant les conditions thermodynamiques d'équilibre des hydrates de gaz (jusqu'à 50 % en masse de la phase aqueuse). De plus, ce type de solution n'est plus efficace au-delà d'une certaine profondeur, variable suivant la nature chimique des bruts.

Aussi, certains gisements demeurent inexploités en attendant la mise en œuvre de nouvelles solutions.

- la plus simple d'entre elles, mais aussi la plus sûre et la plus chère, consiste à

isoler thermiquement la conduite de façon à éviter que le pétrole ne se refroidisse trop vite. Cette technique consiste à grouper plusieurs conduites de transport pétrolier avec une conduite de transport d'eau chaude et une conduite de transport d'additifs. Le tout est placé dans une plus grosse canalisation, elle-même isolée.

- Une autre solution, est l'utilisation d'une nouvelle classe d'additifs. Ceux-ci permettent de ralentir, voire de bloquer les processus de cristallisation. La formation des cristaux reste thermodynamiquement possible, mais la vitesse des processus est tellement faible qu'il est impossible de noter leur apparition, tout au moins sur la durée que se donne le producteur pour transporter le pétrole. Il se pose alors un problème lors des arrêts accidentels puisque l'effluent séjourne longtemps dans la conduite. Dans ce cas, il faut s'interroger sur le devenir d'un effluent au repos, et à ce qu'il devient lors de la phase de redémarrage.

- Enfin, quelle que soit la méthode de prévention retenue, il faut également se préoccuper des solutions à mettre en œuvre pour remédier à la formation d'un bouchon lorsque cet évènement finit par se produire.

Actuellement, la tendance est donc de coupler les trois types d'approches : isolation des conduites, injection d'additifs lors des phases accidentelles, réchauffement de la conduite par circulation d'eau chaude lors des phases critiques. Parallèlement, des procédures de débouchage sont définies.

La préoccupation de l'industrie pétrolière s'est donc portée sur les différentes méthodes d'inhibition de la formation d'hydrates. Les recherches se sont d'abord tournées vers la réalisation d'additifs, comme le glycol, permettant de stopper la cristallisation en déplaçant l'équilibre thermodynamique. De nouvelles recherches ont été entreprises ensuite pour développer de nouveaux additifs permettant la formation des hydrates mais en contrôlant la taille des cristaux : Ces additifs sont des tensio-actifs permettant l'obtention de petites gouttelettes d'eau dans les émulsions eau/huile. En maîtrisant la taille des particules d'eau dans les émulsions, ces tensio-actifs permettent de maîtriser la taille des cristaux d'hydrates après formation. D'autres gammes d'additifs ont été développées tels que les additifs cinétiques qui ralentissent la vitesse des processus.

La caractérisation des effets d'additifs à d'abord été réalisée dans des réacteurs fermés. Les techniques expérimentales utilisées étaient essentiellement des réacteurs permettant de suivre la cinétique de formation de ces composés par mesure de la quantité de gaz consommée lors de la formation (expérimentations réalisées à pression constante avec mesure de la quantité de gaz d'appoint à apporter ou expérimentations à pression variable avec mesure de la diminution de pression de gaz due à la formation). Par la suite, de nouvelles techniques granulométriques ont été développées pour visualiser, lors de la cristallisation, l'évolution de la taille des particules d'hydrates formées (Herri (1996), Nzihou (1994), Skovborg (1994)...).

Enfin, différentes équipes de recherche ont désiré reproduire les conditions expérimentales et géométriques rencontrées lors de l'exploitation des champs pétroliers. Ces différents projets ont porté sur la réalisation de nouveaux appareillages expérimentaux permettant de simuler le transport de fluide de forage jusqu'aux plates-formes. Ce dernier point concerne directement la problématique de ce travail qui est la conception, la réalisation et l'utilisation d'une boucle pilote de circulation permettant d'étudier la formation des hydrates de méthane en conduites pétrolières sous-marines.

La première partie de ce mémoire sera une synthèse bibliographique sur les écoulements polyphasiques mettant en jeu des cristaux. Le montage expérimental sera décrit en détail dans la deuxième partie. Les résultats expérimentaux seront exposés dans le chapitre suivant. La quatrième partie contiendra une interprétation et une modélisation des phénomènes rencontrés.





## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**



# I Synthèse bibliographique

## I.1 Paramètres physiques intervenant dans les écoulements

### I.1.1 Nature du fluide et types d'écoulement

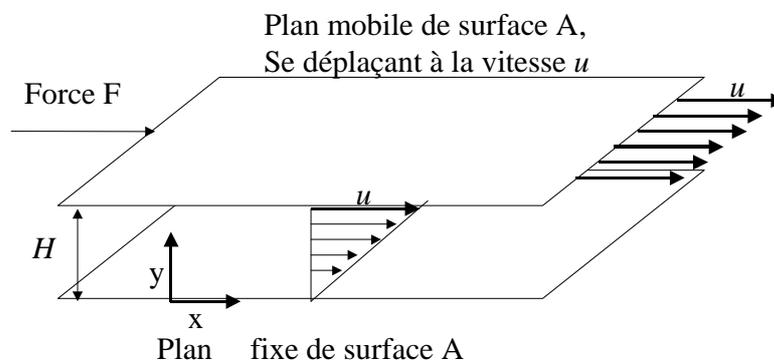
Afin d'exprimer la notion de viscosité, que nous relierons ensuite à notre mesure expérimentale de perte de charge, nous repartons de l'une des expériences fondamentales ayant permis de définir cette notion :

Considérons un fluide visqueux placé entre deux plans parallèles (de surface  $A$  et séparés d'une distance  $H$ ), l'un étant fixe, et l'autre en déplacement à la vitesse  $u$  constante. On désigne par  $F$  la force qu'il faut appliquer pour maintenir le plan mobile en déplacement.

La contrainte, dite contrainte de cisaillement, appliquée au fluide par le plan mobile est  $\tau_{xy} = F/A$ . L'expérience de Newton a consisté à montrer, que pour certains fluides (qualifiés de Newtoniens), la contrainte  $\tau_{xy}$  est directement proportionnelle à la vitesse  $u$  de déplacement du plan mobile et inversement proportionnelle à la distance  $H$  entre les deux plans. Le coefficient de proportionnalité étant appelé viscosité  $\mu$ .

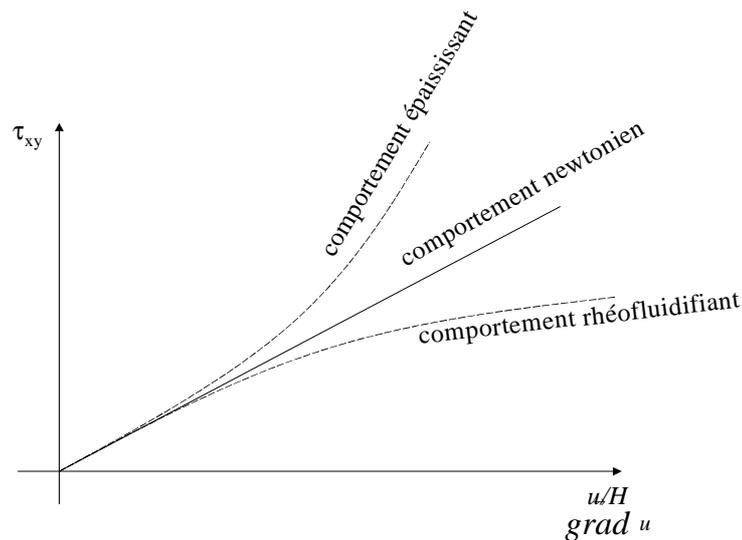
$$\tau_{xy} = \frac{\mu u}{H} \quad (1)$$

L'unité de viscosité est donc (Pa.s) ou  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  dans le système international.



**Figure I-1: schéma représentant le cisaillement d'un fluide situé entre deux plans, un fixe et l'autre mobile.**

La qualité de fluide newtonien (proportionnalité entre la force appliquée et  $u/H$ ) n'est pas toujours observée. On trouve également des fluides dont la viscosité n'est pas constante, soit elle augmente avec le cisaillement (on parlera de fluide rhéo-épaississant), soit elle diminue avec le cisaillement (on parlera de fluide rhéo-fluidifiant). Il existe également des fluides ne pouvant se mettre en mouvement que passé une certaine contrainte de cisaillement, on parlera alors de fluide à seuil. Ces différentes qualités peuvent être résumées sur la Figure I-2 suivante.



**Figure I-2: Comportement de divers fluides en fonction de la contrainte qui leur est imposée.**

La notion de fluide newtonien nous permet ensuite d'établir ce qu'est le profil de vitesse au sein d'une conduite cylindrique, géométrie qui est au cœur de nos préoccupations.

Pour cela, nous devons préalablement définir les notions d'écoulement laminaire, d'écoulement intermédiaire, et d'écoulement turbulent (Figure I-3).

La grandeur adimensionnelle associée à un écoulement de fluide, de masse volumique  $\rho$  et de viscosité  $\mu$ , se déplaçant à la vitesse moyenne  $v$ , dans une géométrie cylindrique de diamètre  $D$ , est le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{v D}{\eta} \quad (2)$$

$\eta = \mu/\rho$  est désignée sous le terme de viscosité cinématique.

Suivant les différentes valeurs du nombre de Reynolds, l'écoulement en conduite pourra présenter trois natures différentes : laminaire, intermédiaire, turbulent.

- Dans l'écoulement laminaire ( $\text{Re} < 2500$ ), tous les filets de fluides sont parallèles. Si on injecte un traceur en un endroit quelconque de la conduite, celui-ci est intégré dans le filet de fluide et poursuit un chemin parfaitement rectiligne.

- Pour les nombres de Reynolds intermédiaire ( $2500 < \text{Re} < 3000$ ), on voit apparaître des perturbations qui traduisent des turbulences locales, mais qui disparaissent assez rapidement.

- Pour les forts Reynolds ( $\text{Re} > 4000$ ), la turbulence est installée, et le traceur injecté se disperse rapidement dans tout l'écoulement. Cela traduit que les filets de fluide ne sont plus parallèles.

Nous n'étudierons pas ici les écoulements turbulents car ils s'observent pour des écoulements rapides que nous ne rencontrons pas sur notre système d'étude. Nous nous concentrerons uniquement sur les écoulements laminaires, et un peu sur l'écoulement intermédiaire que nous avons pu observer sur certaines de nos expériences.

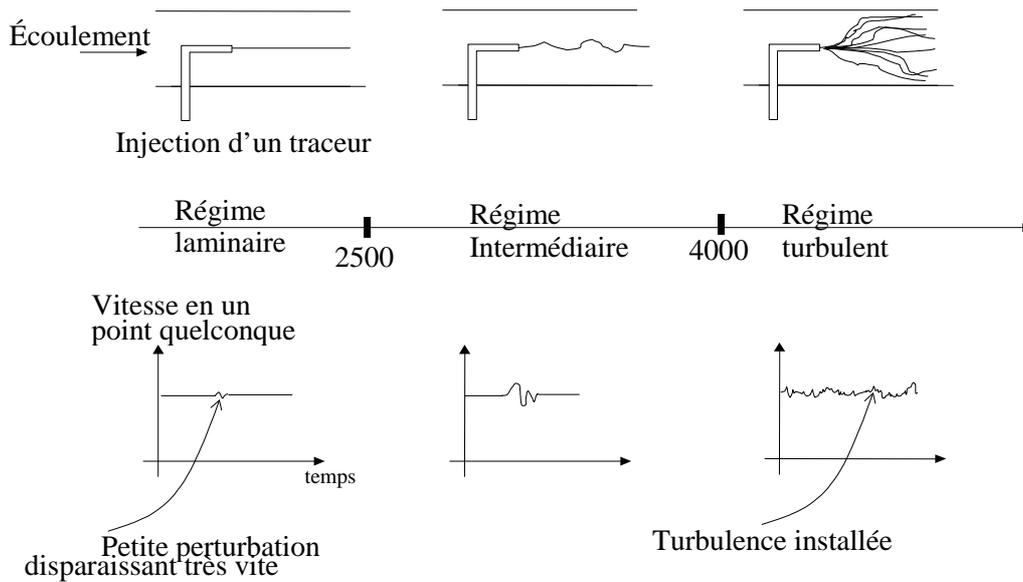


Figure I-3: schémas représentant les divers types d'écoulement

## 1.1.2 Pertes de charges en conduite

Nous présentons dans ce paragraphe les notions de mécanique des fluides strictement utiles à la caractérisation du montage expérimental. Les différences de pression rencontrées lors de l'écoulement d'un fluide visqueux incompressible entre deux points  $e$  et  $s$  et sans échangeurs de travail sont donc issues de trois contributions :

- La différence de pression statique entre  $e$  et  $s$  :  $\Delta P_{stat} = f(z)$
- La différence de pression dynamique entre  $e$  et  $s$  (pertes de charges singulières) :  $\Delta P_{sin} = f(v)$
- La différence de pression due aux forces de frottement entre  $e$  et  $s$  (pertes de charges régulières):  $\Delta P_f$

$$\Delta P = \Sigma \Delta P_{sin} + \Delta P_{stat} - \Delta P_f \quad (3)$$

### 1.1.2.1 Les pertes de charges : Equation de Bernoulli généralisée

Cette équation, appliquée entre deux points d'un écoulement  $e$  et  $s$ , est régulièrement écrite sous la forme :

$$\Delta P_f = \left[ (P_e - P_s) + \rho \frac{v_e^2 - v_s^2}{2} + \rho g (z_e - z_s) \right] \quad (4)$$

Avec  $z$  les altitudes des points,  $\rho$  la masse volumique du fluide en écoulement,  $g$  l'accélération gravitationnelle,  $P$  la pression,  $v$  la vitesse du fluide.  $\Delta P_f$  représente physiquement la diminution de pression due à l'existence des forces de frottements lors de l'écoulement du fluide.

Par conséquent la diminution totale de pression entre deux points d'un écoulement s'écrit sous la forme suivante:

$$P_e - P_s = \Delta P = \rho \frac{v_e^2 - v_s^2}{2} + \rho g (z_e - z_s) - \Delta P_f \quad (5)$$

Nous allons examiner ces différentes contributions.

### I.1.2.2 Les différences de pression dues à la différence de pression statique

Ces différences de pression sont dues à la gravité et s'expriment sous la forme

$$\Delta P_{\text{stat}} = \rho g (z_e - z_s) = \rho g \Delta h \quad (6)$$

### I.1.2.3 Les pertes de charges dues à la viscosité du fluide en écoulement

Les forces de frottements s'opposent au mouvement du fluide et le travail issu de ces frottements est dissipé sous forme de chaleur aux parois de la conduite. La perte d'énergie due aux forces de frottements est appelée pertes de charges régulières.

Les pertes de charges engendrées par la viscosité du fluide pour un écoulement laminaire en conduite sont données par la relation suivante :

$$\frac{\Delta P_f}{L} = 32 \mu \frac{v}{D^2} \quad (7)$$

$$\text{avec } v = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (8)$$

$$\text{soit aussi } \frac{\Delta P_f}{L} = \frac{128 \mu Q}{\pi D^4} \quad (9)$$

cette relation peut être mise sous la forme

$$\frac{\Delta P_f}{L} = f \frac{2 \rho v^2}{D} \quad (10)$$

par conséquent, le terme  $f$  appelé coefficient de friction est donc égal à

$$f = \frac{16 \mu}{\rho v D} = \frac{16}{\text{Re}} \quad (11)$$

En régime très turbulent (pour des nombres de Reynolds  $> 10000$ ), le coefficient de friction est donné par la corrélation de Nikuradse (faisant intervenir la rugosité de la conduite  $\epsilon_c$ ) :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \log \left( \frac{D}{2 \epsilon_c} \right) + 3,48 \quad (12)$$

Pour des nombres de Reynolds compris entre 3000 et 10000, le coefficient de friction  $f$  est fonction de la vitesse de l'écoulement. L'équation de Wood-Colebrook pour les conduites s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \log \left( \frac{D}{2 \epsilon_c} \right) + 3,48 - 4 \log \left( 1 + 9,35 \left( \frac{D}{2 \epsilon_c} \frac{1}{\text{Re} \sqrt{f}} \right) \right) \quad (13)$$

#### I.1.2.4 Les pertes de charges singulières

Les pertes de charges dues aux différences de pression dynamique sont appelées pertes de charges singulières ( $\Delta P_{\text{sin}}$ ). Contrairement aux pertes de charges régulières correspondant à une dissipation de l'énergie sous forme de chaleur en régime établi (donc lorsque le profil de vitesse du fluide dans la conduite reste inchangé), les pertes de charges singulières apparaissent lors de modifications géométriques de la conduite (en grandeur et/ou en direction). Ces modifications engendrent des variations de pression dynamiques. Ces pertes de charges s'expriment régulièrement sous la forme :

$$\Delta P_{\text{sin}} = \xi \frac{\rho v^2}{2} \quad (14)$$

$\xi$  est un coefficient adimensionnalisé.

Ce coefficient varie suivant les modifications rencontrées par l'écoulement comme l'indique le Tableau I-1.

#### I.1.2.5 Les différences de pression totales

Par conséquent, la chute de pression engendrée par l'écoulement d'un fluide visqueux newtonien s'exprime sous la forme :

$$\Delta P = \xi \frac{\rho v^2}{2} + \rho g h - f \frac{2 \rho v^2}{D} L \quad (15)$$

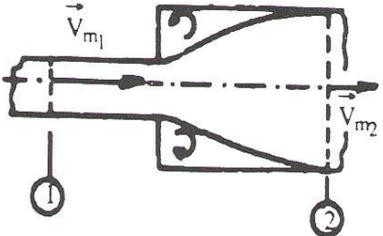
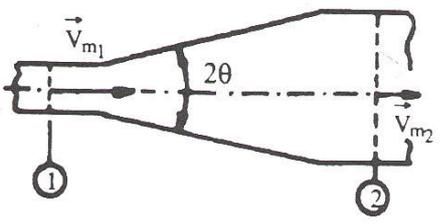
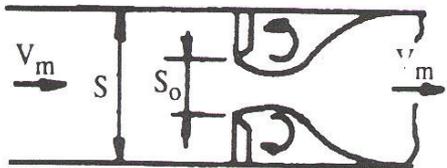
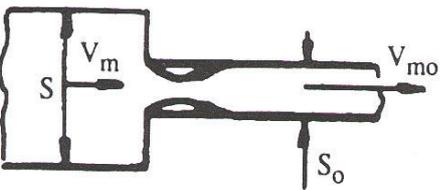
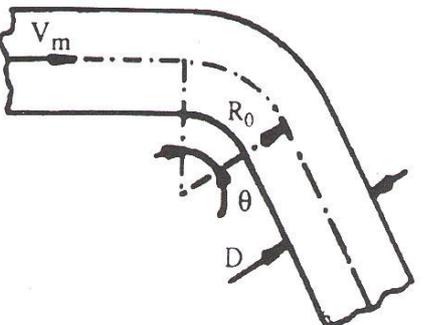
Singularité	$\Delta P_{\sin}$	Valeur de K																								
1) Elargissement brusque 	$\rho \xi \frac{v_{m1}^2}{2}$	Formule de Barré de Saint Venant $\xi = \left(1 - \frac{S_1}{S_2}\right)^2 + \frac{1}{9} \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2$ <p style="text-align: right;">S: section</p>																								
2) Elargissement progressif 	$\rho \xi \frac{v_{m1}^2}{2}$	$\xi = b \left(\frac{d^2}{D^2} - 1\right)^2 \text{ avec}$ <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>2θ</td> <td>5°</td> <td>6°</td> <td>7°</td> <td>8°</td> <td>10°</td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>0,049</td> <td>0,062</td> <td>0,075</td> <td>0,088</td> <td>0,119</td> </tr> <tr> <td>2θ</td> <td>16°</td> <td>18°</td> <td>20°</td> <td>30°</td> <td>40°</td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>0,245</td> <td>0,307</td> <td>0,389</td> <td>0,8</td> <td>0,9</td> </tr> </table>	2θ	5°	6°	7°	8°	10°	b	0,049	0,062	0,075	0,088	0,119	2θ	16°	18°	20°	30°	40°	b	0,245	0,307	0,389	0,8	0,9
2θ	5°	6°	7°	8°	10°																					
b	0,049	0,062	0,075	0,088	0,119																					
2θ	16°	18°	20°	30°	40°																					
b	0,245	0,307	0,389	0,8	0,9																					
Si $2\theta > 40^\circ$ , il y a d'écoulement du fluide ; comportement identique à un élargissement brusque																										
3) Diaphragme 	$\rho \xi \frac{v_m^2}{2}$	$\xi = \left(\frac{S}{mS_0} - 1\right)^2 + \frac{1}{9} \text{ avec } m=0,62$																								
4) Rétrécissement de Longueur L 	$\rho \xi \frac{v_{m0}^2}{2}$	$\xi = \left(\frac{1}{m} - 1\right)^2 + \frac{1}{9} \text{ avec } m=0,62$ <p><math>\xi=0,49</math> : on prend <math>\xi=0,5</math> valable pour S suffisamment différent de <math>S_0</math></p>																								
5) Coude (en régime turbulent) 	$\rho \xi \frac{v_m^2}{2}$	Formule de Weisbach $\xi = \left\{ 0,131 + 1,847 \left(\frac{D}{2R_0} - 1\right)^{\frac{7}{2}} \right\} \frac{\theta}{90^\circ}$ <p style="text-align: center;"><math>\theta</math> en degrés.</p>																								

Tableau I-1: Expression des pertes de charges pour différentes singularités

## I.2 Propriétés physico-chimiques des fluides utilisés et des cristaux d'hydrates

### I.2.1 Le dodécane

Le dodécane est l'hydrocarbure choisi pour représenter l'effluent pétrolier car :

- C'est un corps pur dont les propriétés (viscosité, masse volumique...) sont bien connues.
- C'est l'hydrocarbure le plus lourd disponible chez les fournisseurs. Le dodécane est un alcane linéaire de 12 carbones ( $C_{12}H_{26}$ ). C'est le composé le moins volatil que nous avons trouvé. Ce critère est important pour les études rhéologiques effectuées à pression atmosphérique par injection d'air comprimé. L'expérience nous a montré que sur un composé plus volatil tel que l'hexane ( $C_6H_{14}$ ), une partie importante de l'huile est entraînée sous forme gazeuse par l'air comprimé, d'où une perte de matière et donc un surcoût important.

Enfin, le dodécane est un produit translucide. Ce critère est important dans la mesure où notre travail consiste également à se familiariser avec un système devant servir ultérieurement à tester des méthodes d'analyse granulométrique. Pour celles testées dans le laboratoire, il s'agit de mesurer des propriétés de diffusion de la lumière par les particules. L'interprétation des mesures est plus facile avec un composé incolore.

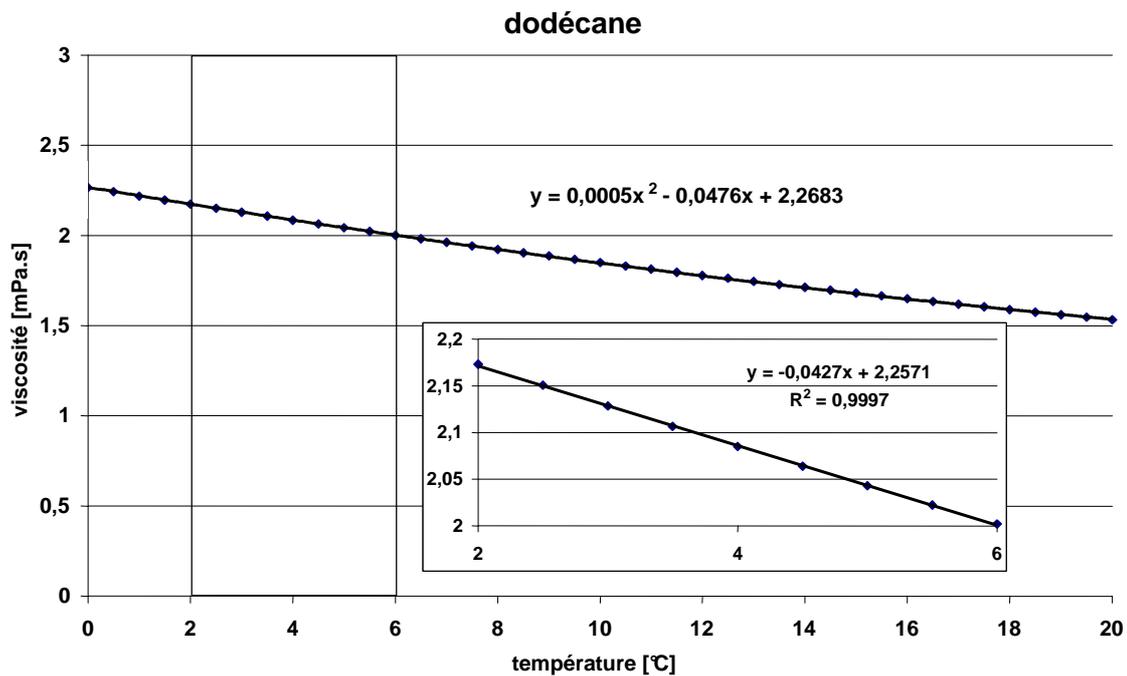


Figure I-4: évolution de la viscosité du dodécane avec la température à pression atmosphérique

Les données de Daubert (1989) nous permettent d'obtenir l'évolution de la viscosité du dodécane avec la température (Figure I-4). Dans la gamme de température à laquelle nous travaillons, nous pouvons considérer que la viscosité du dodécane varie très peu (de 2,18 mPa.s à 2 mPa.s).

## I.2.2 Le méthane

Le gaz que nous avons choisi d'utiliser comme composé d'inclusion est le méthane car :

- Il est le composé majoritaire des gaz pétroliers
- Il est facilement disponible.

### I.2.2.1 L'équation d'état

L'équation d'état étudiée ci-dessous nous permettra de calculer le coefficient de compressibilité du méthane permettant lui-même le calcul du nombre de moles de gaz consommé par la cristallisation des hydrates de méthane.

Le calcul de la fugacité  $f$  d'un gaz à la pression  $P$  peut se réaliser à partir de la mesure expérimentale du coefficient de compressibilité  $Z$  et de la relation :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (16)$$

Le coefficient de compressibilité  $Z$  traduit l'écart à l'idéalité du gaz par rapport à l'équation des gaz parfaits :

$$\bar{P}\bar{V} = ZRT \quad (17)$$

Cette relation implique donc la connaissance du coefficient de compressibilité sur une large gamme de pression. On peut utiliser des relations semi-empiriques comme l'équation d'état de Peng-Robinson (1976) qui est l'une des plus utilisées dans le domaine des hydrates de gaz :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (18)$$

avec  $a = a(T_c) \cdot \alpha(T_R, \omega)$  et  $b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$  et  $a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ .

$T_c$  et  $P_c$  sont respectivement la température et la pression critique du méthane.

L'expression standard du facteur de correction  $\alpha$  dépendant du coefficient acentrique ( $\omega$ ) du gaz est la suivante :

$$\alpha(T_R, \omega) = \left(1 + K \sqrt{1 - T_R}\right)^2 \text{ avec } K = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2$$

et  $T_R = \frac{T}{T_c}$  la température réduite

L'équation d'état (18) peut se mettre sous la forme cubique :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (19)$$

où  $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$  et  $B = \frac{bP}{RT}$

Pour le méthane,  $P_c = 45,40$  Pa,  $T_c = 190,60$  K et  $\omega = 0,008$

Sur la gamme de pression [1-10MPa] et de température [0-10°C] que nous utilisons, le coefficient de compressibilité du méthane peut être simplifié et donné par la corrélation suivante (Figure I-5) :

$$Z = -0,0196P [\text{MPa}] + 0,994 \quad (20)$$

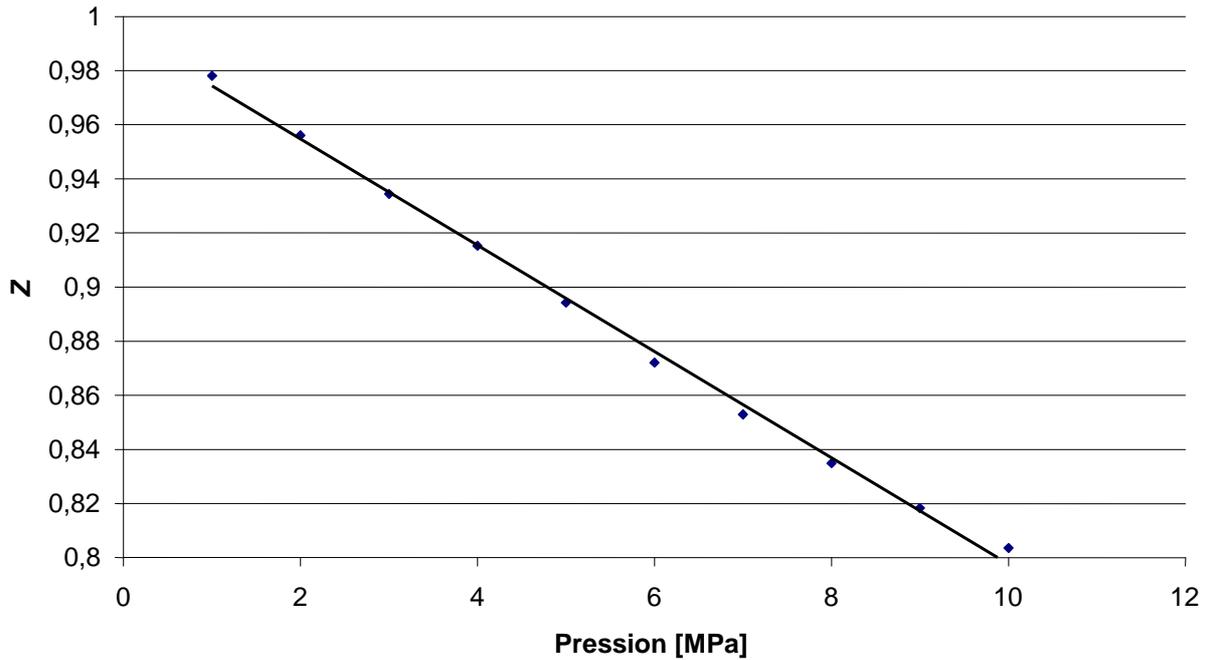


Figure I-5: Coefficient de compressibilité du méthane en fonction de la pression (T=280K)

### I.2.2.2 Solubilité du méthane dans des alcanes et l'eau

En l'absence de donnée bibliographique concernant la solubilité du méthane dans le dodécane, nous avons examiné la solubilité du méthane dans différents alcanes (décane, nonane, heptane) à différentes pressions et températures [273,15K - 277,59K] à partir des données IUPAC.

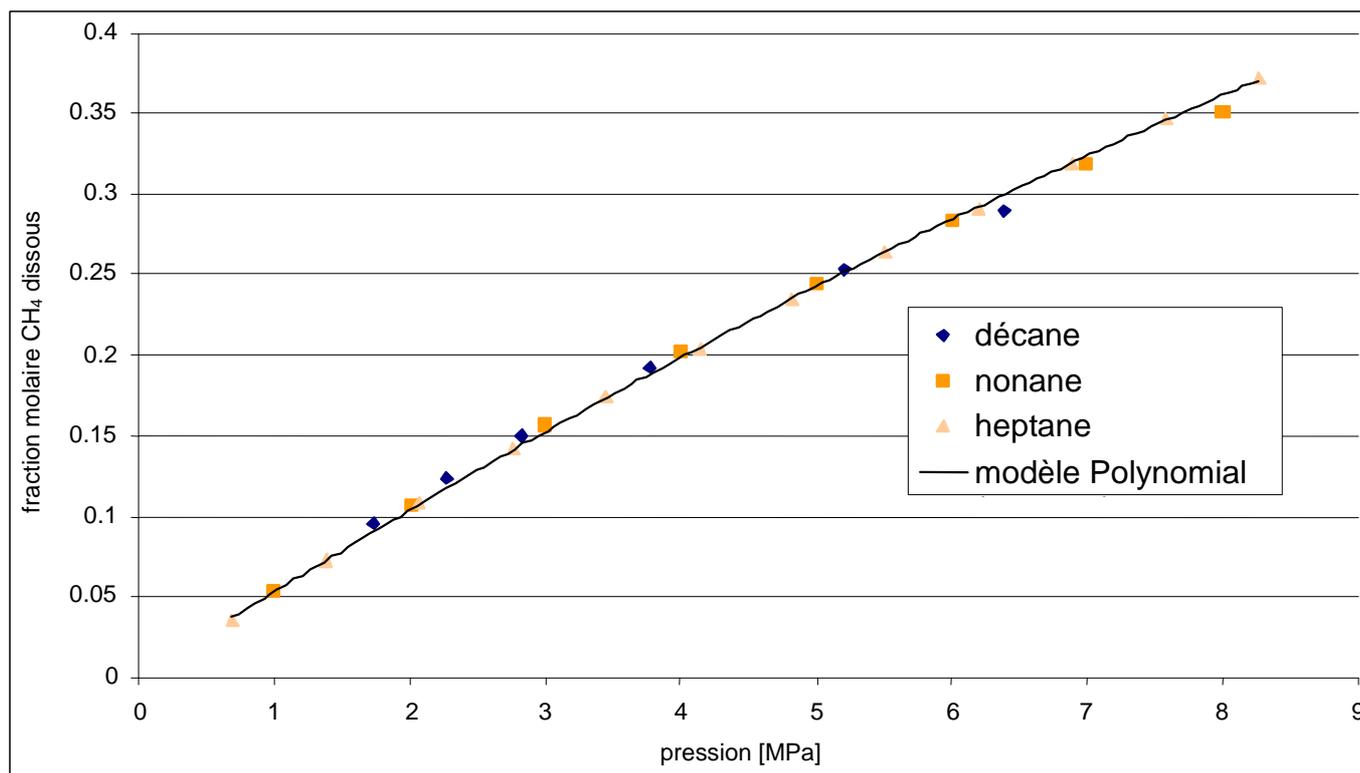
Ces données apparaissent dans le Tableau I-2 et la Figure I-6. Partant de cette constatation, nous avons calculé la fraction molaire du méthane dans le dodécane à partir de la base de données thermodynamiques de ASPEN, associé au modèle GRAYSON [1-10MPa] à 277,15 K.

décane	T = 277,59 K
P (MPa)	fract° mol CH4
1,734	0,0947
2,266	0,1234
2,827	0,1498
3,77	0,1923
5,219	0,2525
6,382	0,2901

nonane	T = 273,15 K
P (MPa)	fract° mol CH4
1	0,054
2	0,1069
3	0,1563
4	0,2023
5	0,2448
6	0,2838
7	0,3194
8	0,3515

heptane	T = 277,59 K
P (MPa)	fract° mol CH4
0,689	0,036
1,379	0,072
2,068	0,108
2,758	0,141
3,447	0,174
4,137	0,204
4,826	0,235
5,516	0,264
6,205	0,291
6,895	0,318
7,584	0,346
8,274	0,372

Tableau I-2: Données bibliographiques donnant la fraction molaire de méthane dissous dans les alcanes: décane, nonane, heptane en fonction de la pression.



**Figure I-6: fraction molaire de méthane dissous dans les alcanes: décane, nonane et heptane en fonction de la pression.**

Nous obtenons :

$$X = 0,0584P[\text{MPa}] + 0,00196P^2 [\text{MPa}^2] \quad (21)$$

Nous constatons que ce modèle thermodynamique correspond bien aux données de la Figure I-6.

La base de données ASPEN/GRAYSON nous fournit également les volumes molaires du méthane et du dodécane.

$$v_{\text{CH}_4} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = -0,5637 P^2 [\text{MPa}^2] + 12,072 P [\text{MPa}] \quad (22)$$

$$v_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 224 \quad (23)$$

Ces données complémentaires nous permettent de donner la constante de Henry du méthane dans le dodécane :

$$h_{\text{P}}^{274,9 \text{ K}}_{\text{dodécane}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{MPa}^{-1}] = 285,85 - 4,77 P [\text{MPa}] \quad (24)$$

A comparer avec la valeur expérimentale (voir Annexe)

$$h_{\text{P}}^{274,9 \text{ K}}_{\text{dodécane}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{MPa}^{-1}] = 285,1 + 0,275P [\text{MPa}] \quad (25)$$

L'erreur maximale entre les données expérimentales et le modèle ASPEN/GRAYSON est de 11,4%. Compte tenu des erreurs de mesure et des incertitudes sur le modèle, nous considérons que ces valeurs sont suffisamment proches.

Des expériences (voir Annexe) réalisées dans un réacteur nous permettent de comparer la solubilité du méthane dans le dodécane à la solubilité du méthane dans l'eau.

$$h_p^{1,75^\circ\text{C}}[\text{mol.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}]=21.337-0.6554P[\text{MPa}] \quad (26)$$

On constate donc que le méthane est 10 à 15 fois plus soluble dans le dodécane que dans l'eau.

## I.2.3 Les hydrates

### I.2.3.1 Structure des hydrates

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins formés d'eau et d'un composé d'inclusion pouvant être un hydrocarbure léger (Tableau I-3).

La structure des hydrates est principalement déterminée par la taille des molécules d'insertion. Les cavités de la sous structure constituée de molécules d'eau sont des polyèdres décrits simplement par la nomenclature de Jeffrey (1984). Il existe cinq cavités :

*Petite cavité :*

- composée de 12 faces pentagonales et référencée  $5^{12}$ .

*Cavité intermédiaire :*

- composée de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales référencée  $4^3 5^6 6^3$ . Elles se rencontrent que dans les structures H.

*Grandes cavités :*

- composées de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales et référencées  $5^{12} 6^2$ .
- composées de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales et référencées  $5^{12} 6^4$ .
- composées de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales et référencées  $5^{12} 6^8$ .

Sloan (1990, 1994) a décrit les deux structures les plus classiques : la structure I et la structure II. Il a représenté, sous la forme d'une échelle de taille, les composés formateurs d'hydrates et les structures qui leur sont associées (Figure I-8 et Figure I-9). Ces structures sont encore aujourd'hui les plus courantes. Ces hydrates sont formés d'eau et de composants légers du gaz naturel : molécules d'hydrocarbures (du méthane au butane), de dioxyde de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'azote.

- La structure I se compose de 2 petites cavités polyédriques  $5^{12}$  et 6 grandes cavités polyédriques  $5^{12} 6^2$ .

Exemple de gaz : Méthane, Ethane, Ethylène, Acétylène,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$

- La structure II se compose de 16 petites cavités polyédriques  $5^{12}$  et 8 grandes cavités polyédriques  $5^{12} 6^4$ .

Exemple de gaz : Propane, butane, iso butane, propylène, iso butylène,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$

La structure I est composée de 46 molécules d'eau alors que la structure II en compte 136, d'où la nomenclature suivante :

Structure I :  $2M_1, 6M_2, 46\text{H}_2\text{O}$

Structure II :  $16M_1, 8M_3, 136\text{H}_2\text{O}$

Où  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  représentent respectivement les cavités  $5^{12}$ ,  $5^{12} 6^2$  et  $5^{12} 6^4$  représentées sur la Figure I-8.

La diffraction des rayons X a permis de découvrir une nouvelle structure appelée structure H. Cette structure est assez rare à l'état naturel. Elle est composée de trois types de cavités :

- Trois petites cavités référencées  $5^{12}$ .
- Une grande cavité  $5^{12}6^8$ .
- Deux cavités intermédiaires entourées de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales et référencées :  $4^3 5^6 6^3$ .

Cette structure est composée de 34 molécules d'eau d'où la nomenclature suivante :

Structure H :  $3M_1, 2M_2, M_3, 34H_2O$

Exemple de gaz : Methylbutane, 2.3 ou 3.3 Di méthyle 1-2butene.

L'hydrate que nous désirons étudier est l'hydrate de méthane. Cet hydrate est de structure I et est donc composé de 46 molécules d'eau et de 8 molécules de méthane.

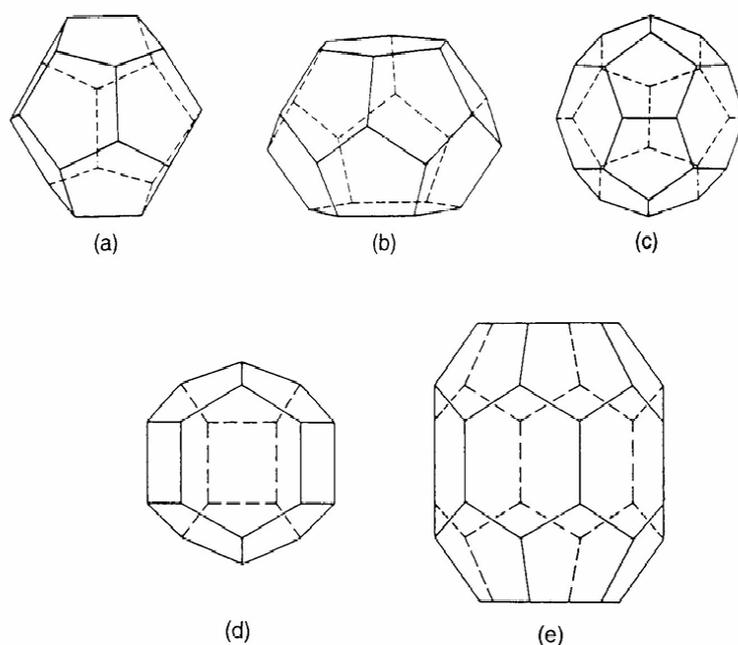


Figure I-7 :Géométrie des cavités  $5^{12}$ (a),  $5^{12}6^2$ (b),  $5^{12}6^4$ (c),  $4^3 5^6 6^3$ (d) et  $5^{12}6^8$ (e)

Molécule		Structure I		Structure II	
		cavité 5 <sup>12</sup>	cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	cavité 5 <sup>12</sup>	cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
nom	diamètre [Å]	rapport des dimensions molécule / cavité			
Ne	2,97	0,591	0,507	0,591	0,452
Ar	3,80	0,756	0,649	<b>0,756</b>	<b>0,579</b>
Kr	4,00	0,795	0,683	<b>0,795</b>	<b>0,609</b>
N <sub>2</sub>	4,10	0,815	0,700	<b>0,815</b>	<b>0,624</b>
O <sub>2</sub>	4,20	0,835	0,717	<b>0,835</b>	<b>0,640</b>
CH <sub>4</sub>	4,36	<b>0,867</b>	<b>0,744</b>	0,867	0,664
Xe	4,58	<b>0,911</b>	<b>0,782</b>	0,911	0,698
H <sub>2</sub> S	4,58	<b>0,911</b>	<b>0,782</b>	0,911	0,698
CO <sub>2</sub>	5,12	1,018	<b>0,874</b>	1,018	0,780
N <sub>2</sub> O	5,25	1,044	<b>0,897</b>	1,044	0,800
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5,73	1,139	<b>0,978</b>	1,139	0,873
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,50	1,094	<b>0,939</b>	1,094	0,838
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,50	1,094	<b>0,939</b>	1,094	0,838
c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,80	1,153	<b>0,990</b>	1,153	<b>0,883</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,28	1,249	1,072	1,249	<b>0,957</b>
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,50	1,292	1,110	1,292	<b>0,990</b>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7,10	1,412	1,212	1,412	1,081

Les chiffres grisés correspondent aux cavités qui peuvent être utilisées lorsque l'hydrate est double ou mixte.

Les chiffres en gras correspondent aux cavités qui peuvent être utilisées lorsque l'hydrate est simple.

**Tableau I-3 : Rapport des dimensions cellule / cavité [SLOAN, 1990]**

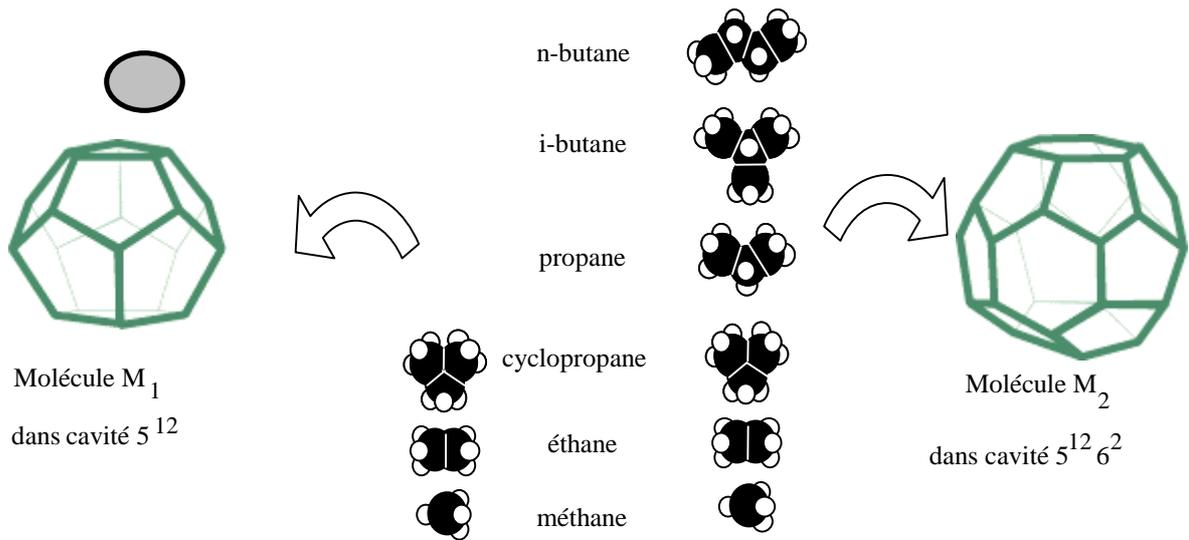


Figure I-8 : Géométrie des deux cavités  $5^{12}$  et  $5^{12} 6^2$  avec à côté de chacune d'entre elles différentes molécules ayant une taille suffisamment petite pour s'y incorporer.

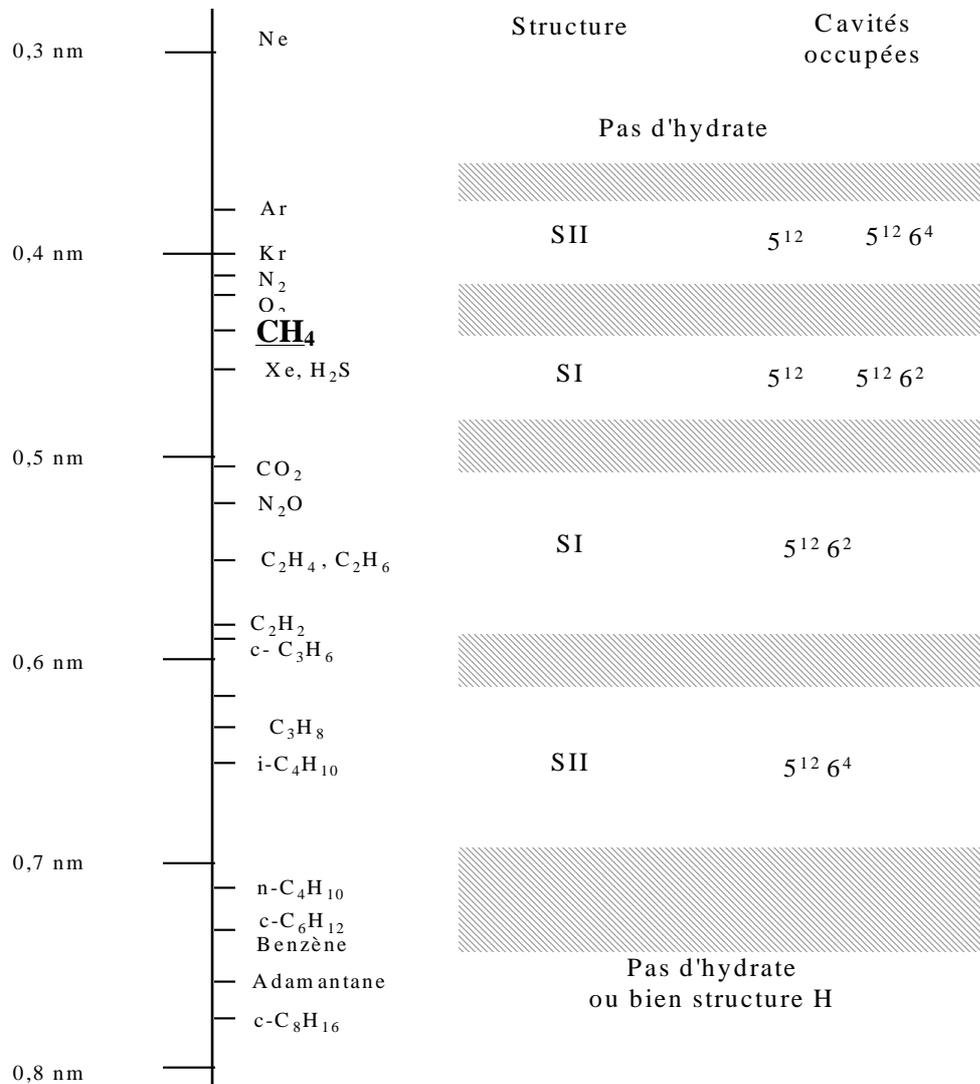


Figure I-9: Taille des molécules et structure des hydrates [SLOAN, 1994]

### I.2.3.2 Thermodynamique de l'équilibre hydrate/eau liquide/gaz

A l'équilibre, le potentiel chimique des molécules d'eau est le même dans les phases liquide ( $\mu_w^L$ ) et hydrate ( $\mu_w^S$ ) :  $\mu_w^L = \mu_w^S$ . En utilisant le potentiel chimique de l'eau dans le réseau cristallin de l'hydrate supposé vide ( $\mu_w^{S_v}$ ) comme référence, cette relation d'équilibre peut être réécrite sous la forme :

$$\mu_w^L - \mu_w^{S_v} = \mu_w^S - \mu_w^{S_v}$$

Le second terme de cette égalité peut être déduit des équations de la thermodynamique statistique. Le premier terme se calcule à partir de la thermodynamique classique.

#### I.2.3.2.1 Thermodynamique statistique

Les principales équations de la thermodynamique statistique des hydrates ont d'abord été décrites par Van Der Waals (1959) en utilisant un modèle simple, similaire à celui proposé par Langmuir pour l'adsorption des gaz. Ces équations relient la température et la pression d'équilibre à la différence de potentiel chimique suivant que le réseau est vide ou occupé.

Les hypothèses de base sont les suivantes :

- Chaque cavité d'hydrate contient au plus une molécule d'insertion,
- La cavité est supposée sphérique,
- L'interaction entre les molécules d'insertion et les molécules d'eau peut être décrite par un potentiel entre proches voisins,
- La molécule d'insertion peut tourner librement à l'intérieur de la cavité,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'insertion entre elles
- Les molécules d'insertion sont supposées assez petites pour éviter toute distorsion du réseau des hydrates : en d'autres termes, la contribution à l'énergie libre des molécules d'eau est indépendante de la présence des molécules d'insertion.

Les fonctions thermodynamiques classiques peuvent être dérivées de la fonction de partition d'un système donné, qui représente tous les états possibles de ce système. D'après la dernière hypothèse, la fonction de partition des hydrates peut être exprimée comme le produit :

- D'une fonction de partition ordinaire pour le réseau de l'eau, qui est un système clos dépendant uniquement de la température (T), du volume (V) et du nombre de molécules d'eau ( $\mu_w^{S_v}$ )
- D'une grande fonction de partition pour les molécules d'insertion formant un système ouvert, dépendant de T, V et du potentiel chimique de ces molécules ( $\mu_M^S$ )

L'écriture des équations appropriées pour ces deux termes fait apparaître que la fonction de partition des hydrates est reliée au nombre de manières distinctes dont les molécules d'insertion peuvent occuper les différentes cavités des cristaux d'hydrates.

Le potentiel chimique de l'eau dans l'état de référence peut être ensuite obtenu en différenciant la fonction de partition et être exprimé comme une fonction du degré de remplissage des cavités du réseau. L'équation finale est alors (Van Der Waals et Plateeuw, 1959)

$$\mu_w^S = \mu_w^{S_v} - \mu_M^S$$

$$\mu_w^{S_v} - \mu_w^S = \Delta\mu_w^{S_v-S} = -kT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k \theta_k^{S,i} \right)$$

$v_i$  désigne le nombre de cavités de type  $i$  et  $\theta_k^{S,i}$  désigne la probabilité qu'une cavité de type  $i$  de la structure  $s$  (sI, sII ou sH) soit occupée par une molécule de type  $k$ .

### I.2.3.2.2 Thermodynamique classique

Les relations de thermodynamique classique sont utilisées pour exprimer la différence entre les potentiels chimiques de l'eau dans le réseau vide et dans la phase aqueuse liquide. L'équation initiale utilisée est :

$$d\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP$$

En intégrant cette relation entre les conditions de référence et les conditions opératoires, on obtient :

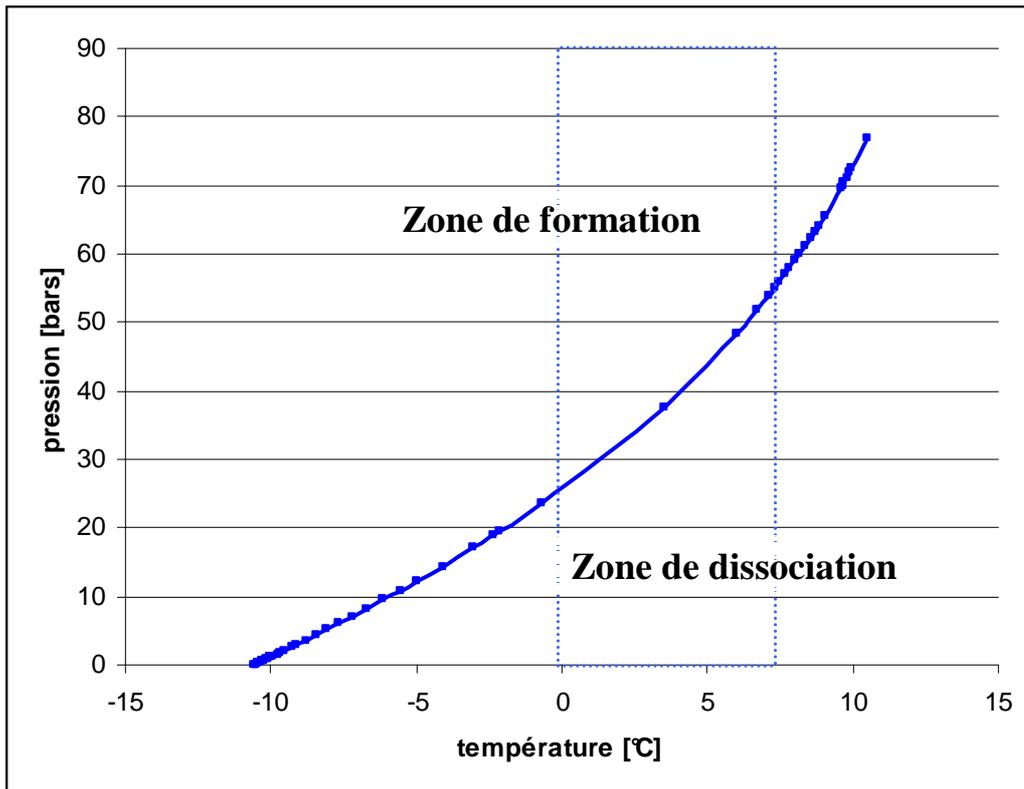
$$\frac{\mu_w^{S_v} - \mu_w^L}{RT} = \frac{\Delta\mu_{T_1, P_1}^{S_v-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{T_0, P_0}^{S_v-G}}{RT} - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{T, P_0}^{S_v-G} + \Delta H_f}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P_1} \frac{\Delta V_{T_1, P}^{S_v-G} + \Delta V_f}{RT} dP$$

$T_0$ ,  $P_0$  sont les conditions de référence (habituellement 273,15K et 1MPa),  $G$  représente l'état de la glace,  $\Delta H^f$  est la chaleur de fusion de la glace (6 kJ/mole) et  $\Delta V^f$  est la variation de volume pendant la fusion de la glace (-1,6 cm<sup>3</sup>/mole).

### I.2.3.2.3 Courbe d'équilibre

Des programmes de calculs ont été élaborés sur la base de cette théorie pour déduire les conditions de l'équilibre de l'hydrate de gaz (programme EQUIPHASE). La Figure I-10 représente la courbe d'équilibre thermodynamique de l'hydrate de méthane. Cette figure relie la pression à la température pour lesquelles les hydrates de méthane sont thermodynamiquement formés ou dissociés. L'interpolation de points permet de donner les relations entre la température  $T$  [°C] et la pression [bar] :

$$T^* = -10,59 + 0,50208P - 0,0038508P^2 + 1,1475 \cdot 10^{-5} P^3 \quad (R = 0,99979)$$



**Figure I-10: Courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de méthane dans le système triphasique eau/méthane/hydrate.**

## I.2.4 Les émulsions

Une émulsion est un système qui se compose de deux phases liquides immiscibles dont l'une est dispersée dans l'autre. Pour notre application, nous travaillons avec une émulsion eau dans huile. En l'absence d'émulsifiant, l'émulsion se sépare par coalescence des gouttes. Les propriétés de l'émulsion sont fonction de sa composition. C'est-à-dire que plus la phase dispersée est concentrée plus les interactions entre les gouttes seront importantes et non négligeables. Pour ce faire, la littérature (Taylor (1932)) indique que les interactions entre gouttelettes peuvent être négligées lorsque la phase interne représente moins de 20% en volume. Ces émulsions sont alors identifiées comme des « émulsions de bas contenu de phase interne ».

### I.2.4.1 Evolution et stabilité des émulsions

La stabilité d'une émulsion peut être représentée par la variation du nombre de gouttes au cours du temps. Cette mesure s'obtient expérimentalement par la mesure de la variation de la distribution de la taille de gouttes.

Lorsqu'une émulsion est laissée au repos, la séparation de phases due à leur densité s'effectue par gravité. Quand il y a floculation, les gouttes sédimentent immédiatement ou restent en contact. Ceci dépend essentiellement de la viscosité de la phase externe. Plus celle-ci est importante et plus le temps de floculation sera important.

La vitesse de sédimentation est fonction de la différence de masse volumique entre les deux phases et de la taille des gouttes.

La vitesse de floculation ou agrégation, quant à elle, dépend du nombre de gouttes et de leur état superficiel.

La coalescence dépend des facteurs physico-chimiques et par conséquent de l'état de l'interface phase externe / phase interne.

### I.2.4.2 Rhéologie des émulsions

Les émulsions et les dispersions présentent souvent un comportement pseudoplastique : leur viscosité apparente  $\mu$  diminue lorsque le cisaillement  $\dot{\gamma}$  augmente. Ce comportement est dû à l'orientation des gouttes ou particules contenues dans les émulsions ou dispersions. La loi la plus employée pour le décrire est une loi de puissance attribuée à Ostwald:

$$\tau = a \dot{\gamma}^n \quad ; \quad \mu = a \dot{\gamma}^{n-1} \quad (27)$$

$\tau$  est la contrainte de cisaillement.

Lorsque  $n=1$ , on retrouve la loi de Newton valable pour les fluides dont les particules n'interagissent pas entre elles. Si  $n < 1$  alors le fluide est dit pseudoplastique alors que si  $n > 1$  le fluide est dit dilatant.

L'exposant  $n$  des émulsions et dispersions varie entre 0,2 et 1. Il tend à diminuer quand la fraction volumique de phase interne augmente.

La viscosité des émulsions est fonction de divers facteurs tels que :

- La viscosité de la phase externe ( $\mu_0$ )
- La viscosité de la phase interne ( $\mu_d$ )
- La fraction volumique de la phase interne (dispersée) ( $\phi$ )
- La distribution en taille des gouttes de la phase interne
- L'effet de l'émulsifiant

Plusieurs viscosités peuvent être définies:

$$\text{La viscosité relative : } \mu_r = \mu / \mu_0 \quad (28)$$

$$\text{La viscosité spécifique : } \mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (29)$$

$$\text{La viscosité intrinsèque : } [\mu] = \mu_{sp} / \phi \quad (30)$$

### I.2.4.3 Viscosité apparente des émulsions et paramètres physiques l'influencent

#### I.2.4.3.1 La viscosité de la phase externe

Il existe divers modèles, qu'ils soient théoriques ou empiriques, qui représentent la relation de proportionnalité entre la viscosité de la phase externe (dans laquelle est dissout l'additif) et la viscosité apparente de l'émulsion. Nous pouvons représenter  $\mu$  (viscosité de l'émulsion) comme étant le produit de la viscosité de la phase externe  $\mu_0$  et d'une fonction représentant les autres effets  $[f(x)]$ .

$$\text{Donc : } \mu = \mu_0 f(x) \quad (31)$$

Cette relation n'est plus valable lorsque la phase interne est trop concentrée ( $\phi > 70\%$ ). Dans ce cas, la phase externe est fractionnée et l'émulsion n'a plus un comportement newtonien ce qui implique que la viscosité apparente varie avec le cisaillement.

#### *I.2.4.3.2 La viscosité de la phase interne*

L'effet de la viscosité de la phase interne intervient lorsqu'il existe un mouvement de convection à l'intérieur des gouttes. D'après Hadamard, la vitesse de chute d'une goutte diminue fortement avec la présence de convection interne. Cependant, si la viscosité de la phase interne est beaucoup plus importante que celle de la phase externe, alors ce phénomène devient négligeable.

#### *I.2.4.3.3 La fraction volumique de la phase interne*

Ce paramètre est l'un des plus importants agissant sur la viscosité de l'émulsion. Ce paragraphe constitue une liste non exhaustive des expressions reliant la viscosité des dispersions à leur fraction volumique de phase interne. Nous expliciteront ces expressions dans le paragraphe I.2.4.4.

Il est vrai que plus il y a de gouttes dans le système et plus il y aura d'interactions entre elles et donc plus la viscosité de l'émulsion sera importante. D'après Einstein, la viscosité d'une dispersion est fonction de la fraction volumique de la phase interne ainsi que de la viscosité de la phase externe:

$$\mu = \mu_0 (1 + 2,5\phi) \quad (32)$$

Cette expression est valable lorsqu'il n'existe pas d'interaction entre les gouttes donc pour  $\phi < 2\%$ . La viscosité d'une émulsion augmente avec la teneur en phase interne. Trois relations empiriques ont été établies pour représenter l'effet de la fraction volumique de la phase interne sur la viscosité de l'émulsion sur un intervalle important de  $\phi$ .

Pour des valeurs intermédiaires de  $\phi$ , on exprime la viscosité relative comme étant un polynôme de  $\phi$ :

$$\mu_r = 1 + A\phi + B\phi^2 + C\phi^3 + \dots \quad (33)$$

Pour des valeurs élevées de  $\phi$ , Richardson (1933) représente la viscosité de l'émulsion comme étant une exponentielle :

$$\mu_r = \exp(K\phi) \quad \text{ou} \quad \exp(K\phi + A) \quad (34)$$

Et enfin :

$$\text{Log } \mu_r = \frac{A\phi}{1 - B\phi} \quad (35)$$

Il devient difficile de vérifier ces relations lorsque la phase interne devient trop concentrée.

Expérimentalement, toutes ces relations peuvent être utilisées même celles contenant une asymptote, c'est-à-dire une valeur de  $\phi$  pour laquelle la viscosité tend vers l'infini:

$$\mu_r = \frac{1 + A\phi + B\phi^2 + C\phi^3 + \dots}{(1 + m\phi)^n} \quad (36)$$

L'asymptote s'explique par le fait que l'émulsion s'inverse toujours au-delà d'une certaine fraction volumique de phase interne. Cette fraction volumique critique dépend de la distribution de taille des gouttes ainsi que de la méthode de fabrication utilisée.

#### *I.2.4.3.4 La taille des gouttes de la phase interne*

La taille moyenne des gouttes et la distribution de taille sont deux paramètres agissant sur la viscosité des émulsions. La difficulté réside dans le fait d'étudier séparément ces deux effets car pour ce faire, il faudrait faire varier d'autres paramètres telle que la tension interfaciale ou la concentration en émulsifiants agissant eux-mêmes sur la viscosité des émulsions. Des études réalisées avec des billes calibrées montrent que plus les gouttes sont petites, plus la viscosité est importante. Plus la distribution de taille est large, plus la viscosité est faible. De nombreux résultats expérimentaux ont montré que la viscosité des émulsions pouvait se mettre sous la forme:

$$\mu = A + \frac{B}{d_m} \text{ avec } d_m \text{ la taille moyenne des gouttes.} \quad (37)$$

Cette relation n'est pas applicable aux systèmes de gouttes déformables.

#### *I.2.4.3.5 L'effet de l'émulsifiant*

La littérature indique que plus la concentration en additif est importante et plus la taille des gouttes diminue ce qui implique que la viscosité de ces émulsions augmente. Mais, nous pouvons aussi supposer, qu'à faible tension interfaciale, les gouttes peuvent se déformer en s'allongeant parallèlement aux lignes d'écoulement et réduire de manière importante leurs interactions, et donc la viscosité.

### **I.2.4.4 Les modèles**

Trois classes principales des modèles sont fréquemment employées. Ils sont basés sur le modèle de Pal et de Rhodes, de diverses versions de modèles originaux de Richardson et du modèle de Mills.

#### *I.2.4.4.1 Le modèle de Pal*

Pour une faible fraction volumique de phase dispersée, Taylor (1932) a établi la relation suivante :

$$\mu = \mu_0 \left( 1 + \frac{2\mu_0 + 5\mu_d}{2\mu_0 + 5\mu_d} \phi \right) \quad (38)$$

$\mu_d$  est la viscosité de la phase dispersée.

Cette équation est valable pour des émulsions très diluées ( $\phi \ll 1$ ). Nous retrouvons l'équation d'Einstein quand  $\frac{\mu_d}{\mu_0} \gg 1$

L'interaction hydrodynamique entre les gouttes a été prise en compte par Yaron et Gal-or (1972) et par Choi et Schowater (1975). Ils se sont basés sur une représentation

cellulaire. Ces modèles théoriques considèrent que les gouttes dispersées ne forment pas d'agglomérats.

Par une approche empirique Pal et Rhodes (1985) ont corrélé des données expérimentales de viscosité d'émulsions newtoniennes et non-newtoniennes d'eau dans du pétrole brut et ont obtenu l'équation suivante:

$$\mu = \mu_0 \left( 1 + \frac{\frac{\phi}{K_2}}{1,1884 - \frac{\phi}{K_2}} \right)^{2,5} \quad (39)$$

Avec  $K_2$  la fraction volumique pour laquelle la viscosité relative est égale à 100. L'équation (39) exige des données expérimentales à une fraction volumique de phase dispersée donnée et s'applique seulement dans les mêmes conditions de cisaillement, de température et de pression.

A partir de l'équation de Taylor et en utilisant le concept d'approximation de champ moyen, Phan-Thien et Pham (1997) ont établi une relation reliant la viscosité effective de l'émulsion avec la fraction volumique de phase dispersée pour des émulsions un peu plus concentrées :

$$\left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{2}{5}} \left( \frac{2\mu + 5\mu_d}{2\mu_0 + 5\mu_d} \right)^{\frac{3}{5}} = (1 - \phi)^{-1} \quad (40)$$

De même que précédemment, cette théorie fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'agglomération entre les gouttes. Cette relation est en accord avec les données expérimentales pour lesquelles  $\phi$  reste faible ( $<0,05$ ).

Pal (2000) a également proposé une expression donnant la viscosité relative des émulsions se composant des gouttelettes presque sphériques. Pour établir cette équation finale, Pal (2000) a fait l'hypothèse que les gouttes sont recouvertes d'un film de molécules de tensioactif. Cela signifie que le volume effectif de goutte est augmenté d'un facteur  $K > 1$ .

$$\left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{2}{5}} \left( \frac{2\mu + 5\mu_d}{2\mu_0 + 2\mu_d} \right)^{\frac{3}{5}} = (1 - K\phi)^{-1} \quad (41)$$

Ce paramètre  $K$  est ajusté avec les données expérimentales et Pal (2000) en déduit que  $K$  varie de 1,166 à 2,070 pour les différentes émulsions étudiées. Des données de la littérature ont été utilisées pour valider avec succès ce modèle. Si aucune donnée expérimentale n'est disponible, la valeur recommandée pour  $K$  est 1,35. Cette valeur est l'inverse de la fraction volumique théorique maximum de phase dispersée pour des sphères rigides uniformes, c'est à dire 0,74.

#### I.2.4.4.2 Le modèle de Richardson

Richardson (1933) a observé une augmentation exponentielle de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique de phase dispersée. Richardson a donc proposé l'équation très simple suivante :

$$\ln \mu_r = k\phi \quad (42)$$

Où  $k$  est une constante. La dépendance exponentielle de la viscosité relative avec la fraction volumique de la phase dispersée a été vérifiée pour représenter les nombreux systèmes d'émulsion, y compris des émulsions d'eau dans huile (Camy & al, 1975; Steinborn et Flock, 1983; Johansen & al, 1983 et Ronningsen, 1995).

Un certain nombre de modifications du modèle original de Richardson ont été suggérées pour différentes applications. Par exemple, l'équation (42) a été modifiée par Broughton et Squires (1938), qui ont incorporé le paramètre  $a$  dépendant du système:

$$\ln \mu_r = a + k\phi \quad (43)$$

Rønningesen (1995) a observé que cette équation (43) décrit très bien les viscosités des émulsions d'eau dans huile avec plusieurs pétroles bruts de la Mer du Nord. L'équation (42) a été généralisée en tenant compte d'une dépendance empirique des deux constantes  $a$  et  $k$  à la température. Des expériences ont été conduites sur des émulsions avec différentes huiles, couvrant un large éventail des types d'huile comprenant une huile relativement lourde et biodégradable, des huiles cireuses et des huiles paraffiniques légères. Les mesures de viscosité ont été conduites à différents taux de cisaillement, à différentes températures et différentes fractions volumiques d'eau, avec une proportion importante de gouttelettes d'eau dont la taille est comprise dans la gamme 5-20  $\mu\text{m}$ .

Rønningesen (1995) a aussi montré que la viscosité relative peut être exprimée en tant que fonction linéaire de la température (équation (44)) avec les coefficients  $k_1$  à  $k_4$  dépendants du taux de cisaillement.

$$\ln \mu_r = k_1 + k_2T + k_3\phi + k_4T\phi \quad (44)$$

L'effet du taux de cisaillement a été expliqué par trois corrélations différentes pour des taux de cisaillement compris dans la gamme 30-500  $\text{s}^{-1}$ . La corrélation effectuée pour le taux de cisaillement le plus élevé est montré graphiquement dans la Figure I-11 pour une gamme de températures comprise entre 5 et 80°C. Les constantes et les coefficients sont donnés dans le Tableau I-4. Il convient de noter que la corrélation peut échouer de manière significative pour des fluides très différents des fluides employés pour la développer, par exemple pour les huiles très lourdes.

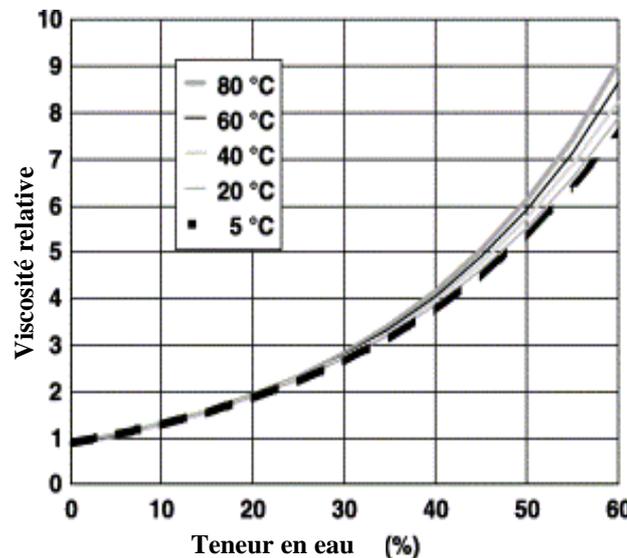


Figure I-11 : Viscosité relative des émulsions en fonction de la teneur en eau à diverses températures en utilisant la corrélation de Rønningesen (Equation (55)) à un taux de cisaillement de 500  $\text{s}^{-1}$ . Il y a une augmentation progressive de la viscosité relative avec la température.

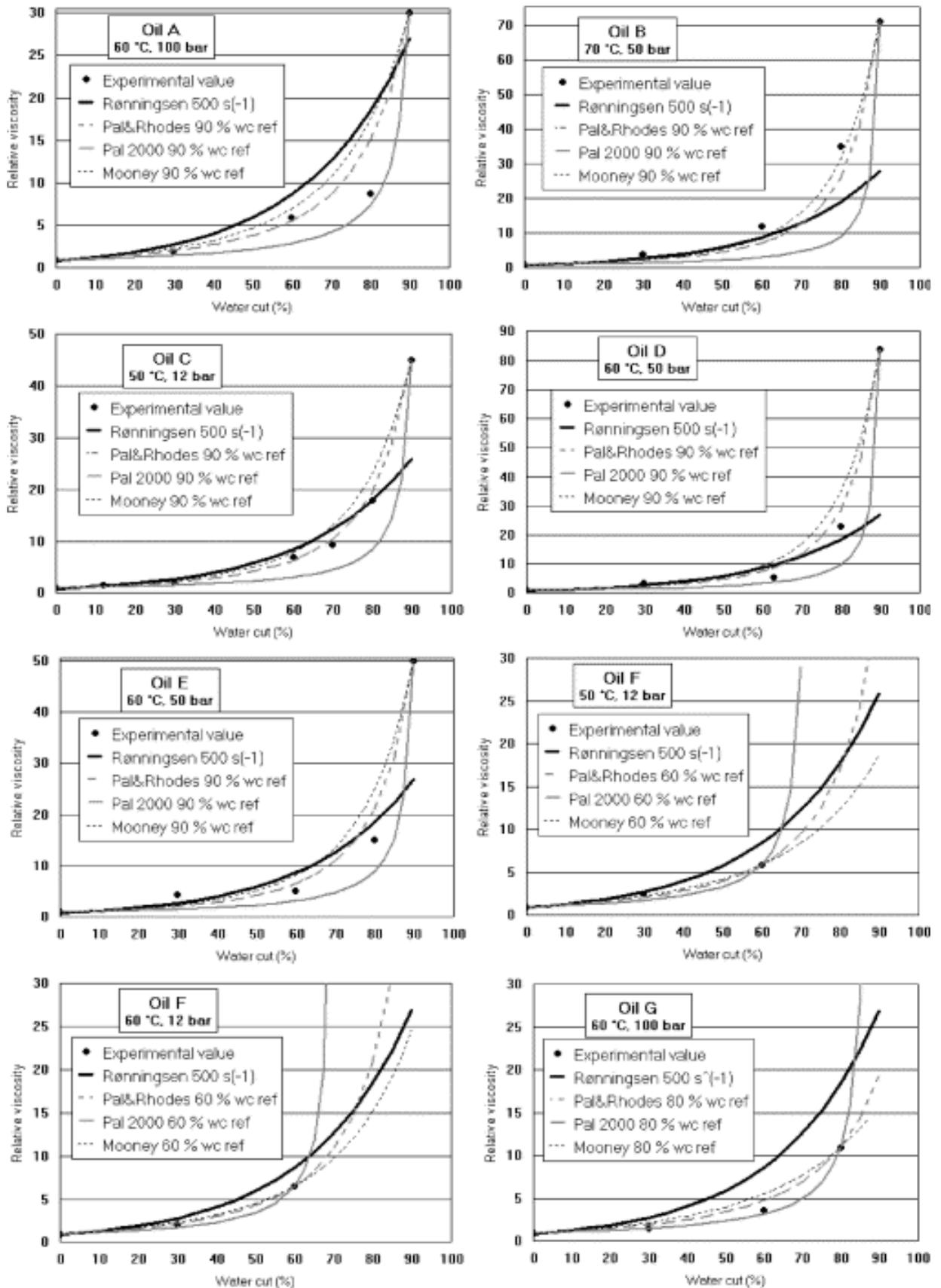
Taux de cisaillement [s <sup>-1</sup> ]			
	30	100	500
$k_1$	0,01334	0,0412	-0,06671
$k_2$	-0,003801	-0,002605	-0,0007750
$k_3$	0,04338	0,03841	0,03484
$k_4$	0,0002628	0,0002497	0,0000500

**Tableau I-4 : Constantes et coefficients de régression utilisés dans l'équation (45) résultants des viscosités relatives d'émulsion (Rønningsen, 1995)**

Rønningsen & al (2003) ont confronté les études expérimentales obtenues avec leur dispositif à quatre modèles existant : Rønningsen (1995), Pal & Rhodes (1985), Pal (2000) et Mooney (1951). Cette comparaison est représentée sur la Figure I-12 et montre que le modèle de Rønningsen (1995) ne permet pas de retrouver la viscosité relative des systèmes contenant une forte concentration en phase interne alors qu'en général, le modèle de Pal (2000) sous-estime la viscosité relative. Le modèle de Mooney, qui représente correctement les expériences à faible teneur en phase dispersée, sera décrit ultérieurement car l'auteur a mis au point une expression permettant de calculer la viscosité relative d'une dispersion de sphères monodisperse:

$$\ln \mu_r = \frac{2,5\phi}{1 - \lambda\phi} \quad (45)$$

Avec  $\lambda$  une constante à déterminer expérimentalement.



wc = water cut = teneur en eau

Figure I-12 : Données expérimentales obtenues avec différentes huiles par Rønningsen (2003) confrontées aux corrélations de Rønningsen (1995) (équation 45), Pal & Rhodes (1985) (équation 39), Pal (2000) (équation 41) et Mooney (1951) (équation 46).

### I.2.4.4.3 Le modèle de Snabre et Mills

Ce modèle a été utilisé dans le travail de Marques De Toledo Camargo (2001) à propos de la rhéologie des émulsions conduisant aux hydrates de gaz. Snabre et Mills (1999) ont proposé un modèle rhéologique décrivant la viscosité d'émulsions concentrées de particules viscoélastiques. Dans un premier temps, le modèle de Kelvin Voigt est utilisé pour décrire la déformation et l'orientation stable d'une particule viscoélastique dans un écoulement de cisaillement simple. Puis, ils utilisent le travail de Mills sur les dispersions de particules solides et en particulier l'équation suivante:

$$\mu_r = \frac{1 - \phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \quad (46)$$

Où  $\phi_m$  est la concentration d'entassement maximale. Cette dernière tient compte de la géométrie des particules et de la manière dont elles s'arrangent dans un volume. Pour des particules sphériques, la fraction volumique d'entassement maximal est égale à 0,74. Cette relation est valable pour des dispersions de particules solides en interaction purement hydrodynamique. Les auteurs comparent ensuite le comportement de sphères solides à celui de sphères déformables et en déduisent que la concentration d'entassement maximale pour des particules viscoélastiques est fonction de la composante du tenseur de déformation des particules dans la direction de l'écoulement. La concentration d'entassement maximale est une fonction de  $\phi_{m0}$  (la concentration d'entassement maximale pour une vitesse de cisaillement proche de zéro), de  $\beta$  (une constante dépendante du type d'écoulement, égale à 0,3 pour un écoulement en cisaillement simple) et  $\epsilon_{xx}$  (la déformation réduite dans la direction de l'écoulement).

$$\phi_m(\dot{\gamma}) = \phi_{m0} \left[ 1 + \beta \epsilon_{xx}(\dot{\gamma}) \right] \quad (47)$$

La déformation réduite dans la direction de l'écoulement s'exprime par :

$$\epsilon_{xx} = \frac{\bar{\omega} - R_p}{R_p} \quad (48)$$

Où  $\bar{\omega}$  est la composante du tenseur de déformation des particules dans la direction de l'écoulement et  $R_p$  est le rayon de la particule non déformée. Cette déformation, qui est une fonction de  $\dot{\gamma}$  est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\epsilon_{xx} = \mu_r \frac{\Lambda^{-1} (N_{De})^2}{1 + (N_{De})^2} \quad (49)$$

Avec

$$\Lambda = \frac{\text{viscosité effective de la particule déformable}}{\text{viscosité de la phase continue}} \quad (50)$$

et  $N_{De} = \theta \dot{\gamma}$  le nombre de Déborah.

$\theta$  étant le temps de relaxation caractéristique des particules déformables.

A l'aide des équations précédentes, la viscosité relative de l'émulsion est exprimée par les auteurs par la relation suivante :

$$\mu_r = \frac{1 - \phi}{\left[ 1 - \frac{\phi}{\phi_{m0}} \left( 1 + \mu_r \frac{\beta \Lambda^{-1} (N_{De})^2}{1 + (N_{De})^2} \right)^{-1} \right]^2} \quad (51)$$

## I.2.5 Les dispersions d'hydrates

La rhéologie des dispersions (fluides chargés de particules solides) est très proche de celle des émulsions vue précédemment. Lorsque l'on considère que les gouttes de phase interne des émulsions sont indéformables alors l'étude rhéologique de ces émulsions et des dispersions est identique. Dans le cas contraire, la rhéologie des dispersions implique des modèles incluant la présence d'une phase solide au sein de l'émulsion.  $\phi$  la fraction volumique de phase dispersée qui peut être liquide et/ou solide. La phase continue peut être un liquide monophasique ou une émulsion (dans le cas de la cristallisation).

### I.2.5.1 Rhéologie des dispersions

Notons d'abord que, quelques travaux ont été réalisés sur les émulsions contenant des particules solides. La viscosité relative de ces dispersions peut être calculée par les modèles développés pour prédire la viscosité des suspensions en considérant que l'émulsion se comporte en tant que phase continue vis-à-vis des solides.

#### I.2.5.1.1 Le modèle de Richardson et ces différentes formes

Richardson (1958) a modifié le modèle d'Einstein en incluant un paramètre  $a$  qui est habituellement supérieur à 2,5.

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \exp(a\phi) \quad (52)$$

avec  $\mu_c$  la viscosité de la phase continue.

Cette équation est valable pour de faible fraction volumique de phase dispersée.

Dans le cas de dispersions newtoniennes composées d'une phase dispersée solide dans une phase continue étant une émulsion, l'équation (52) peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \exp(a\phi_s) \quad (53)$$

avec  $\mu_c$  la viscosité de la phase continue donc de l'émulsion et  $\phi_s$  la fraction volumique de phase dispersée solide

Pal et Masliyah (1990) ont appliqué ce modèle aux dispersions composées de particules solides de polystyrène comme phase dispersée. Ces auteurs ont montré que cette équation prédit correctement la viscosité des dispersions étudiées lorsque la fraction volumique de phase dispersée est inférieure à 0,16.

Pour les suspensions newtoniennes composées de particules sphériques solides Barnea et Mizrahi (1973) ont développé une formule corrélant la viscosité de telles suspensions.

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \exp\left(\frac{2,66\phi_s}{1-\phi_s}\right) \quad (54)$$

Roscoe (1952) a développé une formule permettant de prévoir la viscosité des systèmes newtoniens polydispersés:

$$\frac{\mu}{\mu_c} = (1-\phi_s)^{-2,5} \quad (55)$$

Et pour des systèmes contenant des particules de taille uniforme, il a proposé de modifier l'équation (55) en :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = (1 - 1,35\phi_s)^{-2,5} \quad (56)$$

### I.2.5.1.2 Les modèles utilisant la fraction volumique d'entassement maximal

#### I.2.5.1.2.1 Le modèle de Mooney

Mooney (1951) a été le premier à considérer que le volume occupé par des particules solides dans une phase continue est supérieur au volume réel de particule. Ce volume de particule est directement lié à la fraction volumique d'entassement maximal.

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \exp\left(\frac{[\mu]\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}}\right) \quad (57)$$

Avec  $\phi_{\max}$  la fraction volumique d'entassement maximal.

Et  $[\mu]$  la viscosité intrinsèque et est définie mathématiquement comme étant :

$$[\mu] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \left( \frac{\mu_r - 1}{\phi} \right) \quad (58)$$

Pour des sphères rigides dans une suspension diluée la viscosité intrinsèque est égale à 2,5 (Einstein).

Quelques aménagements ont été apportés au travail de Mooney, Chong (1971) :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \left[ 1 + \frac{[\mu]\phi_{\max}}{2} \left( \frac{\frac{\phi}{\phi_{\max}}}{1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}} \right) \right]^2 \quad (59)$$

Krieger et Dougherty (1972) :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \left[ 1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right]^{-[\mu]\phi_{\max}} \quad (60)$$

Quemada (1978) :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \left[ 1 - \frac{[\mu]\phi}{2} \right]^{-2} \quad (61)$$

Barnes & al (1994) ont réalisé des travaux pour évaluer la viscosité intrinsèque de diverses suspensions et en ont déduit que ces valeurs sont fonction de la géométrie des particules et du degré de cisaillement auquel elles sont soumises. Ils ont obtenu des valeurs de  $[\mu]$  variant de 2,7 à 9. L'écart à la valeur théorique de la viscosité intrinsèque, c'est-à-dire 2,5, peut être dû à la forme des particules mais aussi à l'agrégation de celles-ci, aux interactions particules/particules et/ou aux interactions particules/phase continue.

*I.2.5.1.2.2 Le modèle de Mills-Camargo*

Camargo (2001) a utilisé le modèle de Mills comme base de son travail pour mettre au point un nouveau modèle. Pour cela il considère les particules élémentaires d'hydrates comme étant des sphères monodisperses de diamètre  $d_p$ . Il définit l'agrégation des particules d'hydrates comme des objets fractals de dimension fractale  $F$  et de diamètre de giration  $d_A$ . Il obtient donc le nombre de particules par agrégats par la relation suivante :

$$N \approx \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^F \quad (62)$$

L'auteur considère que la fraction volumique réelle de la phase dispersée doit être remplacée par la fraction volumique effective ( $\phi_{eff}$ ) vu la structure fractale des agrégats. Cette fraction volumique effective représente la fraction volumique apparente occupée par la phase dispersée. Lors de la cristallisation des hydrates, engendrant la formation d'agrégats poreux, une fraction non négligeable de phase dispersée est piégée au sein des agrégats ce qui à pour effet d'augmenter la fraction volumique de phase dispersée. Cette nouvelle fraction volumique est appelée fraction volumique effective. La viscosité relative de tels systèmes s'exprime alors sous la forme :

$$\mu_r = \frac{1 - \phi_{eff}}{\left( 1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m} \right)^2} \quad (63)$$

L'expression de la fraction volumique effective de la phase dispersée devient alors :

$$\phi_{eff} \approx \phi \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^{3-F} \quad (64)$$

Camargo (2001) remarque que l'équation (62) n'est valable que lorsque la taille des agrégats est nettement supérieure à celle des particules primaires ( $d_A \gg d_p$ ;  $N \gg 1$ ). Il suppose, par continuité, que cette équation reste valable lorsque  $N$  tend vers 1 et considère alors  $F$  comme un paramètre empirique. La dimension fractale des agrégats sous cisaillement est généralement comprise entre 2 et 3 suivant le mécanisme d'agrégation dominant entre les mécanismes agrégat-agrégat et particule-agrégat.

L'auteur a considéré les forces appliquées sous cisaillement pour définir la taille maximale des agrégats. Pour cela, il considère les forces de cisaillement responsables de l'attrition et les forces d'attraction des particules responsables de la formation des agrégats. Il exprime alors la dimension maximale des agrégats présents dans une suspension lorsque le mécanisme de désagrégation est l'érosion de micro-agrégats par :

$$d_{A,max} \approx \left[ \frac{F_a (d_p)^{2-F}}{\mu \dot{\gamma}} \right]^{1/(4-F)} \quad (65)$$

Où  $F_a$  est la force d'attraction entre les particules primaires.

Il obtient alors l'expression de la viscosité de la suspension :

$$\mu_r = \frac{1 - \left\{ \phi \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^{3-F} \right\}}{\left( 1 - \left\{ \frac{\phi}{\phi_m} \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^{3-F} \right\} \right)^2} \quad (66)$$

En considérant qu'à l'équilibre,  $d_A = d_{A,max}$ , l'expression de  $d_A$  est alors :

$$d_{A,max} = \left[ \frac{F_a (d_p)^{2-F} \left( 1 - \left\{ \frac{\phi}{\phi_m} \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^{3-F} \right\} \right)^2}{\mu_0 \left( 1 - \left\{ \frac{\phi}{\phi_m} \left[ \frac{d_A}{d_p} \right]^{3-F} \right\} \right) \dot{\gamma}} \right]^{1/(4-F)} \quad (67)$$

L'auteur a fixé arbitrairement  $F=2,5$  et  $\phi_m=4/7$ .

Globalement, l'évolution de la viscosité relative des suspensions en fonction de la vitesse de cisaillement est correctement décrite par le modèle.

### ***1.3 Différents types d'additifs.***

La dispersion des hydrates dans une phase condensat par des anti-agglomérants est une alternative aux inhibiteurs cinétiques ou thermodynamiques pour empêcher la formation de prise d'hydrate dans une canalisation de production de gaz ou de pétrole.

#### **1.3.1 Les additifs thermodynamiques**

Les inhibiteurs thermodynamiques, comme les alcools, empêchent la formation d'hydrate en décalant les conditions d'équilibre thermodynamiques de sorte que de plus basses températures et de plus hautes pressions soient exigées pour former des hydrates. L'efficacité de ces inhibiteurs est bien connue, mais de grandes concentrations sont nécessaires.

#### **1.3.2 Les additifs cinétiques**

Les inhibiteurs cinétiques, qui ne décalent pas les conditions d'équilibre de l'hydrate, diminuent plutôt la vitesse à laquelle les hydrates se forment, conduisent à la formation après une période plus longue que le temps de séjour de l'eau dans une ligne de gaz ou de pétrole. Les inhibiteurs cinétiques sont pertinents à des concentrations inférieures à celles des inhibiteurs thermodynamiques, mais perdent leur efficacité lorsque l'écart à la

température d'équilibre de l'hydrate à pression donnée augmente. Or les champs pétroliers nouvellement produits sont situés en eau de plus en plus profonde ce qui augmente la température d'équilibre  $T_e(P)$  alors que l'eau de mer reste à 4°C environ. La force motrice  $T_e(P)-T$  augmentant, les additifs cinétiques deviennent obsolètes.

### I.3.3 Les additifs tensio-actifs ou anti-agglomérants

Les anti-agglomérants restent actifs même pour des forces motrices  $T_e(P)-T$  très élevées. Les anti-agglomérants permettent la mise en suspension des cristaux d'hydrate dans le condensat. Cette combinaison laisse des hydrates dispersés en tant que petites particules dans la phase huile et empêche l'accumulation d'hydrates. Cette méthode, tout en ne stoppant pas la cristallisation, empêche des colmatages d'hydrate dans les canalisations.

### I.3.4 Les tests sur champs

Plusieurs publications font état d'essais réalisés dans des conditions d'exploitation réelles.

LEPORCHER *et al.* (1998) présentent des résultats obtenus dans une conduite de transport multiphasique de 12 pouces de diamètre et 17 km de long. Des tests de présélection en pilote de laboratoire, suivant la procédure décrite par GAILLARD (1996), ont révélé le bon potentiel de l'additif THI 178D. Ces résultats ont été confirmés par les mesures sur site, puisque cet inhibiteur a remplacé avec succès le méthanol dans la prévention du bouchage de la conduite. Cependant, de gros problèmes de moussage de la phase liquide ont conduit à l'arrêt de l'installation. Ces problèmes semblent résolus avec l'adoption de la nouvelle génération de formulations d'additifs (THI 370).

Les résultats de laboratoire obtenus par l'équipe de SLOAN ont été appliqués par Texaco (Notz & *al.*, (1995)) dans plusieurs puits de gaz du Wyoming, ainsi que dans diverses conduites de transport (Texas et Wyoming). La PVP (PolyVinylPyrrolydone) s'est révélée être un bon inhibiteur de bouchage dans les puits, mais son efficacité demeure insuffisante dans certaines conduites. Une étude de coûts a montré les économies réalisées par le remplacement du méthanol par la PVP.

BLOYS & *al.* (1995) font état de résultats similaires lors de l'emploi de l'additif GAFFIX VC-713 dans une conduite sous-marine de 8 pouces et 9,4 km issue d'un puits de gisement de gaz ARCO situé en Mer du Nord. Cet inhibiteur s'est révélé aussi efficace que le traditionnel mono-éthylène glycol. L'utilisation de méthanol a toutefois été nécessaire afin de dissocier des hydrates s'étant formés à plusieurs reprises. Enfin, l'évaluation économique n'a pas permis de trancher de manière définitive entre les deux techniques. Cependant, l'augmentation constante du prix des additifs thermodynamiques de type alcools tend à rendre les inhibiteurs cinétiques plus compétitifs.

## ***1.4 Etat de l'art sur la production d'hydrates de méthane en production pétrolière***

### **1.4.1 Appareillages expérimentaux existants**

Le nombre de dispositifs expérimentaux permettant l'étude de la circulation d'hydrates de gaz est important. Nous avons listé ci-dessous ceux pour lesquels nous avons pu collecter les dimensions, pressions d'usage et particularités de fonctionnement.

<b>Lieu</b>	<b>Centre</b>	<b>Diamètre [m]</b>	<b>Longueur [m]</b>	<b>Pression [bars]</b>	<b>particularités</b>
Colorado USA	School of mines, center for hydrates research	0,048	0,2	210	Introduction de particules de glaces
Houston, Texas USA	Exxon production research company	0,0127			Hydrates de THF
		0,102			
Trondheim Norvège	Norwegian university of science and technology	0,08	4,17	120	Production des hydrates dans un réacteur puis injection dans la boucle pilote
		0,02	3,71		
Houston, Texas USA	Texaco upstream technology	0,049	31,7	137	Circulation réalisée par pompe Leistritz
Solaize France	Institut français du pétrole	0,05	140	100	Circulation réalisée par pompe Moineau
Saint Etienne France	Ecole nationale supérieure des mines	0,0127	42	100	Circulation réalisée par gaz lift : pas de dégradation de la structure des hydrates
Pau France	Total	0,0254	17,5	100	Circulation réalisée par pompe Moineau

**Tableau I-5: énumération non exhaustive des appareillages expérimentaux existants**

### 1.4.2 Mise au point sur le transport d'hydrates de gaz

Hammerschmidt fut le premier en 1934 à identifier les hydrates comme étant la cause principale des problèmes de bouchage des canalisations de gaz naturel. Suite à ses études, beaucoup de travaux ont été réalisés pour déterminer les conditions thermodynamiques de formation et de dissociation des hydrates.

Le premier objectif des opérateurs a été, tout d'abord, de déterminer les conditions d'équilibre (très variables en fonction de la composition des gaz), puis de mettre au point des additifs antigels.

Scauzillo en 1956 a étudié l'efficacité des hydrocarbures liquides et des glycols comme agents inhibiteurs de la formation des hydrates. Il a réalisé ses travaux dans une cellule Pression, Volume, Température (PVT). Ses principales conclusions sont les suivantes :

- La température de formation est abaissée par la présence de la phase organique.
- Plus le rapport massique gaz/huile est faible et plus la diminution de la température d'équilibre est importante.
- Plus l'huile est légère et plus la diminution de la température est importante.
- La quantité d'hydrates formée est plus importante en présence d'une phase organique.

L'auteur a réalisé ses mesures de températures lors de la formation des hydrates laquelle dépend de la cinétique et non pas sur la dissociation qui, elle, ne dépend que de la thermodynamique du système étudié. Par conséquent, Scauzillo (1956) a montré que la présence de la phase huile influence la cinétique de formation des hydrates de gaz.

Saifeev et Lobkov en 1965 ont étudié l'effet des tensio-actifs sur la formation des hydrates. Pour ce faire, ils ont entrepris la construction de deux appareillages expérimentaux : une cellule PVT en laboratoire et le second est un banc de chantier.

Les résultats obtenus avec la cellule PVT ont montré que :

- Les tensio-actifs hydrosolubles ralentissent le processus de formation.
- Avec ces tensio-actifs, les hydrates formés sont moins denses, friables et facilement éliminés par le courant de gaz.

Le banc de chantier est constitué d'une conduite de 0,0381 m de diamètre et 70 m de long. Celle-ci est connectée à un puits de gaz à condensat. De l'eau et des solutions de tensio-actifs hydrosolubles ou du pétrole à condensat sont pulvérisés en tête de puits. Ces études ont révélé que :

- Les tensio-actifs hydrosolubles ralentissent effectivement la formation des hydrates comme l'avaient montré les études en laboratoire.
- Les tensio-actifs liposolubles abaissent la température de formation des hydrates de gaz même pour des rapports gaz/huile très élevés.
- Les tensio-actifs étudiés forment une pellicule hydrophobe sur la paroi de la conduite qui s'oppose donc à l'agrégation et au dépôt des hydrates.

Sugier propose, en 1987, une nouvelle méthode permettant d'éviter les problèmes liés aux hydrates dans les écoulements polyphasiques en conduite. Il propose d'injecter des additifs inhibant l'agglomération des cristaux d'hydrates. Par conséquent, il devient possible de transporter des hydrates dans une phase hydrocarbure liquide.

Nygaard en 1989 a utilisé un simulateur circulaire d'écoulement PETRECO pour étudier l'influence de la phase huile sur la température de formation dans les conditions d'écoulement polyphasique. La particularité de cet appareillage est la possibilité de simuler le régime d'écoulement polyphasique intermittent (arrêt-redémarrage) ce qui permet d'étudier l'influence de la vitesse d'écoulement et de la stagnation du fluide dans la conduite sur la température et la cinétique de formation des hydrates de gaz dans une phase organique liquide. Il en conclut que

- La phase huile abaisse la température de formation des hydrates par rapport à celle calculée par les modèles thermodynamiques.
- La vitesse d'écoulement et la teneur en eau n'influent pas la température de formation.
- La nature de l'émulsion réalisée avant la cristallisation des hydrates est très importante car si celle-ci est correctement dispersée alors la cristallisation des hydrates n'entraîne pas de bouchage de la conduite. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser des additifs ou de fortes vitesses d'écoulement de manière à maintenir une émulsion fine.
- Une très faible quantité d'hydrates suffit à boucher la conduite alors que le transport des hydrates peut être réalisé avec des quantités nettement plus importantes. Il en déduit que ce phénomène est certainement dû à la taille des particules d'eau formées pendant l'émulsification.
- La vitesse d'écoulement influe sur les propriétés mécaniques des hydrates. Il remarque qu'à faible vitesse d'écoulement la conduite est obstruée par les hydrates.

Becke a étudié en 1992 les conditions d'équilibres des hydrates de gaz en présence d'une phase hydrocarbure. Il a déterminé la capacité d'une huile à abaisser la température de dissociation. Ceci permettrait de diminuer la quantité d'inhibiteur thermodynamique utilisée. Pour ce faire, il a utilisé une cellule PVT comme appareillage, du méthane pur, de l'éthane, du propane et des mélanges comme phase gazeuse, des alcanes liquides, des cyclo-alkanes, des aromatiques, des bruts et des mélanges comme phase organique.

- La température de dissociation est significativement diminuée avec la présence de la phase hydrocarbure comparé à l'adjonction de méthanol.
- L'effet inhibiteur de la phase organique est perceptible si cette phase est en équilibre avec la phase gazeuse. Cet effet est négligeable lorsque cette phase gazeuse est du méthane pur.
- Cet auteur pense que la raison pour laquelle cette phase organique possède un effet inhibiteur est la solubilité sélective des molécules formatrices d'hydrates dans l'huile.
- Il remarque que l'effet inhibiteur diminue avec la masse moléculaire moyenne de la phase organique et augmente avec sa quantité.

Skovborg en 1993 a obtenu des résultats montrant que la phase de nucléation est plus rapide si la phase organique est en équilibre avec la phase gazeuse.

- Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Scauzillo (1956), Saifeev et Lobkov (1965) et Nygaard (1989)

Reed a effectué ses travaux en 1994 sur une boucle de 0,0972 mètre de diamètre permettant l'écoulement de fluide polyphasique.

- Ces études ont montré que la présence de la phase huile diminue la température de formation et que cet effet est proportionnel à la vitesse de refroidissement des fluides et aussi inversement proportionnel au cisaillement et donc à la vitesse d'écoulement.

Fadnes a mis au point en 1996 un protocole expérimental permettant d'évaluer l'effet inhibiteur d'une phase organique au colmatage due aux hydrates. Pour cela, il a

caractérisé le pouvoir émulsifiant, la teneur en composés aromatiques (résines et asphaltènes), la tension interfaciale eau/huile, la courbe de dissociation des hydrates et le pouvoir d'obstruction de trois huiles différentes. L'auteur en a déduit que :

- La teneur en composés polaires est directement proportionnelle à son pouvoir émulsifiant et inversement proportionnelle à son potentiel d'obstruction de conduites.
- La relation reliant la tension interfaciale eau/huile et le potentiel d'obstruction est peu claire.
- La présence de paraffines permet le transport des hydrates de gaz dans un écoulement.

Gjertsen (1996) a orienté ses travaux sur l'influence des inhibiteurs thermodynamiques sur la capacité des hydrates à obstruer des conduites. Ses études expérimentales ont été effectuées avec un simulateur circulaire PETRECO et les fluides utilisés étaient composés de gaz, d'eau et de condensat. Les principales conclusions sont que:

- Les inhibiteurs thermodynamiques favorisent le dépôt des hydrates sur les parois et par conséquent le bouchage des conduites. Ces résultats sont identiques aux essais réalisés sur le champ de Tommeliten.
- Une légère augmentation du sous-refroidissement est nécessaire à la formation des hydrates à faible vitesse d'écoulement.
- L'obstruction des conduites est plus fréquente à faible vitesse d'écoulement et ceci est dû aux faibles contraintes de cisaillement aux parois.

Palermo a testé l'effet d'additif dispersant sur la capacité des condensats à transporter des cristaux d'hydrates dans une boucle de 0,0493 mètre de diamètre et 140 mètres de longueur. Il en a déduit que :

- Sans additif, la formation d'hydrates modifie les propriétés interfaciales du système étudié. C'est-à-dire qu'avant la cristallisation, l'eau est correctement dispersée dans la phase organique (ceci est dû au cisaillement) alors qu'après la cristallisation, les hydrates se séparent du condensat. La présence de bouchons d'hydrates s'écoulant dans la phase huile rend la phase liquide hétérogène.
- Les bouchons sont détruits aisément par le cisaillement dû à l'écoulement dans les zones liquides alors qu'ils sont très compacts et adhèrent fortement à la paroi dans les zones polyphasiques.
- En présence d'additif dispersant, les émulsions sont stables avant la cristallisation. Après formation des hydrates, les cristaux restent dispersés dans le condensat et par conséquent le fluide reste homogène. Dans ce cas, il n'y a pas de dépôt d'hydrate dans les zones liquides alors qu'il en existe dans les zones gazeuses. L'auteur explique ce phénomène en mettant en cause le caractère liposoluble des additifs utilisés et donc de l'inefficacité de celui-ci dans la phase gazeuse.

Leporcher a étudié en 1998 l'effet dispersant des tensio-actifs naturels tel que les résines et les asphaltènes. Il voulait corréliser la capacité des cristaux à se maintenir en suspension dans la phase organique et les propriétés physico-chimiques de cette phase. L'auteur a réalisé des expériences avec des fluides composés de diverses huiles, divers teneurs en eau et divers additifs. Les constats sont les suivants :

- La présence de paraffines disperse les cristaux d'hydrates dans la phase organique (résultats identiques à ceux de Fadnes (1996))
- Les tensio-actifs naturels peuvent présenter des effets similaires aux dispersants.

- La corrélation recherchée entre le transport d'hydrates et les propriétés physico-chimiques de l'huile n'a pu aboutir.

Palermo et Morel (1999) ont étudié l'influence de la présence de l'huile et de sa composition sur la cristallisation des hydrates. Ils en ont déduit que :

- Pour les études réalisées avec un condensat, le régime hydrodynamique n'influe pas sur la température de cristallisation alors que pour les huiles, ce paramètre diminue lorsque l'écoulement est peu agité.
- Les huiles légères ont une meilleure capacité de transport des cristaux ce qui est encore plus remarquable avec la présence de dispersant.
- L'obstruction est possible avec de très faibles quantités d'hydrates formées (3%).

Anderson (1999) a réalisé des travaux sur les propriétés rhéologiques des hydrates. Pour cela, il a utilisé des rhéomètres capillaires de 0,02, 0,01 et 0,008 mètres de diamètre. Les phases continues testées sont de l'eau, du gazole contenant diverses fractions volumiques de cristaux d'hydrates : 1% à 20,5%.

- Il n'a pas décelé de dépôts d'hydrates sauf pour les émulsions, instables avant cristallisation, réalisées avec du gazole.
- L'auteur a déterminé que la viscosité des dispersions augmente avec la teneur en hydrate.
- Le caractère rhéofluidifiant des suspensions étudiées est plus marqué avec l'augmentation de la teneur en hydrate.
- A fort débit, l'auteur a remarqué que les différences de pression engendrées par l'écoulement des suspensions sont identiques à celles engendrées par la phase huile seule au même débit et ceci à toutes les concentrations en cristaux étudiées. Ce phénomène est interprété par Anderson comme résultant de la migration des particules solides vers le centre de la conduite et par conséquent apparition d'un film de phase organique à la paroi.

Camargo (2000) a étudié le comportement de suspensions composées d'huile ou de condensat et d'hydrates de méthane. Ces études sont complémentaires à notre travail car Camargo explique la rhéologie de tels systèmes après formation des hydrates alors que nous considérons la formation des hydrates au sein d'émulsions.

- Il a remarqué que les suspensions d'hydrates dans une huile asphalténique ont un comportement rhéofluidifiant typique des suspensions agrégées. Il a établi un modèle rhéologique décrivant ce comportement rhéofluidifiant des suspensions agrégées faisant intervenir la dimension fractale des agrégats formés. Pour ce faire, il a supposé que la particule élémentaire d'hydrate correspond à une gouttelette d'eau de l'émulsion. Cette démarche lui a permis d'estimer la force d'attraction existant entre les particules d'hydrate (de l'ordre du mN/m). Il en conclut que l'adsorption d'asphaltènes à la surface des particules d'hydrate est à l'origine du comportement rhéofluidifiant des suspensions.
- Il a remarqué que les suspensions d'hydrates dans un condensat ont un comportement newtonien. Il en conclut que les interactions présentes dans les suspensions asphalténiques sont inexistantes au sein des suspensions contenant du condensat. De plus, il a remarqué qu'avec de tels systèmes, les viscosités relatives sont très élevées. Il attribue ce phénomène à l'aggrégation des particules d'hydrates pendant la phase de formation de ceux-ci. Les forces à l'origine de l'agglomération sont des forces capillaires (10 à 100 fois supérieures aux interactions entre les couches d'asphaltènes adsorbées). Camargo explique ce phénomène par l'existence de pontage d'eau libre entre les particules d'hydrates en phase de formation. Lorsque le processus de formation est terminé, il n'existe plus d'eau libre et ce

type d'interaction disparaît. Il en conclut que l'agglomération peut être représentée par la formation d'objet fractal formé à partir de plusieurs gouttelettes d'eau de l'émulsion et ces forces capillaires sont suffisamment importantes pour causer le bouchage de la conduite par agglomération de particules d'hydrates entre elles. La mouillabilité des particules d'hydrates est donc un paramètre important dans le processus d'agrégation ; Il en déduit que les asphaltènes présent dans une huile rendent les particules d'hydrates hydrophobes.

Le Tableau I-6 récapitule l'effet de différents paramètres sur la formation et le bouchage des hydrates en conduite.

<b>Paramètre étudié</b>	<b>Effet</b>	
Présence d'une phase organique	Température de formation	↓
	Température de dissociation	↓
	Quantité d'hydrates formés	↑
	Capacité de transport	↑
	Effet inhibiteur (avec la masse molaire de l'huile)	↓
Additifs tensio actifs	Cinétique de formation	↓
	Agrégation des particules	↓
	Stabilité des émulsions	↑
Teneur en eau	Température de formation	↔
Vitesse de l'écoulement	bouchage	↓
	Température de formation	↔
paraffines	Transport des hydrates	↑
Résines, asphaltènes	Dispersion des cristaux	↑
Teneur en hydrates	Comportement rhéofluidifiant	↑
	Bouchage à très faible teneur	
	Bouchage en zone polyphasique	↑
	Viscosité des dispersions	↑
Nature de l'émulsion (fine)	bouchage	↓

Tableau I-6: Effet de différents paramètres sur la formation des hydrates



## **Chapitre II : Dispositif expérimental**



## II Appareillage

### II.1 Dispositif expérimental permettant la formation et la circulation des hydrates de méthane

#### II.1.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental construit dans le cadre de cette thèse est une boucle de circulation reproduisant certaines conditions de l'écoulement d'un fluide pétrolier (émulsion eau dans huile) dans une conduite sous-marine, c'est-à-dire sous forte pression [1-10 MPa] et faible température [0-10 °C].

Les figures II-1 et II-2 représentent les différentes parties de ce pilote

- La boucle de circulation est un serpentin s'enroulant sur 3 niveaux,
- Le tube montant, plus souvent désigné dans sa terminologie anglosaxonne par « riser ». A la base de ce tube est injecté du méthane de façon à alléger la colonne de fluide pour créer un effet ascenseur (terminologie anglosaxonne « gaslift »). Cet effet gaslift est à l'origine de la circulation dans la boucle liquide grâce à la création d'une pression statique différentielle entre le bas du riser (eau, huile, gaz) et le bas du tube descendant (eau, huile) et donc par différence de masse volumique.

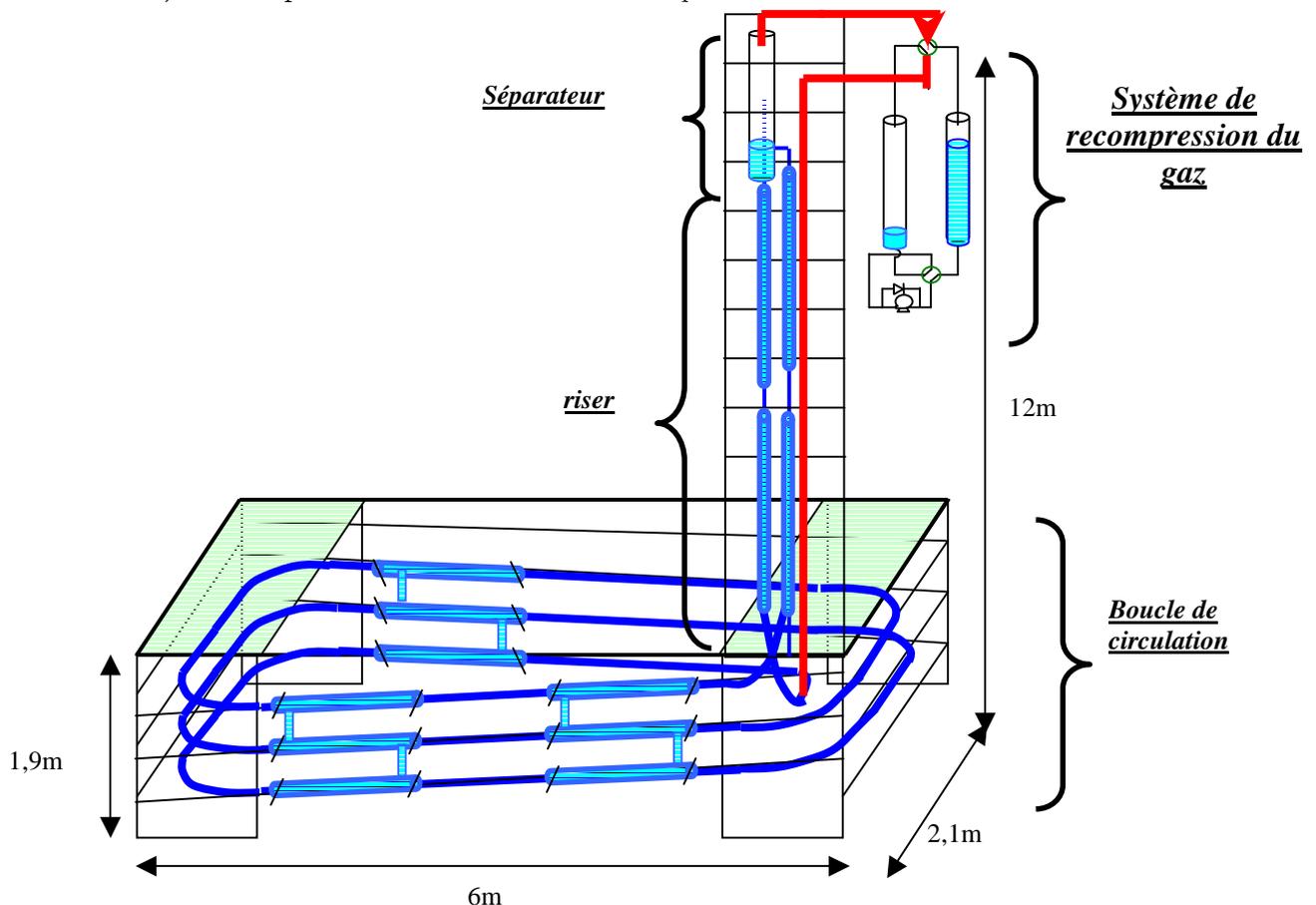


Figure II-1 : Schéma de l'ensemble de l'installation

- Le séparateur situé au sommet du riser va séparer par gravité la partie gaz, de la partie liquide (eau, huile) qui redescendra dans un tube parallèle au riser vers la boucle de circulation.
  - Le système de recompression des gaz qui récupère les gaz du séparateur pour les réinjecter au bas du riser après avoir augmenté la pression.
- Au bilan, nous observons que ce système expérimental est composé *in fine* de deux boucles circulant sur elles-mêmes : une liquide et une gaz. Ces deux boucles partagent une section commune composée du riser et du séparateur.

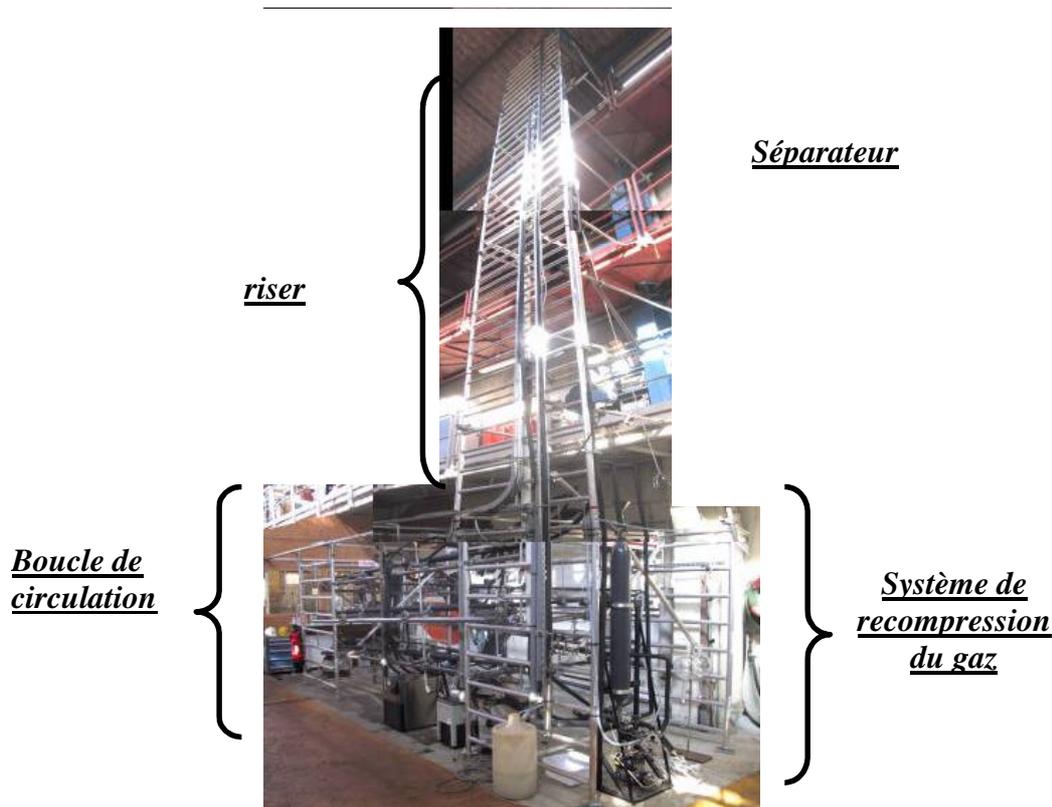


Figure II-2 : Photo de l'installation

### II.1.1.1 La boucle de circulation ou serpentín

#### II.1.1.1.1 Description

Cette partie de l'installation (Figure II-3) est composée d'un tube en inox 316L de 1,27 cm ( $1/2$  pouce) de diamètre externe et 1,02 cm de diamètre interne s'enroulant sur 3 niveaux dans une structure de 6 mètres de long, 3 mètres de large et 2 mètres de hauteur. Chaque niveau du serpentín est composé de 2 longues sections droites diamétralement opposées de 4m de longueur et de 2 sections droites courtes diamétralement opposées de 0,1 m. Les sections droites sont reliées entre elles par des coudes.

Les coudes ont été réalisés de manière à ne pas perturber l'écoulement. Pour cela, nous avons décidé de faire cintrer ces éléments avec un diamètre égal à 100 fois la valeur du

diamètre interne, c'est-à-dire 1 m. La longueur totale des 3 niveaux de serpentins est de 36,12 m.

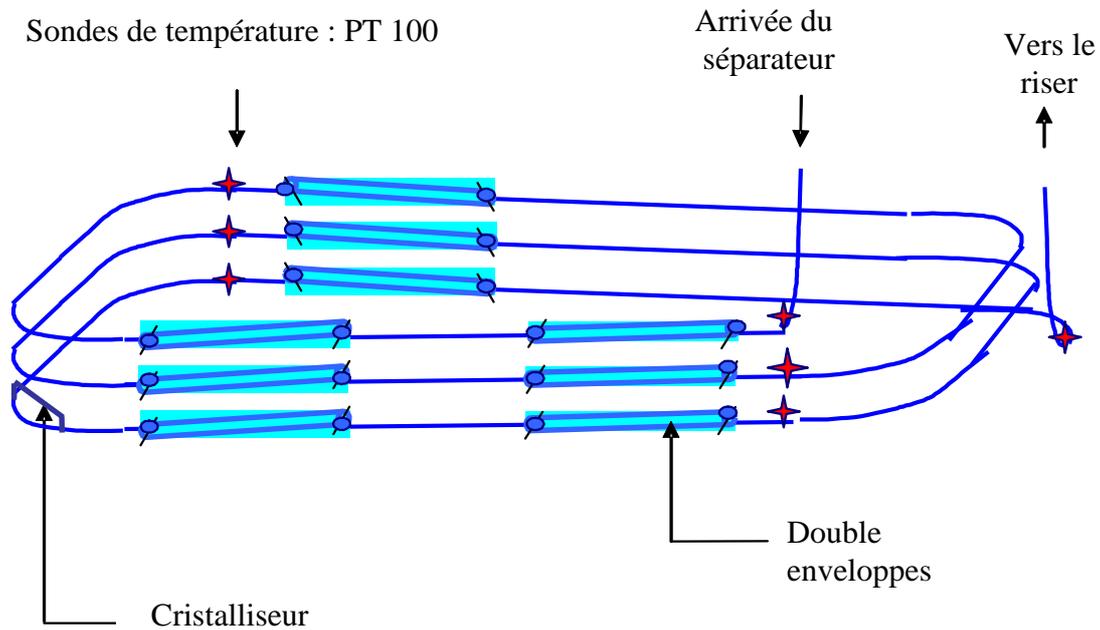


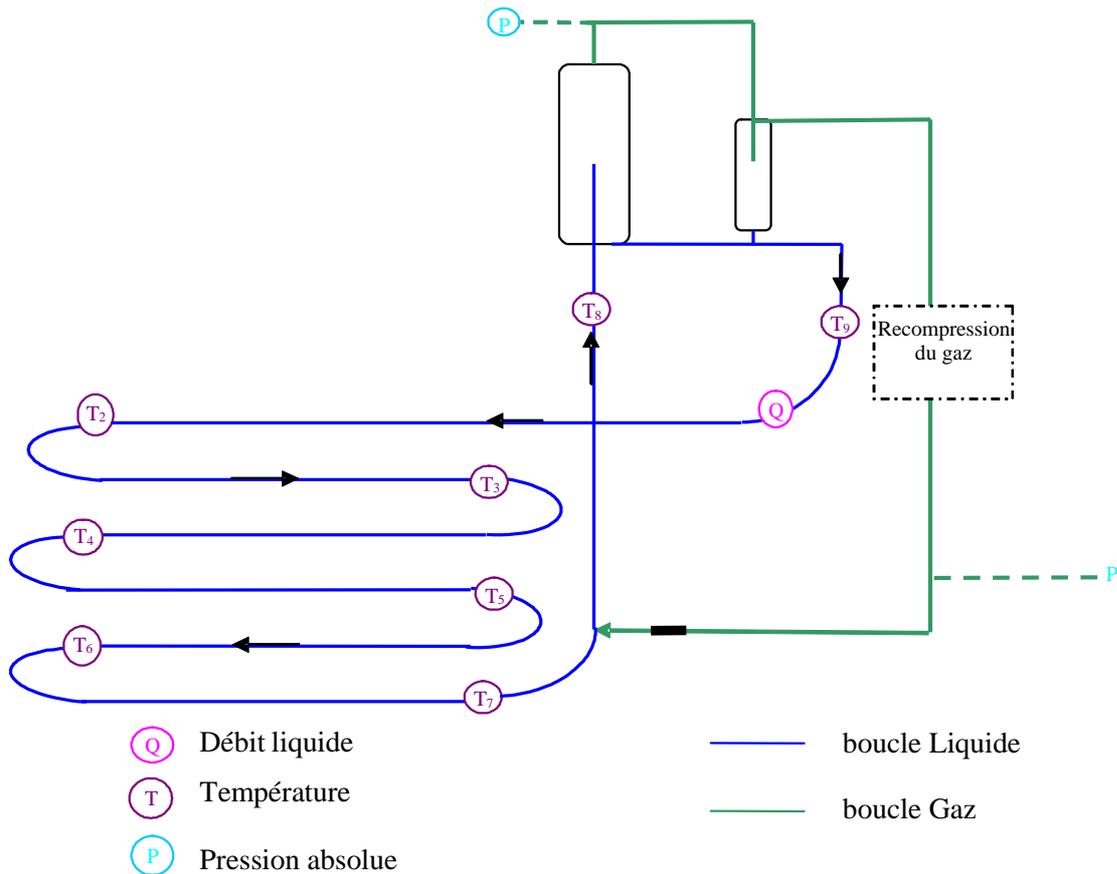
Figure II-3 : Schéma de la boucle de circulation

### II.1.1.1.2 Instrumentation

#### II.1.1.1.2.1 Température

La boucle de circulation est équipée de 9 échangeurs de chaleur permettant le contrôle de la température du fluide comme l'indiquent les figures II-3, II-4 et II-5. Ces échangeurs de chaleur sont des doubles enveloppes en inox, de 1 mètre de long et de 2,54 cm de rayon externe, reliées à un refroidisseur HUBERT UC015. Cet appareil fonctionne sur une zone de température de -10 °C à + 40 °C.

La température dans l'écoulement est mesurée en permanence par 7 sondes de type PT100, notées de  $T_2$  à  $T_8$ . La disposition de ces capteurs est indiquée sur la Figure II-3 (symbole  $\star$ )



**Figure II-4 : Schéma de l'instrumentation en température de l'installation**

#### II.1.1.1.2.2 Pression

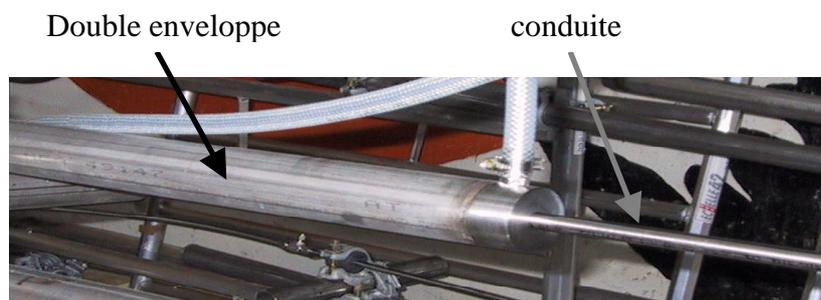
La pression statique maximale de fonctionnement de cet appareillage est de 80 bars. La pression est limitée par l'élément le moins résistant, ici les vannes quatre voies situées sur le système de recompression (voir Tableau II-1). Pour mesurer la pression absolue de l'installation, la boucle de circulation est équipée de deux capteurs de pression de marque Keller. Le premier est situé en haut du séparateur. Le deuxième est situé en bas de l'installation, sur une ligne gaz morte.

#### II.1.1.1.2.3 Pression différentielle

Cinq capteurs de pression différentielle, de type capteurs-transmetteurs piézorésistifs KELLER sont disposés sur la conduite (Figure II-18). Le capteur mesurant la perte de charge due à l'écoulement dans la boucle de circulation est noté  $\Delta P$ . Les autres capteurs sont notés de  $\Delta P_1$  à  $\Delta P_4$  (leur utilisation sera définie ci-dessous).

élément	quantité	Pression maximale de fonctionnement [bars]
Tuyauterie		>165
Vannes quatre voies	2	80
Séparateur	1	135
Ballasts	2	150
Débitmètre	1	100
Sondes PT100	7	>200
Capteur de pression	3	300
Capteur différentiel de pression	5	200
Raccords		>300
Pompe (système de recompression)	1	ne subit pas de pression de gaz

**Tableau II-1 : Pression maximale de fonctionnement des éléments et appareils de mesure constituant l'appareillage.**



**Figure II-5 : Double enveloppe de refroidissement**

#### II.1.1.1.2.4 Débit

Un débitmètre massique (dont l'incertitude de mesure est représentée sur la Figure II-6) de marque MICRO MOTION R050 est utilisé pour mesurer le débit au niveau du tube descendant, juste avant sa connexion sur le haut du serpentin (voir Figure II-4). Il s'agit d'un débitmètre à effet Coriolis, c'est-à-dire qu'il est sensible au débit massique de fluide, et qu'il est insensible à la nature du fluide qui peut-être polyphasique.

L'étendue de mesure nominale de cet appareil est de 0 à 900 L/h. La limite supérieure de cette étendue correspond au débit qui engendre une perte de charge d'environ 1 bar dans le débitmètre.

Le débit maximum est de 8160 L/h et l'incertitude de mesure est de  $\pm 1,0\%$  du débit (inclut les erreurs de répétabilité, de linéarité et d'hystérésis).

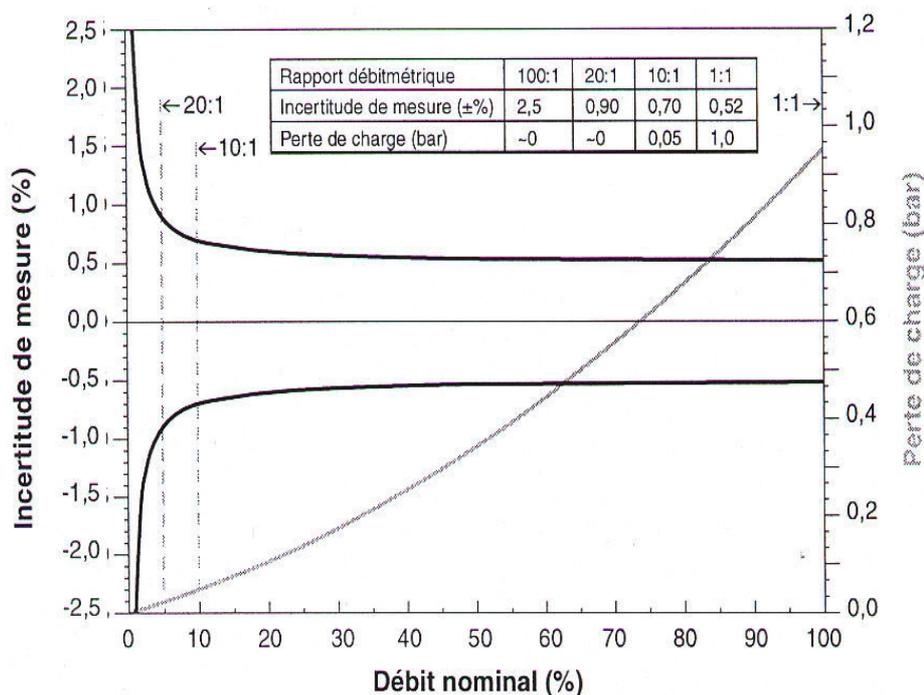


Figure II-6 : Données constructeur de l'incertitude de mesure du débitmètre en fonction du débit nominal.

## II.1.1.2 Le riser et la conduite descendante

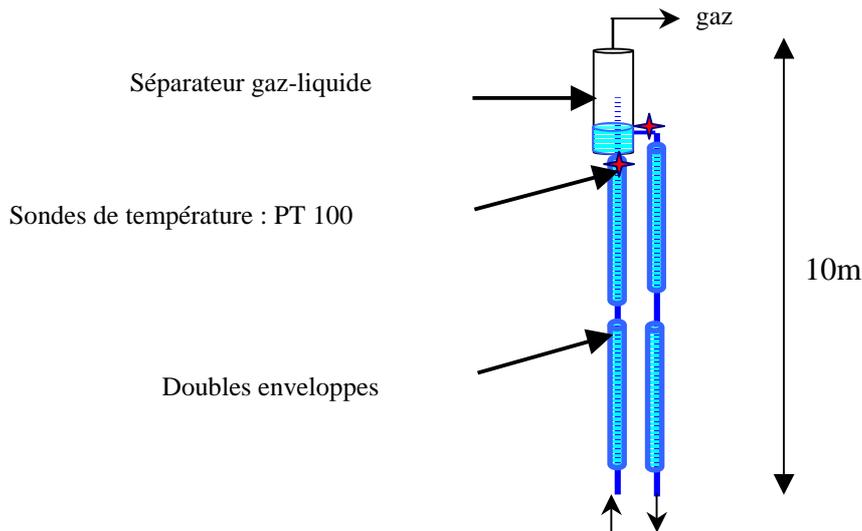
### II.1.1.2.1 Description

Ce riser (Figure II-7) mesure 10 mètres de haut environ et est réalisé en tube en acier inox 316L de 1,9 cm ( $\frac{3}{4}$  pouce) de diamètre externe et 1,73 cm de diamètre interne. La conduite descendante est également en tube inox 316L de  $\frac{3}{4}$  pouce de diamètre externe.

Ce matériel permet l'injection de méthane au point le plus bas du riser. Ce montage équivaut à faire buller du méthane dans l'émulsion.

- Il est donc conçu pour saturer l'huile en gaz. Ce riser transporte, jusqu'au séparateur (décrit ci-dessous) un fluide polyphasique composé jusqu'à quatre phases : l'huile et l'eau sous forme d'émulsion, le méthane gaz et les hydrates.

- De plus, l'injection de gaz permet d'alléger la colonne de fluide car la densité du gaz est inférieure à celle de l'émulsion. Ceci a pour principale conséquence de créer une différence de pression statique entre le bas du riser (dont la colonne est allégée par le gaz) et le bas du tube descendant. Cette différence de pression est à l'origine de l'écoulement (cf modélisation § II.1.2.2.3).



**Figure II-7 : Schéma du séparateur et des risers**

### *II.1.1.2.2 Contrôle de la température*

Cette partie du dispositif est, elle aussi, équipée de doubles enveloppes permettant le refroidissement à l'aide d'un fluide cryoporteur (*cryohydrone*). Ces doubles enveloppes sont au nombre de cinq (trois sur le riser et deux sur la conduite descendante). Elles sont réalisées en inox 316L et mesurent 2 mètres de longueur et 2,54 cm de rayon externe. Ces refroidisseurs sont reliés à deux cryothermostats positionnés en série et référencés Lauda RC6 et Lauda RE 307. Une pompe type GH 3k12 D404 de débit nominal de 5,7 L/min permet d'alimenter correctement ces doubles enveloppes positionnées verticalement.

### *II.1.1.2.3 Instrumentation*

Deux sondes de type PT100 mesurent la température à l'entrée et la sortie du séparateur se situant en haut du « riser » et du tube descendant.

Deux capteurs différentiels de pression sont placés sur le riser et le tube descendant.

Le capteur différentiel  $\Delta P_2$  mesure la différence de pression entre le bas du riser (au niveau de l'injecteur) et la phase gaz dans la ligne morte, dont la pression est sensiblement la même que celle de la phase gaz dans le séparateur.

Le capteur différentiel  $\Delta P_1$  donne la même indication pour le tube descendant, entre le haut du serpentin et la phase gaz dans la ligne morte.

### **II.1.1.3 Le séparateur**

Ce dispositif (Figure II-8 et Figure II-9) est localisé au sommet de l'appareillage et accueille le fluide polyphasique (gaz, liquides, solide) sursaturé en gaz provenant du riser. La fonction de cet élément est de séparer par gravité le gaz des autres constituants du fluide composé d'huile, de gouttes d'eau et de cristaux d'hydrates (Figure II-10).

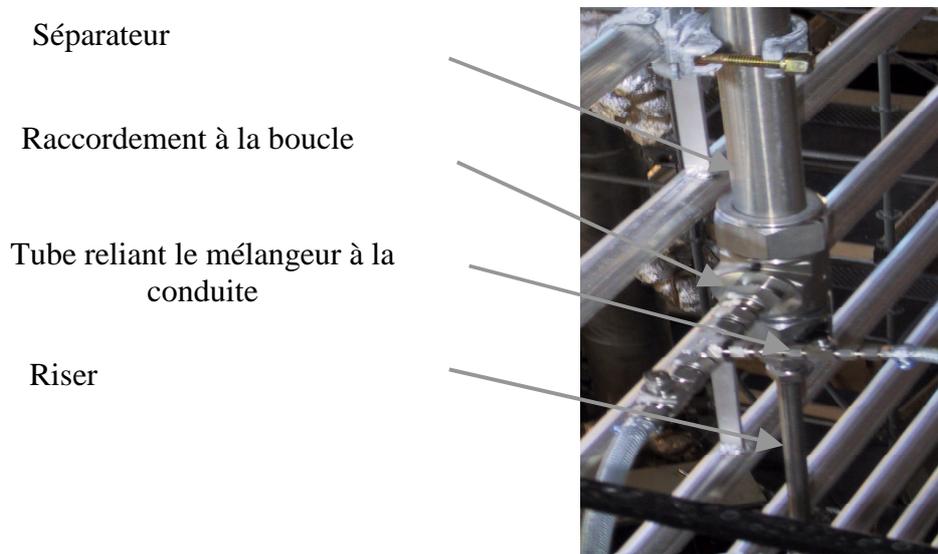


Figure II-8 : Photo de la partie inférieure du séparateur

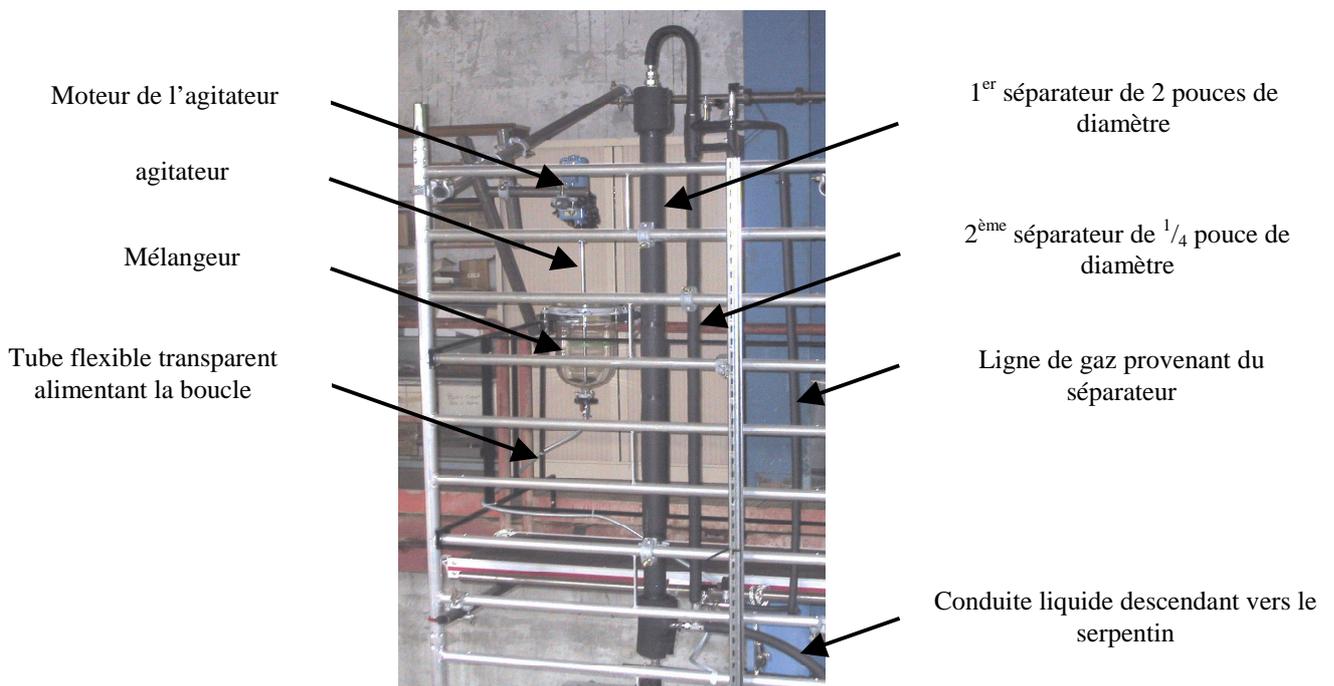


Figure II-9 : photos du séparateur

Pour ce faire (figure II-10), le séparateur (1) est constitué d'un cylindre de 2 pouces de diamètre externe et de 220 cm de hauteur. A l'extrémité inférieure, se situe un assemblage de raccords permettant l'élargissement du diamètre de 1,9 cm ( $\frac{3}{4}$  pouces) correspondant au diamètre du riser (3) à 5,08 cm (2 pouces). A l'extrémité supérieure, un dispositif similaire

permet de réduire le diamètre de 5,08 cm à 0,95 cm pour se raccorder au système de recompression de gaz (4). Le fluide polyphasique arrive dans le séparateur par le riser qui pénètre à l'intérieur du séparateur sur une hauteur de 1,5 mètres. Ce tube remontant dans le séparateur est surplombé d'une pièce de « teflon » (5) permettant de briser le jet de liquide. De plus, pour éliminer les dernières gouttes entraînées par le gaz, un second séparateur (6) de plus petite dimension est placé en série avec le précédent.

Une pièce de « Teflon » (7) a été positionnée au bas du séparateur principal pour éviter l'accumulation de matière entre la partie inférieure du séparateur et la conduite de retour du fluide.

A l'extrémité inférieure du second séparateur, se situe un tube de  $\frac{3}{4}$  pouce (8) de diamètre ramenant le fluide dans la boucle de circulation. Situé à la sortie liquide du séparateur, à 10 m au-dessus de la boucle, il transporte l'émulsion saturée en méthane et les hydrates.

Un capteur de pression différentielle noté  $\Delta P_4$  permet de quantifier la hauteur de liquide présente dans le séparateur.

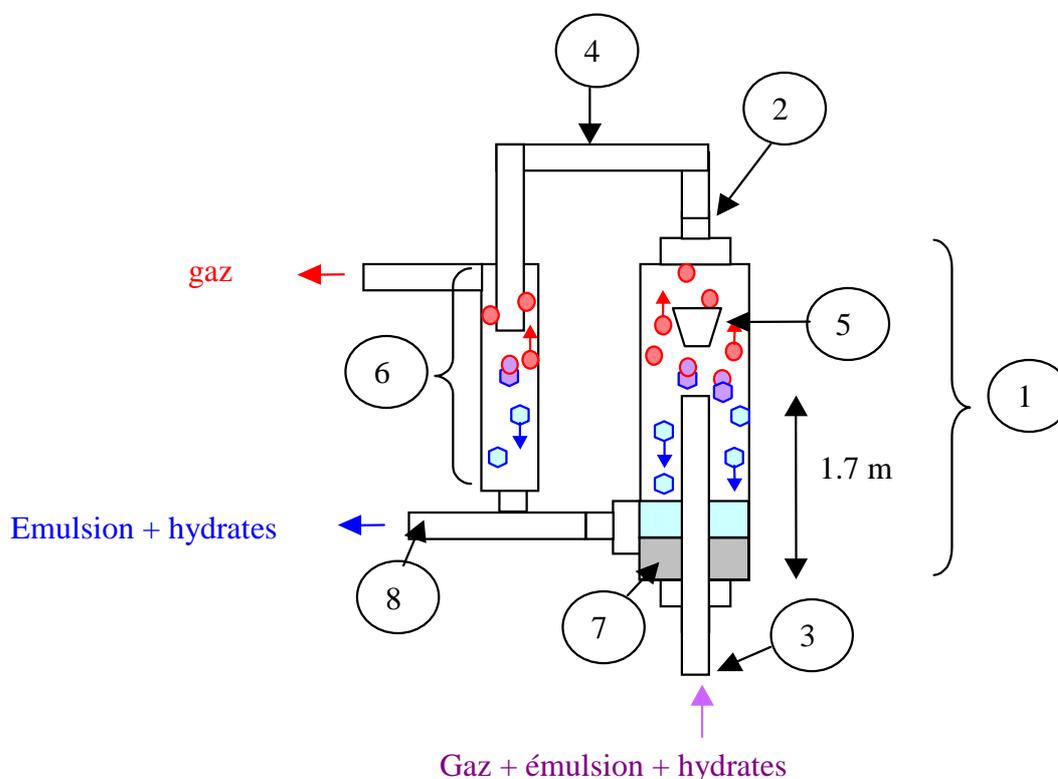


Figure II-10 : Schéma du séparateur gaz-liquide.

#### II.1.1.4 Le mécanisme de compression du gaz

La force motrice de l'écoulement résulte de l'allègement de la colonne de fluide dans le riser. Le principe est d'injecter du méthane gazeux en bas du « riser » après l'avoir récupéré dans le séparateur, 10 m plus haut.

Aussi, après séparation, le gaz a besoin d'être recomprimé avant d'être ré-injecté.

Un capteur de pression différentielle noté  $\Delta P_3$  permet de mesurer la perte de charge entre l'injecteur et le bas du serpentín.

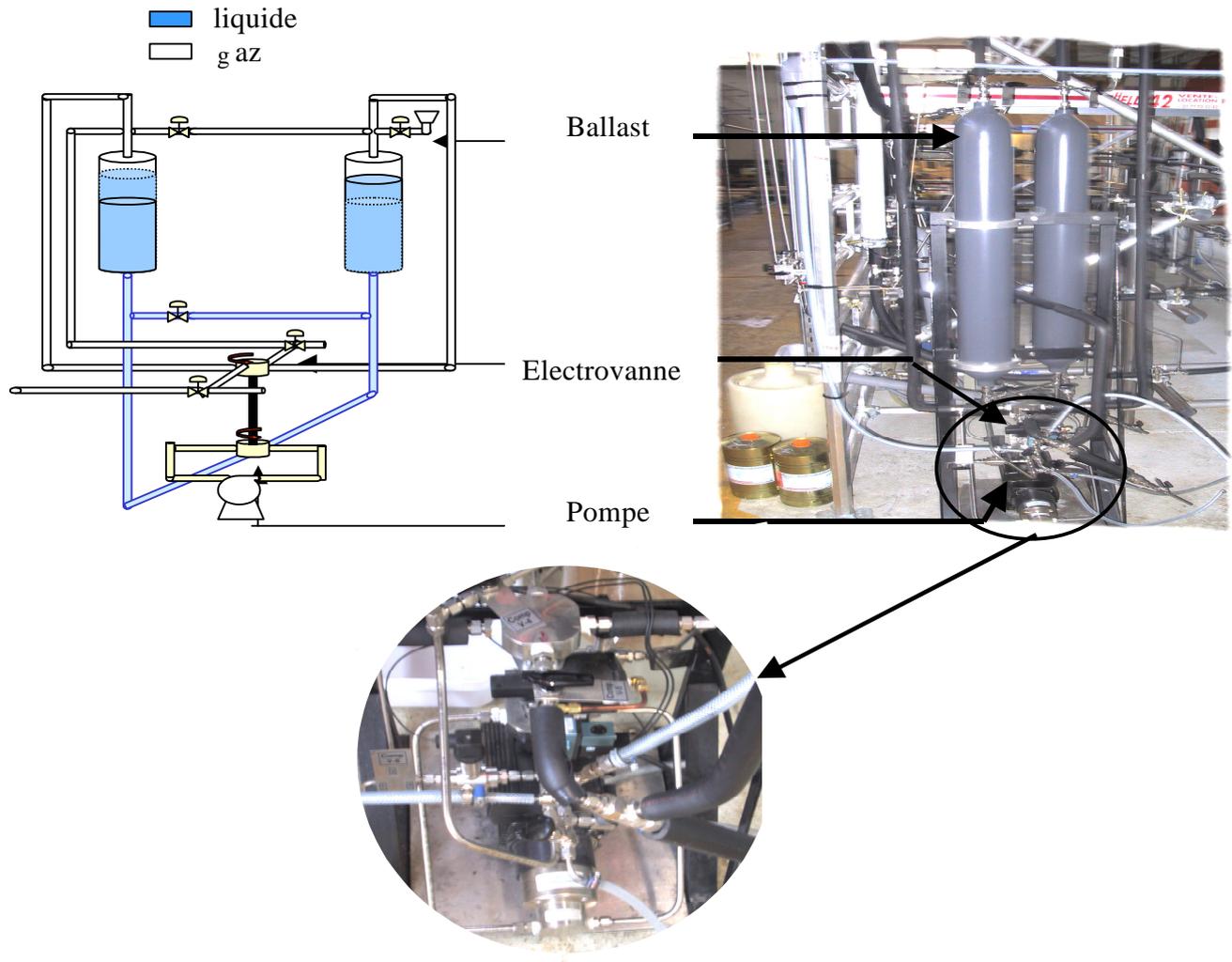


Figure II-11 : Schéma et photo du système de recompression du gaz.

#### II.1.1.4.1 Principe de fonctionnement

Le système de recompression est représenté sur la Figure II-11. Pour cela, nous disposons de deux ballasts contenant de l'eau liquide, dans la partie inférieure, et du méthane gazeux au-dessus. Grâce à la pompe, l'eau contenue dans un des ballasts est injectée dans le second. Ceci a pour effet de comprimer le gaz surplombant l'eau dans le second, et de l'injecter au bas du « riser ». Dans le premier ballast, le niveau d'eau baisse et est remplacé par le gaz provenant du haut du séparateur. Ces ballasts sont équipés de capteurs de pression différentielle indiquant les niveaux de liquides (voir Figure II-15). Une fois que le niveau d'eau d'un des ballasts a atteint une valeur limite (haute ou basse), la vanne pneumatique reliant les deux ballasts se déclenche. Ceci permet d'inverser le sens de circulation de l'eau entre les ballasts. Le ballast de compression devient le ballast d'aspiration et inversement.

II.1.1.4.1.1 La vanne pneumatique

Ce système est composé de deux vannes d'intercommutation et d'un actionneur electro-pneumatique à double effet. Le fournisseur de ce système est « Lyon Vannes et Raccords » sous la référence 45YF8-33DDM1E.

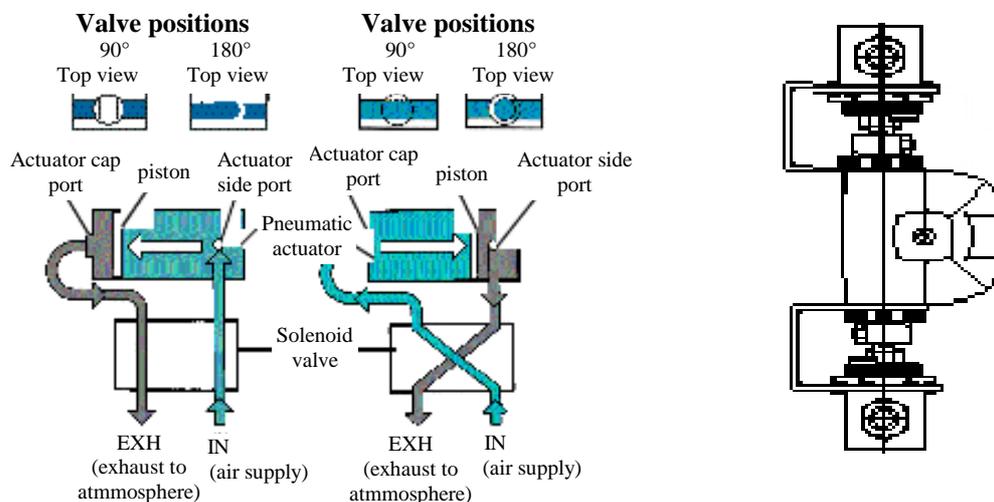


Figure II-12 : Système de fonctionnement de la vanne pneumatique

La Figure II-12 représente le principe de fonctionnement de la vanne pneumatique. Le piston est actionné par de l'air comprimé provenant du solénoïde. De plus, ce piston possède la particularité de pouvoir travailler dans les deux sens de circulation du fluide. Seul le solénoïde pivote et par ce mouvement inverse le sens de l'air comprimé agissant sur le piston.

II.1.1.4.1.2 les vannes d'intercommutation

Ce sont des vannes à boisseau sphérique (figure II-13) pour l'instrumentation composées de 4 voies permettant la commutation de deux jets. La pression maximale de fonctionnement est de 103 bars et les connexions sont effectuées avec des tubes de 1/2 pouce NPT.

Ces vannes ont, de part leur garnissage, la particularité

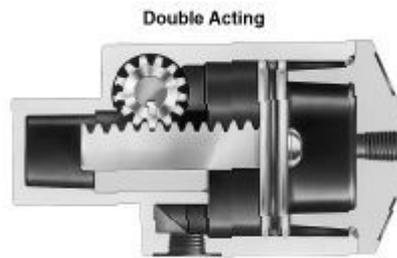
- de ne pas nécessiter de contre pression pour être étanche.
- de permettre un écoulement bidirectionnel
- de ne pas posséder de volume mort



Figure II-13 : photo de la vanne d'intercommutation

#### *II.1.1.4.1.3 L'actionneur électro-pneumatique*

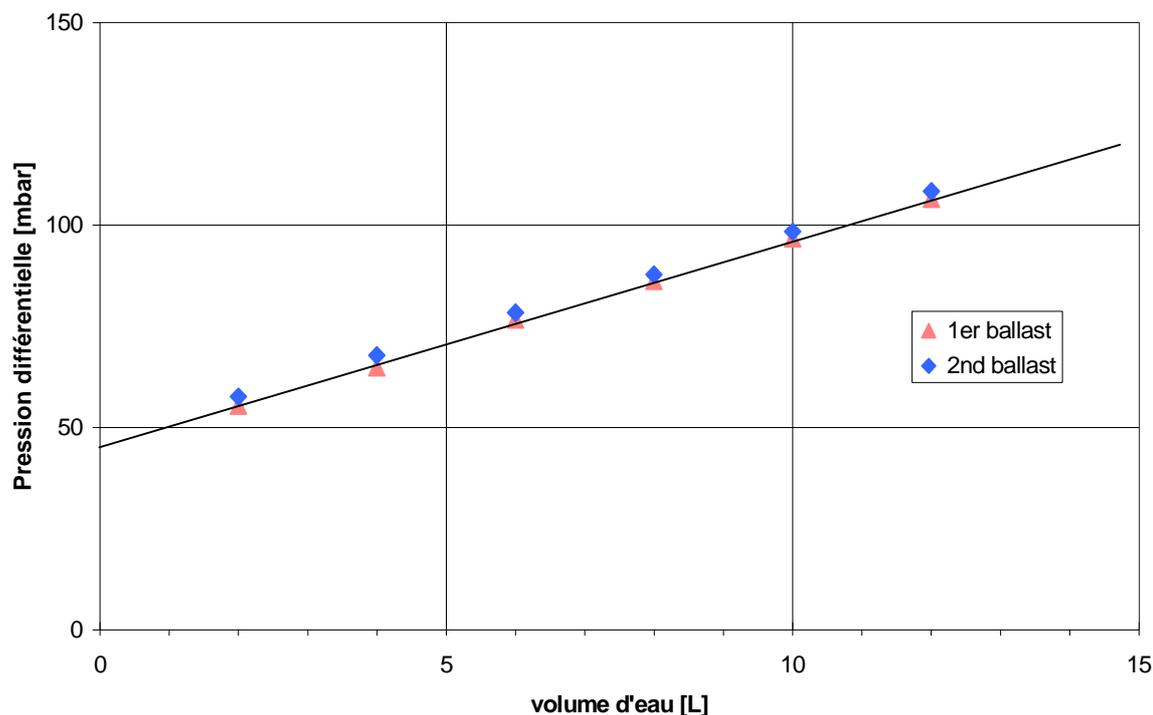
L'actionneur électro-pneumatique utilisé sur notre système est à double effet c'est-à-dire qu'il fonctionne en continu contrairement à l'actionneur à ressort. Le piston agit sur le fluide en le poussant dans un sens puis grâce à une inversion des voies d'entrée et de sortie, le piston agit dans l'autre sens comme l'indique la Figure II-14.



**Figure II-14 : coupe transversale de l'actionneur électro-pneumatique double effet.**

#### *II.1.1.4.2 Les ballasts*

Les deux ballasts sont des enceintes cylindriques en acier. Leur volume est de 10 litres chacun. Ces ballasts sont remplis de 6 litres d'eau chacun. Le reste du volume étant occupé par le méthane. Chaque ballast est muni d'un capteur de pression différentielle mesurant la pression entre le bas et le haut du ballast. Cette mesure permet de connaître la hauteur de liquide donc aussi le volume de gaz (ce qui est particulièrement important pour l'écriture des bilans de méthane au cours des expérimentations. La Figure II-15 donne l'indication des capteurs différentiels en fonction de la quantité d'eau présente dans les ballasts. Ici les ballasts sont reliés entre eux, et sont donc au même niveau.



**Figure II-15 : Evolution de la pression différentielle des ballasts en fonction de la quantité d'eau versée.**

### II.1.1.4.3 La pompe

Cette pompe permet l'injection de l'eau d'un ballast à l'autre et comprend un moteur MGE et une tête de pompe à 3 engrenages.

Le moteur de marque GRUNDFOS est à vitesse variable de 1000 à 4500 tr/min par micro -convertisseur de fréquence, par l'intermédiaire d'un potentiomètre 10 k $\Omega$ , ou pilotable par signal analogique de tension (0-10 V ou 2-10 V) ou de courant (0-20 mA ou 4-20 mA).

La tête de pompe MICROPUMP série 220 peut fournir un débit de 6400 ml/min à une pression maximale de 103 bars.

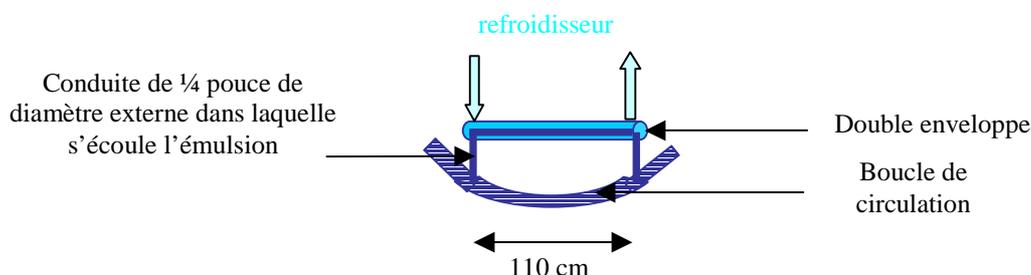
Dans notre système, le moteur est piloté par un régulateur « west ».

### II.1.1.5 Le cristalliseur ou point froid

Cette partie de l'installation (Figure II-16) se situe sur le serpent. Ce dispositif est une section de conduite installée de manière à abaisser très localement la température du fluide pour avoir un point suffisamment froid et initier rapidement la cristallisation.

Description technique : parallèlement à la ligne de circulation, nous avons ajouté une section de conduite de 110 cm de long et 0,635 cm de diamètre externe. La double enveloppe entourant cette partie de conduite est en inox 316L de diamètre externe 1,9 cm et

de 110 cm de longueur. Un cryothermostat, connecté à la double enveloppe, permet le la circulation du liquide frigoporteur et par conséquent le refroidissement jusqu'à  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure II-16 : Schéma du cristalliseur**

Le risque d'une telle opération est de boucher la section de conduite au niveau du point froid. Nous avons donc décidé de placer ce système sur une petite section parallèle à la boucle. Ainsi, nous prélevons une quantité de fluide que nous ramenons vers la boucle après l'avoir refroidi pour initier les premiers germes d'hydrates. Si bouchage il y a au point froid, nous ne prenons le risque de boucher que la ligne secondaire, ce qui est sans conséquence pour la boucle primaire.

Lors de la mise en fonctionnement du cryothermostat, la température du fluide dans la conduite principale n'est pas modifiée. Les quantités de fluide prélevées, refroidies, puis ré-injectées sont négligeables devant le débit de la boucle principale.

Par contre, nous avons constaté son efficacité en matière d'initiation de la germination. Nous avons en effet observé systématiquement que la cristallisation commence dès que le point froid atteint une température voisine de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En l'absence de ce point froid, nous nous sommes heurtés systématiquement à des problèmes de temps d'induction, non reproductibles et trop souvent long.

### II.1.1.6 Le mélangeur

Le mélangeur (Figure II-17) se compose d'un récipient de verre, d'un mobile d'agitation et d'un moteur. Il sert à préparer l'émulsion avant de remplir la boucle. Le mobile d'agitation est une hélice de 4 pales en acier. Cet appareil est situé en haut de l'installation et est relié au système par un tube flexible transparent permettant de visualiser l'écoulement lors du remplissage de la boucle. Le remplissage s'effectue par une connection située au bas du séparateur sur la partie de la boucle descendant vers le serpentin. Le remplissage se fait simplement par gravité en ouvrant la vanne reliant le mélangeur à la boucle.

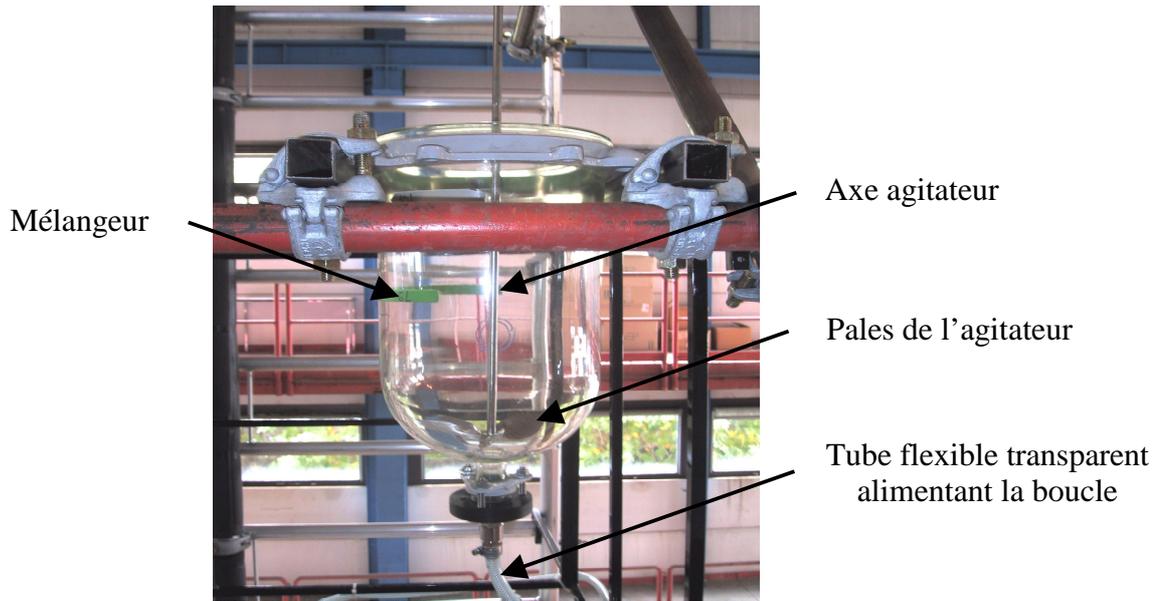


Figure II-17 : photos du mélangeur de l'huile, de l'eau et de l'additif

## II.1.2 Modélisation du comportement global du dispositif expérimental

### II.1.2.1 Position du problème

Dans ce paragraphe, la modélisation du fonctionnement de l'appareillage expérimental va être réalisée. Pour ce faire, divers capteurs de pression différentielle (noté  $\Delta P$ ) ont été placés sur le dispositif de manière à quantifier les différentes hauteurs de fluide (noté  $H$ ) présent dans la boucle. La nature du fluide circulant dans cet appareillage varie suivant sa position, c'est-à-dire que le fluide est composé de deux liquides non miscibles lorsqu'il circule dans la conduite descendante du séparateur et dans le serpentin alors qu'il est composé de deux liquides non miscibles et de bulles de gaz lorsqu'il se trouve dans le « riser ».

Schéma simplifié permettant la modélisation de l'appareillage

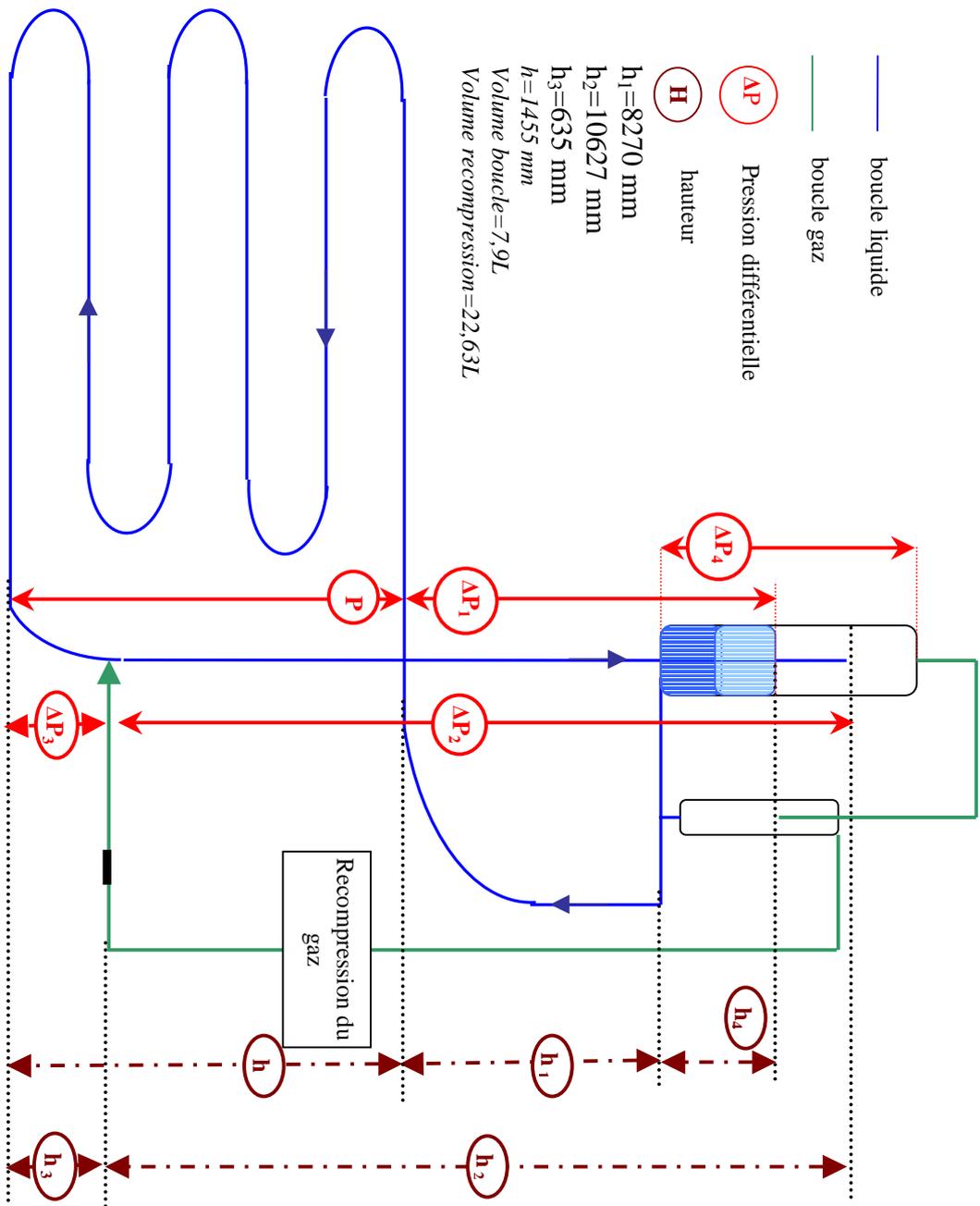


Figure II-18: Schéma simplifié permettant la modélisation de l'appareillage

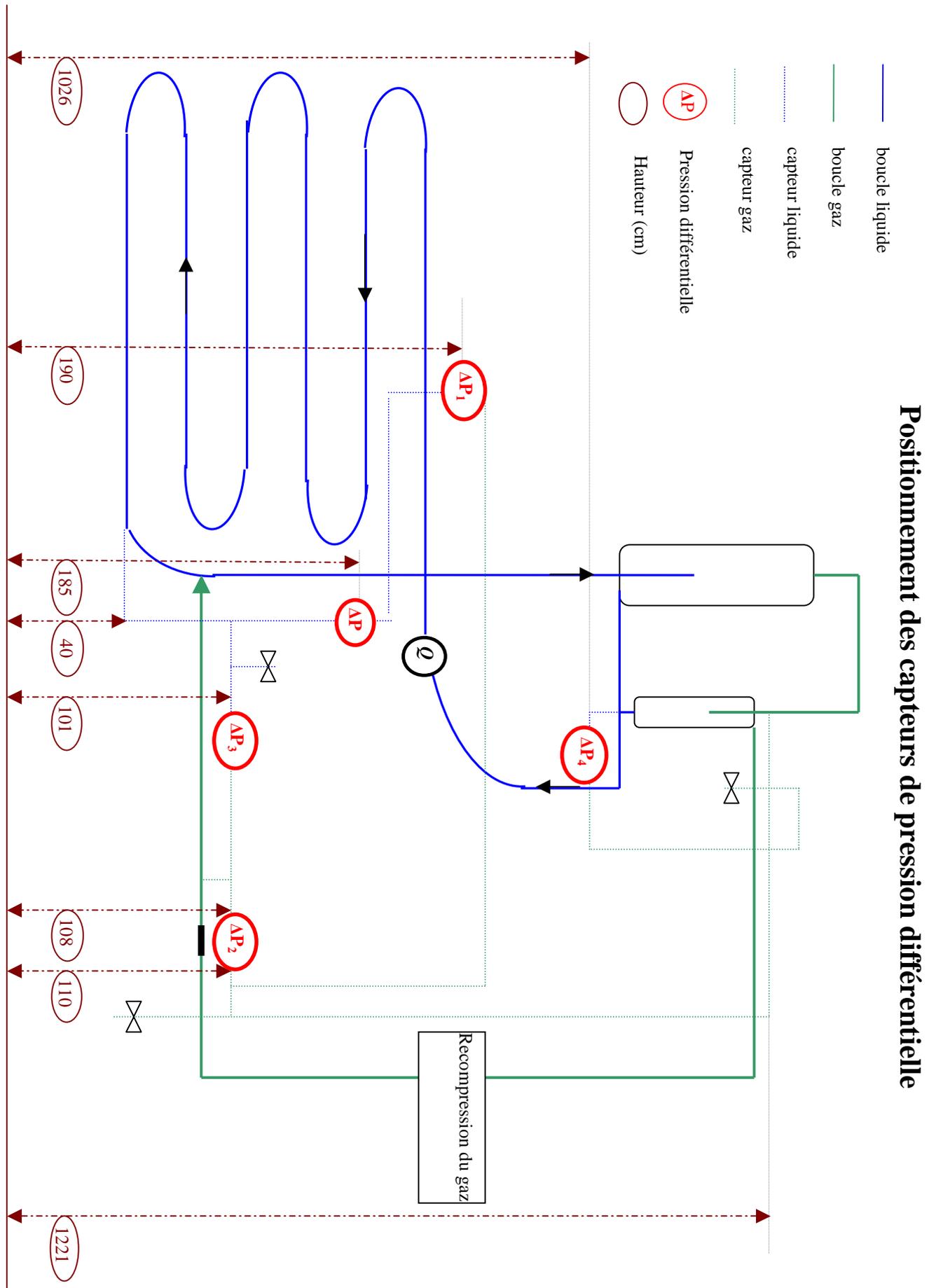


Figure II-19: Mesure du positionnement des capteurs différentiels de pression.

### II.1.2.2 Modélisation

#### II.1.2.2.1 Bilan pression sur l'appareillage

Notre point de départ se situe dans le séparateur où est effectuée une mesure de pression ( $P$ ) statique de la phase gaz, à l'extrémité la plus élevée de la boucle. Rappelons que l'appareillage fait environ 12 mètres de haut.

L'objectif de cette partie du document est de faire le bilan pression, en partant du séparateur et en suivant l'écoulement, pour revenir finalement au séparateur.

La Figure II-18 et la Figure II-4 schématisent l'ensemble des instruments que nous avons positionnés sur la boucle. La Figure II-19 donne le positionnement et les mesures de hauteurs des capteurs de pression différentielle permettant le calcul des différences de pression hydrostatiques. Nous porterons notre attention sur le capteur de débit ( $Q$ ) localisé en bas du tube descendant du séparateur gaz liquide vers le serpentin. Ce tube descendant est instrumenté d'un capteur de température ( $T_g$ ) et d'un capteur différentiel de pression ( $\Delta P_1$ ) mesurant la pression du fluide entre le bas de ce tube descendant et la pression de gaz, dans un tube indépendant servant de référence et descendant également depuis le haut du séparateur gaz liquide vers une purge basse. Nous considérerons dans la suite de ce document que la pression mesurée dans ce tube de référence est égale à la pression  $P$  mesurée dans le séparateur gaz/liquide. L'hypothèse ainsi émise est que la pression en haut de ce tube de référence est identique à celle en bas au regard de la différence de pression hydrostatique. Cependant, nous pouvons montrer que cette différence est négligeable. Pour le démontrer, nous faisons le calcul suivant.

Démonstration :

La masse volumique d'un gaz s'exprime par la relation :

$$\rho_G = \frac{P}{ZRT} M_m \quad (68)$$

où  $M_m$  désigne la masse molaire [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] de la phase gazeuse. Pour le méthane  $M_m=0,016 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La variation de pression hydrostatique dans le tube gaz (au repos) s'exprime par :

$$dP = \rho_G g dh \quad (69)$$

On a donc :

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P}{ZRT} M_m g \quad (70)$$

En considérant que  $Z$  est constant, on obtient donc :

$$\ln \frac{P + \Delta P}{P} = \frac{M_m g h}{ZRT} \quad (71)$$

Si la variation de pression est petite, nous pouvons faire un développement limité à l'ordre 1,

et donc :  $\frac{\Delta P}{P} \approx \frac{M_m g h}{ZRT}$

Application numérique :

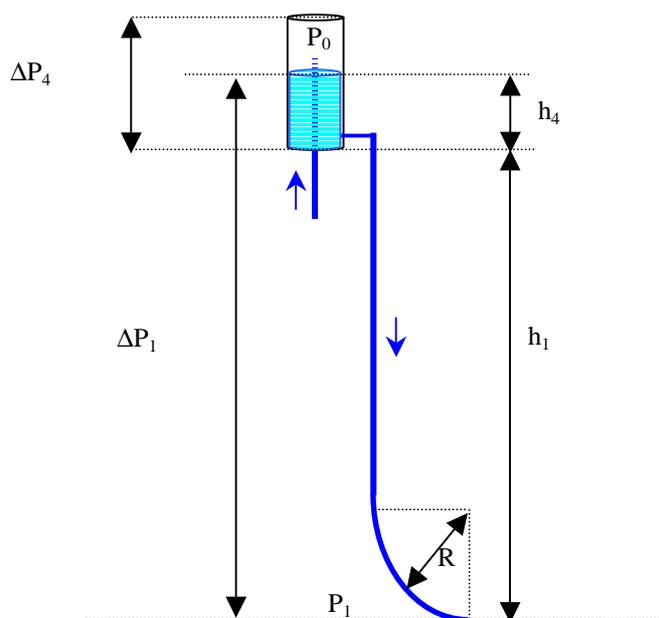
$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{0,016 * 9,8 * 12}{0,8 * 8,314 * 274} = 0,0010$$

L'application numérique est effectuée en supposant un  $Z$  petit (0,8), ce qui correspond à la pression maximale de la boucle (10 MPa), et donc à un  $\Delta P/P$  maximal. Il est ici de 0,1% donc parfaitement négligeable (nous validons au passage l'approximation  $Z$  constant et le développement limité). Nous pouvons donc considérer que tous les capteurs différentiels de pression branchés sur la ligne gaz, elle-même connectée au séparateur gaz/liquide ont pour référence la pression  $P$ . Il s'agit des capteurs  $\Delta P_1$ ,  $\Delta P_2$  et  $\Delta P_4$ . Notons que  $\Delta P$  et  $\Delta P_3$  ne sont pas branchés sur cette ligne gaz mais sur la boucle elle-même.

### II.1.2.2.2 Bilan pression sur le tube descendant

Sur cette section de conduite descendante, la différence de pression entre le bas du tube et le haut est la somme de deux contributions :

- La différence de pression hydrostatique due à la gravité :  $\Delta P_{\text{stat}}^I$
- Les pertes de charges régulières dues à l'écoulement du fluide:  $\Delta P_f^I$
- Les pertes de charges singulières dues à la géométrie de la conduite:  $\Delta P_{\text{sing}}^I$



#### II.1.2.2.2.1 La différence de pression hydrostatique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la pression différentielle hydrostatique s'exprime dans cette partie de l'appareillage sous la forme :

$$\Delta P_{\text{stat}}^I = \rho g (h_4 + h_1) \quad (72)$$

L'indice stat indique la différence de pression due à l'effet de la pesanteur, au travers de la masse volumique  $\rho$  du fluide.

*II.1.2.2.2 Les pertes de charges régulières*

Dans cette partie du dispositif, le fluide est newtonien et l'écoulement laminaire. Par conséquent, l'expression des pertes de charges régulières appliquée dans le tube descendant est :

$$\Delta P_f^1 = \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{h_4}{D_4^4} + \frac{h_1}{D_1^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) \quad (73)$$

Avec  $D_1$  le diamètre du tube descendant (0,0165 m) et  $h_1$  sa hauteur.

$D_4$  le diamètre du séparateur et  $h_4$  la hauteur de liquide dans le séparateur.

$D$  (0,0102 m) le diamètre de la conduite de 1/2 pouce et  $L_c$  la longueur du coude correspondant à la longueur d'un quart de cercle de rayon  $R_0$  (0,5 m)

En négligeant les pertes de charges dues à l'écoulement dans le séparateur (gros diamètre), l'équation devient :

$$\Delta P_f^1 \approx \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{h_1}{D_1^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) \quad (74)$$

*II.1.2.2.3 Les pertes de charges singulières*

Sur cette partie de l'appareillage, les variations de géométrie sont de deux ordres :

- En grandeur : variation du diamètre de la conduite de  $D_1$  (3/4 pouce) à  $D$  (1/2 pouce)
- En direction : présence d'un coude de rayon  $R_0$  de 0,5 m à 90° sur un tube de 0,0102 m de diamètre.

Or, les pertes de charges singulières en régime turbulent s'expriment sous la forme :

$$\Delta P_{\text{sin}} = \xi \frac{\rho v^2}{2} \quad (75)$$

D'après le Tableau I-1,  $\xi = 0,49 + 0,131$  donc, les pertes de charges singulières dans cette partie de l'appareillage s'expriment sous la forme :

$$\Delta P_{\text{sing}}^1 = (0,49 + 0,131) \frac{\rho v^2}{2} = 4,97 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (76)$$

*II.1.2.2.4 Les différences de pression totales sur le tube descendant*

Par conséquent, le bilan pression sur le tube descendant devient :

$$\Delta P^1 = \rho g (h_4 + h_1) - \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{h_1}{D_1^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) - 4,97 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (77)$$

La pression hydrostatique est un terme facilement calculable sur cette section puisque le fluide est liquide (au contraire du riser où du gaz est injecté). Avant la formation des hydrates, il est composé d'huile et d'eau, ensuite d'huile, d'eau et d'hydrates.

*Expression de la masse volumique du fluide circulant (hors riser) :*

Le fluide circulant dans le dispositif (hors riser) est une phase liquide (indice L) biphasique ou un fluide triphasique (phases : liquide, liquide et solide en présence d'hydrates) est composée majoritairement d'huile (indice O), d'eau (indice W) dont la fraction volumique initiale est  $\phi$ , et peut enfin contenir une quantité d'hydrate (indice H). On désignera par  $\varepsilon \in [0,1]$  la conversion d'eau en hydrate, et  $\xi$  désigne le nombre de moles de méthane consommées par la formation d'hydrates.  $\xi_m$  désigne l'avancement maximum c'est-à-dire lorsque toute l'eau a été convertie. La stœchiométrie de l'hydrate sera notée  $\text{CH}_4, s\text{H}_2\text{O}$ .

Ainsi, l'avancement maximum est égal à :

$$\xi_m = \frac{1}{s} \frac{\rho_w V_L \phi}{M_w} \text{ et ainsi } \varepsilon = \frac{\xi}{\xi_m} \quad (78)$$

*Pour exprimer la masse volumique de ce mélange complexe, nous devons prendre en compte les masses volumiques de chacune des phases :*

- la masse volumique de l'eau sera supposée constante, indépendante de la pression compte tenu de la très faible solubilité du méthane :  $\rho_W = \text{Cte}$
- la masse volumique de l'huile, supposée indépendante de la quantité de méthane dissoute et indépendante de la pression :  $\rho_O$
- la masse volumique de l'hydrate de méthane est également considérée comme constante compte tenu de la très faible dépendance du taux d'occupation des cavités au regard de la pression dans la gamme de pression qui nous concerne [3-8 MPa]. On désignera par  $v_H$  [ $\text{m}^3/\text{mole H}_2\text{O}$ ] le volume molaire de l'hydrate, et par  $v_W$  [ $\text{m}^3/\text{mole H}_2\text{O}$ ] le volume molaire de l'eau liquide. Lors de la formation des hydrates, il y a expansion volumique, c'est-à-dire que  $v_H/v_W > 1$  (ce qui se traduit pour les expérimentateurs par l'observation de la flottation des hydrates dans l'eau).

La masse volumique de ce mélange complexe s'exprime par :

$$\rho = \frac{(1-\phi)\rho_O + \phi(1-\varepsilon)\rho_W + \phi\varepsilon \frac{v_H}{v_W}\rho_H}{(1-\phi) + \phi(1-\varepsilon) + \phi\varepsilon \frac{v_H}{v_W}} \quad (79)$$

**Application numérique :**

$\rho_O = 750 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_W = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_H = 876 \text{ kg/m}^3$  à 3 MPa et  $\rho_H = 879 \text{ kg/m}^3$  à 8 MPa

$v_H = 22,8 \text{ cm}^3/\text{mol H}_2\text{O}$ ,  $v_W = 18 \text{ cm}^3/\text{mol H}_2\text{O}$

Le tableau suivant donne l'évolution de la masse volumique du fluide [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (dodécane, eau, hydrate) en fonction de la teneur en eau  $\phi$  initiale [0,05-0,2] et de la conversion de celle-ci en hydrate  $\varepsilon$  [0-1].

On constate que la masse volumique augmente avec la teneur en eau, et qu'elle diminue lorsque l'eau se convertit en hydrate. Lorsque toute l'eau est convertie, on constate une variation de masse volumique de 1,4 % pour une teneur en eau initiale de 5 %, et une variation de masse volumique de 5,4 % lorsque la teneur en eau initiale est de 20 %.

$\epsilon \backslash \phi$	0,05	0,1	0,15	0,2
0	762,5	775,0	787,5	800,0
0,1	761,4	772,8	784,1	795,5
0,2	760,3	770,6	780,8	791,0
0,3	759,2	768,4	777,5	786,5
0,5	757,1	764,1	771,0	777,8
0,6	756,0	761,9	767,8	773,5
0,7	754,9	759,8	764,6	769,2
0,8	753,9	757,7	761,4	765,0
0,9	752,8	755,6	758,2	760,9
1	751,8	753,5	755,1	756,7

**Tableau II-2: évolution de la masse volumique de l'émulsion en fonction de la teneur initiale en eau ( $\phi$ ) et de sa conversion en hydrate ( $\epsilon$ ) à environ 4°C.**

### II.1.2.2.3 Bilan pression sur le serpentín

Le serpentín représente notre cellule de mesure rhéologique au travers de la mesure de pression différentielle  $\Delta P$  associée à la mesure de débit  $Q$ . Cette section est largement instrumentée en capteurs de température ( $T_2$  à  $T_7$ ). Elle est refroidie par 9 échangeurs de chaleur. Le serpentín désigne la longueur de tube enroulée sur 3 niveaux pratiquement horizontaux (pente de 4° pour permettre la vidange de la boucle). Sa longueur physique est de 36,12 m environ alors que sa longueur hydraulique caractérisée dans ce chapitre est de  $L=38,50$  m. Cette longueur effective prend en compte les singularités présentes sur cette partie de l'appareillage.

#### II.1.2.2.3.1 Longueur effective du serpentín.

Pour calculer la longueur effective de la boucle de circulation, nous avons procédé à un étalonnage consistant à faire circuler des liquides de viscosité connue à diverses températures.

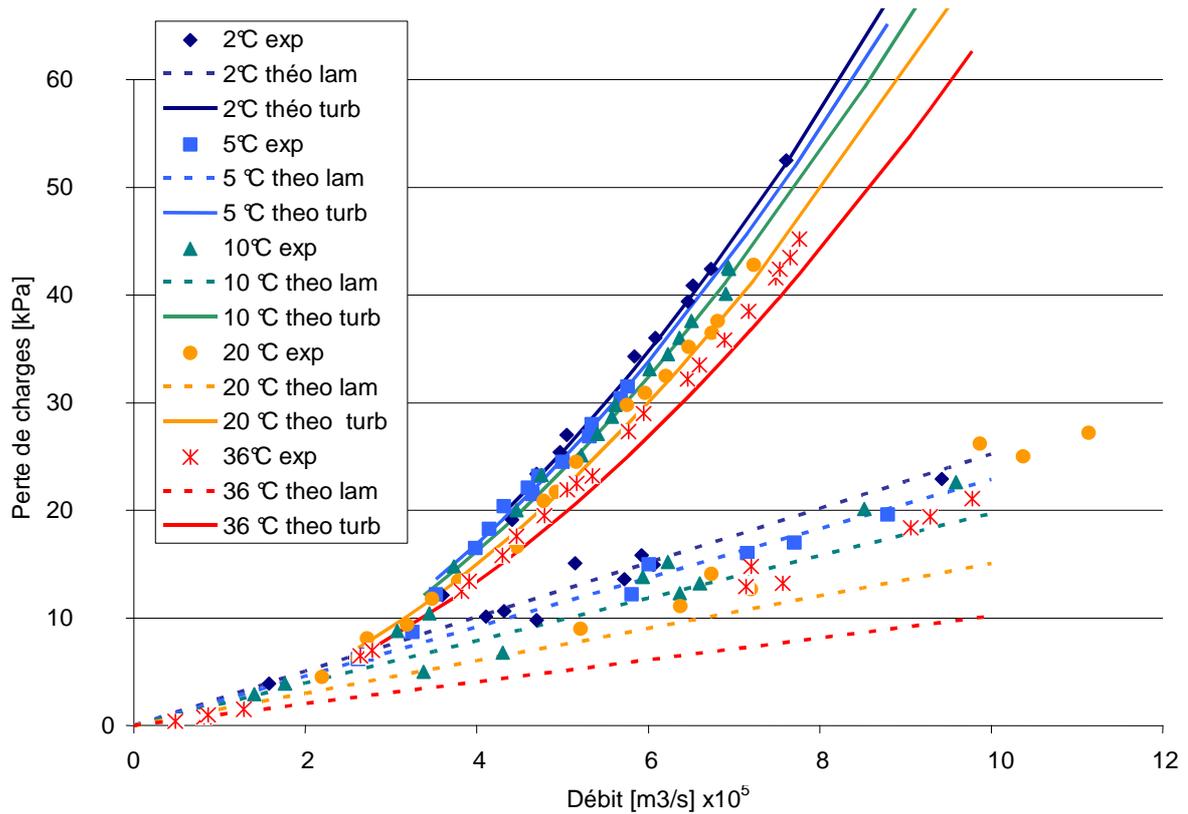
##### II.1.2.2.3.1.a Eau

Les études rhéologiques concernant l'eau ont été effectuées à cinq températures différentes : 2, 5, 10, 20, 36 °C. La Figure II-20 montre les données expérimentales obtenues lors de ces expériences.

Le coefficient de friction permet de relier les différences de pression linéaires au terme  $\rho v^2/D$ . Rappelons les expressions du coefficient de friction  $f/2$  :

$$\text{Dans le cas général, } \Delta P = \frac{f}{2} \frac{\rho v^2 L}{D} * 4$$

$$\text{En régime laminaire, } \frac{f}{2} = \frac{8}{\text{Re}}$$

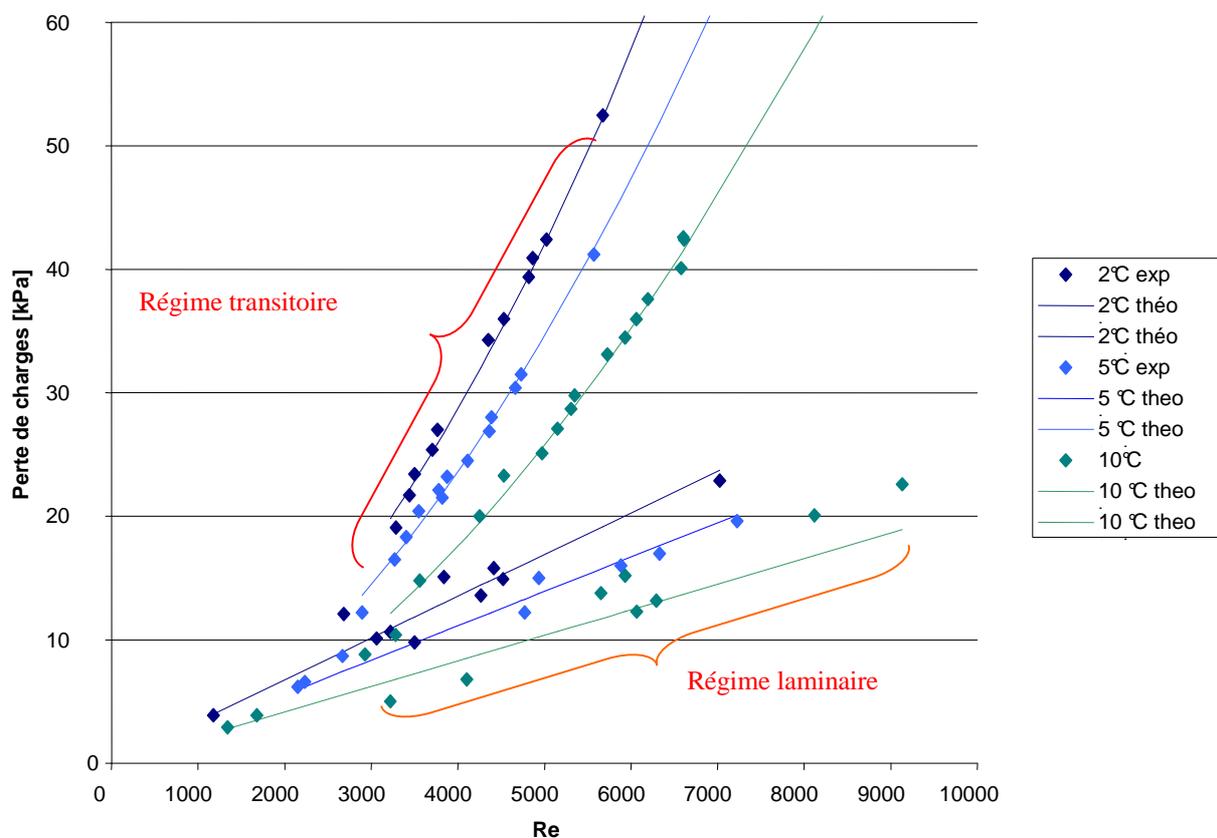


**Figure II-20: Mesure de la perte de charge en fonction du débit d'eau à pression atmosphérique et à environ 4°C.**

La Figure II-20 montre la perte de charge en fonction du débit d'eau. On voit très curieusement apparaître deux faisceaux de courbes. Avec la Figure II-21, représentant les différences de pression en fonction du nombre de Reynolds, nous pouvons conclure que le premier faisceau de courbe correspond à un régime laminaire se maintenant au-delà de  $Re=2500$  qui normalement marque l'entrée dans la zone de transition. Cette transition est effectivement observée puisqu'un second faisceau de courbe apparaît. Il est très surprenant d'observer que, au cours d'une même expérience, la boucle change de comportement de façon chaotique et le point  $(\Delta P, Re)$  change régulièrement de faisceau, entre un comportement laminaire et un comportement « turbulent/ transitoire ».

En régime « transitoire/turbulent », nous obtenons par régression de nos points expérimentaux les coefficients suivants:

$$\Delta P = \frac{2 * \rho * v^2 * L}{D} \left( 0,0007 + \frac{0,0625}{Re^{0,34}} \right) \quad (80)$$



**Figure II-21: Evolution des différences de pression avec le nombre de Reynolds pour l'eau à pression atmosphérique et à environ 4°C.**

#### II.1.2.2.3.1.b Le dodécane

Les études concernant le dodécane ont été effectuées à cinq températures différentes : 2, 5, 10, 20, 34 °C. La Figure II-22 montre les données expérimentales obtenues lors de ces expériences.

Dans ce cas, on n'observe pas de prolongation du comportement laminaire au delà de  $Re=2500$ . Les points expérimentaux se placent alors sur le même lieu géométrique que l'eau.

Les résultats obtenus ont permis de calculer une longueur effective de boucle. Cette longueur effective considère les différences de pression dues à la géométrie du système. Le diagramme d'Hedström (Figure II-23) permet de visualiser l'ensemble des résultats obtenus avec l'eau et le dodécane comme fluide étalon pour une longueur effective de boucle de 38,5 mètres.

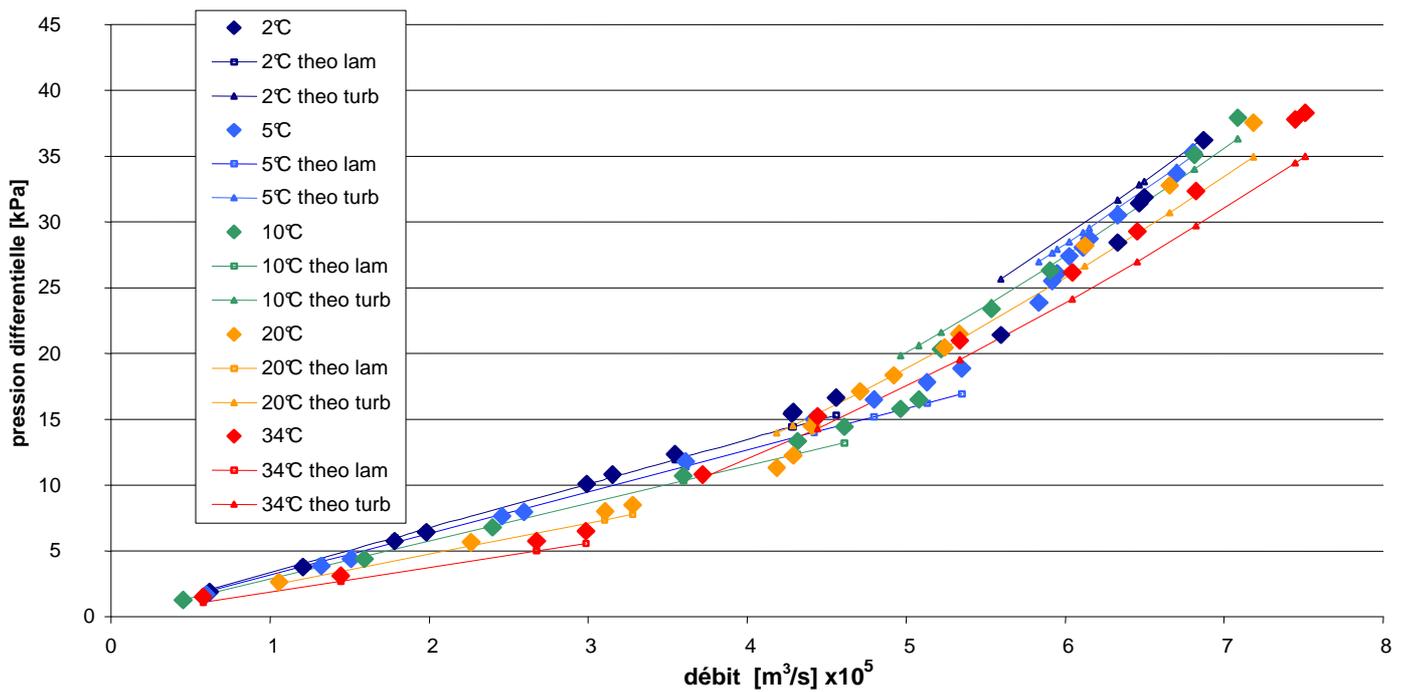


Figure II-22: Evolution des différences de pression avec le débit de l'écoulement du dodécane

Ce diagramme permet de visualiser le changement de régime laminaire-transitoire/turbulent pour notre système se manifestant par une rupture de pente de la courbe.

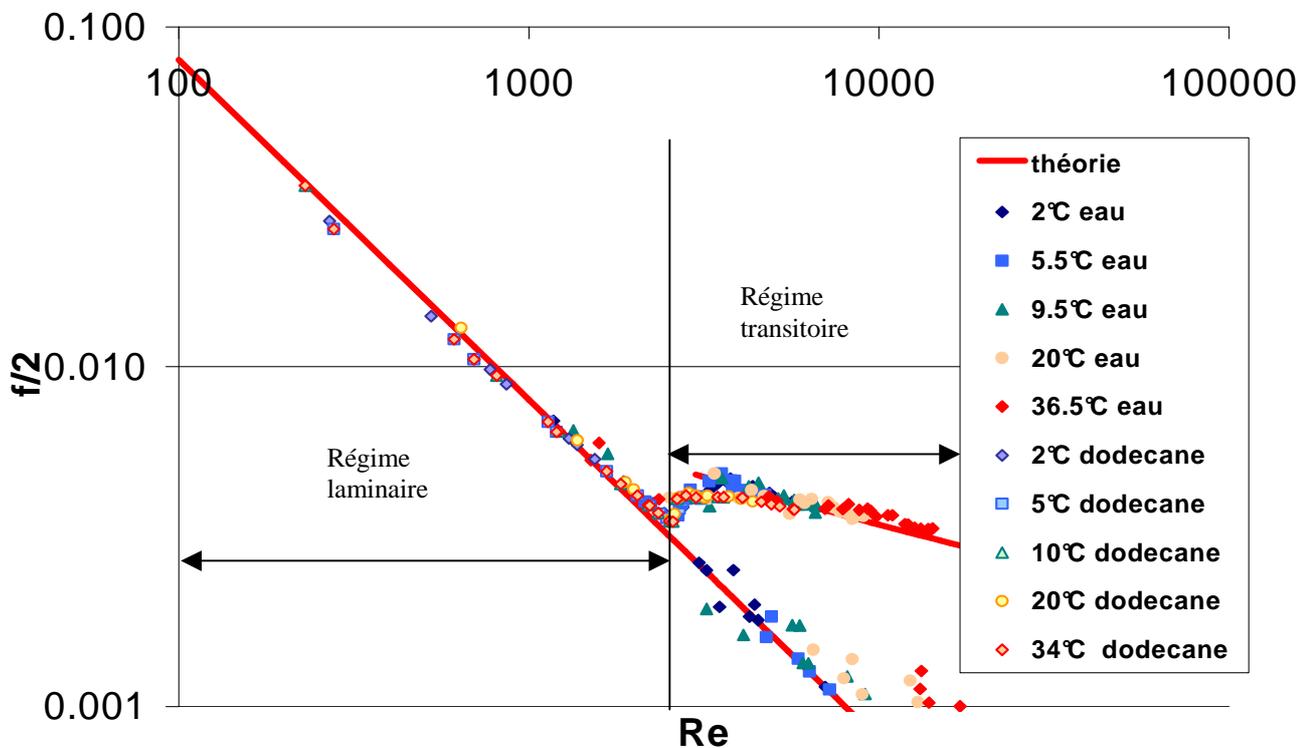
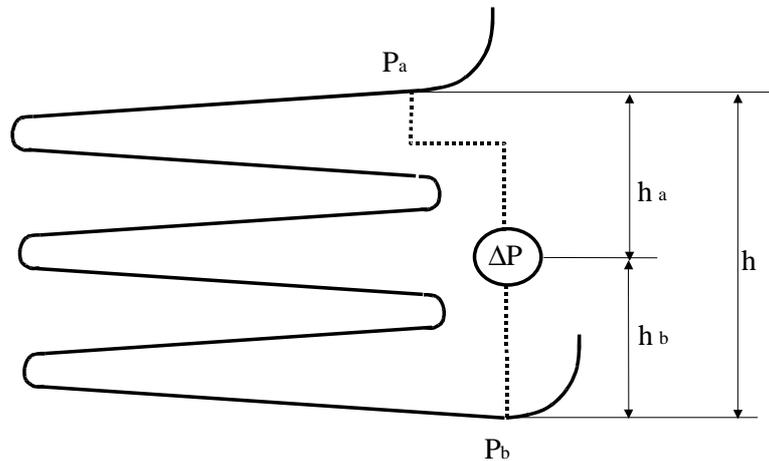


Figure II-23: Diagramme d'Hedström

*II.1.2.2.3.2 Bilan pression*

Compte tenu du positionnement du capteur différentiel de pression, et considérant que les tubes de piquage reliant ce capteur aux deux extrémités du serpentin sont remplis par le même fluide que celui circulant dans la boucle, nous pouvons démontrer que la mesure  $\Delta P$  ne mesure que la perte de charge due à l'écoulement, et pas les effets de gravité.



En effet, nous pouvons écrire du côté de l'écoulement que :

$$P_b = P_a + \rho g h - \Delta P^v \quad (81)$$

Du côté de la mesure, nous pouvons écrire :

$$\Delta P = (P_a + \rho g h_a) - (P_b - \rho g h_b) = P_a - P_b + \rho g (h_a + h_b) \text{ avec } h = (h_a + h_b) \quad (82)$$

On en déduit :

$$\Delta P = - \Delta P^v \quad (83)$$

La mesure de pression différentielle est donc égale à la perte de charge de l'écoulement due seulement aux forces de frottement.

Si on applique la relation de Hagen-Poiseuille, on écrira alors que :

$$\Delta P = \frac{128 \mu Q}{\pi D^4} L \quad (84)$$

*II.1.2.2.4 Bilan pression à la sortie du serpentin*

En sortie du serpentin, il y a un coude permettant de se connecter au riser qui remonte vers le séparateur. Ce coude (comme tous les coudes de la boucle) est un tube de diamètre  $D$  (0,0102 m) cintré sur un rayon de courbure de 0,5 m plus deux sections droites de 10 cm de long de chaque côté. Il remonte le fluide sur une hauteur ( $h_3$ ) de 0,72 m. Ce fluide arrive au niveau de l'injecteur gaz.

Cette section est instrumentée par un capteur différentiel de pression  $\Delta P_3$ .

Nous pouvons écrire que :

$$\Delta P_3 = \rho g h_3 + \frac{128 \mu Q}{\pi D^4} L_3 + 0,131 \rho \frac{8Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (85)$$

### II.1.2.2.5 Bilan pression dans le riser

Après injection du gaz au bas du riser, le fluide devient multiphasique. En l'absence d'hydrate, il sera composé d'huile, d'eau et de gaz. Il faut rajouter ensuite la phase hydrate lorsque ceux-ci apparaissent. La masse volumique du fluide dans le riser  $\rho_{GL}$  (GL comme Gas Lift) dépend donc de la fraction volumique de gaz  $\Psi$  et de sa masse volumique. La fraction volumique  $\Psi$  doit être considérée comme dépendante du temps et de sa position dans le gaz lift. En effet, après avoir été injecté, le gaz remonte le tube et se dissout dans le liquide si le liquide n'est pas saturé, soit parce le gaz est tout simplement en cours de dissolution (en début d'expérimentation), soit parce que les hydrates sont apparus et qu'ils consomment du gaz. La fraction de gaz  $\Psi_z$  va donc diminuer lorsque le fluide remonte parce que du gaz est consommé. Mais aussi, elle aura une très légère tendance à augmenter parce que la pression hydrostatique diminue et donc le gaz peut augmenter légèrement son volume.

La modélisation de la perte de charge dans le gaz lift est donc l'élément le plus difficile de cette partie du travail. Elle nécessite en effet de modéliser les transferts massiques à l'interface gaz/liquide.

Rappelons que le riser est la section droite la plus longue de la boucle. Sa hauteur est  $h_2 = 10,60$  m. Son diamètre intérieur est aussi le plus important et égal à  $D_2 = 0,0165$  m (comme pour le tube descendant). Il est instrumenté par un capteur de température juste au dessous du séparateur ( $T_8$ ). Le contrôle de température est assuré par trois doubles enveloppes de 2 m de longueur chacune.

La perte de charge peut pour l'instant être écrite sous sa forme générique :

$$\Delta P_2 = \int_0^{h_2} \rho_z g dz + \Delta P_f^2 \quad (86)$$

La modélisation de la perte de charge nécessite donc de modéliser les différences de pression dues à l'écoulement, et la masse volumique du mélange polyphasique. Cette modélisation fait l'objet du chapitre IV.3.3.2

### II.1.2.2.6 Bilan global des pressions

Les différences de pression ont été exprimées de façon à être toujours positives. Si on suit l'écoulement, en partant du séparateur, en descendant le tube qui va ensuite dans le serpentin, puis en remontant le gaz lift pour revenir dans le séparateur, on doit avoir :

$$\rho g h - \Delta P^f + \Delta P^1 - (\Delta P_3 + \Delta P_2) = 0 \quad (87)$$

Si le fluide est newtonien, on doit avoir :

$$\Delta P^f = \frac{128 \mu Q}{\pi D^4} L = \Delta P \quad (88)$$

$$\Delta P_1 = \Delta P_4 + \rho g h_1 - \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{L_1}{D_1^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) - 4,97 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (89)$$

ce qui donne 
$$\Delta P_1 = \Delta P_4 + \rho g h_1 - \Delta P \left( \frac{L_1}{L} \frac{D^4}{D_1^4} + \frac{L_c}{L} \right) - 4,97 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (90)$$

$$\Delta P_3 = \rho g h_3 + \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{L_3}{D^4} \right) + 1,05 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (91)$$

$$\text{ce qui donne } \Delta P_3 = \rho g h_3 + \Delta P \frac{L_3}{L} + 1,05 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (92)$$

Pour que le bilan pression soit vérifié, et considérant que le fluide est newtonien, on doit donc avoir :

$$-\Delta P \left( 1 + \frac{L_1 D^4}{L D_1^4} + \frac{L_3}{L} + \frac{L_c}{L} \right) = \rho g (h_3 - h_1 - h) + 6,02 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} + \Delta P_2 - \Delta P_4 \quad (93)$$

Cette formule est la combinaison de mesures expérimentales ( $\Delta P$ ,  $\Delta P_4$ ,  $\Delta P_2$ ) et de grandeurs géométriques de l'appareillage.

$$\text{Notons } \left( 1 + \frac{L_1 D^4}{L D_1^4} + \frac{L_3}{L} + \frac{L_c}{L} \right) = a \quad \text{et} \quad \rho g (h_3 - h_1 - h) = b$$

De plus, les différences de pression singulières sont négligeables devant les différences de pression régulières et hydrostatiques par conséquent l'équation (93) devient :

$$-\Delta P \left( 1 + \frac{L_1 D^4}{L D_1^4} + \frac{L_3}{L} + \frac{L_c}{L} \right) = \rho g (h_3 - h_1 - h) + \Delta P_2 - \Delta P_4 \quad (94)$$

Dans un premier temps, vérifions la validité de notre hypothèse en calculant la valeur des pertes de charges singulières. L'expression des pertes de charges singulières dans cette partie du dispositif est :

$$\Delta P_{\text{sing}} = 6,02 \rho \frac{Q^2}{\pi^2 D^4} \quad (95)$$

Nous rappelons que  $D=0,0102$  m. Donc pour un débit maximum d'eau ( $\rho=1000$  kg/m<sup>3</sup>) de 200 L/h, la valeur des pertes de charges singulières est de 174 Pa.

De plus l'expression de la différence de pression hydrostatique est dans ce cas :

$$\Delta P_{\text{stat}} = \rho g (h_3 - h_1 - h) \quad (96)$$

Et donc

$$-\Delta P_{\text{stat}} = 1000 * 9,8 * (0,72 - 8,36 - 1,5) = 89722 \text{ Pa} \quad (97)$$

Par conséquent, les pertes de charges singulières sont effectivement négligeables devant la différence de pression hydrostatique.

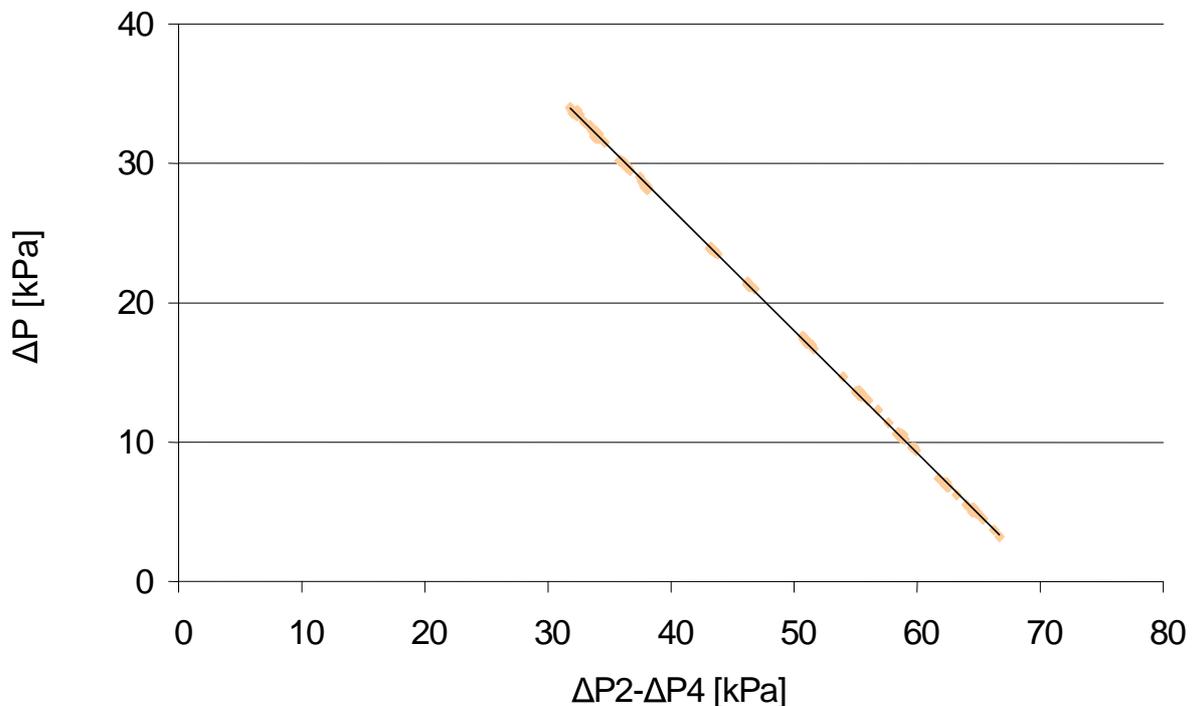
Nous pouvons vérifier sur deux cas que cette modélisation (équation (94)) de l'appareillage s'accorde avec les résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous considérons deux études rhéologiques réalisées avec des émulsions composées de 3,5 et 18% d'eau. Nous pouvons donc tracer les graphiques représentant les pertes de charge dues à l'écoulement dans le serpentin ( $\Delta P$ ) en fonction de la différence  $\Delta P_2 - \Delta P_4$ . Pour l'émulsion composée de 3,5% d'eau ce graphique est représenté sur la Figure II-24, et nous permet d'obtenir les coefficients a et b. Comme le montre la Figure II-24, nous obtenons expérimentalement que l'ordonnée à l'origine est égale à 61849,43 et la pente est égale à  $-0,8772$ .

Or la pente est égale à  $\frac{-1}{a}$  et l'ordonnée à l'origine à  $\frac{-b}{a}$ .

Les caractéristiques de l'appareillage sont les suivantes :

- L : 38,5 m
- $L_3$  : 1,085 m
- $L_1$  : 7,86 m
- $L_c$  : 0,785 m
- D : 0,0102 m
- $D_1$  : 0,0165 m
- $h_1$  : 8,36 m
- $h_3$  : 0,72 m
- h : 1,5 m

Par conséquent, les valeurs calculées de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont respectivement, - 0,9273 et 63087. Ceci correspond à une erreur relative de 5,4% sur le calcul de la pente et de 1,96% sur le calcul de l'ordonnée à l'origine. Notre modélisation de l'écoulement s'accorde donc bien avec les caractéristiques géométriques de l'écoulement.

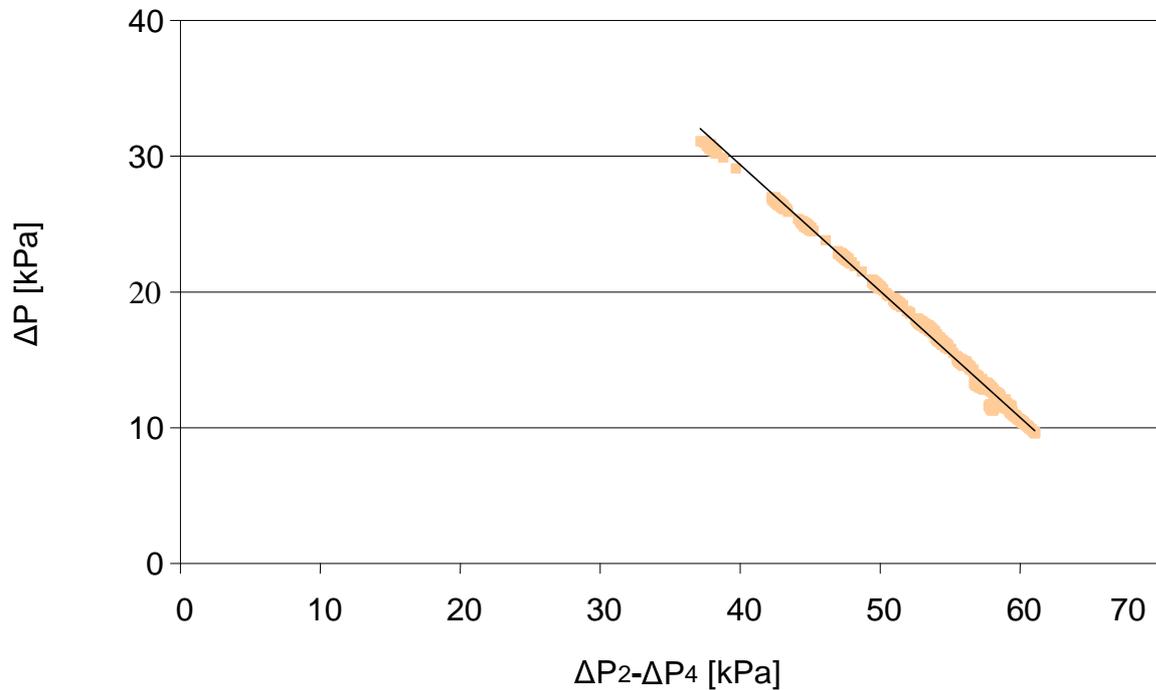


**Figure II-24: Pertes de charge dans le serpentin en fonction des différences de pression dans le riser pour l'émulsion composée de 3,5% eau.**

Pour l'émulsion composée de 18% d'eau, le graphique représenté sur la Figure II-25 nous permet d'obtenir les coefficients a et b relatif à cette teneur en eau. Comme le montre la Figure II-25, nous obtenons expérimentalement que l'ordonnée à l'origine est égale à 66662 et la pente est égale à - 0,9317.

Pour cette émulsion, les valeurs calculées de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont respectivement, -0,9273 et 66177. Ce qui correspond à une erreur relative de 0,47% sur le calcul de la pente et de 0,73% sur le calcul de l'ordonnée à l'origine.

Par conséquent, nous pouvons affirmer que cette modélisation représente correctement le fonctionnement du dispositif expérimental mais aussi que les émulsions se comportent effectivement comme des fluides newtoniens.



**Figure II-25: Pertes de charge dans le serpentín en fonction des différences de pression dans le riser pour l'émulsion composée de 18% d'eau (expérience).**

### II.1.2.3 Détermination du lieu géométrique

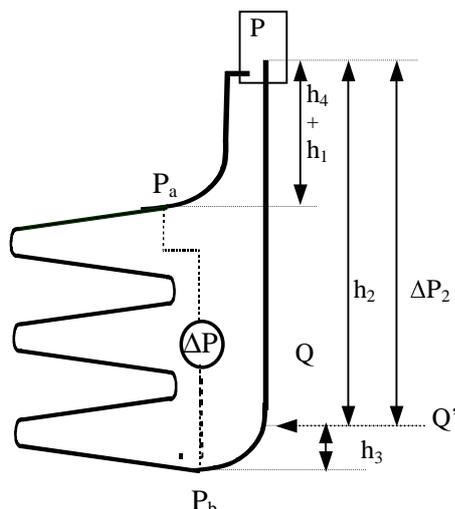
Le but de ce paragraphe est de déterminer la relation liant le débit de gaz ( $Q'$ ), la viscosité et le débit du fluide ( $Q$ ) dans le serpentín. Pour ce faire, nous considérons les différences de pression sur l'ensemble de l'appareillage et nous faisons un bilan de celles-ci faisant intervenir les masses volumiques des fluides présents en différents points du montage expérimental.

Pour cela, nous considérons les points a et b de la Figure II-26.

$$P_a = P + \rho g (h_4 + h_1) - \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{L_1}{D^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) \quad (98)$$

$$P_b = P + \Delta P_2 + \rho g h_3 + \frac{128 \mu Q}{\pi} \left( \frac{L_3}{D^4} \right) \quad (99)$$

$$\text{or } \Delta P_2 = g \int_0^{h_2} \rho_{GL} dh + \int \Delta P \quad (100)$$



**Figure II-26: schéma simplifié des différences de pression présentes sur l'appareillage**

Nous reviendrons sur cette représentation simpliste au §IV.3.2.

On considèrera que dans la colonne à bulle (ou gazlift), la masse volumique du gaz est constante, par conséquent, la masse volumique du fluide est égale à :

$$\rho_{GL} = \frac{(Q * \rho) + (Q' * \rho')}{Q + Q'} \quad (101)$$

avec  $q$  et  $Q$  respectivement la masse volumique et le débit de liquide et  $q'$  et  $Q'$  la masse volumique et le débit de gaz.

Donc l'expression de  $\Delta P_2$  est :

$$\Delta P_2 = \rho_{GL} g h_2 + \Delta P_2^f \quad (102)$$

Par conséquent, les différences de pression mesurées par le capteur de pression différentielle noté  $\Delta P$  sont égales à :

$$\Delta P = \rho g (h_4 + h_1 - h - h_3) - \frac{128 * \mu * Q}{\pi} \left( \frac{L_1}{D_1^4} + \frac{L_3}{D^4} + \frac{L_c}{D^4} \right) - \Delta P_2 \quad (103)$$

Or dans notre cas, c'est-à-dire pour un liquide newtonien, nous avons vu précédemment que les différences de pression,  $\Delta P$ , s'expriment sous la forme :

$$\Delta P = \frac{128 * \mu * Q * L}{\pi * D^4} \quad (104)$$

Donc l'équation (103) devient :

$$\Delta P_{théorique} = \left\{ \frac{L}{D^4} \left[ g \rho (h_4 + h_1 - h - h_3) - g \frac{(Q * \rho) + (Q' * \rho')}{Q + Q'} h_2 - \Delta P_2^f \right] \frac{1}{\left( \frac{L}{D^4} + \frac{L_1}{D_1^4} + \frac{L_3}{D^4} + \frac{L_c}{D^4} \right)} \right\} = f(Q, Q') \quad (105)$$

Par conséquent, pour un fluide newtonien s'écoulant en régime laminaire dans notre dispositif expérimental, le lieu géométrique  $(\Delta P, Q)$  est indépendant de la viscosité du fluide mais dépend uniquement du débit de gaz injecté  $Q'$ . La détermination de  $\Delta P_2^f$  étant complexe car elle fait intervenir le régime d'écoulement du gaz dans le riser et l'absorption de méthane par la phase organique, nous avons réalisé la modélisation de cette partie du dispositif au chapitre IV (§IV.3).

A partir de ce modèle, nous pouvons présenter un abaque (Figure II-27 et Figure II-28) fournissant les couples  $(\Delta P, Q)$  en fonction du débit de gaz ( $Q'$ ) injecté dans le riser. De même, notre fluide étant newtonien et s'écoulant en régime laminaire, l'équation (104) permet de calculer la viscosité apparente du fluide circulant dans le serpentin pour  $Q$  et  $\Delta P$  donnés. Cet abaque décrit deux types de comportements limites :

- Pour un fluide de viscosité constante, le point  $(\Delta P, Q)$  se déplace sur une droite passant par l'origine lorsque le débit d'injection ( $Q'$ ) varie.
- Pour un débit d'injection de gaz ( $Q'$ ) constant, le point opératoire  $(\Delta P, Q)$  se déplace sur une « pseudo hyperbole ».

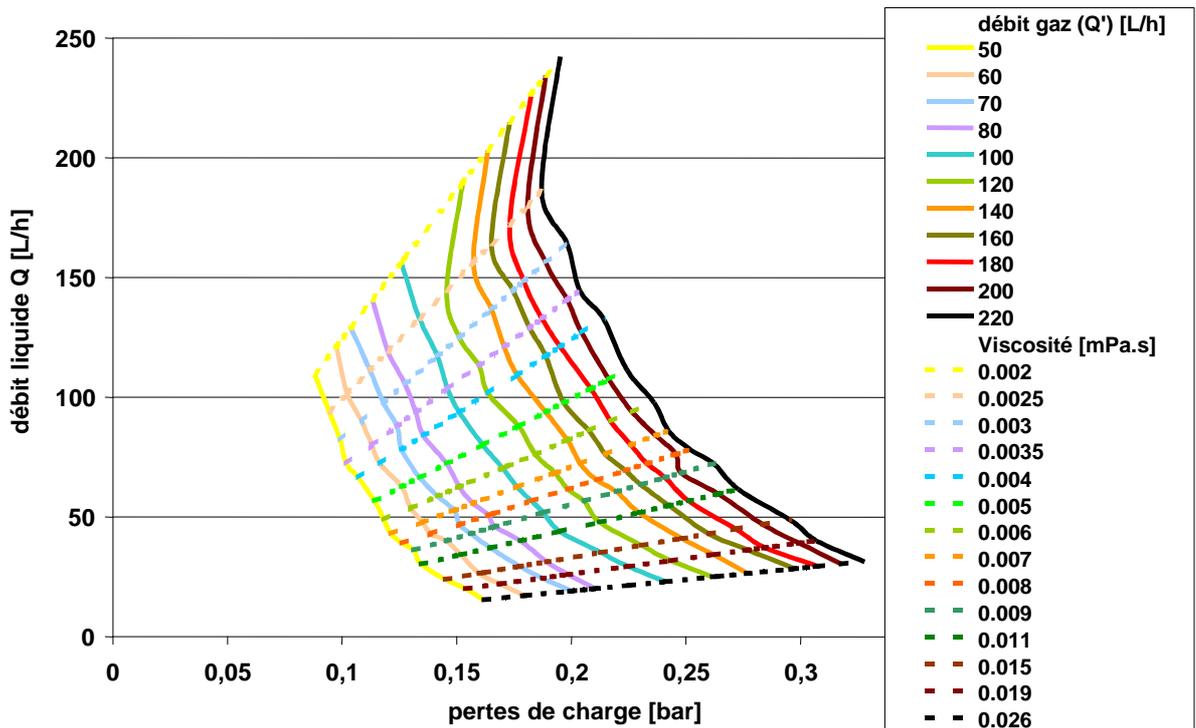


Figure II-27: Abaque liant débit gazeux, débit de liquide et pression différentielle dans le serpentin.

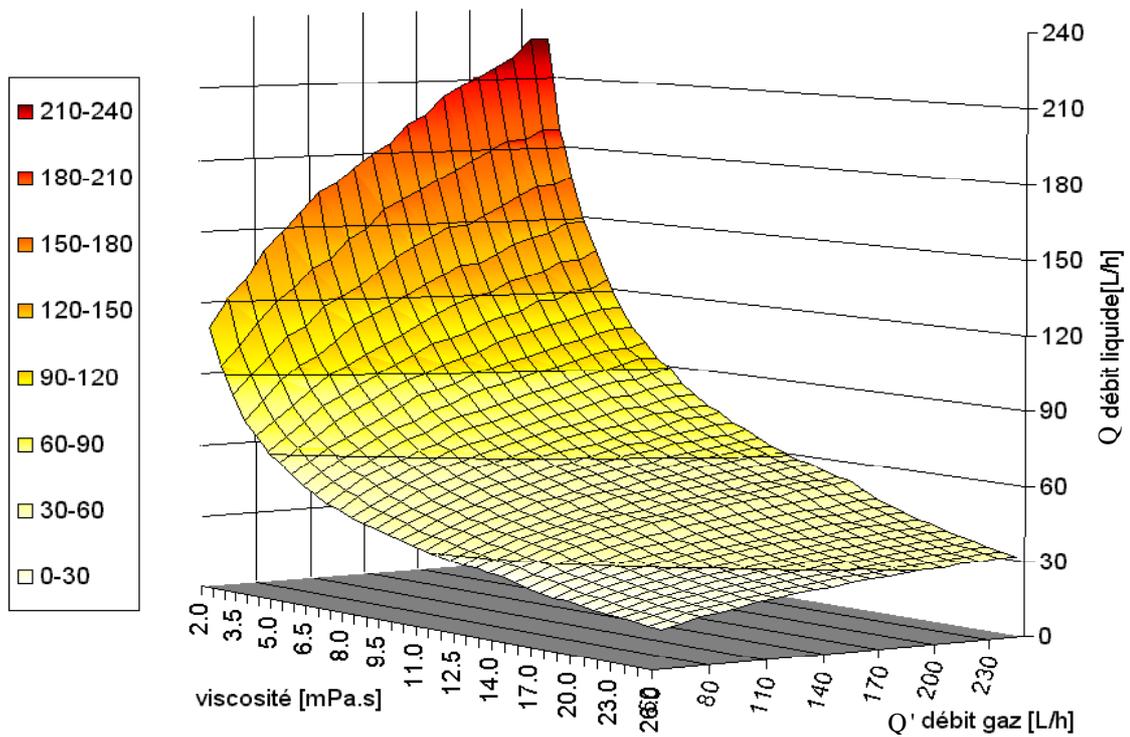


Figure II-28: Evolution du débit liquide en fonction de la viscosité du liquide et du débit de gaz injecté.

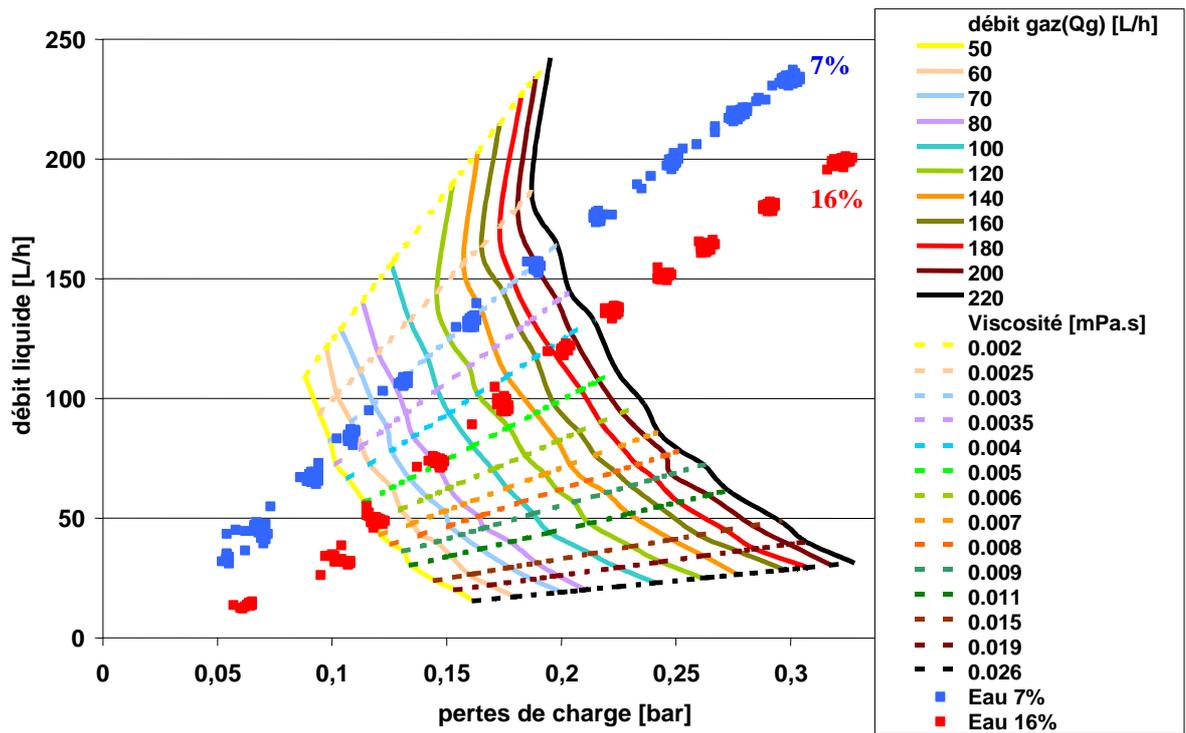


Figure II-29: application de l'abaque aux émulsions contenant respectivement 7 et 16% eau lors des études rhéologiques effectuées à pression atmosphérique et à environ 4 °C.

Nous pouvons illustrer l'utilisation de cet abaque par quelques études rhéologiques réalisées à pression atmosphérique comme par exemple, les émulsions composées de 7% et 16% d'eau. La Figure II-29 représente les résultats expérimentaux obtenus avec ces deux émulsions. Chaque nuage de points ( $\Delta P, Q$ ) représente un débit d'injection de gaz constant. Lorsque nous possédons un système stable, nous diminuons l'injection d'air, nous permettant d'acquérir d'autres couples pour différents débits d'air. Pour une émulsion contenant 7% d'eau, les couples ( $\Delta P, Q$ ) se situent sur une droite passant par l'origine, de pente proportionnelle à l'inverse de la viscosité dynamique ( $\mu$ ) (environ 3mPa.s). Pour l'émulsion contenant 16% d'eau, on observe cependant un changement de comportement de la courbe en dessous de 100L/h. L'émulsion passe d'une viscosité de 4 mPa.s à fort débit à une viscosité de 14 mPa.s à très faible débit.

## II.2 Le tensiomètre

La teneur en additif tensio-actif étant un paramètre important, nous avons réalisé des expériences, à l'institut français du pétrole, permettant d'obtenir la concentration maximale pour laquelle l'additif sature l'interface huile/eau. Lorsque nous augmentons encore la concentration en additif (soluble dans la phase organique), les molécules en « sur-concentration » s'organisent en de nouvelles structures appelées micelles. Les expériences réalisées permettent donc d'obtenir la concentration maximale de la phase organique en additif.

### II.2.1 Description du dispositif expérimental de mesure de la tension interfaciale statique : Méthode de la lame de Wilhelmy.

Les études ont été réalisées avec un tensiomètre K12 de marque Krüss. Cet appareillage est constitué de trois éléments majeurs :

- La lame de platine
- Le cristalliseur placé dans un environnement thermostaté
- Le système d'acquisition des données

### II.2.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du tensiomètre utilisé avec la méthode de la lame de Wilhelmy repose sur la mesure de la force exercée par la phase la plus dense sur la phase la moins dense. Dans notre cas, la phase la plus dense est l'eau. Par conséquent, cet appareillage permet de mesurer la force exercée par l'eau sur la phase organique en fonction de sa teneur en additif. La tension interfaciale est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{F - F_v}{L \cos \theta_c} \quad (106)$$

Et

$$F_v = gV(\rho_{eau} - \rho_{huile}) \quad (107)$$

Avec L la hauteur de la lame et  $\theta_c$  l'angle de contact.

L'angle de contact (Figure II-30) entre le liquide organique et la lame est supposé nul (mouillage parfait) car on ne peut pas le déterminer.

Lorsque l'interface est saturée en tensio-actif, il n'y a plus de variation de la tension interfaciale. En augmentant la teneur en additif dans le dodécane, les molécules d'additif s'organisent en micelles. Les micelles sont les plus petits assemblages de tensioactifs existant dans un liquide. Elles mesurent entre 0,001 et 1  $\mu\text{m}$  et peuvent être de formes sphérique ou ovoïde.

La concentration à laquelle les micelles se forment est appelée concentration micellaire critique. Cette concentration est caractéristique du tensio-actif étudié dans un solvant donné à température constante. C'est pour cette raison que le dispositif expérimental est maintenu à température constante (25°C dans notre cas). La valeur de la concentration micellaire critique est déterminée graphiquement comme l'indique la Figure II-31. La teneur en additif pour laquelle la tension interfaciale ne varie plus avec l'augmentation de la concentration en tensio-actif représente la concentration micellaire critique.

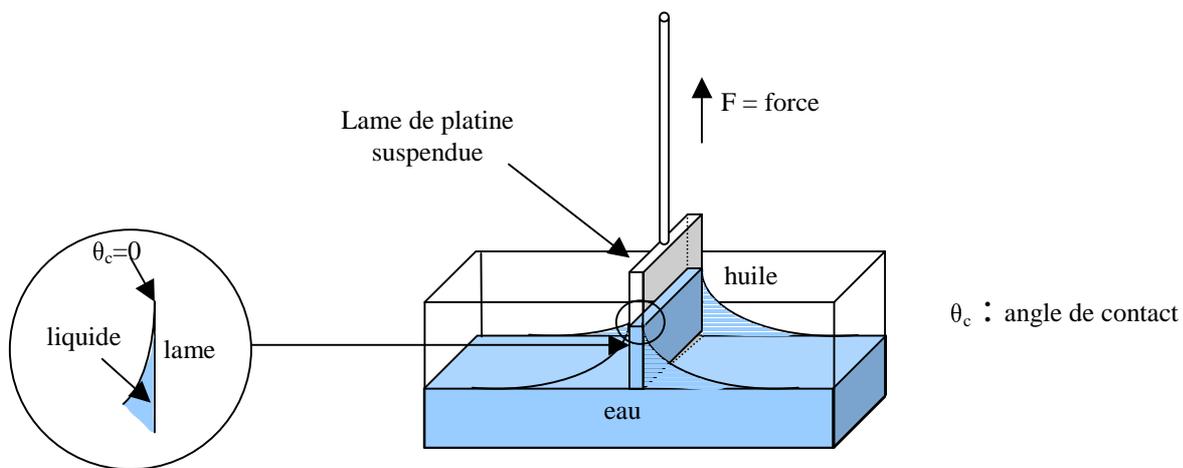


Figure II-30 : Schéma du principe de fonctionnement de la méthode de la lame de Wilhelmy

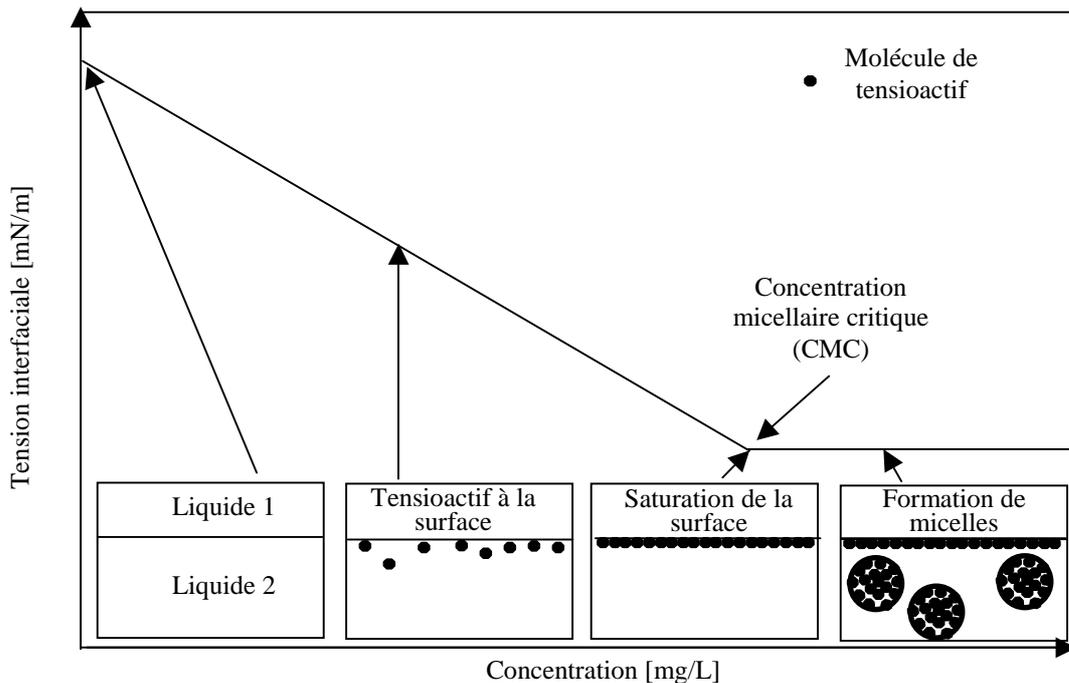


Figure II-31 : Graphique de détermination de la concentration micellaire critique

## **II.3 Protocoles expérimentaux**

### **II.3.1 Modes opératoires employés lors des études réalisées avec la boucle pilote.**

L'étude rhéologique des diverses solutions consiste à étudier le comportement du fluide en circulation dans la conduite. Le but est de déterminer « la viscosité » des émulsions avant formation des hydrates puis des suspensions d'hydrates de méthane après cristallisation.

Les émulsions sont composées d'huile, d'eau et d'additif en diverses proportions. L'huile que nous avons retenue pour représenter l'effluent pétrolier est le dodécane.

#### **II.3.1.1 Préparation de la solution**

Le volume de la solution étudiée est de 7,9 litres. Les fractions massiques de l'eau dans le dodécane varient de 5 à 30%. Les additifs sont le E102b ou l'IPÉ 202 qui nous sont fournis par l'Institut Français du Pétrole. La fraction massique d'additif est calculée par rapport à la masse d'huile présente dans l'émulsion. Cette fraction varie de 0 à 0,5%.

Nous introduisons l'eau et le dodécane dans le mélangeur se situant en haut de la boucle de circulation. Nous incorporons ensuite l'additif dans cette solution. Après une dizaine de minutes de mélange, nous mettons la boucle à l'atmosphère et nous procédons au remplissage par gravité.

#### **II.3.1.2 Etude rhéologique des émulsions eau dans huile**

Lorsque la boucle est remplie, nous injectons de l'air comprimé en bas du riser pour mettre en circulation le fluide à pression atmosphérique. Pour ce faire, la boucle est mise à l'atmosphère et nous injectons directement de l'air comprimé au bas du « riser ». Une fois la température de la boucle constante, l'étude rhéologique peut être réalisée en faisant varier le débit d'air comprimé pour faire varier le débit de l'écoulement. Cette étude est réalisée systématiquement avant chaque mise en pression.

#### **II.3.1.3 Etude de la formation d'hydrates de méthane**

Après l'étude rhéologique à pression atmosphérique, qui nous sert à caractériser l'émulsion, nous procédons à l'arrêt de la circulation de la boucle en arrêtant l'injection de l'air comprimé pour connecter ensuite le système de compression du gaz. Pour ce faire, nous mettons préalablement en contact le système de recompression et la boucle. La Figure II-32 représente une expérience de cristallisation dans son intégralité. En général, les ballasts sont déjà sous pression et nous effectuons ainsi une pressurisation préalable de la boucle à partir des ballasts. Nous pressurisons ensuite une première fois le système complet (boucle de circulation et système de recompression) jusqu'à 7 MPa. Nous remettons alors le système de circulation en fonctionnement via la pompe de circulation de l'eau entre les ballasts qui injecte le méthane au bas du « riser ». Nous observons alors une baisse de la pression correspondant à la solubilisation du méthane.

Lorsque le débit, la pression et la température de l'émulsion sont stabilisés, nous repressurisons une seconde fois le système jusqu'à 7 MPa. Nous observons à nouveau une

baisse de pression correspondant à la solubilisation du méthane, mais de façon moins importante à la première. Avec ce protocole opératoire, la pression finale atteinte est d'environ 6,5 MPa. Ensuite, le cryothermostat du point froid est réglé à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et nous l'arrêtons dès que la cristallisation est initiée. La cristallisation apparaît sur la Figure II-32 par un pic de température et une baisse de pression statique dans la boucle. Ensuite, nous laissons le système évoluer librement dans la conduite.

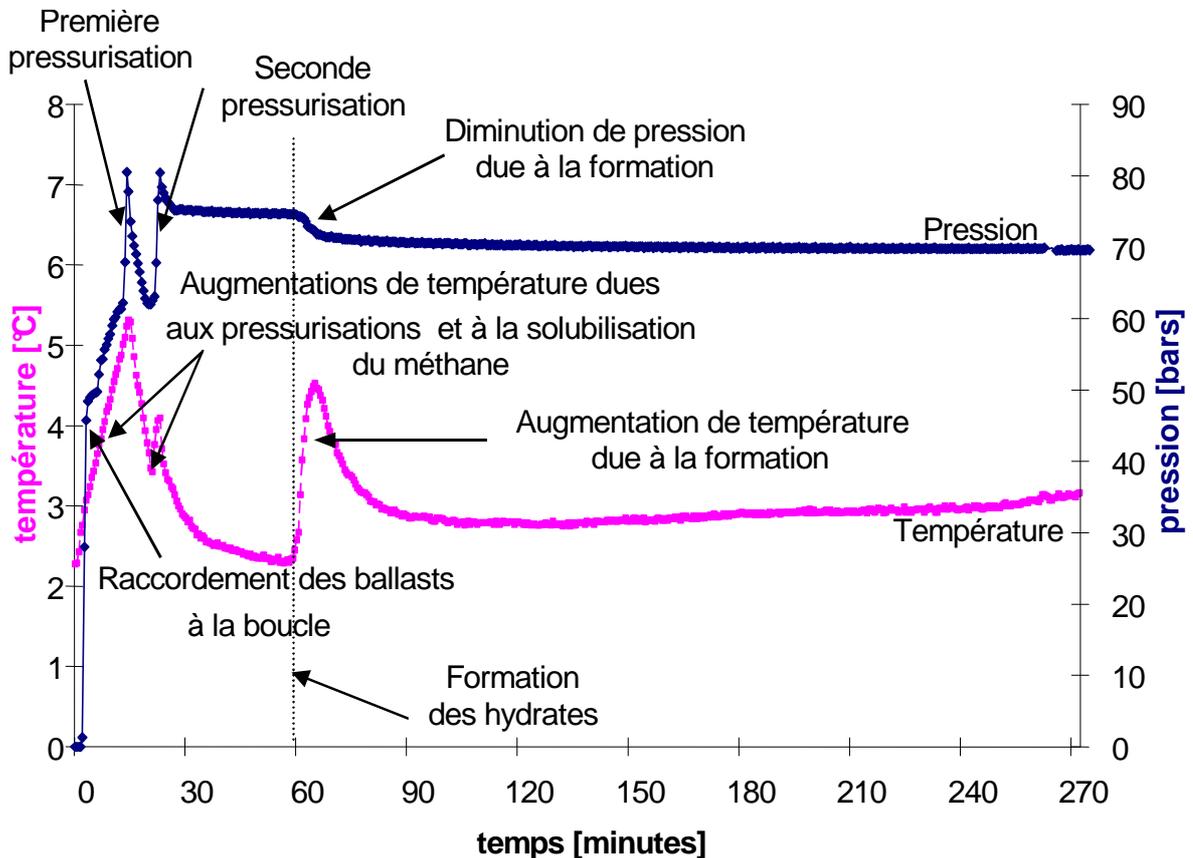


Figure II-32 : évolution de la pression et de la température lors de la formation d'hydrate

#### II.3.1.4 Etudes rhéologiques des suspensions d'hydrates de méthane dans le dodécane

Lorsque la suspension est suffisamment stable (c'est-à-dire qu'elle a circulé plus d'une heure sans colmater), il est possible d'effectuer une étude rhéologique en faisant varier le débit de gaz injecté dans la boucle de circulation. En effet, après la formation des hydrates, et une fois que le débit de la suspension est constant, il est possible d'ouvrir la vanne se situant entre la partie inférieure des deux ballasts. Cette manipulation agit sur la rapidité de remplissage et de vidange de l'eau d'un ballast vers l'autre et donc sur la vitesse de compression du méthane surplombant la phase liquide. Ceci a pour but de faire varier le débit d'injection de gaz et par conséquent le débit de la suspension d'hydrates. Cette étude rhéologique est une opération risquée car lorsque le débit dans la boucle devient trop faible, nous observons presque toujours un colmatage.

### II.3.1.5 L'étude turbidimétrique

Les études turbidimétriques sont réalisées lors des phases importantes des études rhéologiques effectuées sur les émulsions. Elles consistent à mesurer la taille des gouttes d'eau présentes dans les émulsions après un changement de débit imposé au fluide.

Dans un premier temps, la mesure de la taille des gouttes est effectuée dans le mélangeur se situant au haut de l'installation.

Ensuite, le fluide est mis en circulation à raison de 100 L/h et lorsque le débit est stable, un échantillon de 25 mL est prélevé par la vanne de purge se situant au bas du dispositif tout en laissant le fluide en écoulement. Cet échantillon est alors dilué dans 675 mL de dodécane. Cette dilution n'a aucun effet sur la taille des gouttes étudiées car la concentration en additif est très supérieure à la concentration micellaire critique. La taille des gouttes de la solution obtenue est mesurée à l'aide du turbidimètre de marque AELLO. Cette mesure est effectuée sous une faible agitation de 80 tours par minute permettant de conserver une solution homogène.

L'injection d'air comprimé est ensuite augmentée de telle sorte que le débit de liquide soit de 170 L/h. De même que précédemment, une fois que le débit est stable, un échantillon de solution est prélevé et dilué dans 675 mL de dodécane. Cette solution est analysée à l'aide du turbidimètre dans les mêmes conditions que précédemment.

Cette même opération est de nouveau réalisée pour un débit de 220 L/h.

### II.3.1.6 Lavage

Après chaque cycle d'étude (rhéologie de l'émulsion, formation des hydrates et rhéologie de la suspension d'hydrates), la boucle est dépressurisée, vidée puis rincée. Ce lavage consiste :

- Au remplissage à pression atmosphérique de l'installation avec 7 litres d'eau chaude.
- A l'injection de l'air comprimé pour mettre l'eau en circulation pendant environ 15 minutes.
- A la vidange du contenu de la boucle.

Ce lavage est réalisé trois fois. Après le dernier rinçage, nous séchons la conduite à l'air comprimé pendant 30 minutes.





## **Chapitre III : Résultats expérimentaux**



### III Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux exposés dans ce paragraphe sont présentés dans l'ordre suivant :

- études rhéologiques réalisées avec la phase continue seule (dodécane), en fonction de la pression de méthane.
- résultats concernant les émulsions à pression atmosphérique sur l'effet de la teneur en eau puis l'effet de la teneur en additif sur la rhéologie des émulsions,
- études concernant la cristallisation des hydrates de méthane sous pression au sein des émulsions en considérant l'influence de la teneur en eau puis celle de la teneur en additif sur la viscosité apparente des dispersions ainsi formées.

#### III.1 Etudes rhéologiques du dodécane

Les études rhéologiques réalisées avec le dodécane ont été effectuées à 4°C et à pression atmosphérique, puis à quatre pressions différentes de méthane : 20, 40, 60 et 75 bars. Ces expériences sont représentées sur la Figure III-1 par l'évolution du débit en fonction des différences de pression. Quelle que soit la pression de méthane imposée, les courbes montrent que le comportement du fluide subit une évolution similaire, c'est-à-dire qu'à faible débit, l'évolution du débit est linéaire puis ces droites subissent une rupture de pente. L'analyse de la première partie des courbes permet de dire que le dodécane saturé en méthane à un comportement newtonien car le débit et les différences de pression sont proportionnels.

A partir de la relation de Hagen-Poiseuille et de la pente des courbes, nous pouvons donc en déduire la viscosité du dodécane pur et saturé en méthane à différentes pressions (Tableau III-1).

	<i>Pression atmosphérique</i>	<i>20 bars</i>	<i>40 bars</i>	<i>60 bars</i>	<i>75 bars</i>
$\mu$ [mPa.s]	2,8	1,78	1,55	1,33	1,20
$Q''$ [L/h]		168,4	148,1	124,1	115,2
<i>Re</i>		2461	2486	2427	2497

**Tableau III-1: Données expérimentales obtenues lors des études rhéologiques effectuées sur le dodécane à 4°C.**

A partir des viscosités ainsi calculées, nous pouvons ensuite déterminer la valeur du nombre de Reynolds (*Re*) à partir de laquelle s'effectue le changement de comportement sur la courbe débit/ perte de charge. Pour cela, nous identifions le débit  $Q''$  où s'effectue ce

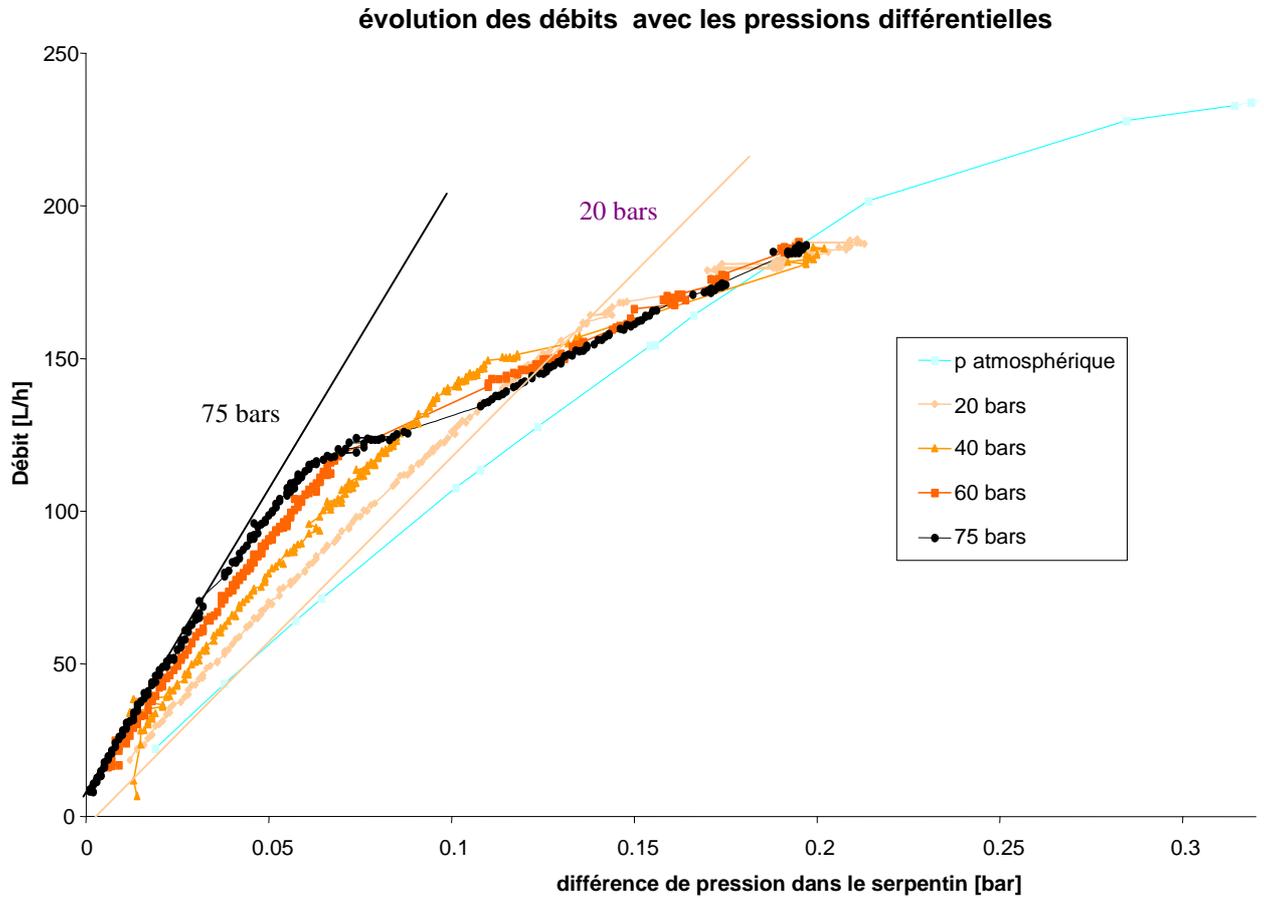
changement de pente. Le nombre de Reynolds correspondant au changement de pente se calcule par :

$$Re = \frac{4 Q'' \rho}{\pi \mu D} \quad (108)$$

(rappel :  $\rho=750 \text{ kg/m}^3$ ,  $D=0,0102 \text{ m}$ )

Nous observons donc que le changement de comportement de l'écoulement se fait effectivement au voisinage de  $Re \approx 2400-2500$  et correspond à un changement de régime laminaire/régime transitoire.

Une fois le changement de régime atteint, les courbes débit/perte de charge évoluent de telle sorte que l'on ne perçoit plus l'effet de la pression de méthane. Les courbes, représentant le débit en fonction de la pression différentielle, schématisées sur la Figure III-1 sont en effet superposées.



**Figure III-1: Evolution du débit de dodécane en fonction de la pression différentielle engendrée par l'écoulement sous diverses pressions de méthane**

## **III.2 Etudes rhéologiques des émulsions eau dans dodécane à pression atmosphérique.**

Les deux paramètres considérés pour l'étude rhéologique à pression atmosphérique des émulsions eau dans dodécane sont la fraction volumique d'eau et la quantité d'additif. Dans un premier temps, l'effet de la fraction volumique d'eau sera étudié puis l'effet de la teneur en additif sera décrit.

### **III.2.1 Effet de la fraction volumique d'eau**

Les fractions volumiques d'eau incorporées à la phase organique, le dodécane, sont comprises entre 7 et 18%. L'influence de cette fraction volumique sur la rhéologie puis sur la granulométrie des émulsions formées est décrite dans ce paragraphe.

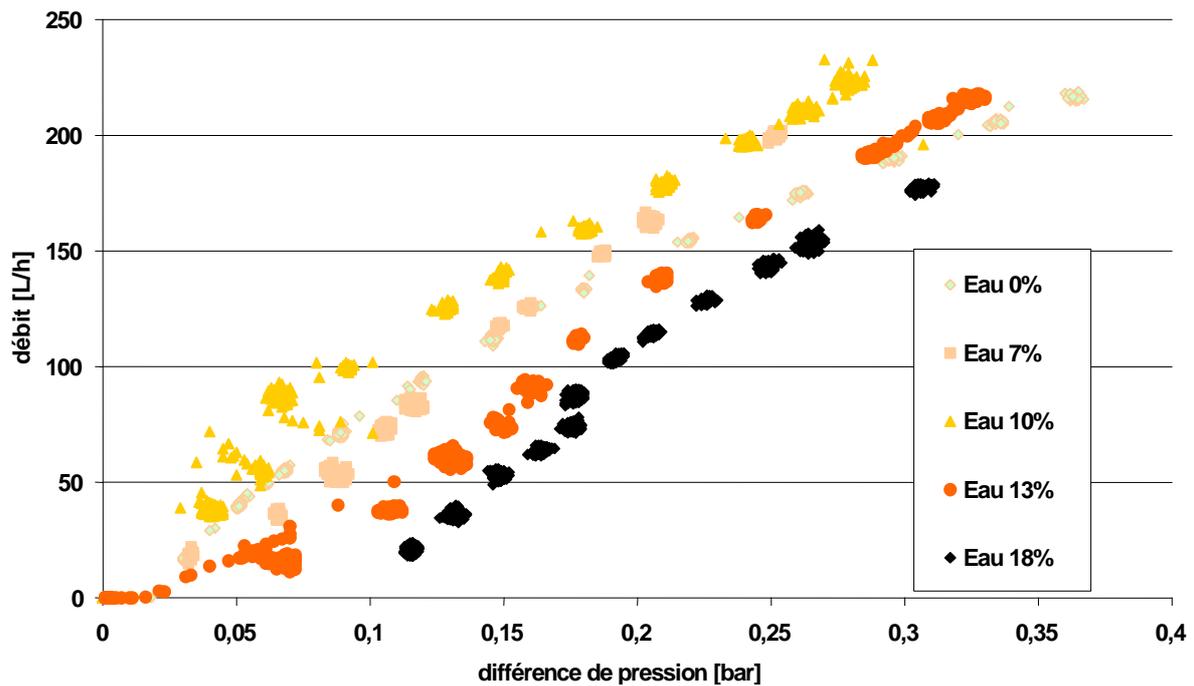
#### **III.2.1.1 Effet de la fraction volumique d'eau sur la rhéologie des émulsions**

Les données accessibles par l'expérience sont le débit (Q) et la pression différentielle ( $\Delta P$ ) entre l'entrée et la sortie du serpentin de longueur effective de 38,50 mètres (voir § I.2.2.3.1)(différences de pression).

Dans un premier temps, l'influence de la fraction volumique d'eau sera étudiée sur des émulsions composées de dodécane, d'eau et de E102b, puis la même étude sera réalisée sur des émulsions contenant de l'IPE 202.

##### **III.2.1.1.1 L'additif E102b**

Les résultats expérimentaux obtenus pour des émulsions contenant 7, 10, 13 et 18% d'eau (en volume) et 0,3% en masse de E102b par rapport à la phase huile sont représentés sur la Figure III-2. Cette figure permet d'évaluer l'effet de la fraction volumique d'eau sur la rhéologie des émulsions. L'évolution globale du débit en fonction de la perte de charge est linéaire quelle que soit la teneur en eau. Le débit croît linéairement avec la perte de charge pour des débits supérieurs à 80 L/h. Pour un débit inférieur à 80 L/h, on constate une rupture de pente.

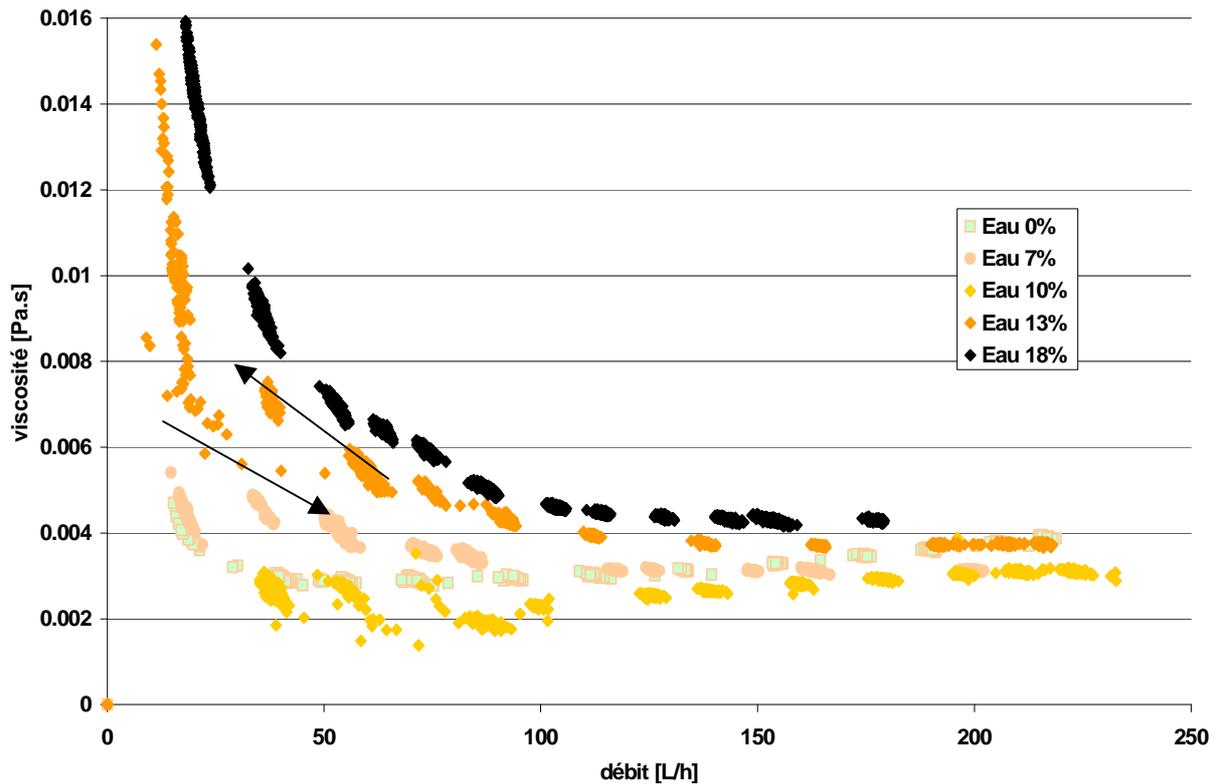


**Figure III-2: Evolution du débit des émulsions contenant 0,3% d'additif E102 b et 7, 10, 13 et 18% d'eau en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement.**

La viscosité des émulsions est calculée avec l'équation de Hagen-Poiseuille.

La Figure III-3 représente la viscosité des émulsions en fonction du débit. La remarque effectuée sur la Figure III-2 est beaucoup plus perceptible sur la Figure III-3. Pour des débits inférieurs à 80 L/h, la viscosité « apparente » des émulsions augmente fortement lorsque le débit diminue. Une explication plausible à ce phénomène pourrait être la séparation des phases aqueuse et organique. A faible débit, les solutions ne seraient plus homogènes car le cisaillement dû à l'écoulement n'est plus suffisant pour homogénéiser l'émulsion. Par conséquent, la phase aqueuse, dont l'interface est composée d'eau et d'additif, étant plus lourde que la phase organique, l'écoulement devient alors un écoulement stratifié. La loi de Hagen-Poiseuille n'est plus applicable.

Pour les débits supérieurs à 80 L/h, le caractère constant de la viscosité (valeur dépendant de la teneur en eau) est représenté par la Figure III-3. Ceci montre que le comportement des émulsions étudiées est newtonien et que l'utilisation de la formule de Hagen Poiseuille est justifiée.

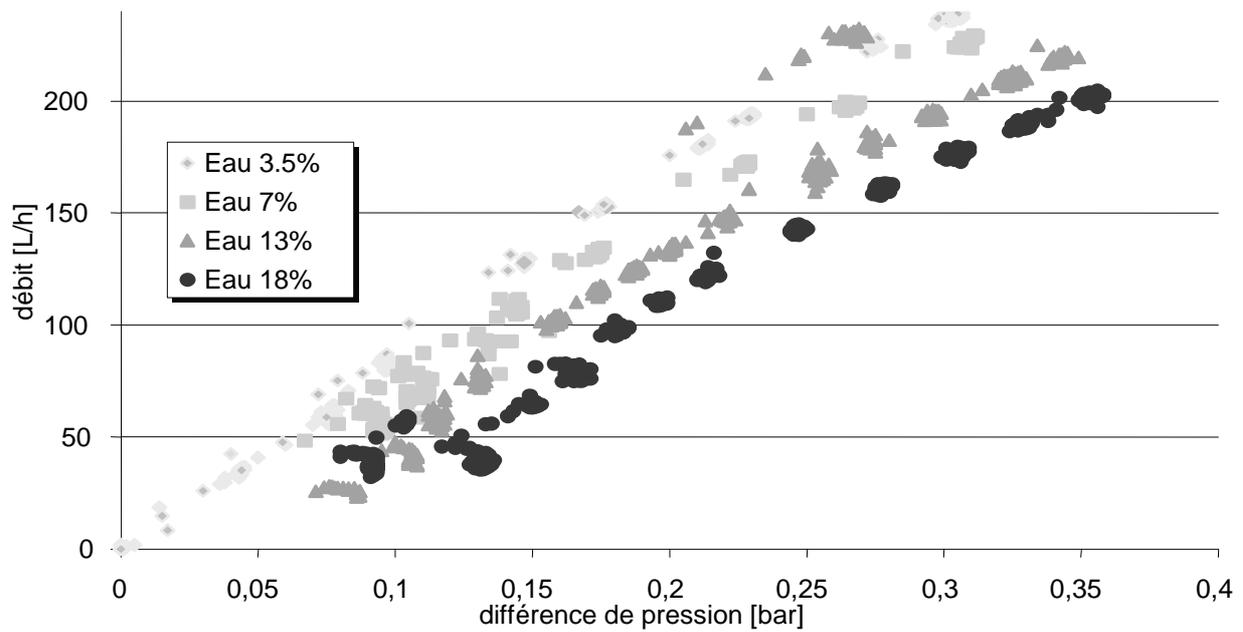


**Figure III-3 : Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 0.3% d'additif E102 b et 7, 10, 13 et 18% d'eau en fonction du débit.**

La Figure III-3 montre clairement que plus la fraction volumique en eau est élevée et plus le débit à partir duquel il n'y a plus de séparation de phase et donc à partir duquel le mélange devient homogène est important. Cette séparation de phase se traduit également par la présence d'un hystérésis visible sur la Figure III-3 pour l'émulsion contenant 13% d'eau (flèches). Lors de la mise en circulation du fluide, les débits sont augmentés progressivement et la viscosité apparente de la suspension est inférieure à celle mesurée ensuite lorsque les débits sont diminués. Ce comportement peut être expliqué de la façon suivante. Lors des accroissements successifs de débit, l'état de l'émulsion est modifié à chaque fois car les particules d'eau initialement décantées sont mises en circulation par le cisaillement dû à l'écoulement. Ensuite, lors des diminutions successives de débit, les particules sont maintenues en suspension dans la phase continue par le cisaillement jusqu'à ce que le débit ne suffise plus pour permettre la circulation des particules et donc favorise leur sédimentation.

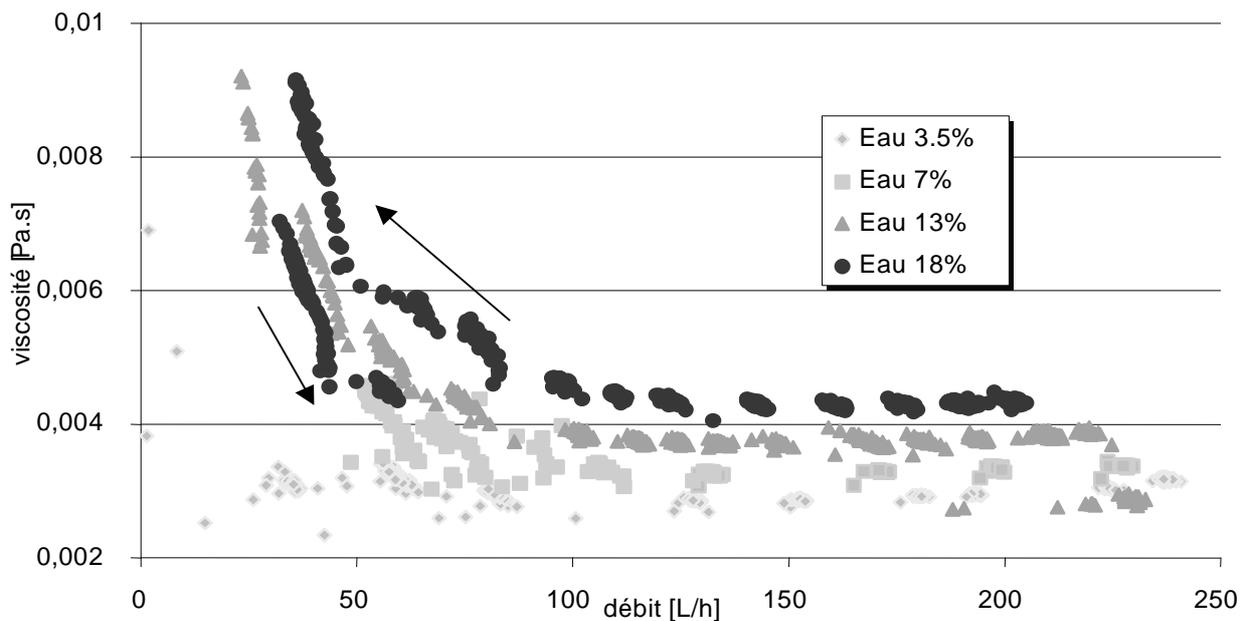
De plus, la viscosité de ces suspensions augmente avec la teneur en eau. La viscosité apparente à pression atmosphérique est de 3,3 mPa.s pour les émulsions contenant 7% volumique d'eau et cette viscosité est égale à 4,2 mPa.s pour l'émulsion à 18% volumique d'eau.

III.2.1.1.2 L'additif IPE 202



**Figure III-4: Evolution du débit des émulsions contenant 0.04% d'additif IPE 202 et 3,5, 7, 13 et 18% d'eau en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement.**

Avec l'additif IPE 202, les résultats concernant les données expérimentales ( $Q$ ,  $\Delta P$ ) mettent en évidence les mêmes comportements que précédemment, c'est-à-dire un comportement globalement linéaire. Les ruptures de pentes observées avec l'additif E102b sont nettement moins perceptibles avec l'IPE 202 comme l'indique la Figure III-4. La différence de pertes de charges engendrées par l'écoulement de l'émulsion composée de 13% d'eau correspond à une augmentation soudaine du débit après un moment de repos. Par conséquent, l'émulsion n'est pas homogène et le débit lu est voisin de celui du dodécane seul aux mêmes pertes de charges.



**Figure III-5 : Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 0.04% d'additif IPE 202 et 3,5, 7, 13 et 18% d'eau en fonction du débit.**

La Figure III-5 représentant la viscosité des émulsions, calculée à partir de la relation de Hagen-Poiseuille, pour diverses fractions volumiques d'eau et pour 0,04% d'IPE 202, montre clairement le caractère newtonien de ces suspensions à partir d'un certain débit. De même pour les études réalisées avec l'E102b, l'inhomogénéité des suspensions est perceptible pour des débits inférieurs à 80 L/h, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente de ces émulsions en dessous de cette valeur seuil. L'hystérésis visible pour l'émulsion composée de 18% volumique d'eau confirme que la suspension nécessite un cisaillement supérieur à 80 L/h pour être homogène.

Un comportement identique à l'E102b concernant l'effet de la fraction volumique d'eau sur la rhéologie de ces émulsions est observé : la viscosité apparente augmente avec la fraction volumique d'eau.

### III.2.1.2 Effet de la fraction volumique d'eau sur la granulométrie des émulsions

L'objectif de ces mesures est de connaître l'ordre de grandeur et l'évolution de la taille des gouttes d'eau présentes dans les émulsions.

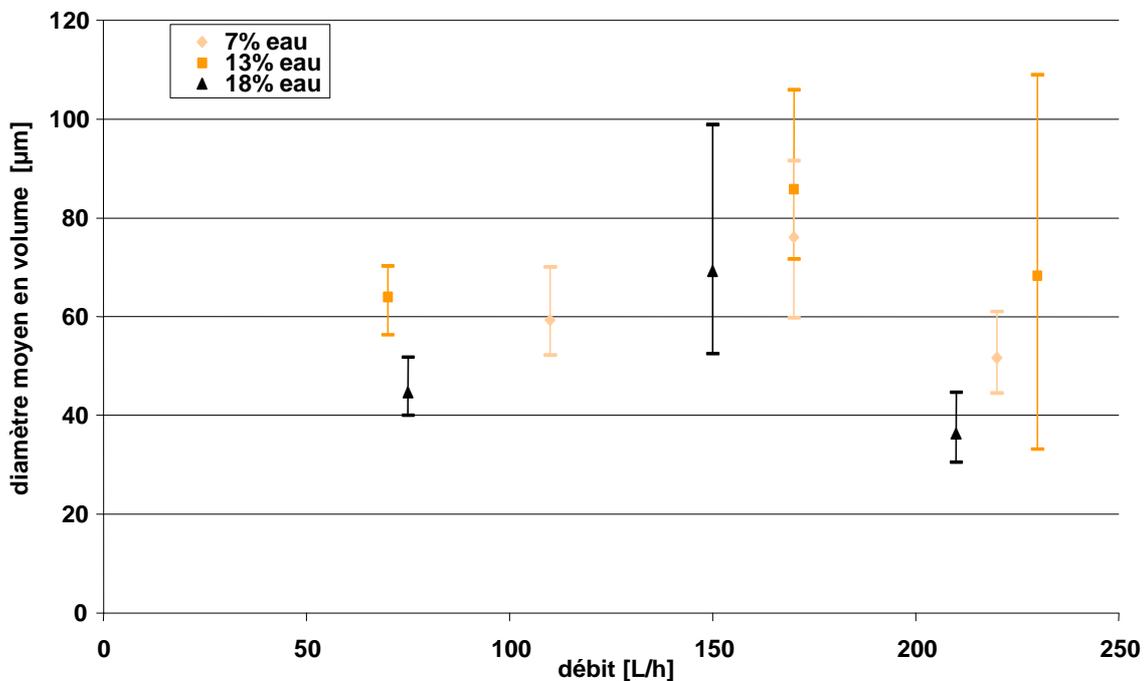


Figure III-6: Evolution de la taille des gouttes d'eau des émulsions contenant 0,04% d'additif IPE 202 et 7, 13 et 18% d'eau en fonction du débit.

L'étude de la granulométrie des émulsions composées de dodécane, de diverses teneurs en eau et de l'additif IPE 202 est représentée sur la Figure III-6. Ces expériences indiquent que pour chaque fraction volumique d'eau, les gouttelettes d'eau se situent dans une gamme de taille comprise entre 30 et 100 µm. La taille moyenne de ces particules n'est pas influencée par la teneur en eau des émulsions et est d'environ 60 µm.

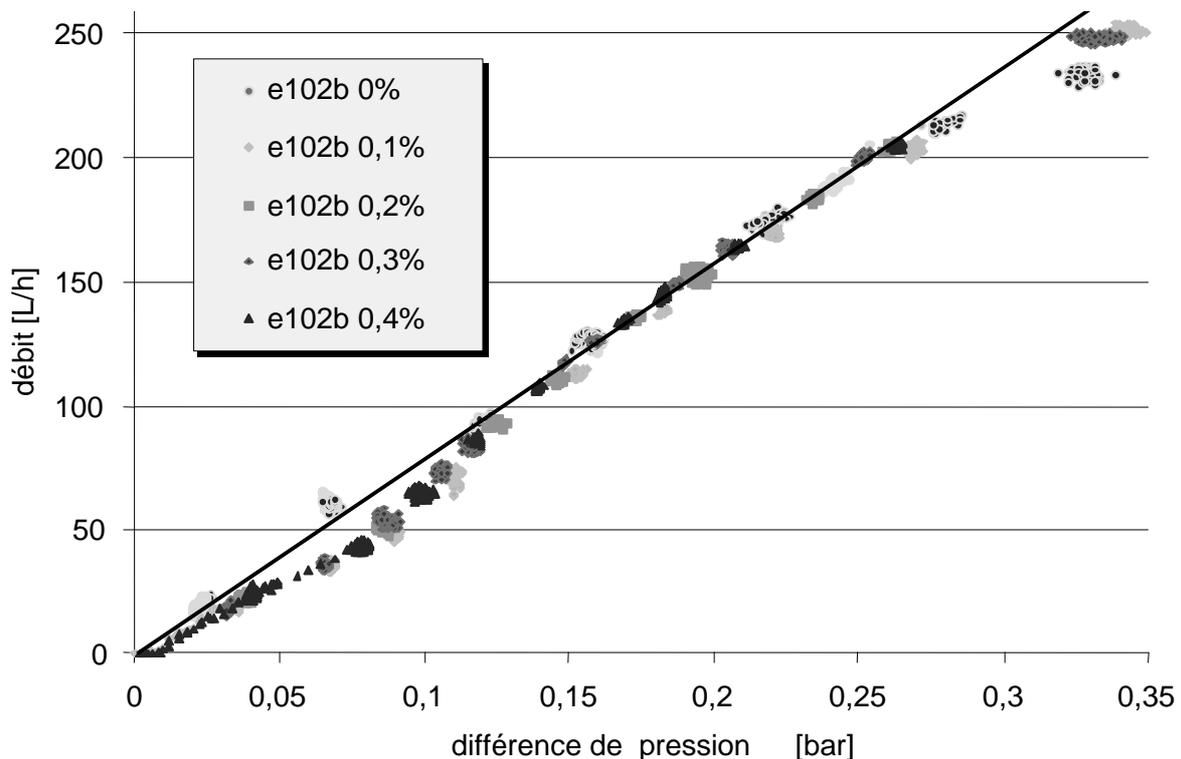
De plus, le débit initial étant le plus faible, ce graphique indique qu'il n'y a pas diminution de la taille des particules lorsque le débit croît; la taille moyenne de ces gouttes d'eau n'est pas fonction du débit. Par conséquent, on considèrera que la qualité de l'émulsion est identique quel que soit le débit de fluide imposé lorsque celui-ci est supérieur à 80 L/h.

### III.2.2 Effet de la quantité d'additif

Ces études ont consisté à identifier l'effet des additifs sur la viscosité des émulsions étudiées. Une étude rhéologique à pression atmosphérique est effectuée à chaque nouvelle concentration en additif de la solution.

#### III.2.2.1 Effet de la quantité d'additif sur la rhéologie des émulsions

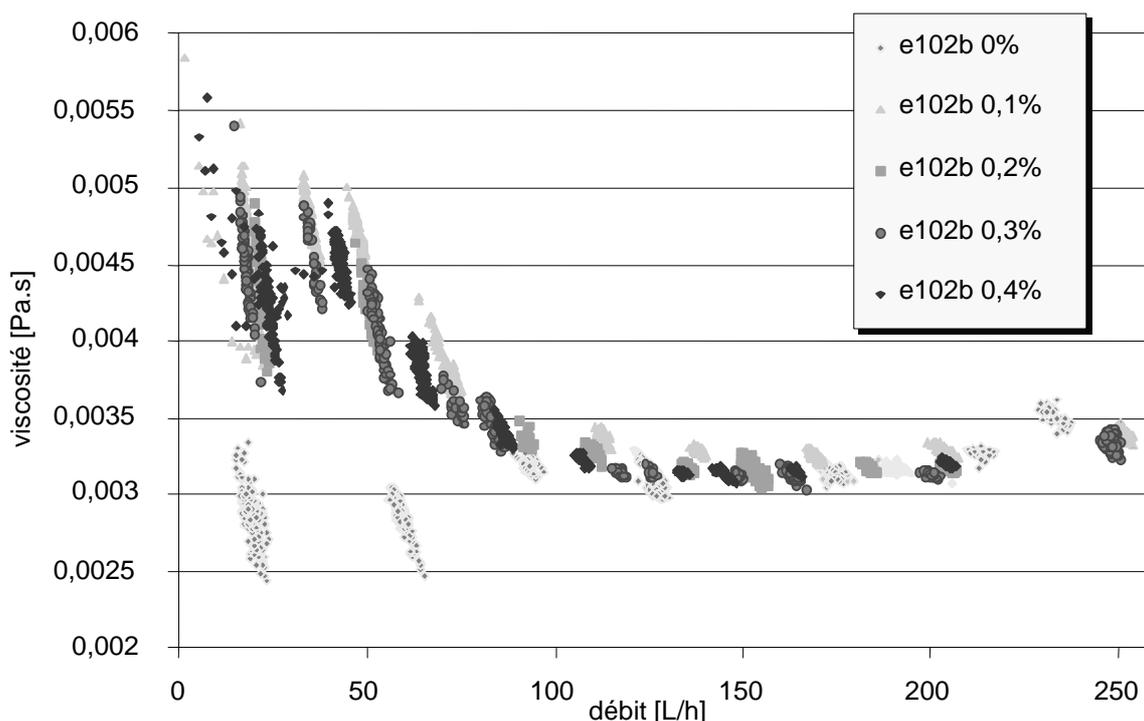
##### III.2.2.1.1 Adjonction de E102B



**Figure III-7 : Evolution du débit des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4% d'additif E102 b en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement.**

Les études rhéologiques effectuées sur les émulsions contenant 7% volumique d'eau et diverses teneurs en additif E102b sont représentées sur la Figure III-7. La fraction massique en additif par rapport à la masse en huile est comprise entre 0 et 0,4%.

L'effet de la teneur en additif est imperceptible sur ce graphique car les courbes représentant le débit en fonction de la pression différentielle sont parfaitement superposées. Pour les débits inférieurs à 80 L/h, la rupture de pente est subie par toutes les courbes sauf pour l'émulsion ne contenant pas d'additif. Pour un même débit mais inférieur à 80 L/h, la perte de charges engendrée par l'écoulement est plus faible lorsque l'émulsion ne contient pas d'additif.



**Figure III-8 : Evolution de la viscosité apparente des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4% d'additif E102 b en fonction du débit.**

Le calcul de la viscosité apparente, réalisé avec l'équation d'Hagen Poiseuille, est représenté sur la Figure III-8 en fonction du débit de liquide. Comme pouvait le prédire la Figure III-7, les viscosités des émulsions étudiées en fonction du débit sont identiques.

Pour les débits supérieurs à 80 L/h, les viscosités sont indépendantes du débit et donc du cisaillement engendré par l'écoulement. Donc, de même que précédemment, le comportement de ces suspensions est newtonien et indépendant de la teneur en additif.

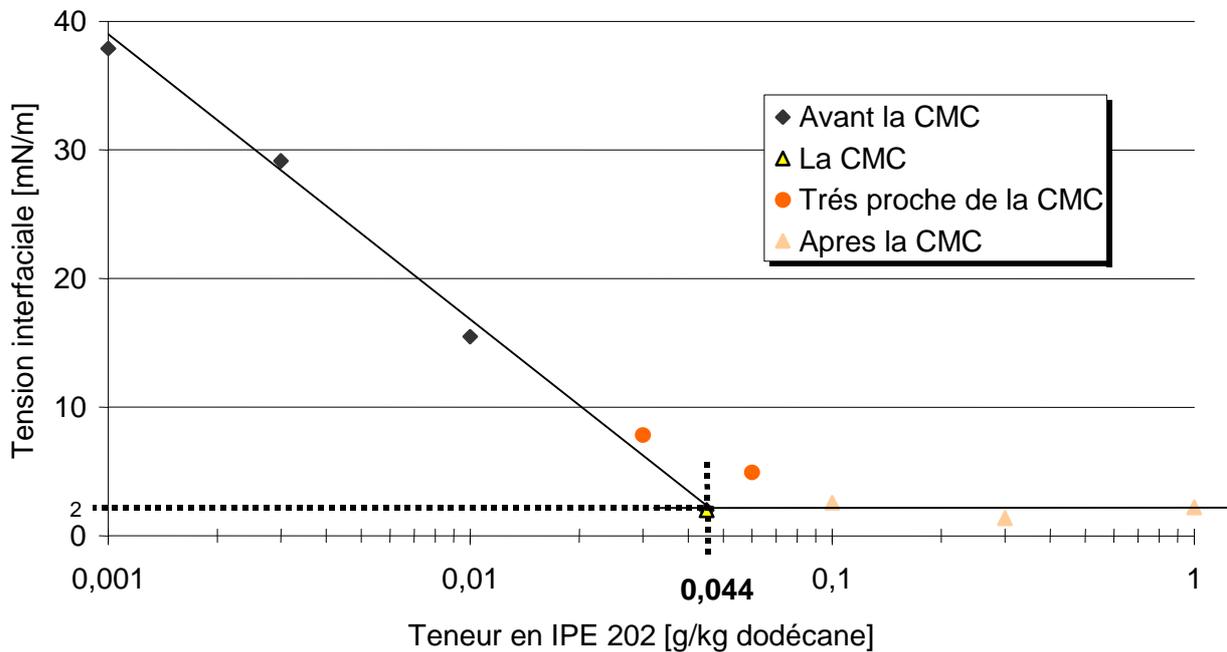
Pour les débits inférieurs à 80 L/h, la viscosité apparente de l'émulsion ne contenant pas d'additif a tendance à diminuer vers la viscosité de la phase continue, c'est-à-dire du dodécane pur à pression atmosphérique (Figure III-3). Sous ce cisaillement, les émulsions contenant de l'E102b ont un comportement de séparation de phase qui est donc identique à ceux décrit précédemment.

### *III.2.2.1.2 Adjonction de IPE 202*

#### *III.2.2.1.2.1 Détermination de la concentration micellaire critique*

Il est important de connaître la concentration micellaire critique de l'IPE 202 dans le dodécane. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des expériences donnant la tension interfaciale entre l'eau et le dodécane chargé en IPE 202. Lorsque la concentration en IPE 202 dépasse un certain seuil, l'additif peut former des agrégats ordonnés appelés micelles. La variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en additif est représentée sur la Figure III-9. Cette courbe de forme caractéristique pour les études de concentration micellaire critique révèle que pour de faibles concentrations en tensio-actif, la

tension interfaciale est importante car l'interface eau/dodécane est très peu modifiée. Au fur et à mesure que la surface se recouvre de molécules de tensio-actif adsorbées, la tension interfaciale diminue.



**Figure III-9: Détermination de la concentration micellaire critique**

Le résultat essentiel de ces expérimentations est la détermination de la concentration micellaire critique de l'additif IPE 202 dans le dodécane : 0,0044% massique.

Par conséquent, toutes les expériences réalisées dans ce travail sont réalisées avec des concentrations en additif supérieures à la concentration micellaire critique.

#### III.2.2.1.2.2 Etudes rhéologiques

La Figure III-10 représente les études expérimentales menées sur des émulsions contenant 7% volumique d'eau et de 0,01% à 0,1% massique par rapport à la masse en phase organique d'additif IPE 202. Les différences de pression engendrées par l'écoulement augmentent lorsque la concentration en additif diminue. Ce phénomène est assez modéré. Les courbes représentant le débit en fonction des différences de pression sont linéaires quelle que soit la teneur en additif.

La même remarque que pour les études rhéologiques précédentes peut être effectuée. Le débit possède de nouveau une valeur seuil identique (80 L/h) pour laquelle une rupture de pente est identifiée. En dessous de cette valeur, le phénomène de séparation de phase se produit quelle que soit la fraction massique d'additif. Au-delà de cette valeur toutes les courbes sont des droites passant par l'origine et traduisent le comportement newtonien de ces émulsions.

Pour les valeurs de débit supérieures à 80 L/h, le comportement newtonien des émulsions pour toutes les teneurs en additif est représenté sur la Figure III-11 par le caractère constant de la viscosité quel que soit le débit.

Contrairement aux études réalisées avec l'additif E102b, l'influence de la teneur en additif est perceptible sur ce graphique. La viscosité des émulsions diminue lorsque la fraction massique de IPE 202 par rapport à la phase organique augmente. Par exemple, la

viscosité de l'émulsion composée de 0,015% massique d'IPE 202 est de 3,5 mPa.s alors que la viscosité de l'émulsion composée de 0,10% massique d'IPE 202 est de 3,1 mPa.s.

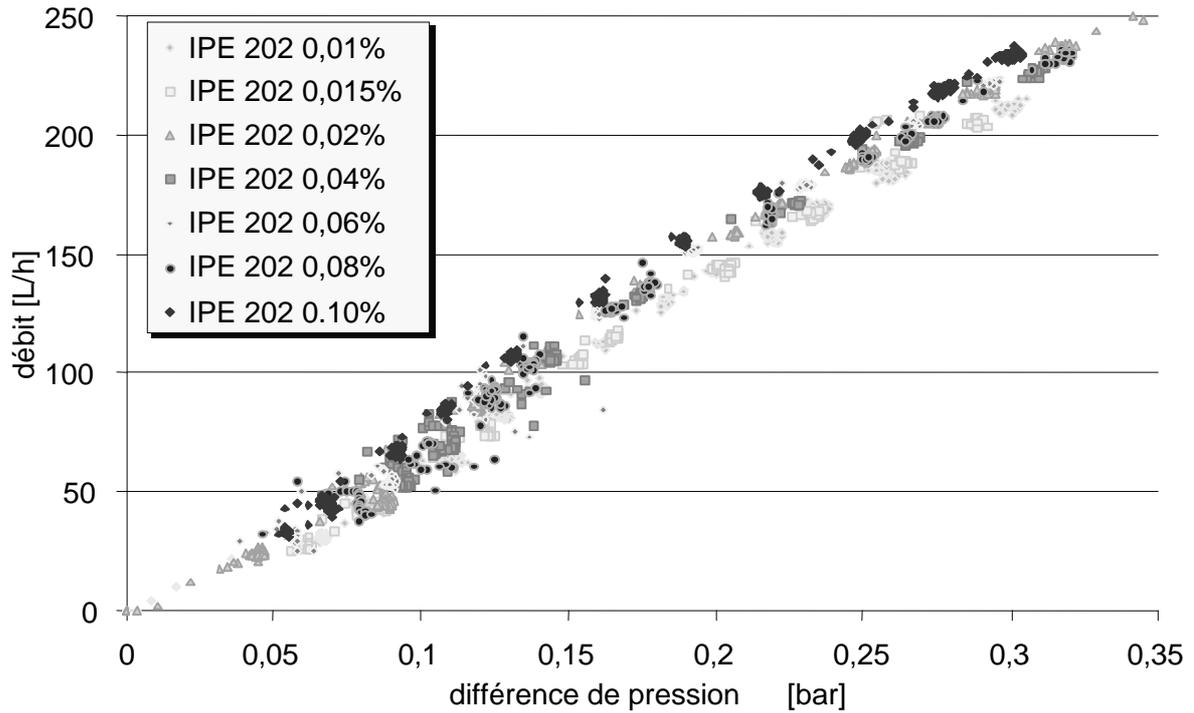


Figure III-10 : Evolution du débit des émulsions contenant 7% d'eau et 0, 0,01, 0,015, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 et 0,10% d'additif IPE 202 en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement.

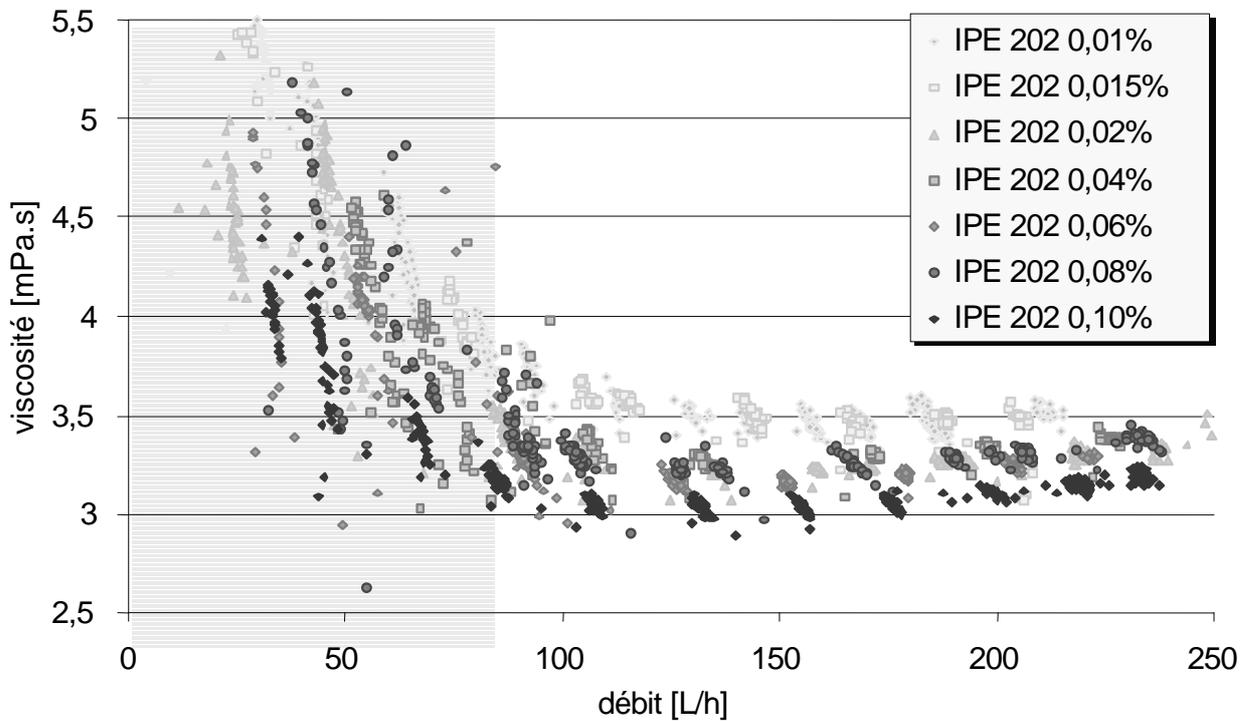


Figure III-11: Evolution de la viscosité relative avec la teneur en IPE 202 des émulsions contenant 7% d'eau

### III.2.2.2 Effet de la quantité d'additif sur la granulométrie des émulsions

La taille des particules présentes dans les émulsions est représentée en fonction du débit liquide sur la Figure III-12. La teneur en additif IPE 202 n'est pas un paramètre influant la taille des gouttes d'eau contenues dans les émulsions. Les mesures étant réalisées à débit croissant, le caractère constant de la taille des particules en fonction du taux de cisaillement et par conséquent du débit est représenté sur cette figure.

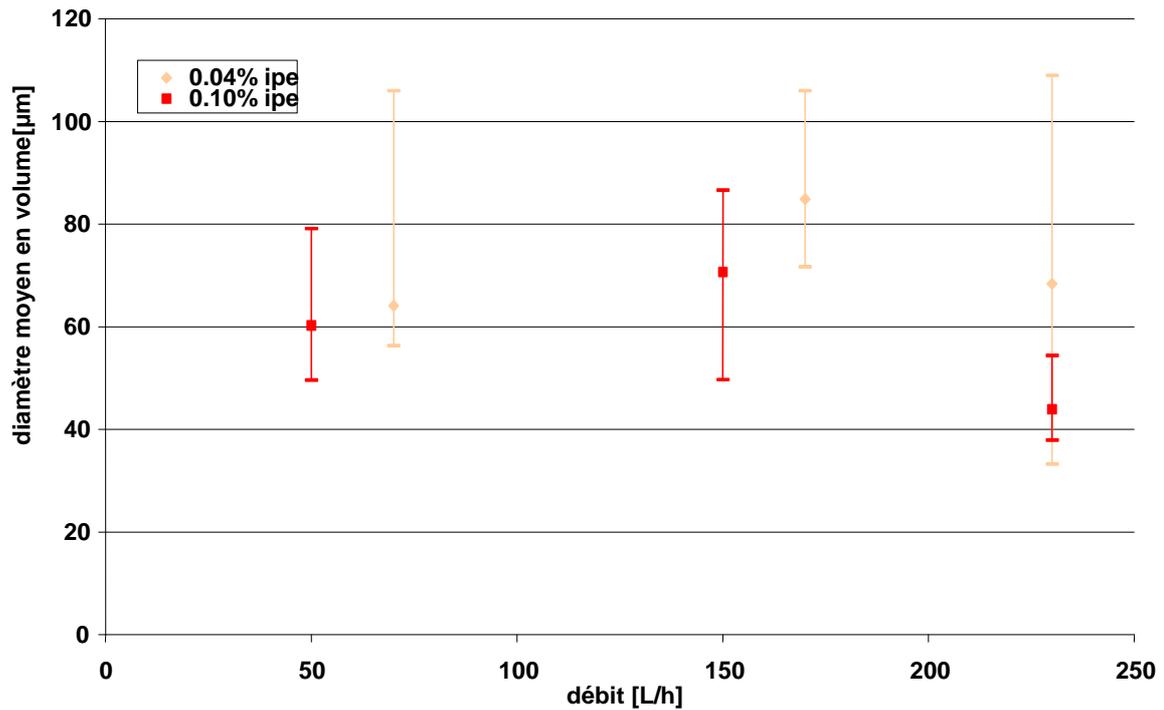
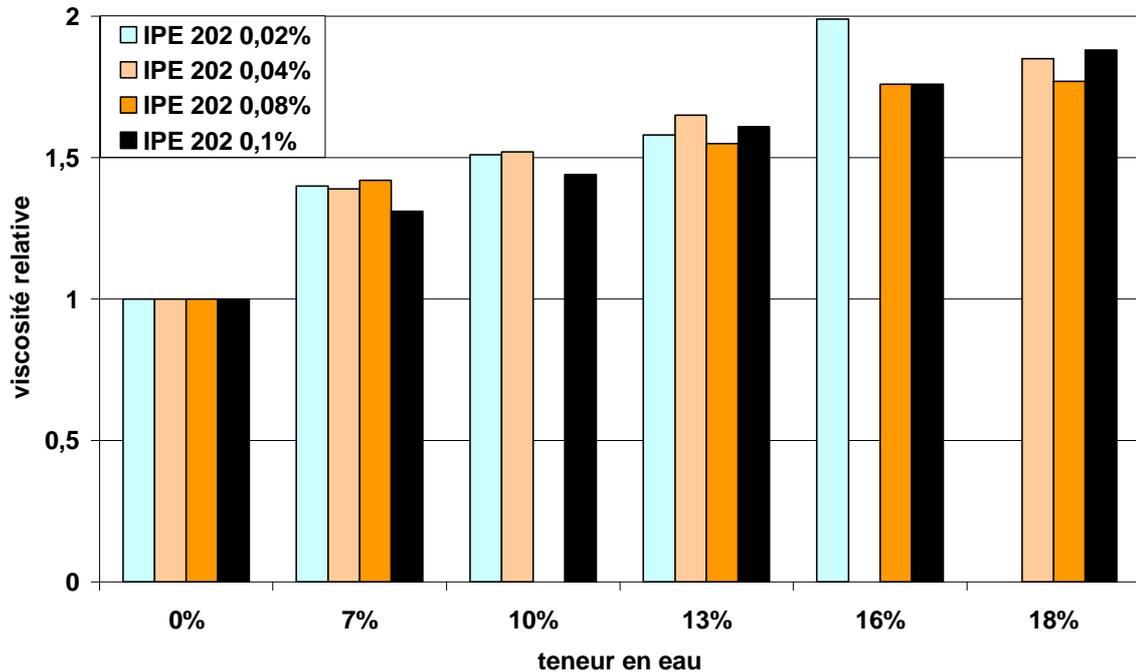


Figure III-12 Evolution de la taille des gouttes d'eau des émulsions contenant 13% d'eau et 0,04 et 0,10% d'additif IPE 202 en fonction du débit.

### III.2.3 Synthèse

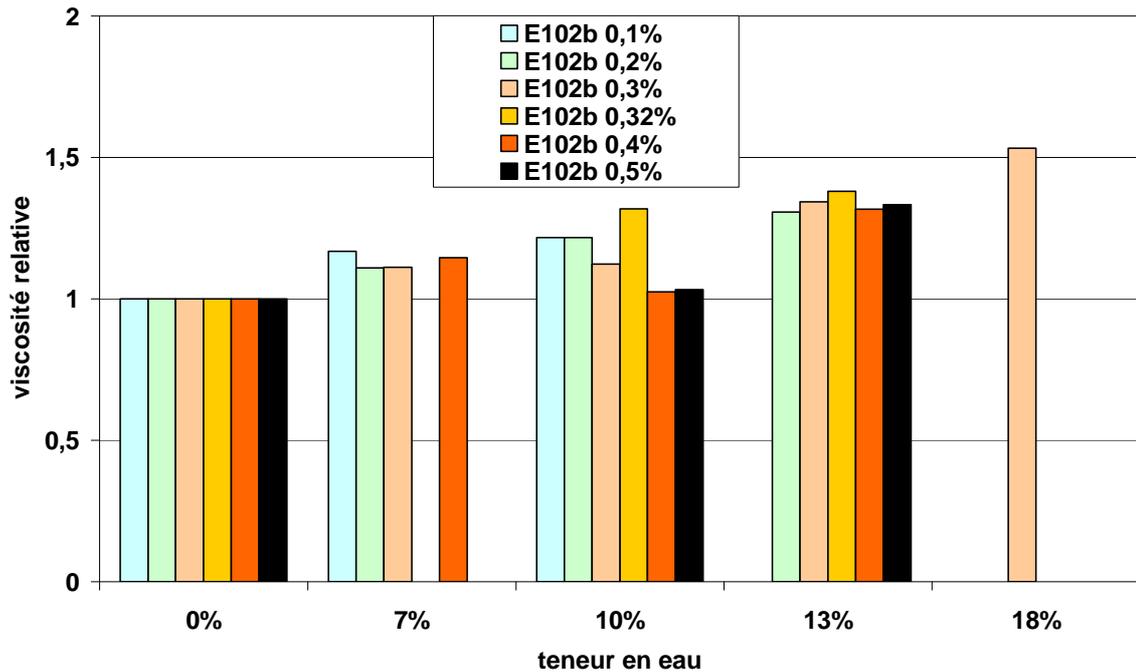


**Figure III-13: Synthèse de l'effet de la teneur en eau et en additif IPE 202 sur la viscosité relative des émulsions à pression atmosphérique.**

La Figure III-13 et la Figure III-14 représentant la viscosité relative des émulsions eau dans dodécane en fonction de la teneur en eau et respectivement en additif IPE 202 et E102b montrent que l'effet de la teneur en additif n'est pas significatif à teneur en eau constante. Ce phénomène est attendu car la teneur en additif n'a pas d'influence sur la distribution de taille des gouttes d'eau présentes dans les émulsions.

Par ailleurs, à teneur en additif constante, la viscosité relative des émulsions augmente avec la teneur en eau. Ce résultat est lui aussi logique car la distribution en taille des gouttes étant constante, le nombre de celles-ci augmente avec la teneur en eau ce qui a pour principale conséquence l'augmentation de la viscosité relative des émulsions.

Les teneurs en additif IPE 202 utilisées sont nettement supérieures à la concentration micellaire critique (égale à 0,0044% (Figure III-9)) par conséquent, les interfaces eau/dodécane sont toutes saturées en additif.



**Figure III-14: Synthèse de l'effet de la teneur en eau et en additif E102b sur la viscosité relative des émulsions à pression atmosphérique.**

Les résultats expérimentaux étudiés dans ce paragraphe ont été explicités en considérant l'effet de la teneur en eau sur la cristallisation des émulsions contenant 0,02, 0,04 et 0,10% d'additif IPE 202. Seul l'effet de la teneur en additif sur la cristallisation des émulsions contenant 10, 13 et 16% d'eau sera considéré dans ce paragraphe.

### III.3 Etude de la formation d'hydrates de méthane

La formation d'hydrate de méthane a été étudiée sous environ 80 bars de pression de méthane N35 (pureté 99,99%). Nous observons une première diminution de la pression statique (P) correspondant à la solubilisation du méthane, qui n'est pas accompagnée de variation significative de la viscosité. A partir d'une certaine durée (temps d'induction) non représentative, nous observons l'apparition des cristaux qui se caractérise par une augmentation importante de la viscosité et une diminution de la pression statique. Lors du calcul de la conversion (nombre de moles de méthane consommées/ nombre de moles d'eau), l'instant de la seconde mise en pression (voir protocole opératoire au chapitre II) est considéré comme l'instant initial.

Pour aider à la compréhension des expérimentations, nous présentons deux types de graphiques.

– Un premier graphe décrivant l'évolution au cours du temps de la viscosité « apparente » de la suspension, déterminée par une mesure du couple ( $\Delta P, Q$ ), à partir de la relation de Hagen-Poiseuille.

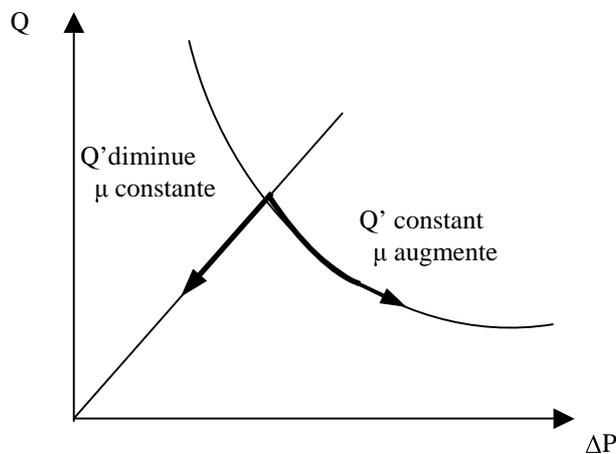
Sur ce même graphe, nous ajoutons le suivi au cours du temps de la conversion de l'eau en hydrate. Cette donnée est déterminée à partir de la diminution de pression statique et est égale à :

$$\frac{\text{nombre moles d'eau initiales}}{\text{nombre moles d'eau cristallisées}} \times 100$$

– Le deuxième graphique présenté porte sur la relation  $\Delta P = f(Q)$ . Nous avons développé au chapitre II.1.2.3 une modélisation du comportement de la boucle permettant de décrire deux lieux géométriques limites sur lesquels pouvait se déplacer le point expérimental ( $\Delta P, Q$ )

- A viscosité constante, le point ( $\Delta P, Q$ ) peut se déplacer sur une droite passant par l'origine. Ce comportement obéit tout simplement à la relation de Hagen-Poiseuille. Le point expérimental est fixé par la valeur du débit d'injection de gaz  $Q'$  au bas du riser.

- A débit d'injection  $Q'$  constant, le point ( $\Delta P, Q$ ) se situe sur un lieu géométrique dont la modélisation fait l'objet du chapitre IV. Globalement, nous pouvons observer que les différences de pression obéissent à une relation inverse du débit liquide  $Q$ . Le point expérimental descend la courbe lorsque la viscosité apparente du fluide augmente.



### III.3.1 Effet de la teneur en eau

#### III.3.1.1 Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,02% d'IPE 202

A faible teneur en additif IPE 202 (0,02%), les trois émulsions étudiées, composées de trois fractions volumiques en eau (7, 10 et 13%), ont des comportements distincts lors de la cristallisation des hydrates de méthane (Figure III-15).

Pour la teneur en eau la plus élevée (13%), seule une très faible quantité d'hydrate a pu se former avant que la canalisation ne s'obstrue en un temps très court. L'expérience n'est donc pas exploitable.

Pour les deux teneurs inférieures (10 et 7% d'eau), la cristallisation des hydrates n'entraîne jamais d'arrêt du débit alors que la quantité d'eau convertie atteint respectivement 34% et 60%. Ces évolutions traduisent des comportements complexes que nous reprenons individuellement dans les paragraphes suivants.

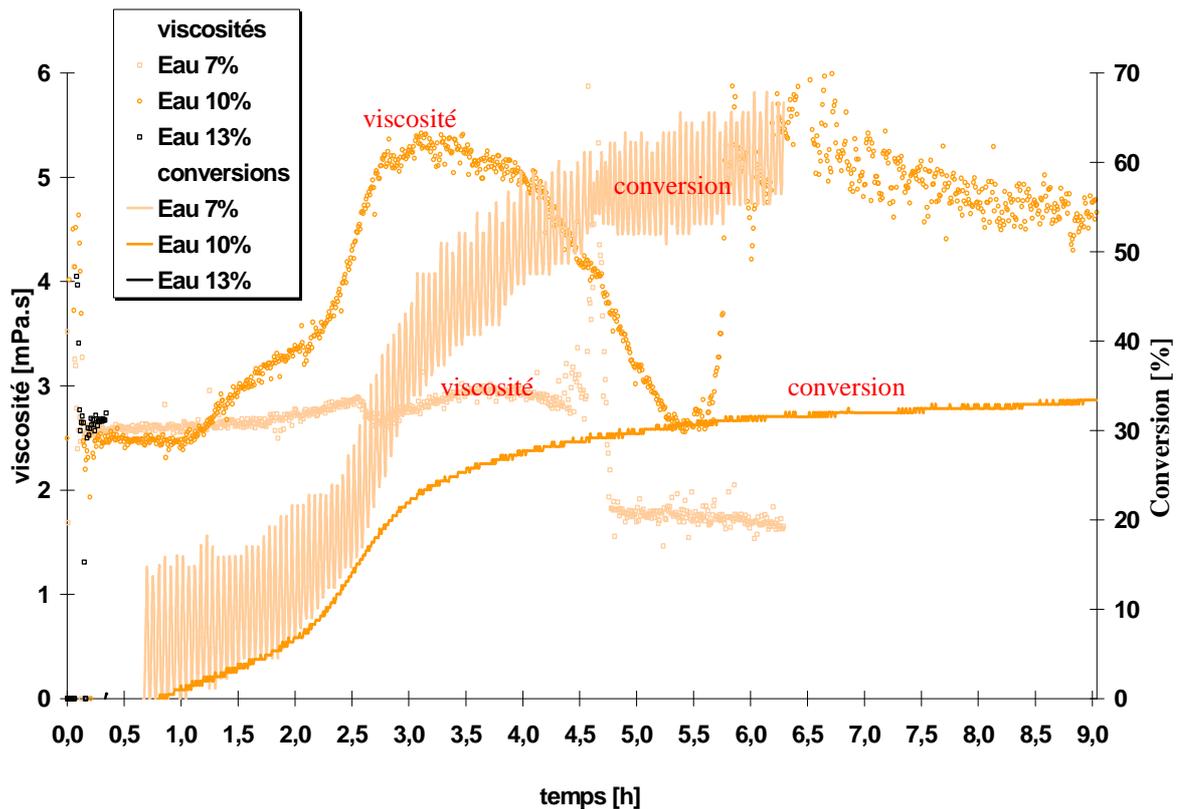


Figure III-15: évolution des viscosités et des conversions des émulsions réalisées avec 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C.

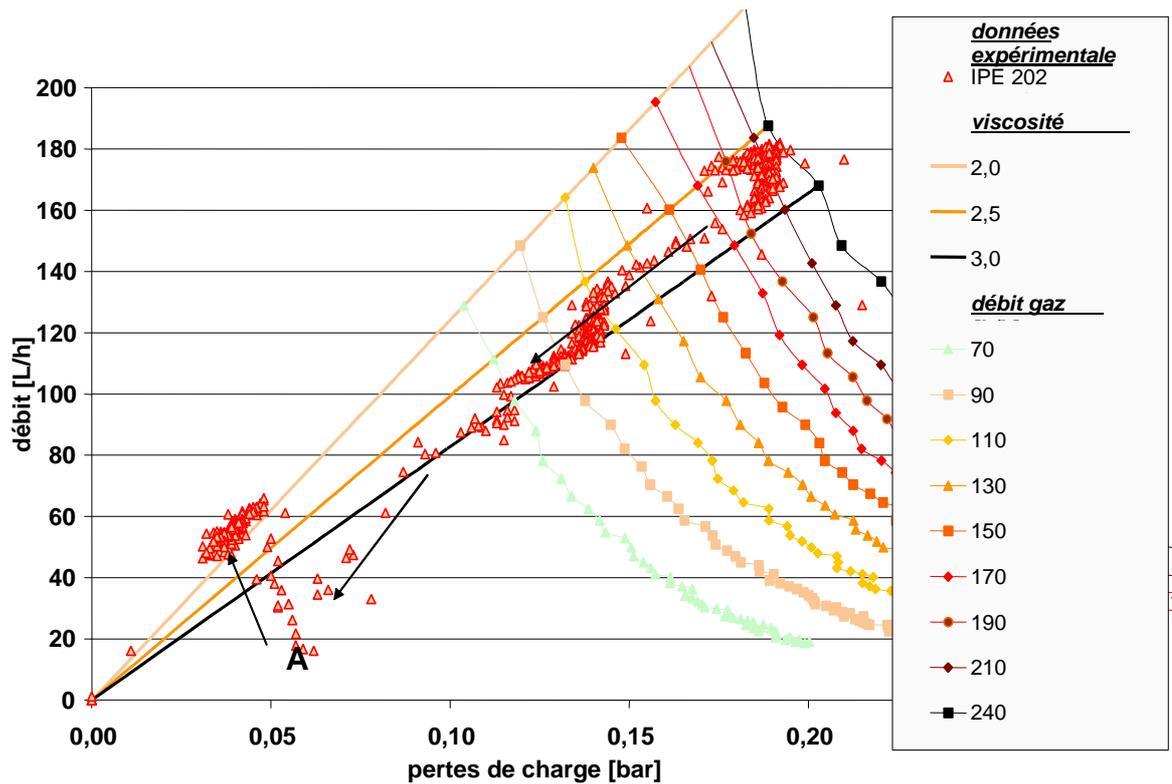
### III.3.1.1.1 Dispersion composée de 7% d'eau

La cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion eau/dodécane composée de 7% d'eau et 0,02% d'IPE 202 s'accompagne d'une diminution du débit proportionnelle aux différences de pression. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, ce comportement montre que la viscosité apparente reste constante, mais que le débit de gaz injecté ( $Q$ ) au bas du riser baisse, ici sans intervention extérieure (voir Figure III-16). Cette diminution est probablement due à l'obstruction partielle du gaz lift au niveau de l'injecteur par les cristaux.

La lecture de la Figure III-17 montrant l'évolution temporelle de la conversion et de la viscosité donne des renseignements complémentaires. La courbe de conversion ne subit pas de rupture flagrante. Lorsque les cristaux se forment, nous observons une conversion dont la pente baisse de plus en plus. En effet, au niveau de la gouttelette d'eau et au cours de la conversion, la cristallisation s'effectue de l'extérieur vers le cœur des gouttes d'eau. La vitesse de consommation de gaz baisse donc avec l'épaississement de la croûte d'hydrate de chaque gouttelette.

L'évolution temporelle de la viscosité obéit par contre à un comportement plus chaotique, en deux étapes :

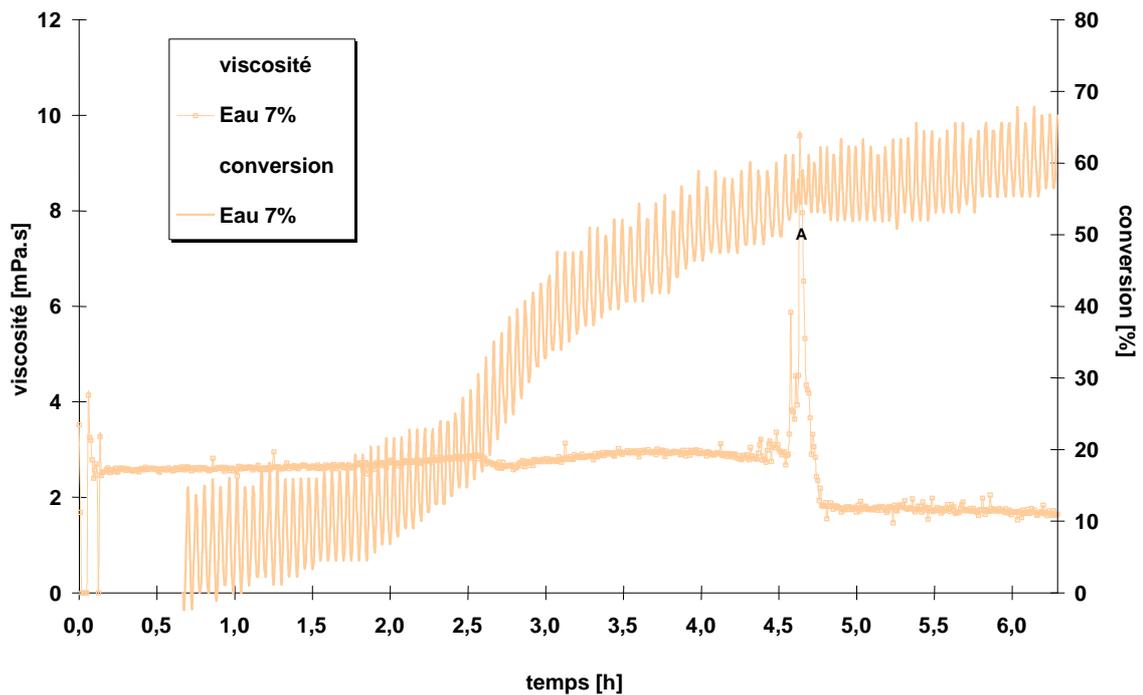
- Initialement (avant le point A représenté sur la Figure III-16 et sur la Figure III-17), lorsque la conversion augmente de manière assez rapide, la viscosité apparente augmente, mais de façon pratiquement insensible. L'apparition de solides au sein de la suspension ne modifie donc pas de manière significative sa viscosité.



**Figure III-16: évolution du débit avec les différences de pression lors de la cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion contenant 7% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 confrontée à la modélisation des lieux géométriques**

- Dans un second temps (à partir du point A (inclus)), nous observons une augmentation brusque et très ponctuelle de la viscosité apparente du fluide puis immédiatement après, cette viscosité chute pour atteindre une valeur nettement inférieure, très proche de la viscosité du dodécane seul qui est de 1,2 mPa.s sous 75 bars de pression de méthane et environ 4°C. La conversion évolue ensuite très peu.

Nous pouvons donc fournir une analyse globale de cette expérimentation de la manière suivante. Dans les premiers temps (avant le point A), la cristallisation se développe à viscosité constante, mais à débit d'injection décroissant. Nous pouvons envisager que les gouttelettes cristallisent indépendamment, et qu'elles continuent à rester indépendantes, par opposition à d'autres expérimentations où nous supposons qu'elles s'agglomèrent. Etant en faible quantité et indépendantes, la conversion d'une goutte d'eau en goutte contenant de l'hydrate de gaz ne modifie pas la viscosité. Nous pouvons également supposer que certaines des particules viennent obstruer l'injecteur mais en faible quantité puisque la viscosité reste constante sur le reste de la boucle et donc que l'émulsion ne s'appauvrit pas en particules solides de façon significative.



**Figure III-17: évolution des viscosités et des conversions de l'émulsion contenant 7% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C.**

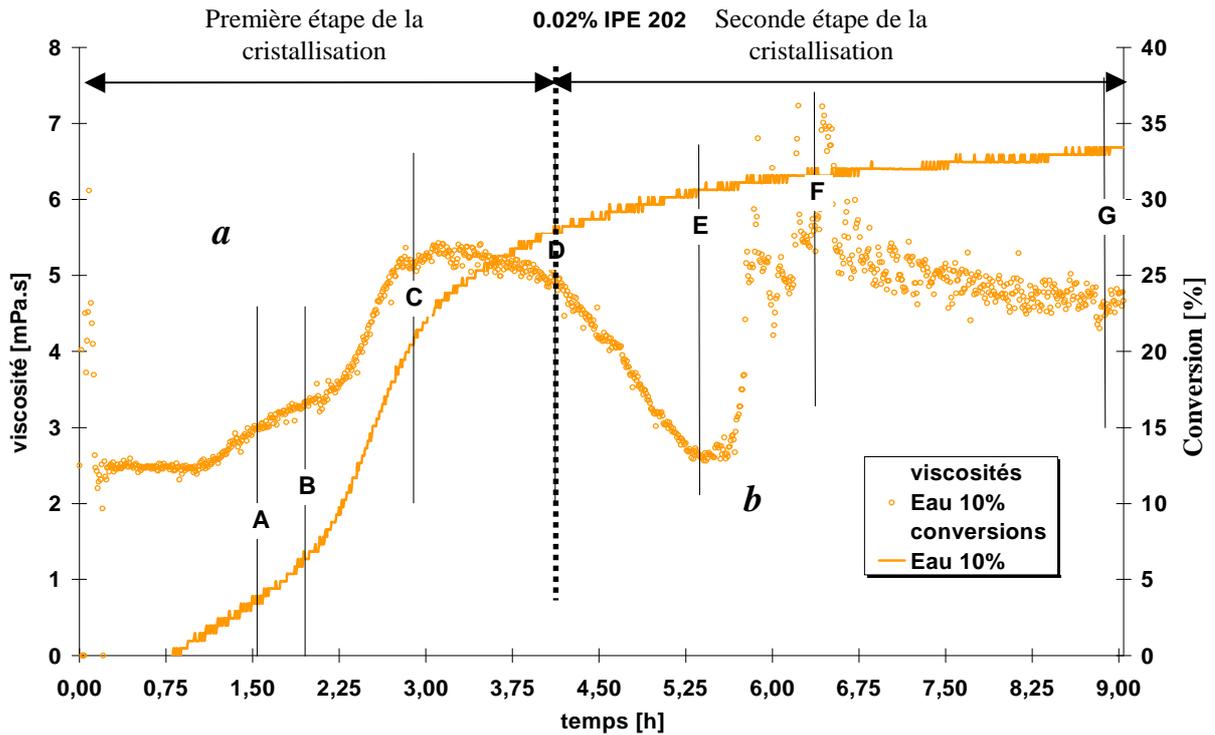
Au point A, nous observons une augmentation brutale de la viscosité sans rupture de pente sur la conversion. L'augmentation de la viscosité n'est donc pas liée à une reprise de la cristallisation. Nous pouvons envisager que les particules s'agglomèrent ici très brutalement, soit parce que le nombre de gouttes converties en hydrate est grand et que la probabilité d'agglomération est devenue importante, soit parce que l'additif n'est pas en concentration suffisante pour empêcher l'agglomération d'une population devenue là encore trop importante.

Après cette agglomération brutale, la diminution de la viscosité vers une valeur identique au dodécane seul traduit la disparition des agglomérats de la section de mesure au profit de leur agglomération et accumulation ailleurs ( riser, séparateur).

### *III.3.1.1.2 Dispersion composée de 10% d'eau*

La formation des hydrates dans une émulsion contenant initialement 10% volumique d'eau est représentée sur la Figure III-18. L'évolution de la viscosité et de la conversion en fonction du temps, indiquent qu'il existe deux étapes principales.

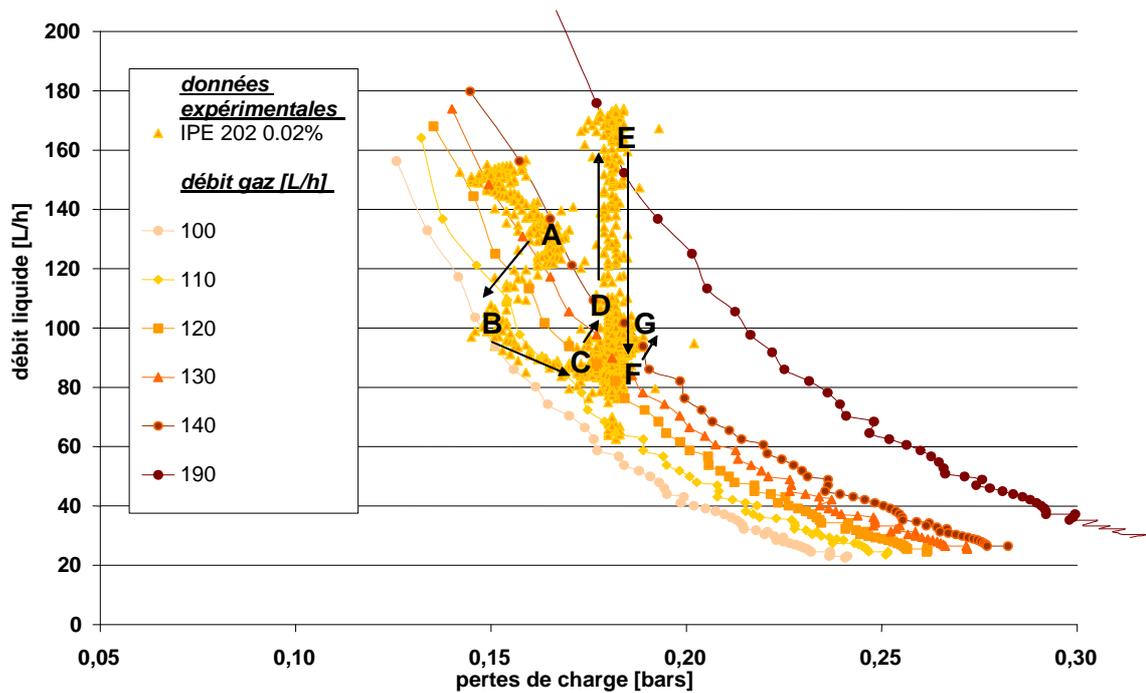
Dans la partie *a* de la Figure III-18 la viscosité augmente conjointement avec la conversion pour atteindre une valeur maximale avoisinant 5 mPa.s pour 30% de conversion puis se stabilise (points C, D). Ensuite, (partie *b*), nous observons un deuxième comportement pour lequel la viscosité baisse pour atteindre une valeur proche de la viscosité de l'émulsion eau/dodécane sans hydrate (point E), pour enfin revenir et se stabiliser à une valeur haute (point G).



**Figure III-18:** évolution des viscosités et des conversions de l'émulsion contenant 10% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C.

Initialement, la cristallisation a pour principale conséquence de diminuer le débit du fluide en écoulement et d'augmenter les différences de pression. Cette évolution soumise à la modélisation des lieux géométriques (représentée sur la Figure III-19) montre une évolution en quatre temps :

- Dans un premier temps (jusqu'au point A), la cristallisation n'a aucun effet sur le débit de gaz injecté dans le riser ( $Q' = 140$  L/h). La cristallisation se développe et entraîne l'augmentation de la viscosité.
- Dans un second temps, (entre les points A et B), le débit de gaz diminue brutalement de 140 L/h à 100 L/h, alors que la viscosité continue à augmenter. On n'observe pas de rupture de pente sur la courbe temporelle de la conversion.
- Dans un troisième temps, (entre les points B et C), le débit de gaz est stabilisé à environ 110 L/h alors que la viscosité et la conversion augmentent soudainement plus vite.
- Dans un dernier temps (après le point C), le débit de gaz oscille entre 110 L/h et 140 L/h. Cette instabilité s'accompagne d'une légère augmentation de la conversion, tandis que la viscosité se stabilise.



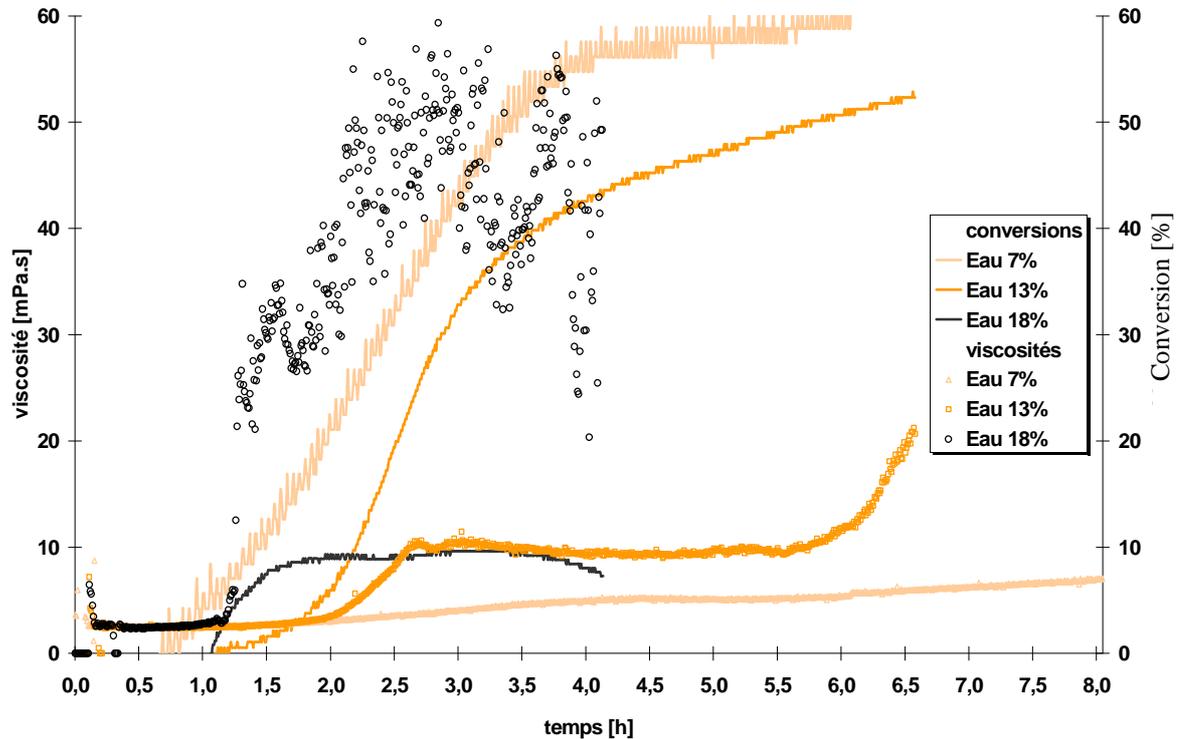
**Figure III-19 : : évolution du débit avec les différences de pression lors de la cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion contenant 10% d'eau et 0,02% massique d'IPE 202 confrontées à la modélisation des lieux géométriques**

Cette première partie de la courbe (Figure III-18) montre que la viscosité augmente avec la conversion, sans réel bouchage dans le riser, sauf pendant l'étape (A-B). Par opposition à l'expérience précédente (7% d'eau), nous pouvons observer ici que la cristallisation a pour effet de modifier la viscosité. On doit donc supposer que les particules s'agglomèrent au fur et à mesure de la cristallisation.

La partie *b* de la courbe se caractérise essentiellement par le caractère constant de la différence de pression, d'abord à débit ( $Q$ ) croissant (D-E) puis à débit ( $Q$ ) décroissant (E-F-G). Cette évolution s'accompagne respectivement de l'augmentation puis de la diminution du débit d'injection de gaz  $Q'$ . La diminution du débit liquide peut être due à l'agglomération de cristaux dans le riser et donc à leur disparition de la section de mesure. Par conséquent, la viscosité apparente de la dispersion baisse. Ce phénomène est perceptible pendant 30 minutes puis, la viscosité augmente de nouveau pour atteindre la valeur d'environ 5 mPa.s correspondant à la viscosité avant le colmatage. Ce phénomène peut résulter du lavage des parois de la conduite par la dispersion et de la désobstruction de celle-ci. L'application de la modélisation des lieux géométriques effectuée au chapitre II, représentée sur la Figure III-19 montre effectivement que le débit de méthane injecté dans le riser augmente pour atteindre le débit de gaz maximal (190 L/h). Cette évolution du débit de gaz confirme la mise en suspension de cristaux d'hydrates alors colmatés progressivement aux parois depuis le début de la cristallisation.

Ensuite, la viscosité se stabilise de même que la conversion.

### III.3.1.2 Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,04% d'IPE 202



**Figure III-20: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,04% d'IPE 202**

Pour les études réalisées avec 0,04% d'additif IPE 202, les teneurs en eau considérées sont 7, 13 et 18%. Les résultats expérimentaux, débit et différences de pression, obtenus lors de la cristallisation des hydrates de méthane ont été utilisés associés à l'équation de Hagen Poiseuille pour calculer les viscosités apparentes. Ces viscosités et les taux de conversion sont représentés en fonction du temps sur la Figure III-20. Il apparaît clairement que le comportement des trois dispersions étudiées n'est pas similaire. A teneur en additif constante, la fraction volumique d'eau joue un rôle essentiel sur la viscosité apparente de la dispersion.

#### III.3.1.2.1 Dispersion contenant 7% d'eau

Pour les émulsions contenant 7% d'eau, l'augmentation de la viscosité due à la cristallisation est peu perceptible. L'apparition des cristaux d'hydrates au sein de la phase liquide influence peu la viscosité apparente de l'émulsion passant de 2,5 à 6,8 mPa.s sur la durée de toute l'expérimentation. Ce résultat nous permet de considérer que la nature liquide ou solide de la phase dispersée n'a pas d'influence sur la viscosité apparente des dispersions. Sur le graphe ( $\Delta P, Q$ ), nous observons que le débit liquide initialement de 180 L/h ( Figure III-21) diminue pour atteindre la valeur de 100 L/h alors que la pression différentielle augmente très peu et que le débit de gaz injecté passe de 200 L/h à 170 L/h. La conversion de l'eau liquide en phase solide s'effectue de manière linéaire avec le temps pendant les trois premières heures de l'expérience pour atteindre la valeur de 58%. Cette conversion se stabilise pendant trois heures trente puis augmente de nouveau. L'augmentation soudaine de

la conversion s'accompagne du même phénomène pour la viscosité. Ces évolutions peuvent s'expliquer par la fragmentation des sphères dures d'hydrates contenant encore de l'eau liquide. Ce phénomène libère de l'eau liquide qui cristallise au contact du méthane dissous dans la phase organique et entraîne une nouvelle phase de consommation tardive de gaz. La Figure III-21 montre que l'augmentation de la viscosité traduit une diminution du débit et une légère augmentation de la pression différentielle. Ce phénomène est identique à la première phase de cristallisation décrite précédemment.

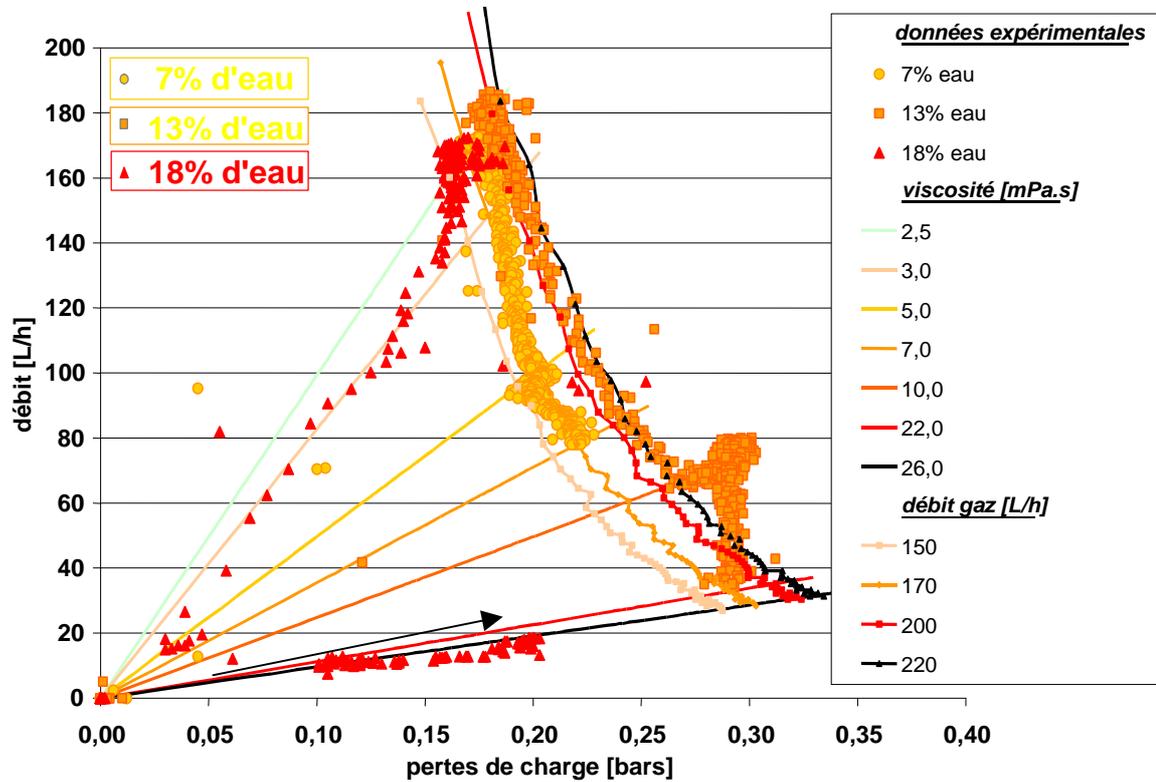


Figure III-21: Evolution du débit de méthane lors de la cristallisation des hydrates au sein des émulsions contenant 0,04% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C.

### III.3.1.2.2 Dispersion contenant 13% d'eau

Pour les émulsions contenant 13% d'eau, l'apparition des solides d'hydrates au sein de l'émulsion fait augmenter de manière significative la viscosité apparente du fluide étudié. L'évolution de cette viscosité s'effectue en trois étapes.

Dans un premier temps, la cristallisation s'accompagne d'une augmentation rapide de la viscosité apparente pour atteindre la valeur de 10 mPa.s, tandis que la conversion atteint rapidement la valeur de 27%.

Dans un second temps, alors que l'augmentation de la conversion se poursuit jusqu'à 50%, la viscosité de la suspension ne subit plus d'évolution et se stabilise à la valeur de 10 mPa.s. Cette stabilisation de la viscosité apparente alors que la cristallisation des hydrates demeure toujours, peut être due au fait que toutes les gouttes d'eau ont vu leur surface se cristalliser, l'état de la dispersion est quasi-stable. La Figure III-21, qui schématise l'évolution du débit de fluide en fonction des différences de pression indique que le caractère constant de la viscosité apparente résulte du fait que le débit et la pression différentielle sont eux aussi constants.

Dans un dernier temps, après trois heures pendant lesquelles la viscosité apparente du fluide est constante, celle-ci augmente brusquement tandis que la conversion continue d'augmenter de manière régulière. La rupture de pente observée sur la courbe de viscosité n'affecte donc pas la conversion. La Figure III-21 montre que l'augmentation de la viscosité reflète le fait que le débit diminue à différences de pression constantes. Ce phénomène ne peut pas s'expliquer par une fragmentation des sphères dures et donc par la libération du cœur liquide. Dans ce cas, ce phénomène, s'accompagnerait en effet d'une augmentation brutale de la conversion.

#### **III.3.1.2.3      *Dispersion contenant 18% d'eau***

Pour les émulsions contenant initialement 18% d'eau, la cristallisation entraîne immédiatement une augmentation importante de la viscosité apparente du fluide. Cette évolution brusque de la viscosité de la dispersion est représentée sur la Figure III-20. Alors que le taux de conversion de l'eau en hydrates atteint 5%, la viscosité relative due à la cristallisation est alors égale à 10 et atteint un maximum de 30 pour un taux de conversion de 8%. La Figure III-21 montre que le comportement de la suspension se fait en trois étapes.

Dans une première étape, très rapide, la viscosité augmente très peu alors que les points ( $\Delta P, Q$ ) se déplacent vers l'origine. Le débit d'injection  $Q$  baisse de façon importante pour devenir quasiment nul. Nous observons donc une obstruction importante de l'injecteur de gaz dès les premiers instants de la cristallisation.

Ensuite, sur une gamme de temps plus longue (1 h – 1 h 20), la viscosité augmente jusqu'à 0,035 Pa.s. La boucle fonctionne sur cette période avec beaucoup de difficultés puisque les différences de pression ( $\Delta P$ ) et le débit ( $Q$ ) sont pratiquement nuls.

Enfin, l'injection de gaz se libère car le débit de liquide et les différences de pression augmentent simultanément ce qui s'exprime par la remontée des points expérimentaux sur la droite représentant une viscosité apparente de 0,035 Pa.s (voir Figure III-21). Pour conforter cette hypothèse de l'obstruction de l'injecteur, nous pouvons nous appuyer sur des expériences réalisées par l'IFP sur leur boucle pilote de Solaize. Ces expériences ont été effectuées à partir d'émulsions composées de condensats, d'eau et d'additif et la cristallisation des hydrates dans ces émulsions a été étudiée dans une boucle de circulation. Cet appareillage étant équipé de hublots de saphir, il a été possible de visualiser les écoulements. Les conclusions de ces études sont qu'il n'y a pas de colmatage des hydrates dans les zones liquides. Les parois de la conduite étant lavées par l'écoulement, aucune agglomération des cristaux aux parois n'a été détectée. En revanche, dans les zones triphasiques composées de liquides, de gaz et de solide, les hydrates adhèrent aux parois. Dans notre cas, il serait aussi probable que les bulles de méthane présentes dans le riser aident à l'agglomération des sphères creuses d'hydrates. En fin de cristallisation, la consommation de gaz étant moins rapide, les bulles de gaz pourraient s'entourer de sphères d'hydrates pour former de gros agrégats.

### **III.3.1.3 Etude de l'influence de la teneur en eau des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202**

#### *III.3.1.3.1 Etude globale*

Les études à 0,10% massique d'additif IPE 202 ont été réalisées avec 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau. La Figure III-22 représente en globalité les expériences réalisées à cette teneur en additif. La viscosité apparente et la conversion de chaque expérience sont représentées en fonction du temps. Globalement, le taux de conversion final varie de 52 à 66% à l'exception de l'émulsion composée de 18% d'eau. Ce taux augmente avec la teneur en eau.

La viscosité apparente augmente, elle aussi, avec la teneur en eau. Cependant, la Figure III-22 montre que l'évolution de la viscosité lors de la cristallisation n'est pas identique pour les différentes concentrations en eau des émulsions.

La viscosité de la dispersion issue de l'émulsion contenant initialement 7% volumique d'eau ne varie pas avec la présence de la phase solide

A l'opposé, la viscosité de la dispersion issue de l'émulsion contenant initialement 18% volumique d'eau augmente brusquement et a pour conséquence le bouchage très rapide de la canalisation. Par conséquent, pour cette teneur en additif IPE 202, la teneur limite permettant l'utilisation de cet appareillage est inférieure à une teneur en eau comprise entre 16 et 18% volumique.

Pour les trois autres études (10, 13 et 16%), l'évolution des viscosités apparentes est initialement similaire. Comme le représente la Figure III-22, la viscosité augmente puis se stabilise alors que la cristallisation s'effectue toujours.

Pour l'émulsion contenant 16% d'eau, à ce phénomène s'ajoute une augmentation de la viscosité pendant laquelle la conversion augmente lentement et régulièrement.

La Figure III-23 représentant l'évolution du débit des dispersions en fonction des différences de pression engendrées par l'écoulement fournit des renseignements complémentaires.

Effectivement, le débit et les différences de pression de la dispersion contenant initialement 7% d'eau restent constants pendant la cristallisation. Il faut donc concevoir que les particules restent indépendantes comme nous l'avons remarqué avec les expériences réalisées avec 0,04% d'IPE 202.

Pour la dispersion contenant 18% d'eau, le débit diminue et les différences de pression augmentent ce qui confère à la dispersion une augmentation de viscosité significative de l'apparition des solides agglomérés au sein de la phase liquide.

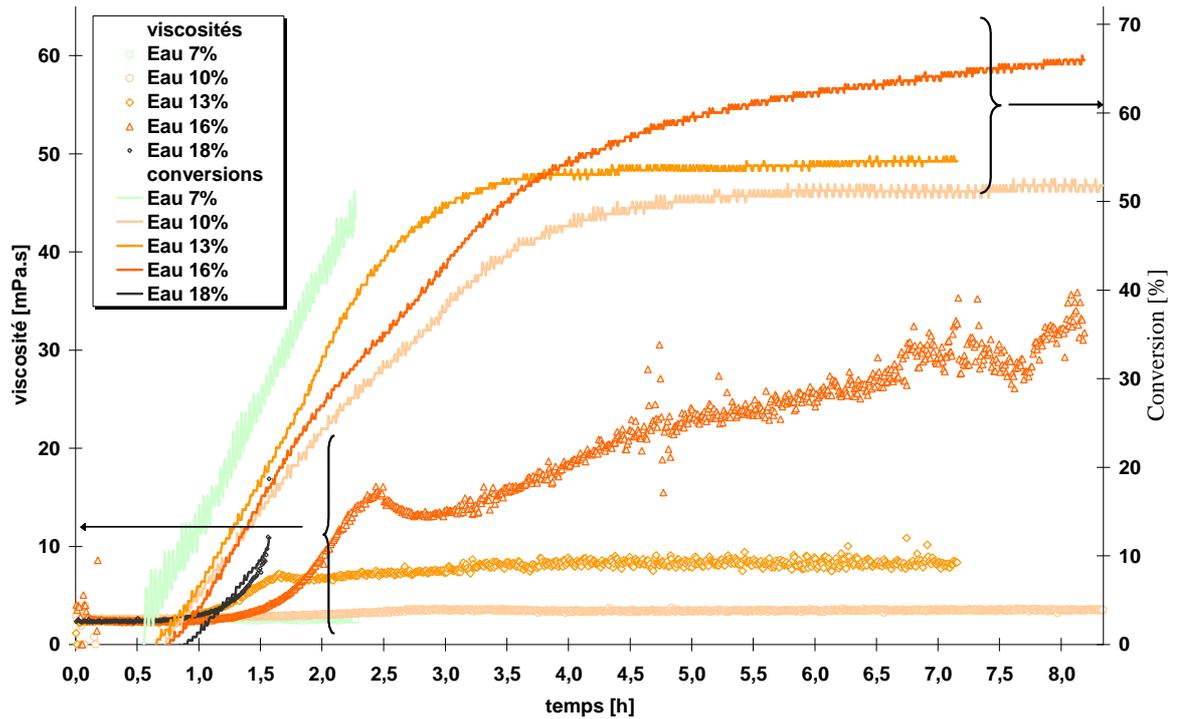


Figure III-22 : Evolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202

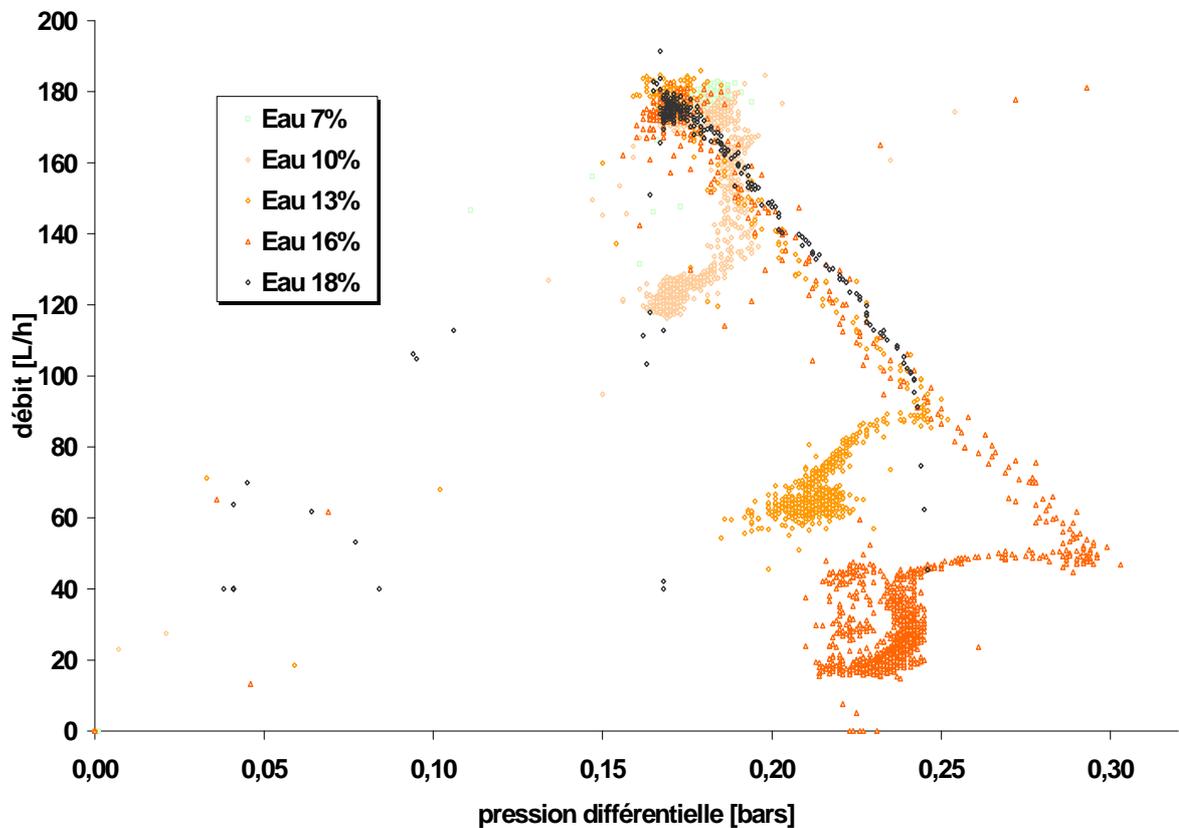


Figure III-23: évolution du débit en fonction de la pression différentielle pour des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates de méthane

### III.3.1.3.2 Etude de l'évolution de viscosité des dispersions composées de 10, 13, 16% et 18% d'eau lors de la phase initiale de cristallisation

La phase initiale de cristallisation (Figure III-24) est la période pendant laquelle la viscosité apparente de la dispersion augmente avec la conversion. Par opposition à l'expérience précédente (7% d'eau) où la cristallisation ne modifie pas la rhéologie, on constate donc ici que la viscosité augmente. Les particules ne doivent donc pas rester indépendantes.

La cinétique de cristallisation des trois émulsions est semblable. En considérant l'instant initial comme étant le début de la cristallisation, la Figure III-24 montre que la viscosité apparente des dispersions évolue de manière similaire dans un premier temps. Ensuite, plus la teneur en eau est importante et plus la viscosité de la suspension est élevée.

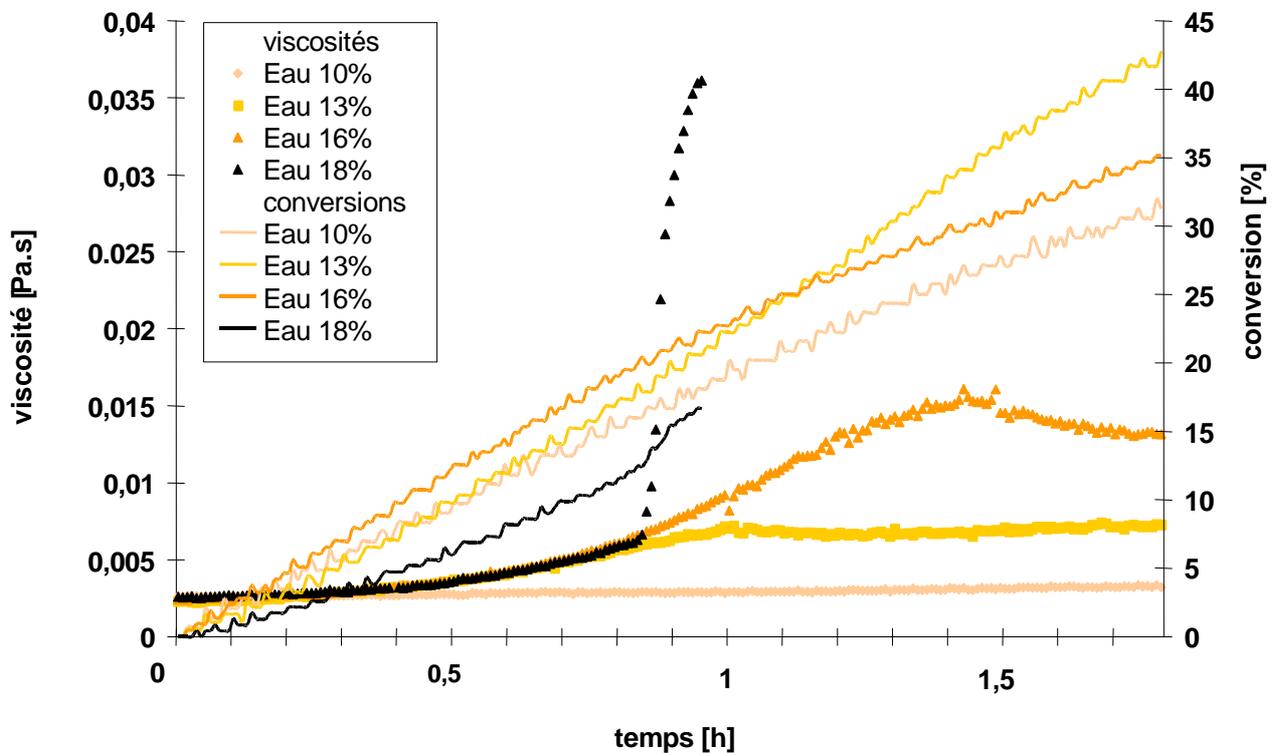
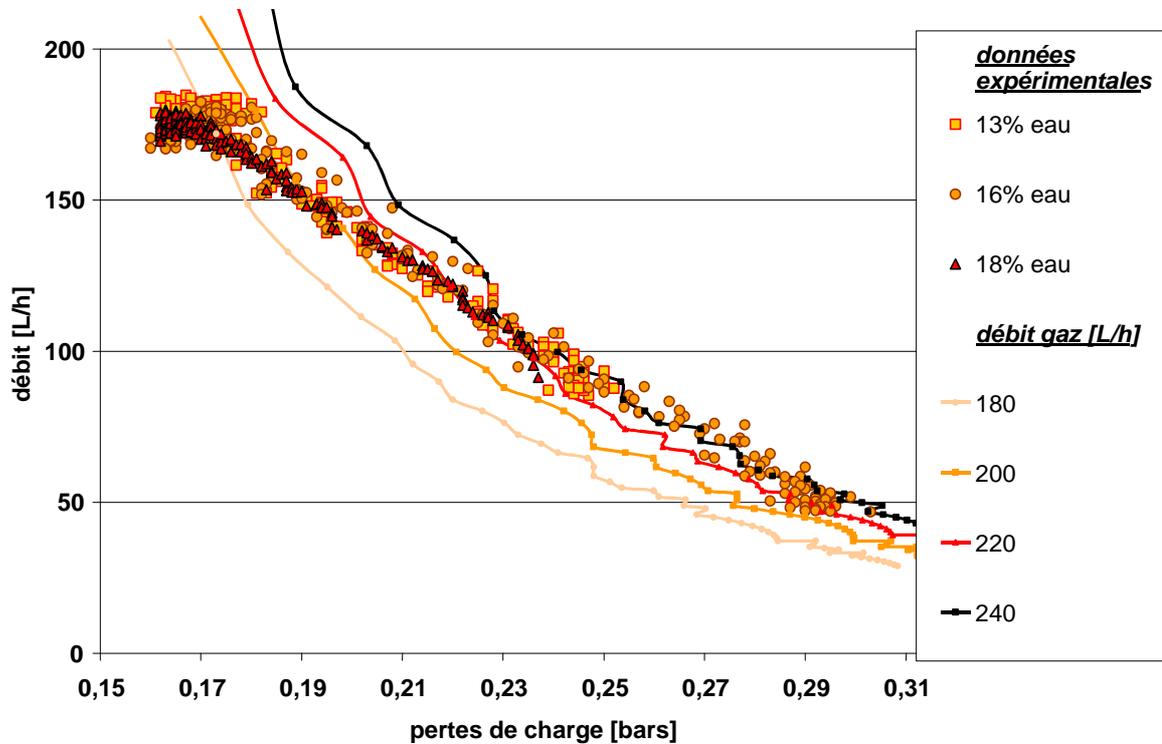


Figure III-24: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la phase initiale de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0.10% d'IPE 202

La Figure III-25 représente l'évolution du débit en fonction de la pression différentielle et le lieu géométrique pour les trois émulsions étudiées. Le caractère décroissant du débit avec l'augmentation des différences de pression est significatif de l'augmentation de la viscosité apparente des émulsions avec l'augmentation de la teneur en phase solide dans le fluide. De plus, quelle que soit la teneur en eau, les courbes sont superposées durant cette phase initiale de cristallisation ce qui signifie que la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les émulsions eau dans dodécane n'est pas fonction de la teneur en eau.

Concernant le lieu géométrique, la Figure III-25 montre que l'étape initiale de la cristallisation au sein des émulsions contenant 0,10% d'IPE 202 et 13, 16 et 18% d'eau

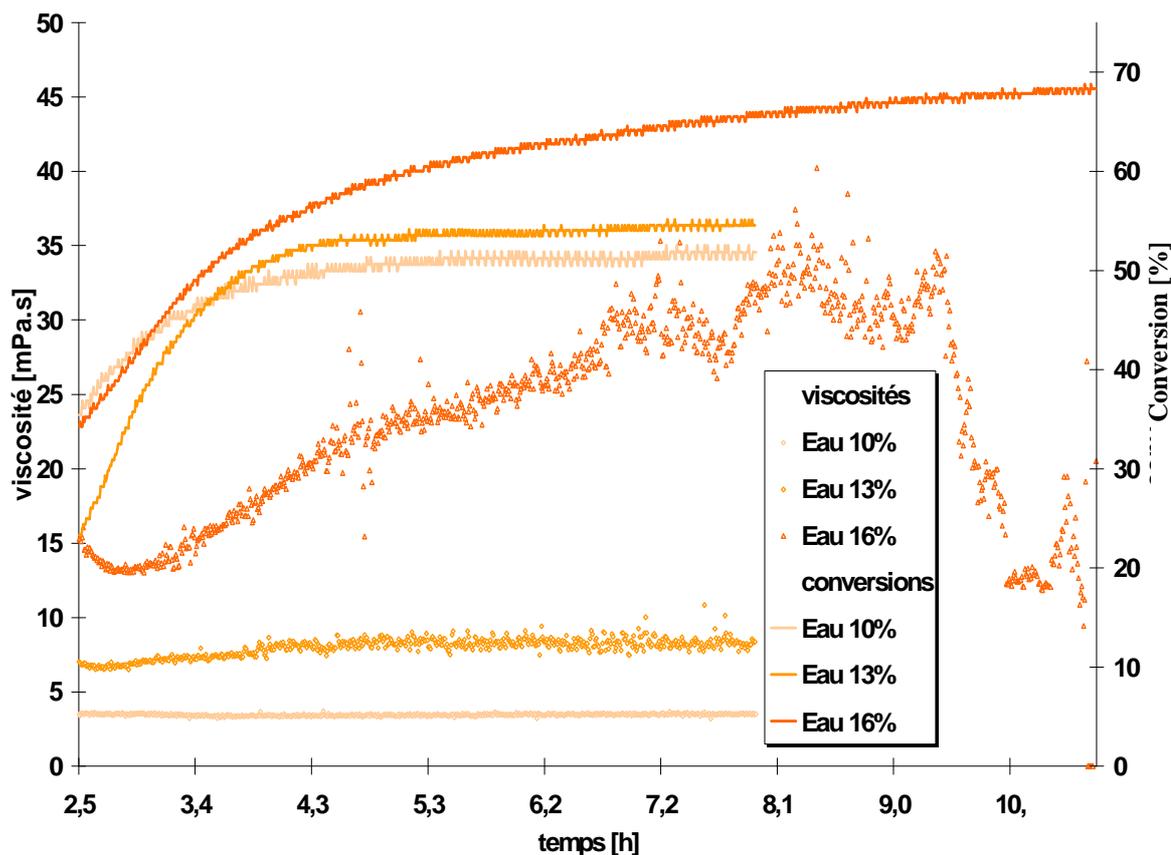
s'effectue à débit de gaz légèrement croissant de 180 L/h à 240 L/h puis se stabilise. Pour ces émulsions contenant une fraction importante d'additif, la cristallisation initiale ne s'accompagne donc pas d'agglomération des cristaux au niveau de l'injection du gaz.



**Figure III-25: évolution du débit de gaz lors de l'étape initiale de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 0,10% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C**

### III.3.1.3.3 Etude de l'évolution de viscosité des dispersions composées de 10, 13 et 16% d'eau lors de la phase finale de cristallisation

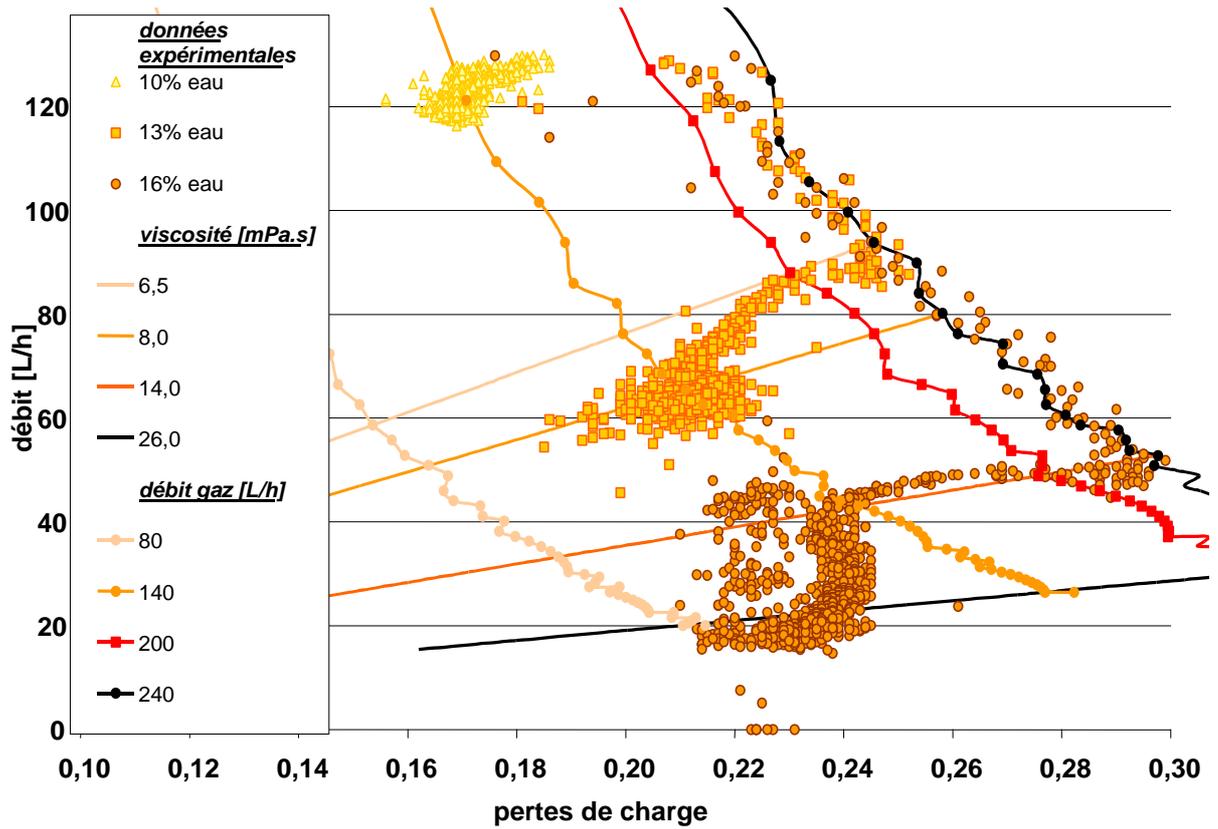
La phase finale de cristallisation correspond à la période pendant laquelle la viscosité apparente des dispersions étudiées est constante bien que la conversion de l'eau en hydrates continue. L'évolution des viscosités et conversions des dispersions contenant 10, 13 et 16% d'eau en fonction du temps est représentée sur la Figure III-26. Cette figure indique que pour les dispersions contenant respectivement 10 et 13% d'eau, les viscosités sont stabilisées à 3,4 mPa.s et 7,4 mPa.s quel que soit le taux de conversion de l'eau en hydrates. Ce phénomène peut être la conséquence de la formation d'agrégats composés de particules d'hydrates agglomérées entre elles. Le cœur des gouttes restant liquide, la conversion de cette eau en hydrates peut toujours s'effectuer mais n'a aucune influence sur la viscosité apparente des dispersions car elle n'affecte pas la géométrie des agrégats formés. Pour la dispersion contenant 16% d'eau, le caractère constant de la viscosité est très peu marqué car cette stabilité n'est effective que pendant 35 minutes. Après cette période, la viscosité augmente de nouveau pour atteindre la valeur d'environ 30 mPa.s. On constate aussi la poursuite de la conversion, soit qu'il reste des gouttes d'eau à convertir, soit que des particules d'hydrates se rompent et libèrent de l'eau qui se convertit à son tour.



**Figure III-26: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la phase finale de cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 0,10% d'IPE 202**

La Figure III-27 indique que les valeurs constantes de la viscosité sont issues simultanément de la diminution du débit et des différences de pression. Nous pouvons donc considérer qu'une partie des particules s'agglutine au niveau de l'injecteur

En effet, la Figure III-27 montre aussi que l'évolution du débit de gaz est similaire. C'est à dire que le débit d'injection de méthane diminue alors que la viscosité des dispersions reste quasi constante. Sur cette figure, la viscosité de l'émulsion composée de 13% d'eau et de 0,10% d'IPE 202 stagne à la valeur de 0,068 Pa.s alors que le débit de gaz diminue pour atteindre la valeur de 200 L/h. A partir de ce point, la viscosité croît pour atteindre la valeur de 0,0083 Pa.s alors que le débit de méthane diminue à 140 L/h. La situation est similaire dans le cas de l'émulsion composée de 16% d'eau. Le débit gazeux passe de 240 L/h à 140 L/h à viscosité de fluide constant puis atteint la valeur de 80 L/h à viscosité de fluide croissante. Comme nous avons pu le décrire précédemment, le caractère constant de la viscosité révèle que l'agglomération des particules d'hydrates ne s'effectue plus au sein du fluide et que la diminution du débit liquide à viscosité constante doit provenir de l'accumulation de particules d'hydrates au niveau de l'injection de gaz ce qui obstrue l'injection. Ensuite, la diminution du débit de liquide accompagnée de la diminution du débit de gaz à viscosité croissante s'explique par le fait que l'agglomération de particules ne s'effectue plus uniquement au lieu de l'injection de gaz mais aussi au sein du fluide en circulation.



**Figure III-27: évolution du débit de gaz lors l'étape finale de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 0,10% d'IPE 202 sous 80 bars de pression et à environ 4°C**

La teneur en eau permettant une augmentation de la viscosité sans influence majeure sur l'écoulement du fluide est de 13%. Pour cette teneur, l'apparition des cristaux ne perturbe pas significativement le fluide en écoulement bien que la conversion atteigne environ 55%.

### III.3.2 Effet de la teneur en additif

#### III.3.2.1 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 7% d'eau

La Figure III-28 représentant le débit en fonction des différences de pression montre l'importance de la teneur en additif. Associée à la Figure III-29, nous pouvons remarquer que malgré un taux de conversion avoisinant 50%, la viscosité de la dispersion contenant 0,10% d'IPE 202 reste inchangée avec l'apparition de cristaux. Ceci se traduit par le caractère constant du débit liquide ( $Q$ ), des différences de pression ( $\Delta P$ ) et donc du débit de gaz injecté ( $Q'$ ). Par opposition à cette expérimentation, la cristallisation des hydrates au sein de l'émulsion contenant 0,015% d'additif fait augmenter légèrement la viscosité apparente du fluide pour une conversion d'environ 30%. Et surtout, ce phénomène a pour conséquence la diminution importante du débit de méthane injecté. L'expérimentation (à 0,10% d'IPE 202) constitue pour nous une référence. En effet, elle nous montre que pour une teneur en additif suffisamment importante, la cristallisation des gouttes d'eau n'entraîne aucune variation de la viscosité apparente du fluide. La nature liquide ou solide de la phase dispersée n'a alors aucun effet sur la rhéologie du fluide. On constate également que les particules ne vont pas s'agglomérer dans le riser ( $Q'$  constant).

Par contre, lorsque la teneur en additif est plus faible, nous observons une augmentation de la viscosité et le colmatage des particules dans le riser ( $Q'$  diminue). La conversion de la phase liquide en phase solide modifie donc la rhéologie de la suspension si la concentration en additif n'est pas suffisante.

De plus, on remarque sur la Figure III-29 que la conversion augmente lorsque la teneur en additif augmente.

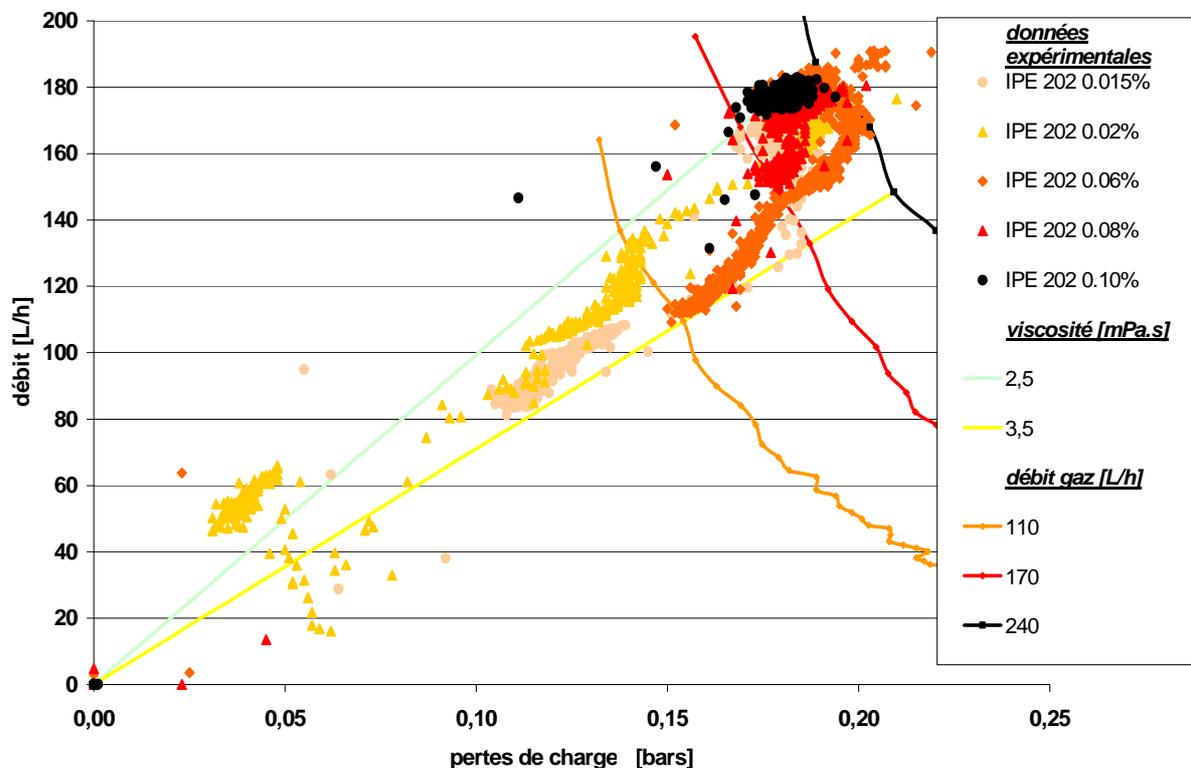


Figure III-28: évolution du débit de gaz et de liquide lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 7% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C

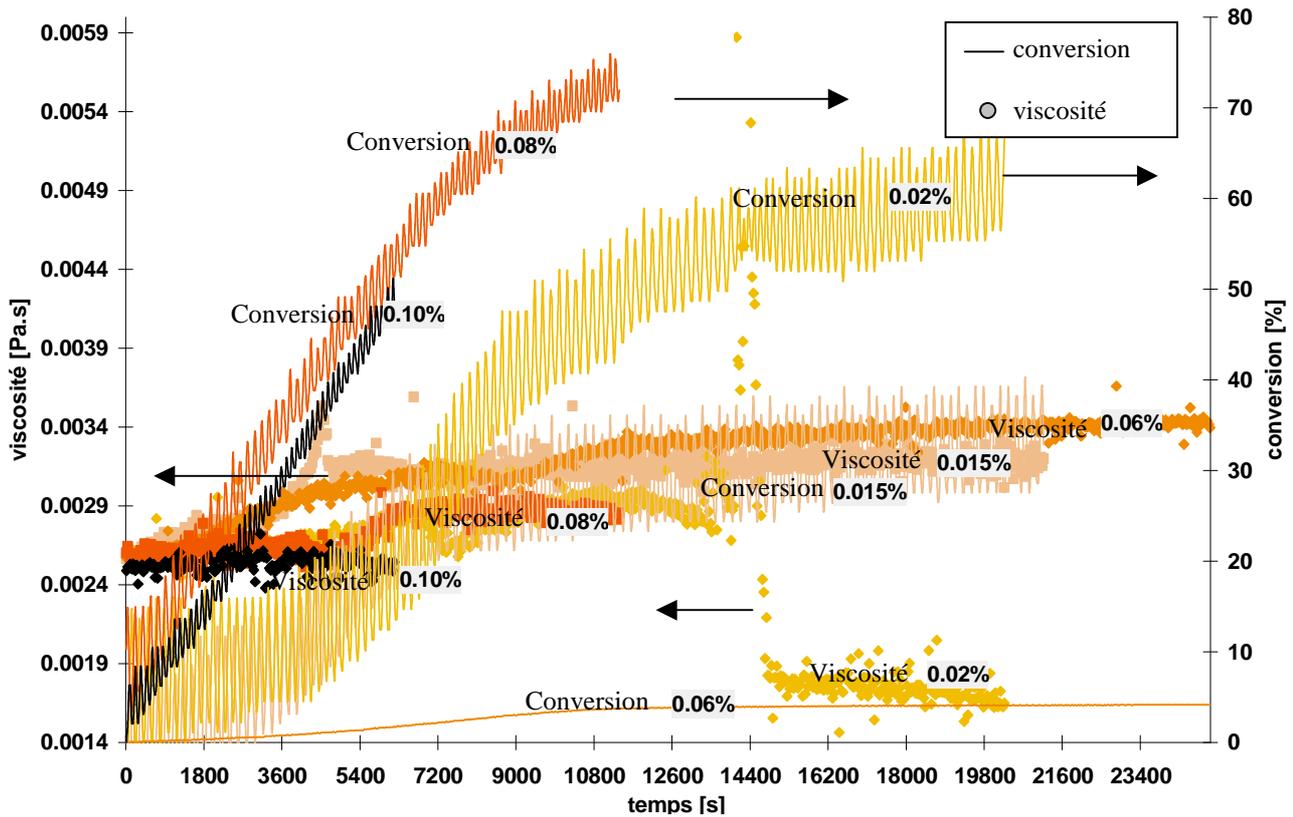
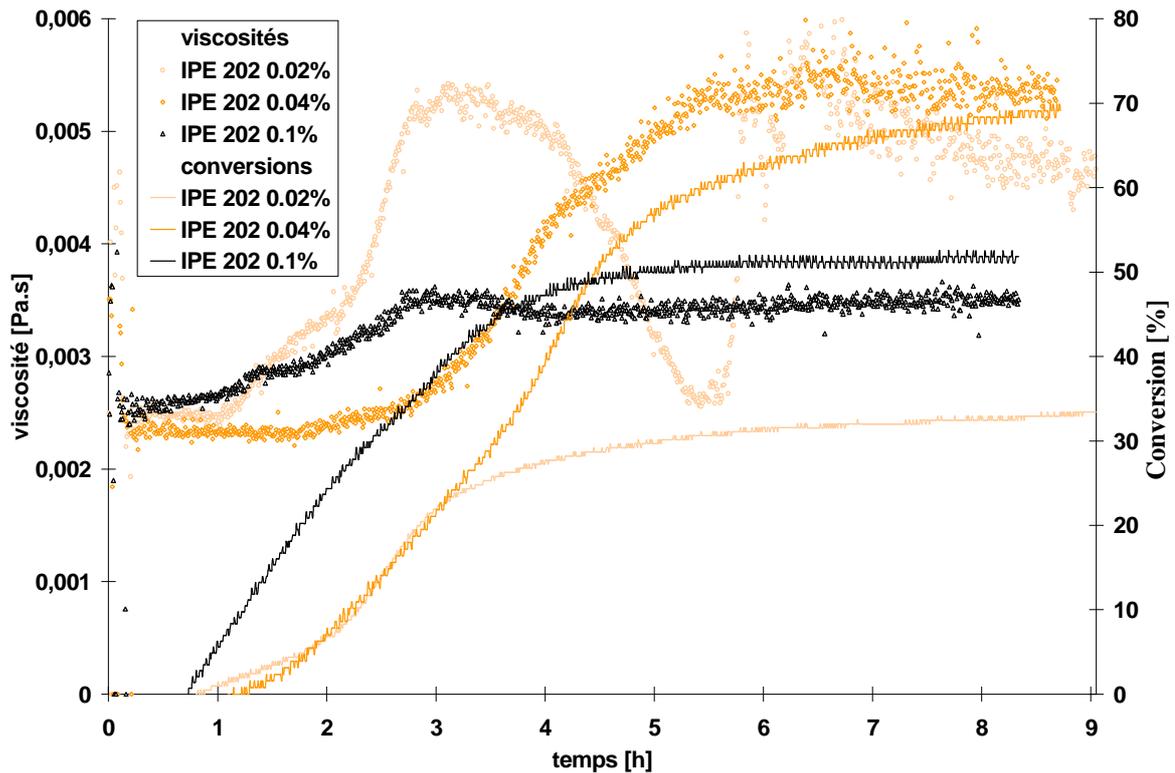


Figure III-29: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 7% d'eau

### III.3.2.2 Etude de l'influence de la teneur en additif des dispersions contenant 10% d'eau

La Figure III-30 montre l'effet de la teneur en IPE 202 (0,02, 0,04 et 0,10%) en représentant la viscosité et le taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du temps pour des dispersions contenant 10% d'eau.

Cette figure indique que, pour les dispersions contenant 10% d'eau, la teneur minimale en additif permettant l'écoulement des dispersions est de 0,04%. En dessous de cette concentration, le colmatage s'effectue rapidement dans le riser.

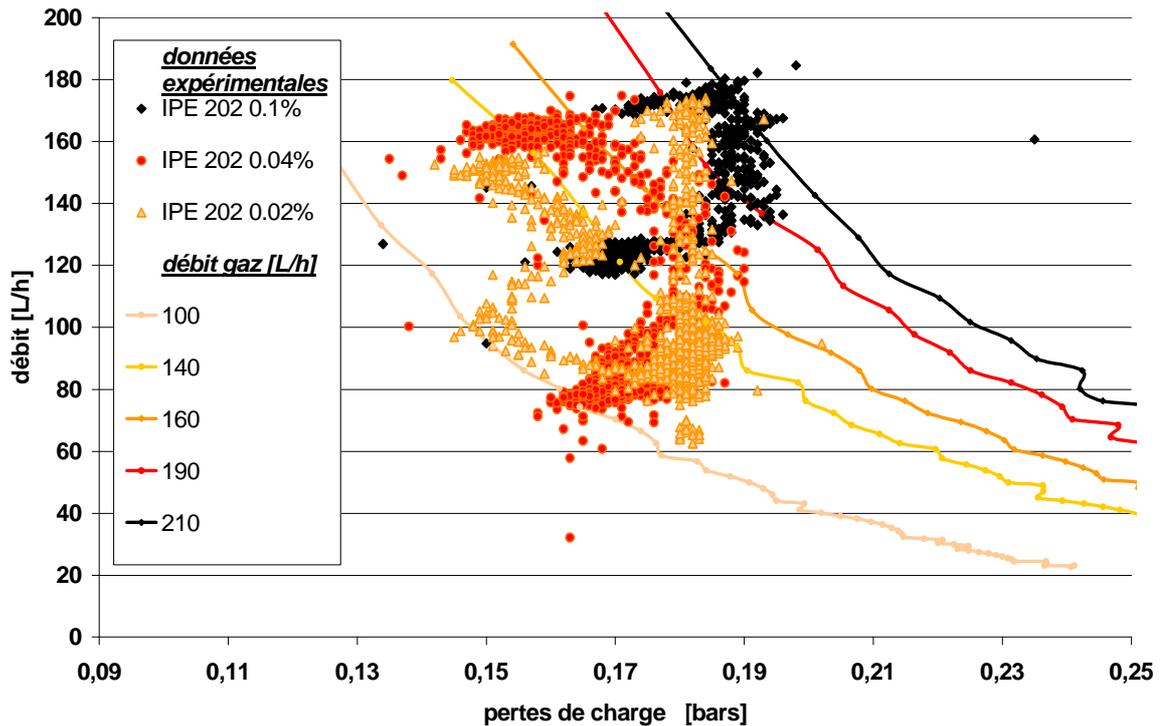


**Figure III-30: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 10% d'eau**

Une remarque importante est que, à taux de conversion égal, plus la teneur en additif est importante et plus la viscosité de la dispersion est faible. Par exemple, pour un taux de conversion d'environ 46%, la viscosité de la dispersion contenant 0,04% d'IPE 202 est de 4,3 mPa.s alors que celle de la dispersion contenant 0,10% d'IPE 202 est de 3,5 mPa.s. De plus, le taux de conversion pour lequel la viscosité se stabilise est de 51% pour la teneur maximale en IPE 202 et de 68% pour la dispersion contenant 0,04% d'IPE 202. Donc, plus la teneur en additif est importante et plus la quantité d'hydrates nécessaire pour atteindre le pallier est faible. La Figure III-31 indique l'évolution du débit en fonction des différences de pression. Cette figure montre que plus la teneur en additif est importante et moins les différences de pression augmentent avec l'apparition des cristaux. Cela signifie que les frottements aux parois engendrés par la phase solide sont moindres avec l'augmentation de la teneur en IPE 202.

Par conséquent, pour les émulsions contenant 10% d'eau, plus la teneur en additif est importante et plus

- la viscosité de la dispersion en fin de cristallisation est faible
- la taille des agglomérats d'hydrates est faible

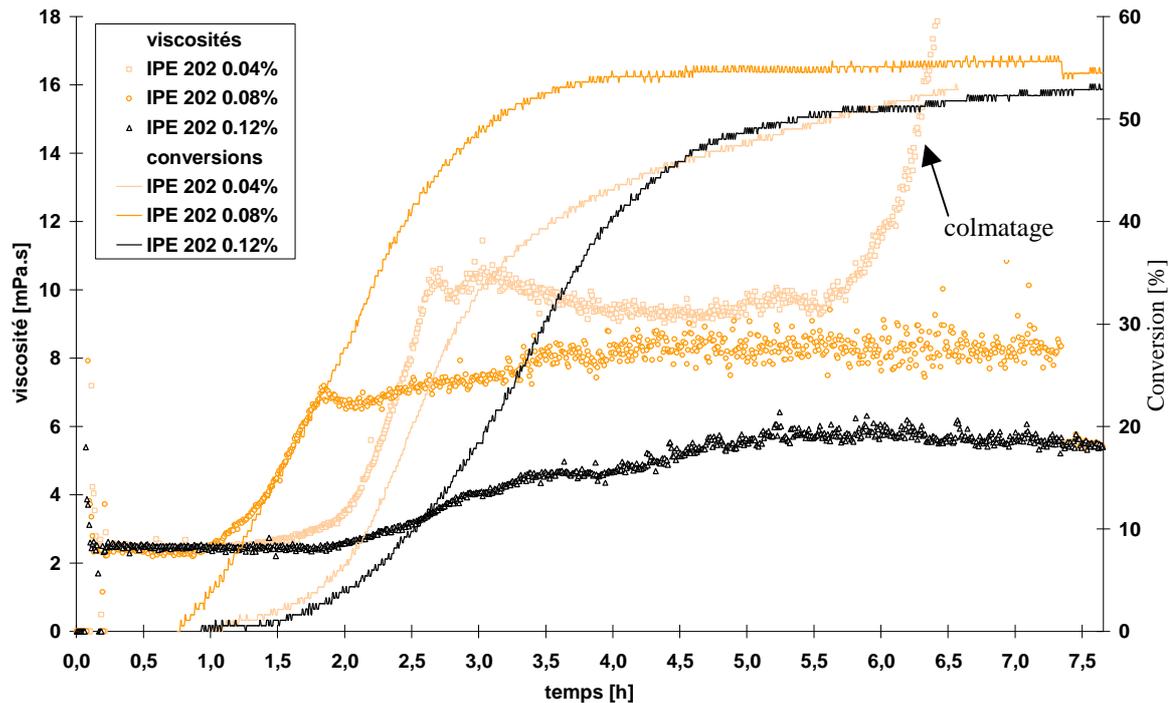


**Figure III-31: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 10% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.**

De plus, en appliquant la modélisation effectuée au chapitre II, la Figure III-31 permet d'étudier l'influence de l'additif sur le colmatage des hydrates dans les zones triphasiques. Nous rappelons que quelles que soient les teneurs en additif utilisées, celles-ci sont largement supérieures à la concentration micellaire critique. Il existe donc dans le dodécane une réserve d'additif sous forme de micelles pouvant venir ensuite aux interfaces eau/dodécane. Rappelons également que la teneur en additif est en pourcentage poids de la phase organique. Lorsque la teneur en eau augmente, le volume de dodécane diminue en proportion donc la quantité initiale de micelle baisse même si sa concentration reste constante. La Figure III-31 montre que plus la teneur en tensio actif est importante, plus le colmatage de la conduite de gaz est lent. Ceci est perceptible en considérant la densité de point présente sur le graphique. Dans les trois cas représentés (0,02, 0,04 et 0,10% d'IPE 202) la cristallisation s'accompagne toujours d'une diminution du débit de gaz. Pour la teneur en tensio-actif la plus importante, le débit de gaz diminue à viscosité croissante mais cette évolution est très lente. En ce qui concerne la teneur de 0,04%, la diminution du débit gazeux s'effectue plus tardivement car, dans un premier temps, les débits de fluide et de gaz représentés en fonction des différences de pression se superposent. Ensuite, la faible densité de point révèle que le colmatage de la conduite de méthane est rapide, ce qui est représenté aussi par la diminution du débit de gaz de 160 L/h à 100 L/h. Pour l'émulsion composée de la plus faible teneur en additif IPE 202, le débit de méthane reste constant lors de la phase initiale de cristallisation. Ce qui montre que la cristallisation s'effectue au sein du fluide sans colmatage. Ensuite, brutalement, la conduite d'injection est obstruée ce qui a pour effet de diminuer le débit de gaz de 190 L/h à environ 100 L/h. Ensuite, le débit de gaz est de nouveau constant et s'accompagne de l'augmentation de la viscosité de la dispersion.

### III.3.2.3 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 13% d'eau

La Figure III-32 représentant la viscosité des dispersions contenant 13% d'eau et le taux de conversion en fonction du temps indique clairement que plus la quantité d'additif est importante et plus la viscosité apparente due à la formation des cristaux d'hydrates est faible. Dans les trois cas, nous observons que la viscosité augmente avec la cristallisation puis se stabilise. Seule la viscosité de la dispersion composée de 0,04% d'IPE202 augmente de nouveau à la fin de l'expérience ce qui entraîne le bouchage de la conduite.



**Figure III-32: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 13% d'eau**

Le taux de conversion final pour les trois teneurs en IPE 202 (0,04, 0,08 et 0,12%) sont quasi identiques alors que la viscosité apparente de la dispersion au pallier diminue avec la teneur en additif. Ceci nous permet de supposer que l'agglomération des particules est le phénomène régissant la rhéologie des dispersions.

La Figure III-33 représentant l'évolution du débit en fonction de la pression différentielle des dispersions contenant 13% d'eau et 0,04, 0,08 et 0,12% d'IPE 202 indique que l'augmentation de la viscosité calculée avec l'équation d'Hagen Poiseuille traduit une diminution du débit et une augmentation des différences de pression superposables pour les trois expériences dans la phase initiale de cristallisation.

La Figure III-33 montre également que le comportement rhéologique des émulsions subissant la cristallisation est similaire dans le sens où dans un premier temps la cristallisation s'accompagne d'une augmentation de la viscosité apparente de la dispersion et n'a aucune influence sur le lieu géométrique du dispositif expérimental. Dans un second temps, la viscosité du fluide en circulation reste constante et s'accompagne d'une diminution du débit d'injection de méthane. Lorsqu'elle s'effectue, la diminution du débit de méthane est importante, de 240 L/h à 110 L/h. En ce qui concerne l'émulsion contenant le plus d'additif (0,12%), la densité de points étant importante, l'augmentation de la viscosité s'effectue donc progressivement à débit de gaz constant (entre 200 et 240 L/h). Lorsque la

viscosité n'augmente plus, l'injection de gaz diminue de 200 L/h à 160 L/h. L'obstruction de la conduite de gaz par les cristaux est donc moins importante que pour l'émulsion étudiée précédemment.

Par conséquent, plus la teneur en additif est élevée et plus le temps nécessaire pour obstruer la conduite est important et moins l'injection de gaz est perturbée par la cristallisation.

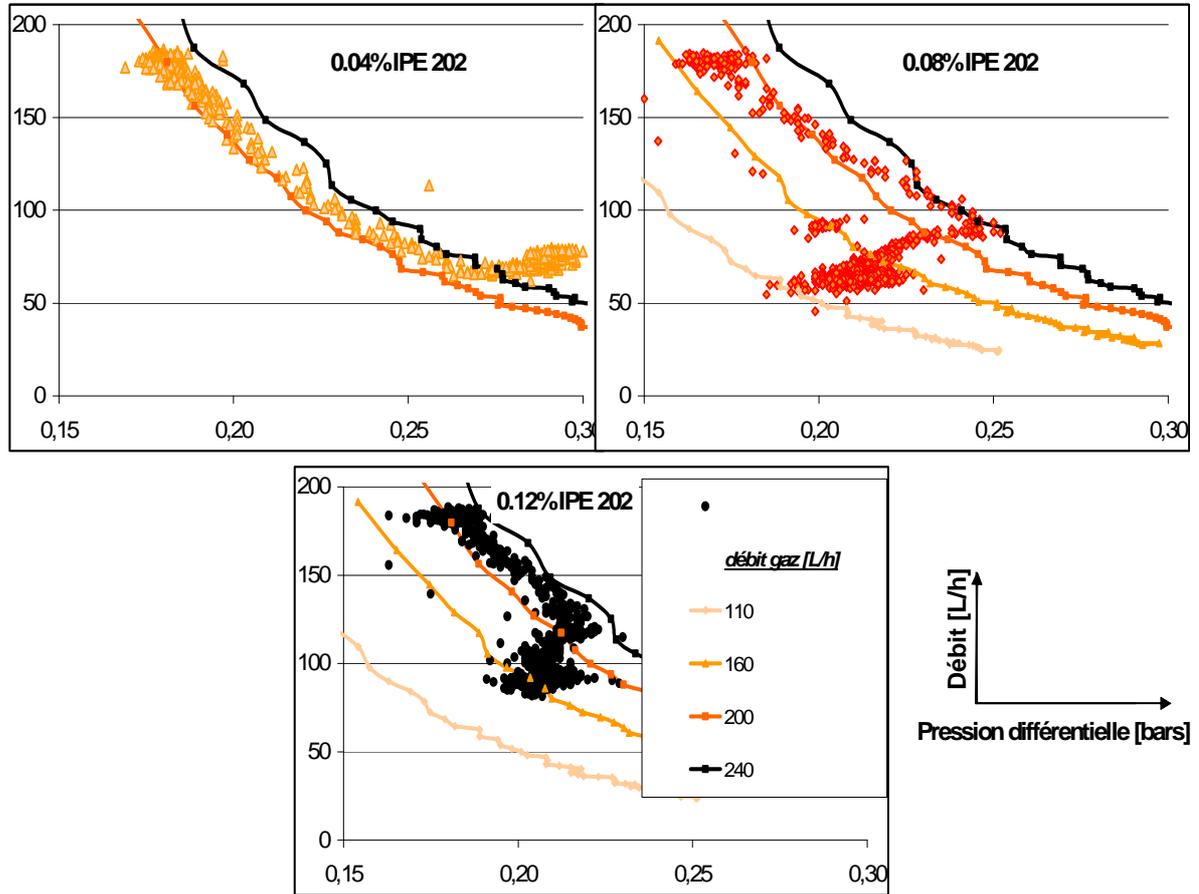
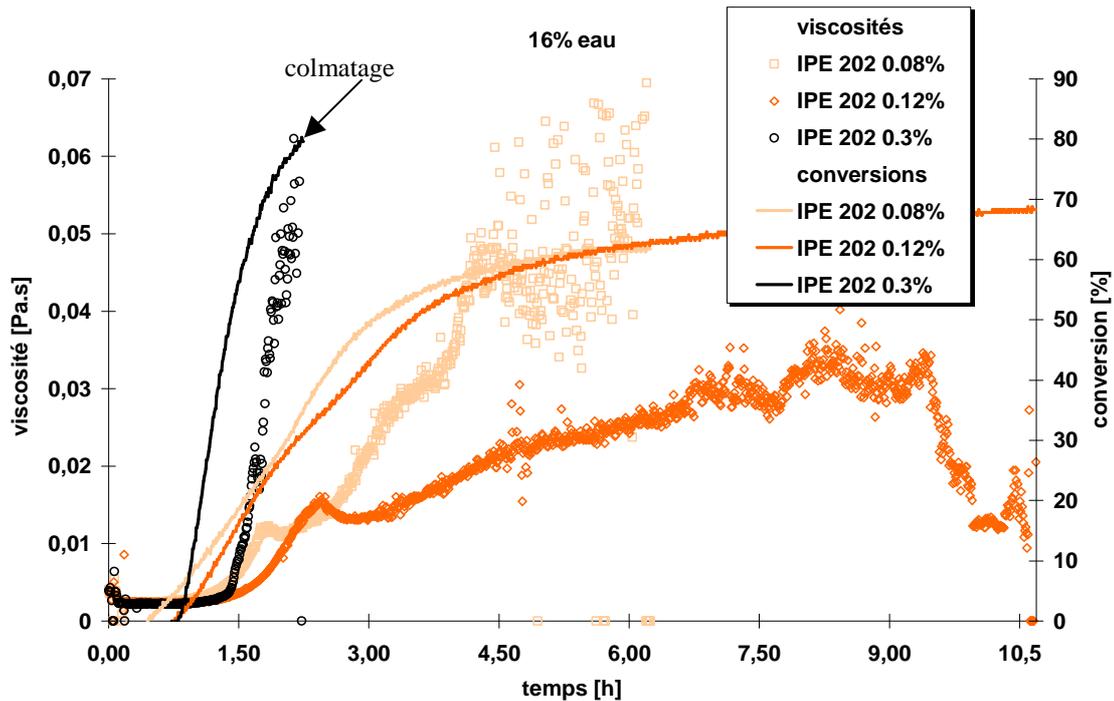


Figure III-33: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 13% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.

### III.3.2.4 Influence de la teneur en additif sur les dispersions contenant 16% d'eau

Cette étude réalisée avec des émulsions contenant 16% d'eau a révélé la teneur maximale de phase aqueuse avec laquelle le dispositif expérimental peut être utilisé. Comme l'indique la Figure III-34, la viscosité de ces dispersions augmente de manière habituelle dans la phase initiale de cristallisation puis se stabilise pendant un intervalle de temps relativement faible puis augmente de manière brutale. Les dispersions étudiées colmatent partiellement (0,08 et 0,12% d'additif) ou obstruent totalement la conduite dans le cas de la dispersion contenant 0,3% d'IPE 202. Cette obstruction totale à très forte teneur en additif est surprenante.



**Figure III-34: évolution des viscosités apparentes et des conversions lors de la cristallisation des hydrates dans des dispersions contenant 16% d'eau**

La Figure III-35 montre que l'évolution du débit en fonction des différences de pression est identique dans la phase initiale de cristallisation pour les émulsions contenant 0,08 et 0,12% d'IPE 202. Par contre, la sur-concentration en IPE 202 confère à la dispersion un comportement différent des autres dispersions étudiées.

Pour les fortes fractions volumiques d'eau, l'influence de la teneur en tensio actif sur les lieux géométriques est peu marquée lors de l'étape initiale de cristallisation. Comme le montre la Figure III-35, aux trois teneurs en additif différentes étudiées, les lieux géométriques sont identiques lors de l'apparition des premiers cristaux. Ensuite, l'augmentation de la viscosité avec la cristallisation étant très brutale, l'étude des lieux géométriques durant cette période n'est pas pertinente. La Figure III-35 révèle l'obstruction quasi totale de la canalisation permettant l'injection du méthane pour toutes les dispersions étudiées.

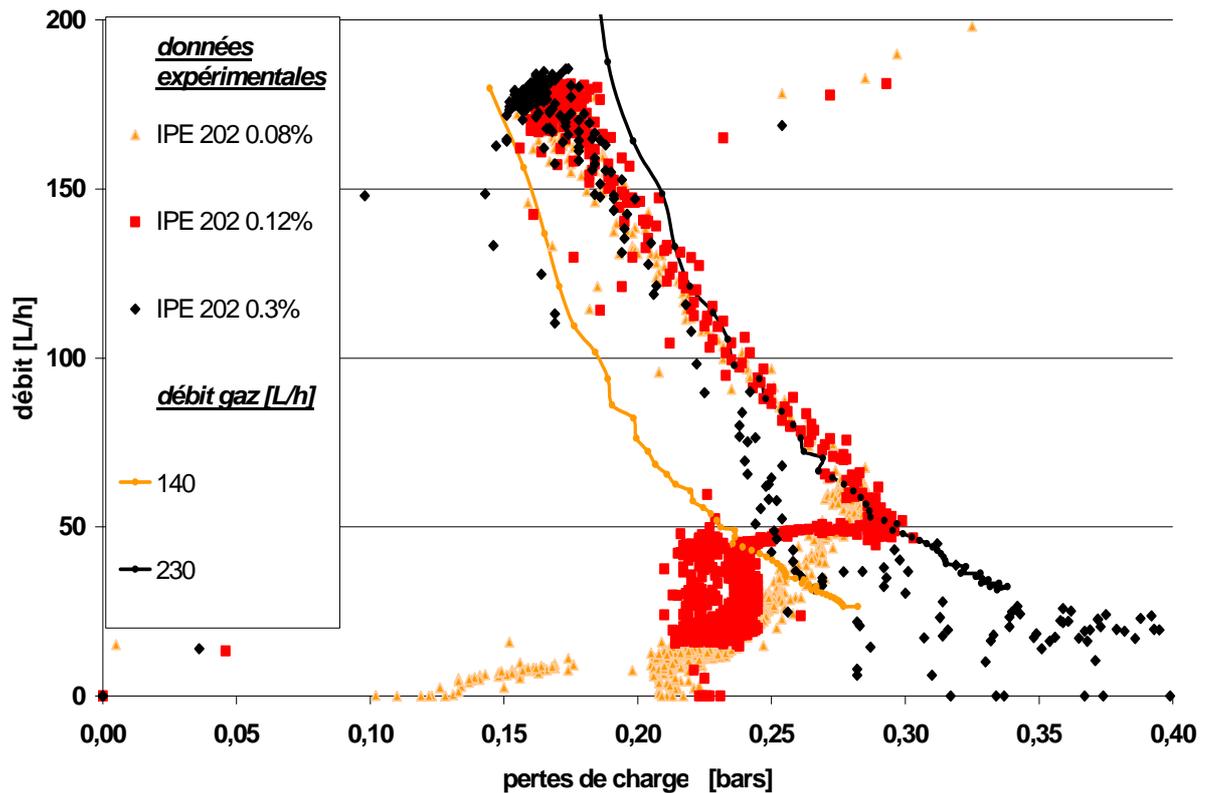


Figure III-35: évolution du débit de gaz lors de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions contenant 16% d'eau sous 80 bars de pression et à environ 4°C.

### III.3.3 Synthèse

Comme il a été remarqué dans les paragraphes ci-dessus, la tendance générale de la viscosité apparente lors de la cristallisation est d'augmenter pendant la phase initiale de formation des cristaux puis de se stabiliser alors que la formation des hydrates se poursuit (Figure III-36). Les figures représentant la viscosité et le taux de conversion en fonction du temps indiquent que plus la teneur en additif est importante, plus le taux de conversion pour lequel la viscosité cesse de croître est faible.

Le Tableau III-2 indique les valeurs de la viscosité relative et de la conversion des dispersions lorsque la viscosité est stabilisée (bien que la conversion continue de croître). La viscosité relative liée à la formation des hydrates est calculée à partir de la viscosité apparente de la dispersion et de l'émulsion :

$$\text{viscosité relative} = \frac{\text{viscosité apparente dispersion}}{\text{viscosité apparente émulsion}}$$

Par conséquent, la Figure III-37 représente l'évolution des paramètres adimensionnés : conversion (%) et viscosité relative en fonction de la teneur en eau et en additif des dispersions. La viscosité relative due à la cristallisation des hydrates augmente avec la teneur en eau et varie peu avec la teneur en additif IPE 202. Pour les teneurs de 0,02% et 0,04% d'IPE 202, la conversion diminue avec la teneur en eau alors que pour la teneur additif de 0,10%, la conversion est constante.

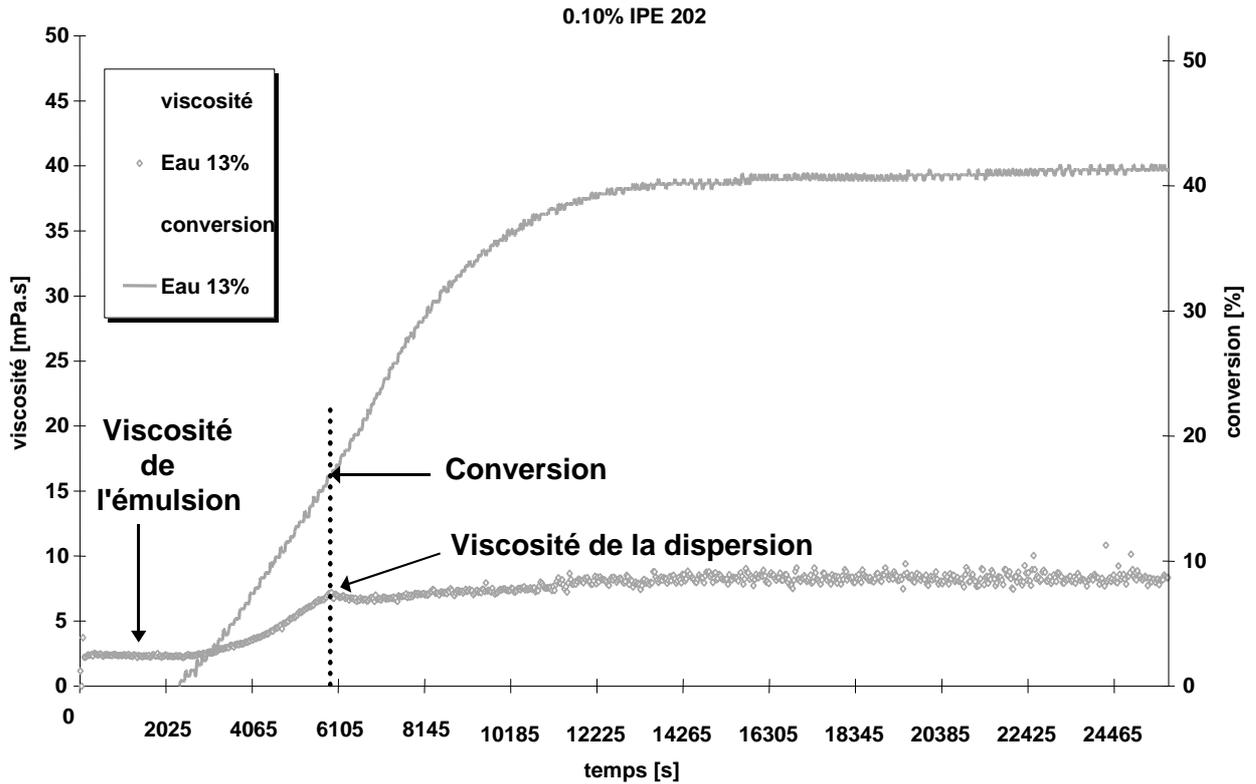


Figure III-36: Viscosité et taux de conversion de la dispersion permettant de calculer les grandeurs adimensionnées.

% IPE 202 % eau	0,02%		0,04%		0,08%		0,10%	
	conversion %	Viscosité relative	conversion %	Viscosité relative	conversion %	Viscosité relative	conversion %	Viscosité relative
7%	60	2,4	58	4,2	71	2,39	30	2,1
10%	33	3,9					52	2,9
13%	colmatage		52	8	40	4,9	55	6,3
16%					62	12	69	11
18%			9,3	40	colmatage		colmatage	

Tableau III-2: Viscosité relative et conversion des dispersions lors de la stabilisation de la viscosité.

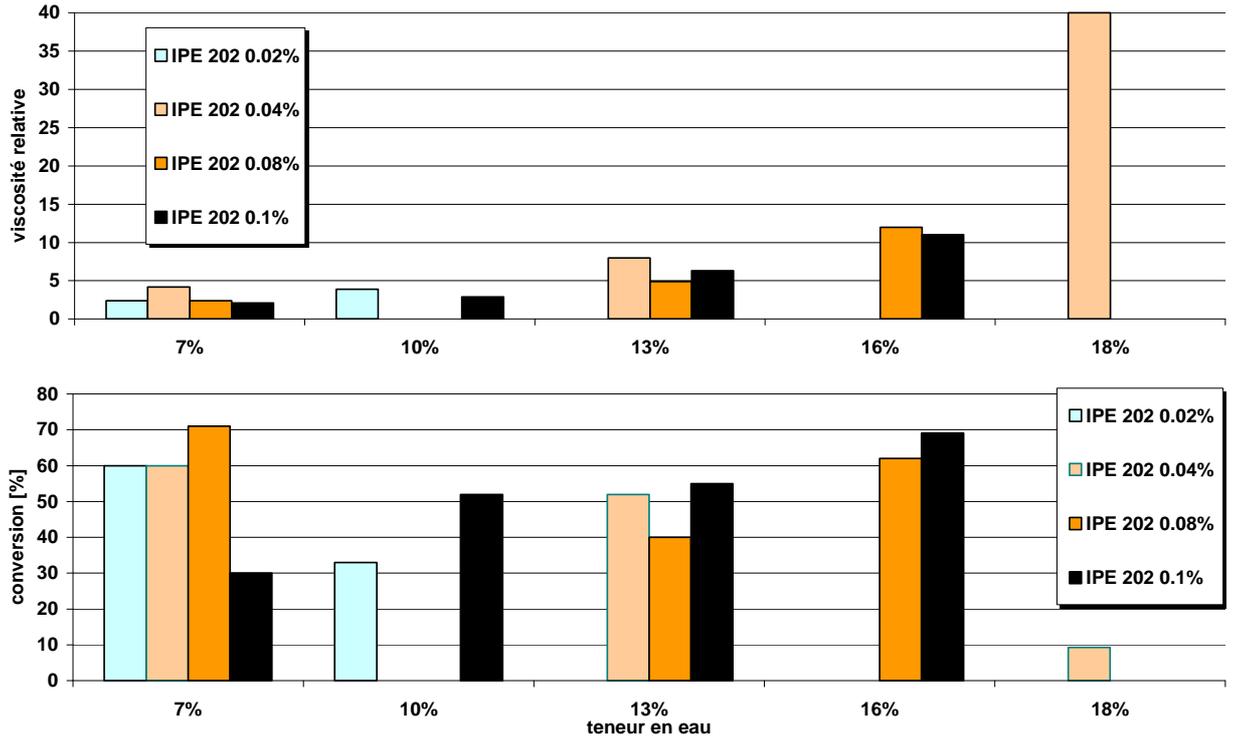


Figure III-37: Evolution de la viscosité relative et de la conversion avec la teneur en eau et en IPE 202 lors de la stagnation de la viscosité apparente.



## **Chapitre IV : Modélisation**



## IV Modélisation

Ce chapitre consacré à la modélisation comporte quatre parties relatives au dodécane sous pression, aux émulsions et aux dispersions contenant des cristaux d'hydrate. Nous considérerons dans un premier temps l'influence de la pression de méthane sur les propriétés rhéologiques de la phase continue grâce à différents modèles existants puis nous appliquerons les modèles issus de la bibliographie aux émulsions composées de dodécane, d'eau et d'additif. Nous nous consacrerons ensuite au fonctionnement de la boucle sans et avec absorption de méthane et enfin avec la cristallisation.

### IV.1 Comportement rhéologique du dodécane sous pression de méthane

#### IV.1.1 Les modèles

Les modèles permettant de calculer la viscosité d'un liquide en fonction de la pression d'un gaz soluble, sont issues de lois de mélanges. Lichtener K et Rother R (1931) ont montré que si deux substances, (1) et (2), présentant une certaine propriété d'intensité  $G_1$  et  $G_2$ , sont mélangées dans les proportions  $x$  et  $1-x$ , alors l'intensité  $G(G_1, G_2, x)$  de la propriété de mélange est telle que :

$$\ln G = x \ln G_1 + (1-x) \ln G_2 \quad (109)$$

La grandeur  $G$  peut être la viscosité dynamique ( $\mu$ ), la viscosité cinématique ( $\eta$ )...et la variable  $x$  peut représenter aussi bien la fraction molaire que la fraction massique ou la fraction volumique.

Le modèle de Katti & Chaudhri (1964) représente la loi de mélanges idéaux et s'écrit sous la forme :

$$\text{Katti et Chaudhri : } \ln(\mu v) = x \ln(\mu_1 v_1) + (1-x) \ln(\mu_2 v_2) \quad (110)$$

Avec  $v_1$  et  $v_2$  les volumes molaires de chaque composé et  $v$  celui du mélange.

De plus, ce modèle a été justifié théoriquement pour un mélange de composés sphériques, de taille et de propriétés voisines. Pour un mélange plus complexe, on peut proposer :

$$\ln \mu v = x \ln(\mu_1 v_1) + (1-x) \ln(\mu_2 v_2) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (111)$$

Dans le cas particulier des mélanges idéaux,  $\Delta G^E=0$ , les équations (110) et (111) sont équivalentes.

Pour caractériser les mélanges réels, les auteurs ont proposé l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = x(1-x) \frac{b}{RT} \quad (112)$$

Avec  $b$  un paramètre ajustable.

De la même manière, l'expression suivante a été proposée par Grunberg & Nissan (1949) pour représenter les lois de mélanges idéaux.

$$\text{Grunberg et Nissan : } \ln \mu = x \ln \mu_1 + (1-x) \ln \mu_2 \quad (113)$$

Tout comme Katti & Chaudhri, Grunberg & Nissan (1949) traduisent l'effet des forces intermoléculaires entre les composés par l'adjonction d'un paramètre ajustable  $d$  :

$$\ln \mu = x \ln \mu_1 + (1 - x) \ln \mu_2 + x(1 - x)d \quad (114)$$

Toutefois, avec cette relation appliquée à un système binaire, le terme correctif possède un maximum pour  $x=0,5$ , ce qui n'est pas nécessairement le cas. Pour rendre compte de l'asymétrie, la relation suivante a été proposée :

$$\ln \mu = x \ln \mu_1 + (1 - x) \ln \mu_2 + \frac{x(1 - x)d}{1 + ax} \quad (115)$$

Canet X. (2001) a appliqué le modèle de Grunberg & Nissan à ses résultats expérimentaux. Cet auteur a montré que le paramètre ajustable  $d$  permettant de représenter correctement ses résultats expérimentaux est égal à 3,22 et explique l'importance de la valeur de  $d$  par l'écart conséquent avec le comportement idéal.

### IV.1.2 Application des modèles à notre système

La Figure IV-1 a été établie en réalisant des études rhéologiques sur le dodécane sous diverses pressions de méthane. La dissolution du méthane dans le dodécane diminue la viscosité de celui-ci. De plus, plus la pression est élevée et plus la quantité de méthane dissous dans le dodécane est importante ce qui traduit la diminution de la viscosité de la phase continue avec l'augmentation de la pression.

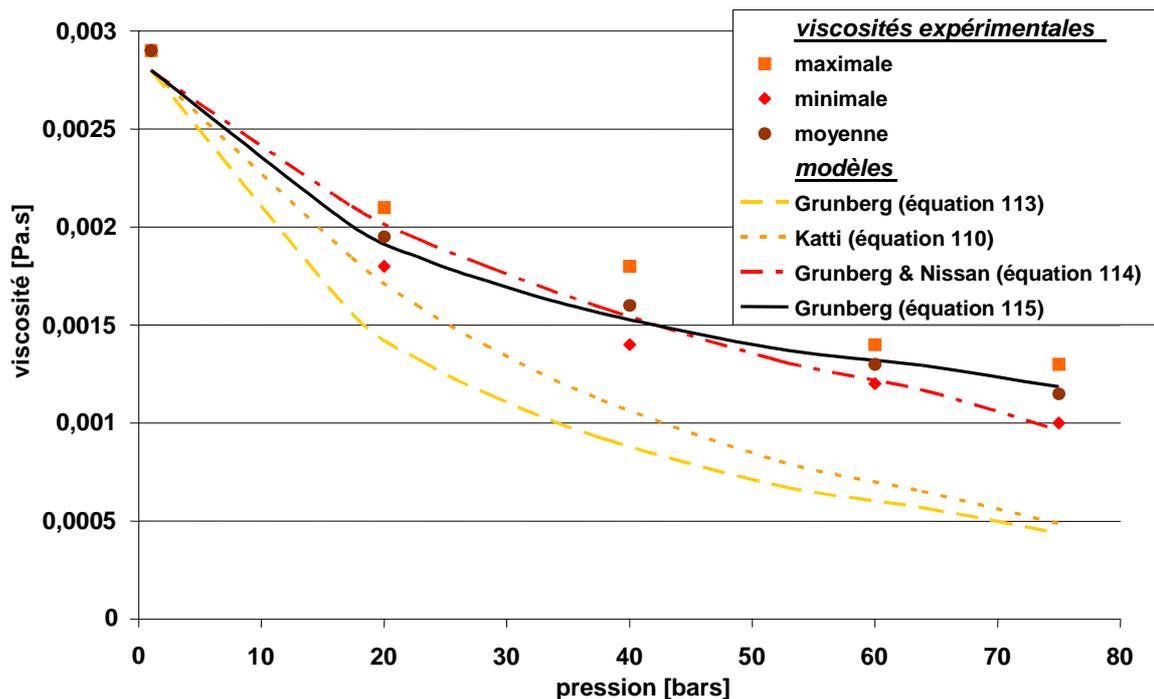


Figure IV-1: Influence de la pression de méthane sur la viscosité apparente du dodécane

Les modèles de Katti (1964) (équation (110)) et de Grunberg (1949) (équation (113)) ne comportent aucun paramètre ajustable et ne représentent pas correctement les données expérimentales. En considérant l'effet des forces intermoléculaires en introduisant un paramètre  $d$  ajusté à notre système à la valeur de 3,5, l'équation (114) représente correctement l'effet de la pression de méthane sur la rhéologie du dodécane. Cette valeur est proche de la valeur de 3,22 trouvée par Canet (2001). En considérant l'asymétrie, l'équation (115) comporte deux paramètres ajustables  $a$  et  $d$  dont les valeurs sont ajustées à nos

résultats expérimentaux et sont égales à respectivement 2,6 et -1,2. Grâce à ces deux paramètres, l'équation (115) représente parfaitement les résultats expérimentaux.

## IV.2 Les émulsions

### IV.2.1 Comportement rhéologique des émulsions à pression atmosphérique

Les données expérimentales ont permis d'obtenir la viscosité du dodécane pur à 4°C. Notre dispositif a révélé que la viscosité du dodécane à pression atmosphérique est de 0,00208 Pa.s. Nous considérons la viscosité relative des émulsions comme étant la viscosité apparente de l'émulsion divisée par la viscosité du dodécane pur. Nous avons confronté ces données expérimentales aux modèles listés dans la bibliographie (§ I.2.4.2) comme l'indique la Figure IV-2.

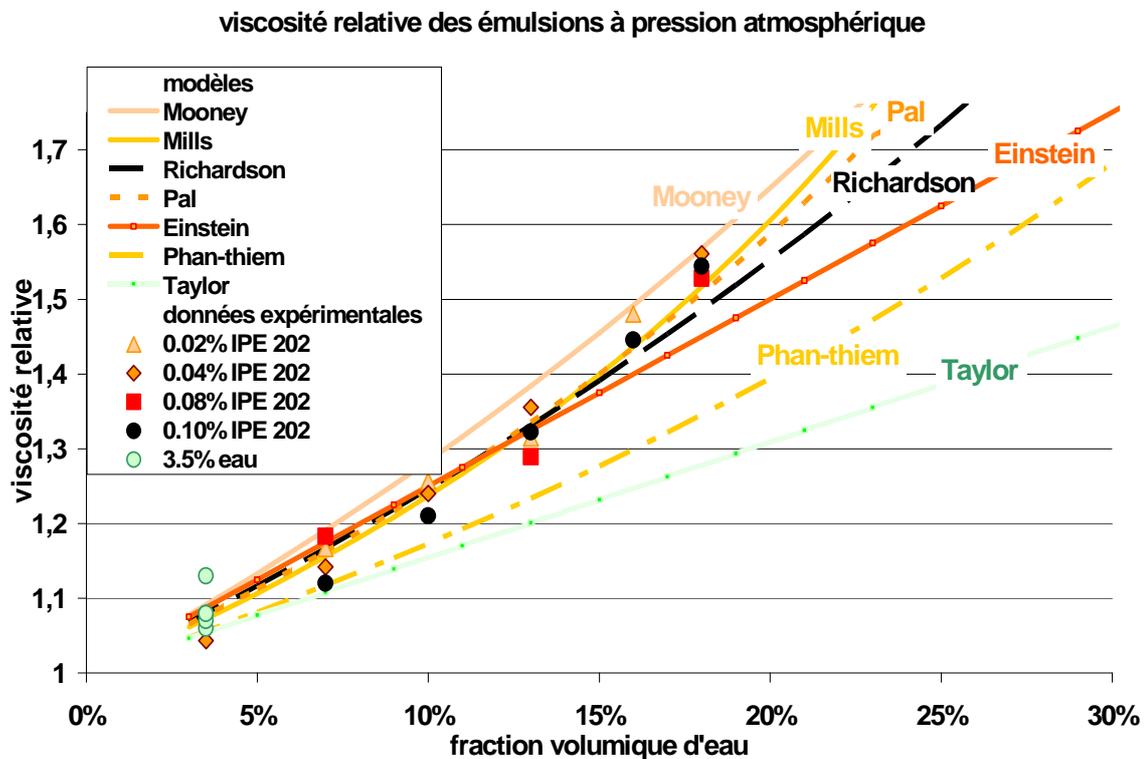


Figure IV-2: Confrontation des données expérimentales des viscosités relatives aux modèles rhéologiques.

Nous pouvons constater que la majorité des modèles représentent correctement les données expérimentales à l'exception des modèles de Taylor et de Phan-Thiem. De plus, le modèle de Einstein est particulièrement représentatif des émulsions à faible teneur en phase dispersée bien qu'il ne possède aucun paramètre ajustable.

Les modèles de Mills, Pal et Richardson sont les plus représentatifs des données expérimentales. Il est important de noter que ces modèles possèdent tous un paramètre ajustable listé dans le Tableau IV-1. Les valeurs de ces paramètres sont obtenues de manière à représenter correctement les données expérimentales.

Modèles rhéologiques	Paramètre ajustable	Valeur du paramètre ajustable
Mills	$\theta_m$	0,68
Pal	K	1,35
Mooney	$\lambda$	0
Richardson	k	2,2

**Tableau IV-1: Valeurs des paramètres ajustables utilisés dans les modèles rhéologiques permettant d'obtenir nos valeurs expérimentales.**

## IV.2.2 Les modèles

### IV.2.2.1 Le modèle de Mills

Le modèle de Mills (équation 46) utilise le paramètre adimensionnalisé ajustable  $\theta_m$  représentant la concentration d'entassement maximal des particules, c'est à dire le volume maximal de particules pouvant être inséré dans un volume V donné. Pour des particules sphériques et rigides, la valeur de la concentration d'entassement maximal est de  $4/7$  ( $\approx 0,57$ ). Plus les particules sont déformables et plus ce coefficient tend vers 1.

Comme l'indique le Tableau IV-1, la valeur de ce paramètre nous permettant de retrouver nos valeurs expérimentales est de 0,68 ce qui révèle la non-sphéricité des gouttes d'eau dans les émulsions ou la polydispersité en taille des gouttes. Les gouttes d'eau (composant ces émulsions) exposées au cisaillement (du à l'écoulement) sont étirées dans le sens de l'écoulement de manière à minimiser les frottements au sein du fluide ou la polydispersité en taille leur confère un empilement plus compact. C'est pour cela que la concentration d'entassement maximal expérimentale est supérieure à  $4/7$ .

### IV.2.2.2 Le modèle de Pal et Rhodes

Dans le modèle de Pal, le paramètre ajustable est nommé K et tient compte de la présence de tensio actif à la surface des gouttes.. La valeur de ce paramètre permettant à l'équation 41 de représenter correctement nos résultats expérimentaux est de 1,35. Or nous avons vu dans la bibliographie que l'auteur recommande cette valeur correspondant à l'inverse de la fraction volumique théorique maximum de phase dispersée pour des sphères uniformes.

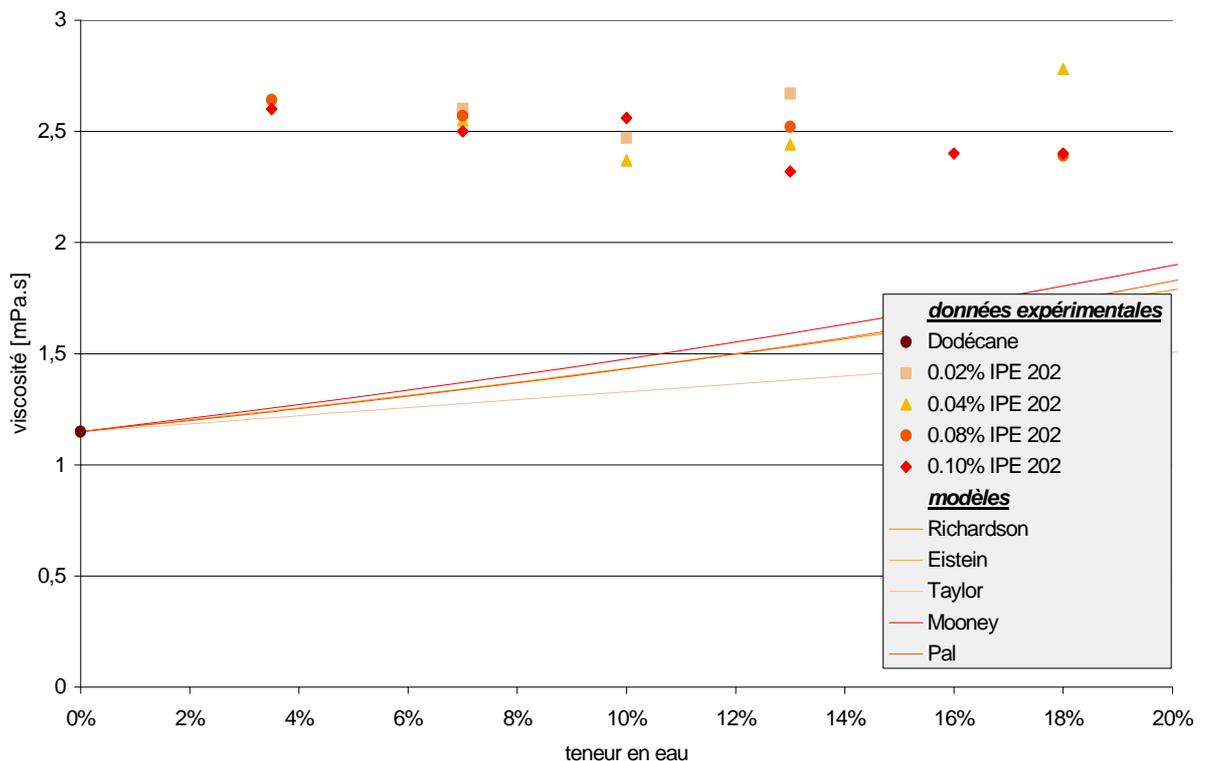
### IV.2.2.3 Le modèle de Richardson

Ce modèle (équation 42) a été appliqué à des émulsions eau dans pétrole brut par Rønningsen (1995). Pour représenter nos valeurs expérimentales nous devons considérer k égal à 2,2.

### IV.2.2.4 Les modèles de Taylor et Phan-Thien

Contrairement aux équations précédentes, ces modèles (équation 38 et 40) considèrent la viscosité de la phase dispersée. Ces équations ne représentent pas correctement nos données expérimentales car elles sont plus appropriées aux émulsions concentrées.

### IV.2.3 Application des modèles rhéologiques aux émulsions sous pression



**Figure IV-3: Viscosité des émulsions eau/dodécane sous 75 bars de pression de méthane et à environ 4°C.**

Nous avons remarqué lors de nos expériences que la viscosité des émulsions sous pression de méthane n'est pas fonction de la teneur en eau. La viscosité relative des mulsions sous 75 bars de pression de méthane est constante et égale à 2,5 mPa.s (Figure IV-3). Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la non représentativité des modèles par rapport aux résultats expérimentaux.

### IV.3 Modélisation du fonctionnement de la boucle et absorption de méthane

L'écoulement du fluide dans la boucle est dû à l'introduction de gaz dans sa partie verticale. Nous nous attacherons d'abord à l'étude du régime d'écoulement du fluide diphasique (liquide – gaz ) dans la colonne ascendante (riser). Une fois celui-ci déterminé, la vitesse d'absorption du gaz dans l'émulsion dodécane-eau sera évaluée. En retour, l'effet de l'absorption de méthane sur l'écoulement sera examiné.

#### IV.3.1 régime d'écoulement diphasique

Il est connu qu'un fluide diphasique s'écoulant dans un tube peut avoir différentes formes, lesquelles dépendent de la position verticale ou horizontale du tube. Dans notre cas le tube est positionné verticalement et d'après Scott (1963), l'aspect du fluide diphasique liquide-gaz co-courant dépend du débit de gaz (Figure IV-4). En augmentant celui-ci, on passe ainsi d'un liquide contenant des petites bulles de gaz à un écoulement de gouttelettes de liquide dans le gaz, en passant par une succession d'unités chacune constituée d'une grosse bulle et d'un bouchon de liquide, puis une mousse et enfin un écoulement annulaire (anneau de liquide autour du gaz).

Pour savoir quel type d'écoulement est présent dans le riser, nous devons faire appel à un diagramme représentant  $\rho_G U_G^2$  en fonction de  $\rho_L U_L^2$ , où  $U_G, U_L$  sont les vitesses superficielles en gaz et liquide. Ce diagramme est divisé en zones, chacune correspondant à un type d'écoulement. Prenant celui de Hewitt (1969) établi pour un liquide non visqueux et de l'air (proche de notre cas particulier), il apparaît que l'écoulement est de type bouchon

$$\rho_L U_L^2 \approx 15, \rho_G U_G^2 \approx 3 \text{ avec } \frac{U_G}{U_G + U_L} \approx 0,64 \quad (116)$$

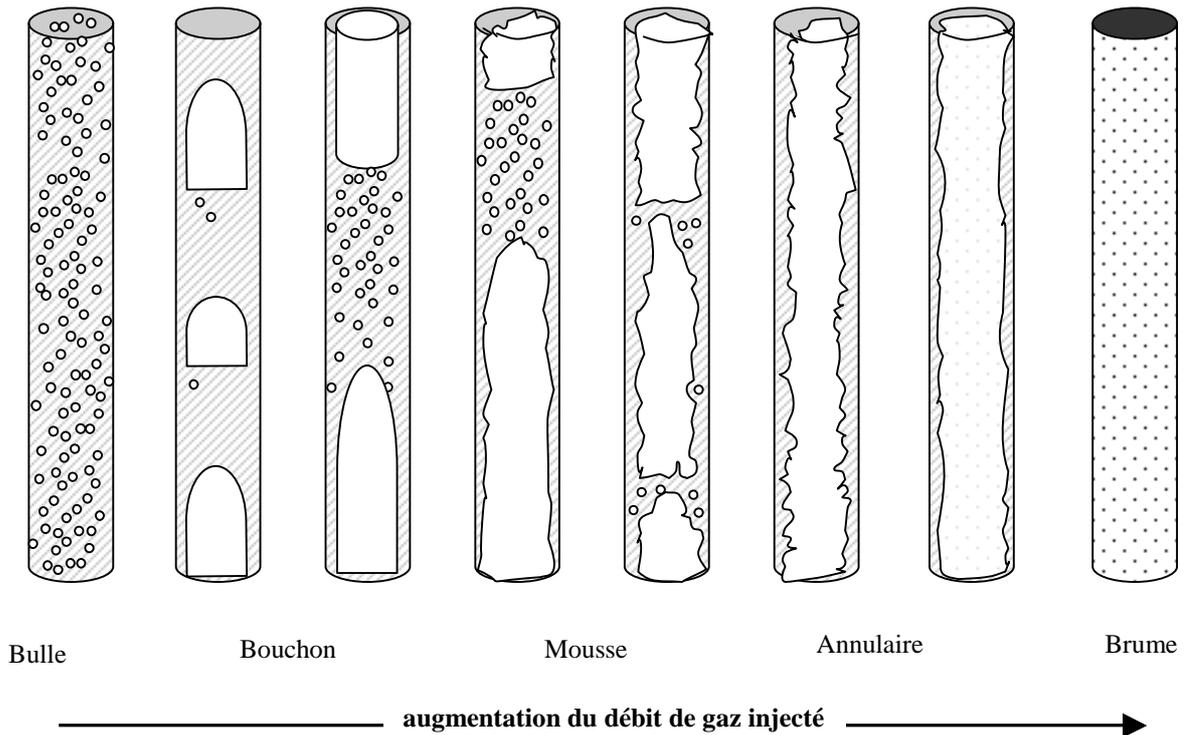


Figure IV-4: Evolution de l'écoulement de liquide dans un tube vertical avec l'injection de gaz.

### IV.3.2 écoulement sans absorption de méthane

#### IV.3.2.1 rappel bibliographique

Nous ferons référence au travail de Yun et Shen (2003). Ces auteurs ont récemment modélisé le comportement d'une boucle de circulation de liquide avec une partie ascendante contenant du gaz. Le régime de l'écoulement y est de type bouchon. Nous décrirons d'abord les caractéristiques d'une unité de bouchon (bouchon de liquide + grosse bulle de gaz). La grosse bulle, appelée aussi bulle de Taylor, et le bouchon liquide montent à des vitesses différentes notées respectivement  $U_{TB}$  et  $U_{LS}$ . La bulle montant plus vite que le liquide, ce dernier s'écoule le long de la paroi (entre la bulle et la paroi) en un film fin. Le bouchon liquide est en fait diphasique, car il contient des petites bulles, dont le diamètre est estimé à environ 1mm (Marquez (1999)) et dont la fraction volumique est notée  $\alpha_{LS}$ . Les petites bulles montent avec une vitesse relative (par rapport au liquide) obéissant à la relation :

$$U_0 = 1,53 \left( \frac{g(\rho_L - \rho_G)\sigma}{\rho_L^2} \right)^{1/4} \quad (117)$$

La fraction volumique de gaz dans le bouchon liquide suit la relation :

$$\alpha_{LS} = \frac{U_G}{0,425 + 2,65(U_G + U_L)} \quad (118)$$

la masse volumique du bouchon liquide s'écrit donc :

$$\rho_{LS} = \rho_L (1 - \alpha_{LS}) + \rho_G \alpha_{LS} \quad (119)$$

Les vitesses du bouchon liquide et de la bulle de Taylor obéissent aux relations suivantes :

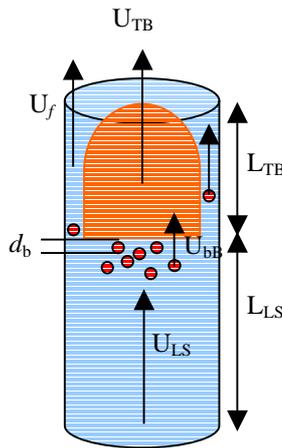
$$U_{LS} = U_G + U_L - U_0 \frac{\alpha_{LS}}{1 - \alpha_{LS}} \quad (120)$$

$$U_{TB} = C (U_G + U_L) + 0,35 (gd)^{1/2} \quad (121)$$

$C$  est une constante dépendant de la nature de l'écoulement (laminaire ou turbulent) basée sur le nombre de Reynolds du bouchon liquide ( $Re_{LS} = \rho_{LS} U_{LS} d / \mu$ ). Si l'écoulement est laminaire (respectivement turbulent),  $C$  est égal à 2 (respectivement 1,2). Le nombre de Reynolds étant proche de la transition laminaire-turbulent, nous utiliserons une relation d'interpolation :

$$\text{Si } Re_{LS} < 2000, C = 2 \quad (122)$$

$$\text{Si } Re_{LS} > 2000, C = 2 - 0,8 \left( 1 - e^{-(2000 - Re)/2000} \right) \quad (123)$$



**Figure IV-5: Schéma de l'unité de bouchon**

Il s'agit ensuite de calculer les longueurs  $L_{TB}$  et  $L_{LS}$  des bouchons gazeux et liquide, qui forment l'unité de bouchon (Figure IV-5). La démarche est la suivante :

Un bilan des forces relatif au liquide dans le film (vitesse  $U_f$ ) conduit à une équation différentielle ordinaire, dont la fonction recherchée est  $U_f(x)$  :

$$-\frac{dU_f}{dx} = \frac{g(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L (U_{TB} - U_f)} + \frac{2f_w U_f |U_f|}{d(U_{TB} - U_{LS})(1 - \alpha_{LS})} \quad (124)$$

$x$  est la variable d'espace suivant l'axe du tube, en prenant le haut de la bulle de Taylor comme origine.  $U_f$  est pris positive si l'écoulement du film est vers le haut.

$f_w$  est le facteur de friction, fonction du nombre de Reynolds du film  $Re_f$ .

$$\mathbf{Re}_f = 4\rho_L |U_f| A_f / (\mu d) \quad (125)$$

$f_w = 24/\mathbf{Re}_f$  si l'écoulement est laminaire,

$f_w = 0,079/\mathbf{Re}_f^{1/4}$  si l'écoulement est turbulent (relation de Blasius).

$A_f$ , qui est l'aire du film (suivant une coupe perpendiculaire à l'axe du tube), vérifie l'équation :

$$\frac{A_f}{A_r} = \frac{(U_{TB} - U_{LS})(1 - \alpha_{LS})}{(U_{TB} - U_f)} \quad \text{avec } A_r = \frac{\pi}{4} d^2 \quad (126)$$

En prenant comme conditions initiales (en  $x=0$ ) :  $U_f = U_{LS}$  et  $A_f = A_r(1 - \alpha_{LS})$ , on obtient

$$\frac{A_f}{A_r} \text{ et } U_f(x). \quad (127)$$

La longueur de la bulle de Taylor  $L_{TB}$  doit alors vérifier l'équation suivante utilisant  $U_f(x)$  :

$$U_G = U_B \alpha_{LS} + \frac{U_{TB}(1 - \alpha_{LS})}{L_{TB} + L_{LS}} \left( L_{TB} - \int_0^{L_{TB}} \frac{(U_{TB} - U_{LS})}{(U_{TB} - U_f)} dx \right) \quad (128)$$

$U_B$ , grandeur non définie et quantifiée dans l'article de Yun (2003), est en fait la vitesse absolue des petites bulles dans le bouchon liquide (Barnea (1990)) :

$$U_B = U_{LS} + \frac{U_0}{1 - \alpha_{LS}} \quad (129)$$

La longueur du bouchon liquide sera, quant à elle, donnée par la corrélation :

$$L_{LS} = (4 + 0,0526 \mathbf{Re}_n^{1/2}) d \quad (130)$$

$$\text{avec } \mathbf{Re}_n = \rho_L (U_{TB} - U_f(x = L_{TB})) d / \mu \quad (131)$$

Les caractéristiques de l'écoulement dans le riser sont maintenant connues. Nous pouvons en déduire la force motrice de l'écoulement dans le circuit, ainsi que les différences de pression dans le riser. Nous écrivons la force motrice, conduisant à la circulation du fluide, sous la forme d'une différence de pression :

$$\Delta P_{2, fm} = g h_2 \rho_L \left( 1 - \frac{L_{LS}(1 - \alpha_{LS})}{L_{TB} + L_{LS}} \right) \quad (132)$$

tandis que les différences de pression, dues à l'accélération du fluide dans le film et au frottement du bouchon liquide sur les parois, s'écrivent :

$$\Delta P_{2, f} = \frac{h_2}{L_{TB} + L_{LS}} \rho_{LS} \left[ (U_{LS} - U_{f, (x=L_{TB})})(U_{TB} - U_{LS}) + 2f_{LS} \frac{L_{LS}}{d} (U_G + U_L)^2 \right] \quad (133)$$

### IV.3.2.2 fonctionnement global de la boucle sans absorption de méthane

Rappelons que le fonctionnement global de la boucle obéit à l'équation générale (Eq. (94)) :

$$\beta\Delta P + \Delta P_{2,f} = \rho_L g \delta h + \Delta P_{2,fm} \quad (134)$$

$\beta$  est un paramètre géométrique :

$$\beta = 1 + \frac{L_3}{L} + \frac{L_c}{L} + \frac{L_1}{L} \frac{D^4}{D_1^4} \quad (135)$$

$\delta h$  correspond à la contribution hydrostatique :

$$\delta h = h_1 + h_4 + h - h_3 - h_2 \quad (136)$$

L'intégration des résultats du paragraphe précédent dans les équations 96 ou 134 ne pose pas de problème particulier. Connaissant les caractéristiques géométriques de la boucle, la viscosité dynamique de l'émulsion (liant les différences de pression  $\Delta P$  au débit volumique en liquide  $Q_L$ ) et le débit volumique en gaz  $Q_G$ , on en déduit  $Q_L$ .

### IV.3.3 écoulement avec absorption de méthane

Nous allons examiner la cinétique d'absorption du méthane en tenant compte de la structure de l'écoulement dans le riser.

#### IV.3.3.1 rappel bibliographique

Peu de travaux ont été réalisés à propos de l'absorption de gaz dans cette configuration d'écoulement. Expérimentalement, les auteurs ont examiné le transfert de matière entre une grosse bulle unique montant dans une colonne de liquide au repos. Le transfert de matière tient compte de l'écoulement autour de la bulle. Le liquide allant de plus en plus vite quand on passe du haut vers le bas de la bulle, l'écoulement sera d'abord potentiel (on pourra même considérer le liquide en chute libre), puis laminaire (dans le film), puis éventuellement turbulent. Si la bulle de gaz est courte, l'épisode turbulent ne se produira pas. Il est habituel d'additionner les différentes contributions :

$$k_L A = (k_L A)_{pot} + (k_L A)_{lam} + (k_L A)_{turb} \quad (137)$$

Il n'est tenu compte de la contribution laminaire et turbulente que si les écoulements correspondants sont développés (Sena Esteves (1993)).

Le travail pionnier de Van Heuven & Beek (1963) a conduit à la relation pour le  $k_L A$  (écoulement potentiel autour de la bulle de Taylor) :

$$k_L A = \pi d L D^{0.5} (g/L)^{0.25} I(L/d) \quad (138)$$

$L$ ,  $D$  sont respectivement la longueur du bouchon de gaz ( $L = L_{TB}$ ) et le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide.  $A$  est la surface de la bulle (unique) de Taylor ; ce n'est pas

une surface de bulles par unité de volume de liquide-gaz, comme nous sommes habitués à l'utiliser dans les problèmes d'absorption.  $I$  est la fonction de Clift.

Filla (1972) a exprimé le transfert de matière sous la forme adimensionnelle :

$$Sh = \frac{k_L A}{dD} = 4,59 Pe^{0,5} (L/d)^{0,8} \text{ avec } Pe = \frac{U_b d}{D} \quad (139)$$

$U_b$  est ici la vitesse de montée de la bulle, égale à  $U_b = 0,35(gd)^{1/2}$  (dans notre cas  $U_b = U_{TB} - U_{LS}$ ).

Cette dernière relation est semblable à celle de Beek (1963), puisque elle peut se mettre sous la forme :

$$k_L A = \pi d L D^{0,5} (g/L)^{0,25} K (L/d)^{0,05} \quad (140)$$

où  $K$  est une constante.

La relation de Filla donne de bons résultats avec les bouchons de gaz courts ( $2 < L/d < 8$ ) et les liquides peu visqueux (Sena Esteves (1993) et Niranjana (1988)). Les conditions expérimentales de notre travail conduisent à des bouchons de cette taille. Nous utiliserons donc, par la suite, l'expression de Filla.

Nous avons mentionné l'existence de petites bulles (de diamètre  $d_b$ ) dans le bouchon liquide. Celles-ci participent aussi au transfert de matière. Le coefficient  $k_L a$  sera estimé à partir de la relation de Froessling :

$$k_L a = 6k_L \phi_{H2O} \frac{d_b^2}{d_{b,0}^3} \quad (141)$$

$$\text{avec } \frac{k_L d_b}{D} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (142)$$

$$Re = \frac{U_0 d_b}{\nu} \quad (143)$$

$$Sc = \nu / D \quad (144)$$

La vitesse apparaissant dans le nombre de Reynolds est bien la vitesse relative de remontée des petites bulles par rapport au bouchon liquide.  $Sc$  est le nombre de Schmidt.

### IV.3.3.2 application au riser

On s'intéresse à la concentration en méthane dissous  $c$  dans le liquide. La source de méthane est double : bulle de Taylor et petites bulles. On supposera que

- la concentration au bas du riser ne varie pas avec le temps
- le liquide concerné par l'absorption de méthane est essentiellement le dodécane
- la pression dans la bulle de Taylor et les petites bulles sera constante et voisine de 7 MPa, comme observée expérimentalement. L'absorption conduit donc à une perte de volume des bulles (grandes ou petites)
- Les vitesses  $U_{TB}$ ,  $U_{LS}$  et  $U_b$  varient peu suivant l'axe de la colonne
- Les petites bulles forment une population monodisperse.
- La longueur du bouchon liquide ne change pas.

Le transfert de matière à partir de la bulle de Taylor s'écrit :

$$-\frac{P}{ZRT} S \frac{dL_{TB}}{dt} = (k_L A)_{TB} (c_{eq} - c) \quad (145)$$

$$\text{soit } -\frac{P}{ZRT} S U_{TB} \frac{dL_{TB}}{dz} = (k_L A)_{TB} (c_{eq} - c) \quad (146)$$

$z$  est la coordonnée d'espace suivant l'axe du bouchon, avec  $z=0$  correspondant au bas de la colonne ascendante.

On utilisera la relation de Filla pour  $(k_L A)_{TB}$

Le transfert de matière à partir des petites bulles s'écrit :

$$-\frac{P}{ZRT} \frac{\pi}{2} d_b^2 \frac{dd_b}{dt} = \pi d_b^2 (k_L)_{pg} (c_{eq} - c) \quad (147)$$

$$\text{soit } -\frac{P}{ZRT} \frac{\pi}{2} U_b d_b^2 \frac{dd_b}{dz} = \pi d_b^2 (k_L)_{pg} (c_{eq} - c) \quad (148)$$

On utilisera la relation de Froessling pour  $(k_L)_{pg}$ .

Finalement, un bilan matière relatif au méthane (par exemple pris entre  $z$  et  $z+dz$ ) conduit à :

$$F(z) = c(1 - \alpha_{LS})(1 - \phi_{H_2O}) \frac{L_{LS}}{L_{TB} + L_{LS}} U_{LS} + \frac{P}{ZRT} \left( \alpha_{LS} \frac{L_{LS}}{L_{TB} + L_{LS}} U_b + \frac{L_{TB}}{L_{TB} + L_{LS}} U_{TB} \right) = F(0) \quad (149)$$

$$\text{avec } \alpha_{LS} = \alpha_{LS,0} \left( \frac{d_b^3}{d_{b,0}^3} \right) \quad (150)$$

et en  $z=0$  :  $c = c_0$  ( $c_0 < c_{eq}$ ),  $d_b = d_{b,0}$  et  $L_{TB} = L_{TB,0}$

On procède ensuite à une adimensionalisation de ces équations avec :

$$z' = z / h_2, \quad c' = c / c_{eq}, \quad d_b' = d_b / d_{b,0}, \quad L_{TB}' = L_{TB} / L_{TB,0}$$

en supprimant les « prime » pour alléger l'écriture des équations, on obtient :

$$-\frac{dL_{TB}}{dz} = A_1 L_{TB}^{0.8} (1 - c) \quad (151)$$

$$\text{avec } A_1 = \frac{ZRT}{P} \frac{h_2 (k_L A)_{TB,0} c_{eq}}{S U_{TB} L_{TB,0}} \quad (152)$$

$$-d_b \frac{dd_b}{dz} = A_2 \left( 2 + A_3 d_b^{1/2} \right) (1 - c) \quad (153)$$

$$\text{avec } A_2 = 2 \frac{ZRT}{P} \frac{D c_{eq}}{d_{b,0}^2} \frac{h_2}{U_b} \quad (154)$$

$$\text{et } A_3 = 0,6 \text{Re}_0^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (155)$$

$$\left[ cc_{eq} (1-\alpha_{LS,0}d_b^3)(1-\phi_{H_2O})L_{LS}U_{LS} + \frac{P}{ZRT}(\alpha_{LS,0}d_b^3L_{LS}U_b + L_{TB}L_{TB,0}U_{TB}) \right] \frac{1}{L_{TB}L_{TB,0} + L_{LS}} =$$

$$\left[ c_0c_{eq} (1-\alpha_{LS,0})(1-\phi_{H_2O})L_{LS}U_{LS} + \frac{P}{ZRT}(\alpha_{LS,0}L_{LS}U_b + L_{TB,0}U_{TB}) \right] \frac{1}{L_{TB,0} + L_{LS}} \quad (156)$$

et en  $z=0$  :  $c = c_0$ ,  $d_b = 1$  et  $L_{TB} = 1$

La résolution de ce système algèbro-différentiel se fait par une méthode d'Euler explicite. Il nous conduit aux fonctions  $c(z)$ ,  $d_b(z)$  et  $L_{TB}(z)$ .

### IV.3.3.3 constantes physiques du système dodécane-eau-méthane

Avant d'aller plus loin, il convient de déterminer les constantes physiques intervenant lors de l'écoulement et l'absorption du méthane.

Le coefficient de compressibilité est une fonction de la pression suivant (eq 20):

$Z = 0,994 - 0,0196P$  avec  $P$  en MPa à 274,9 K

La concentration d'équilibre obéit à la loi d'Henry, écrite sous la forme :

$c_{eq} = HP$ , où  $H$  est une fonction dépendant faiblement de  $P$  ( $H \approx 2,9.10^{-4}$  mole.  $m^{-3}$ .  $Pa^{-1}$ ).

Le coefficient de diffusion du méthane dans le dodécane sous haute pression et à la température de travail moyenne égale à 276 K a été estimé à partir du travail de Helbaek (1996). Nous le prendrons égal à  $2,2.10^{-9}$   $m^2/s$ .

La tension superficielle du système dodécane/méthane sera prise égale à  $0,025$  J.  $m^{-2}$ .

L'absorption conduit à une modification sensible de la masse volumique de la solution de dodécane/méthane. La fraction molaire de méthane dans le dodécane à saturation dans l'intervalle de pression [6,5-7 MPa] est égale à  $x_{eq} = 0,307$ . La masse volumique du dodécane pur, qui est  $\rho_o(0) = 750$  kg.  $m^{-3}$ , devient alors  $\rho_o^{eq} = 675$  kg.  $m^{-3}$ . La masse volumique  $\rho_L$  de l'émulsion devra tenir compte de ces changements. Pour simplifier les calculs, on considérera les relations linéaires suivantes pour une solution sous-saturée de méthane dans le dodécane ( $c$  est la concentration adimensionalisée par  $c_{eq}$ ) :

$$\rho_o(c) = \rho_o(0) - (\rho_o(0) - \rho_o^{eq})c \quad (157)$$

$$\text{Et } \omega = \omega_{eq}c \quad (158)$$

avec  $0 < c < 1$

On notera  $E$ , le coefficient d'expansion :

$$E = \frac{\rho_o(0)}{\rho_o(c)(1-\omega)} \quad (159)$$

La masse volumique  $\rho_L$  de l'émulsion dodécane/eau est alors :

$$\rho_L = \frac{(1-\phi_{H_2O})\rho_o(c)E + \phi_{H_2O}\rho_{H_2O}}{(1-\phi_{H_2O})E + \phi_{H_2O}} \quad (160)$$

### IV.3.3.4 fonctionnement global de la boucle avec absorption de méthane

Nous examinerons celui-ci avant la cristallisation des hydrates de méthane.

La prise en compte de la cinétique d'absorption dans le fonctionnement général de l'installation pose plusieurs problèmes :

- la concentration  $c_0$  en méthane au bas du riser est en fait une fonction du temps
- le volume occupé par l'émulsion augmente au cours du temps

Les conséquences en sont les suivantes :

D'une part, la modélisation du paragraphe IV.1.3.2 qui a été établie pour  $c_0$  constante, est à adapter, d'autre part le facteur  $\delta h$  dans l'équation 134 est fonction du temps puisque la hauteur de liquide  $h_4$  dans le séparateur va croître avec le temps.

Commençons par ce dernier point. À un instant donné, le volume occupé par le milieu polyphasique dodécane-eau-méthane (bulle de Taylor et petites bulles) est fonction de  $\rho_L$  et du contenu gazeux dans le riser. Son calcul (très simple) et donc l'estimation de la valeur de  $h_4$  ne pose donc pas de problème. Nous mentionnerons uniquement quelques résultats : la hauteur de liquide dans le séparateur avant absorption est 0,63 m, la hauteur du tube (riser) dans le séparateur est 1,53m, la hauteur de liquide dans le séparateur après absorption de gaz avoisine 2 m. Il faut noter que, quand la hauteur de liquide dépasse 1,53 m,  $\delta h$  (dans l'équation 134 est égal à 0).

Le premier point est plus difficile à traiter. Une modélisation rigoureuse est assez longue à établir ; nous proposons de la remplacer par l'approche suivante :

Le temps de séjour du liquide dans le riser est environ 3 fois plus petit que dans le reste du circuit, où la concentration en méthane ne change pas tant qu'il n'y a pas cristallisation. On peut donc découper le temps d'expérience en cycles :

Numéro du cycle	période	$c_e$	$c_s$	$Q_L$
1	$[0, t_1]$	0	$c_1$	$Q_{L,1}$
2	$[t_1, t_2]$	$c_1$	$c_2$	$Q_{L,2}$
.				
.				
i	$[t_{i-1}, t_i]$	$c_{i-1}$	$c_i$	$Q_{L,i}$
.				
n	$[t_{n-1}, t_n]$	$c_{n-1}$	1	$Q_{L,n}$

avec  $t_i - t_{i-1} = \frac{V_{L,total}}{Q_{L,i}}$  (161)

$c_e$ ,  $c_s$  sont respectivement les concentrations adimensionalisées en méthane à l'entrée et en sortie de la colonne ascendante.

On est donc capable de construire une courbe représentant la concentration adimensionalisée en méthane et le débit liquide en fonction du temps. Les expériences ont toujours été réalisées à  $Q_G = cte$ .

*Remarque : A haute pression en présence d'absorption, les bulles de Taylor et les petites bulles sont de plus en plus petites, quand elles montent dans le riser. Il convient alors de prendre la moyenne suivant  $z$  de la longueur  $L_{TB}$  des bulles de Taylor dans le calcul de la force motrice et des différences de pression dans la colonne ascendante.*

### IV.3.3.5 Validation

La validation partielle de la modélisation précédente a été faite à l'aide de 2 types d'expériences :

- l'enregistrement de la pression dans les phases initiales d'introduction du méthane et de mise en pression ; celle-ci est suivie de l'absorption du méthane ; on observe alors une dépressurisation caractérisée par une certaine constante de temps pour saturer l'émulsion. On peut aussi mesurer le débit liquide en fonction du temps lors de la même expérience.
- L'enregistrement du débit liquide sur de longues périodes avant cristallisation.

Toutes ces expériences ( $\phi_{H_2O}=0,13$ ) ont été menées avec un débit de gaz constant :  $180 \pm 10$  L/h. La valeur expérimentale pour le débit liquide est aussi (de façon fortuite) 180 L/h. La constante de temps pour l'absorption de méthane est 230 s.

La modélisation précédente conduit à : 170 L/h et 300 s.

L'étape suivante devrait être la prise en compte de la cristallisation dans les modèles précédents. Celle-ci présente un niveau de difficulté nettement supérieur à ce qui a été développé précédemment. Nous avons préféré étudier séparément la cristallisation et ses conséquences sur la rhéologie du fluide polyphasique.

## IV.4 Modélisation de la cristallisation

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les modèles rhéologiques expriment la viscosité relative des fluides en fonction de leur teneur en particules. Il est donc important de définir la phase continue. De manière à étudier l'effet de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions, nous considérerons les émulsions sous pression comme étant la phase continue.

### IV.4.1 Augmentation de viscosité :Effet de forme ou effet de l'agglomération de particules.

L'augmentation de la viscosité apparente du fluide lors de la cristallisation des gouttes d'eau liquide en particules d'hydrates solides peut être engendrée par deux phénomènes :

- La déformation des particules due à la cristallisation.
- L'agglomération des particules entre elles.

La première hypothèse est peu probable; elle ne peut rendre compte de telles variations de la viscosité dynamique.

Le phénomène impliquant l'augmentation de la viscosité apparente des dispersions est probablement dû à l'agglomération des particules cristallines au sein du dodécane. Ainsi, nous avons observé une expérience où la cristallisation n'influence pas la viscosité de l'émulsion. Il s'agit d'une expérience réalisée avec un faible teneur en eau (7%) et beaucoup d'additif. Autrement dit, notre hypothèse est qu'en l'absence d'agglomération (*i.e* les particules restent indépendantes), la viscosité n'est pas modifiée par la conversion des gouttes d'eau en hydrates.

Lorsque nous observons que la viscosité est fonction du temps, cela signifie que les particules ne sont plus indépendantes.

### IV.4.2 Rhéologie et cristallisation

On se propose d'interpréter et de modéliser le comportement rhéologique de la suspension tout au long de son évolution. En particulier, nous chercherons à expliquer les résultats expérimentaux représentés par les courbes  $\mu = f(t, \phi_{H_2O})$ ,

$$x = f(t, \phi_{H_2O}) = \frac{\text{nombre moles d'eau initiales}}{\text{nombre moles d'eau cristallisées}} \times 100 \quad (x: \text{conversion}) \quad \text{et} \quad P = f(t, \phi_{H_2O}).$$

L'examen de ces figures (Figure IV-6, Figure IV-7, Figure IV-8) permet de dégager les grandes lignes d'une interprétation.

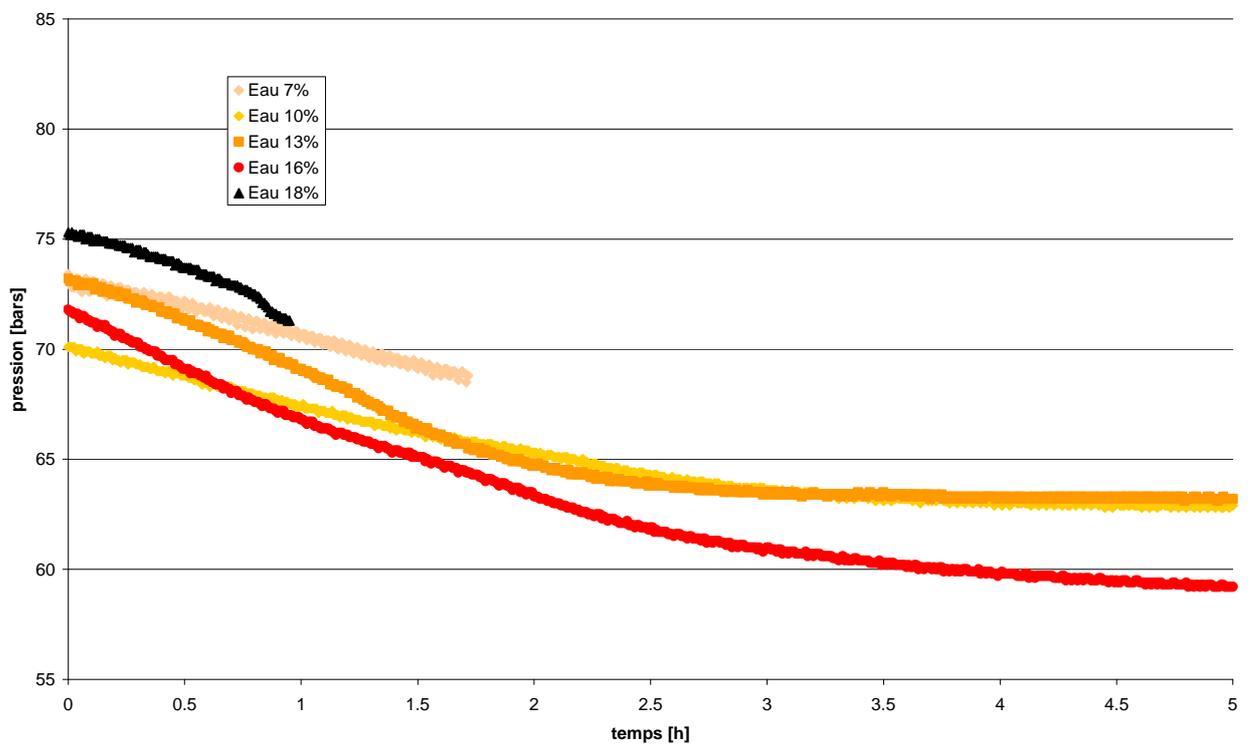


Figure IV-6: Evolution de la pression lors de la cristallisation des hydrates de méthane à 4°C au sein des émulsions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202.

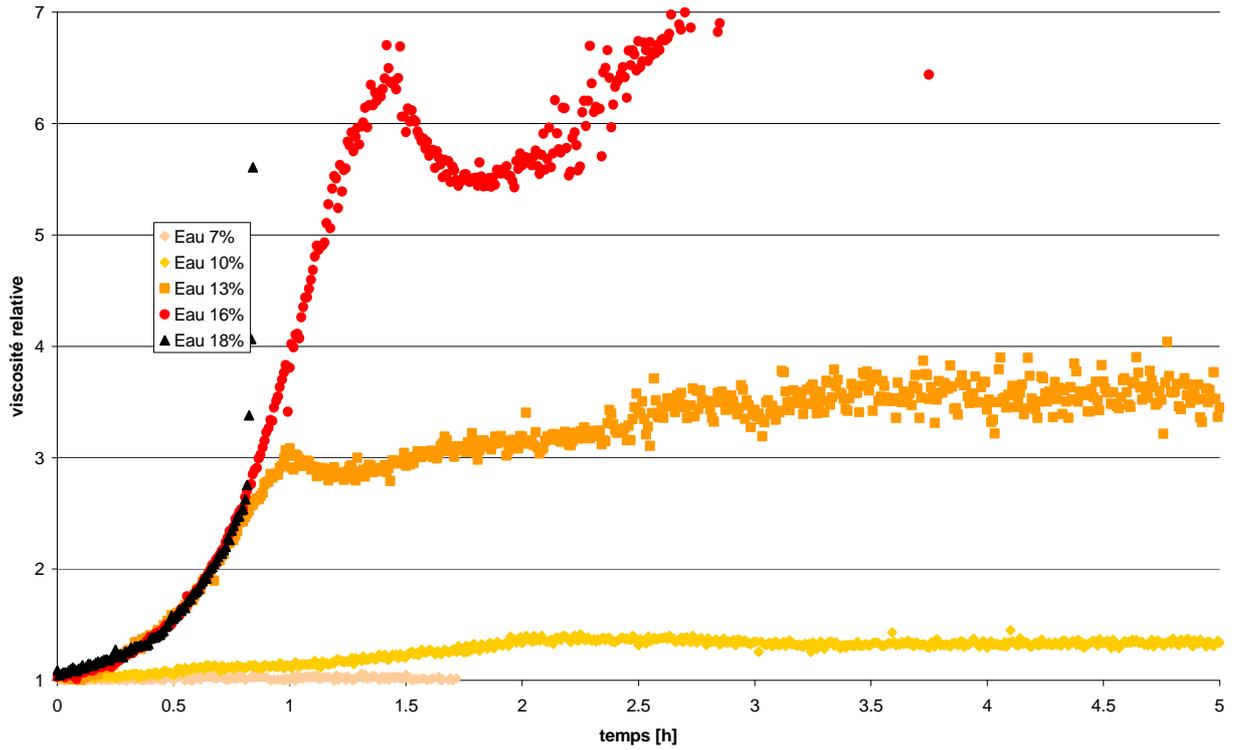


Figure IV-7: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 lors de la cristallisation des hydrates de méthane à 4°C.

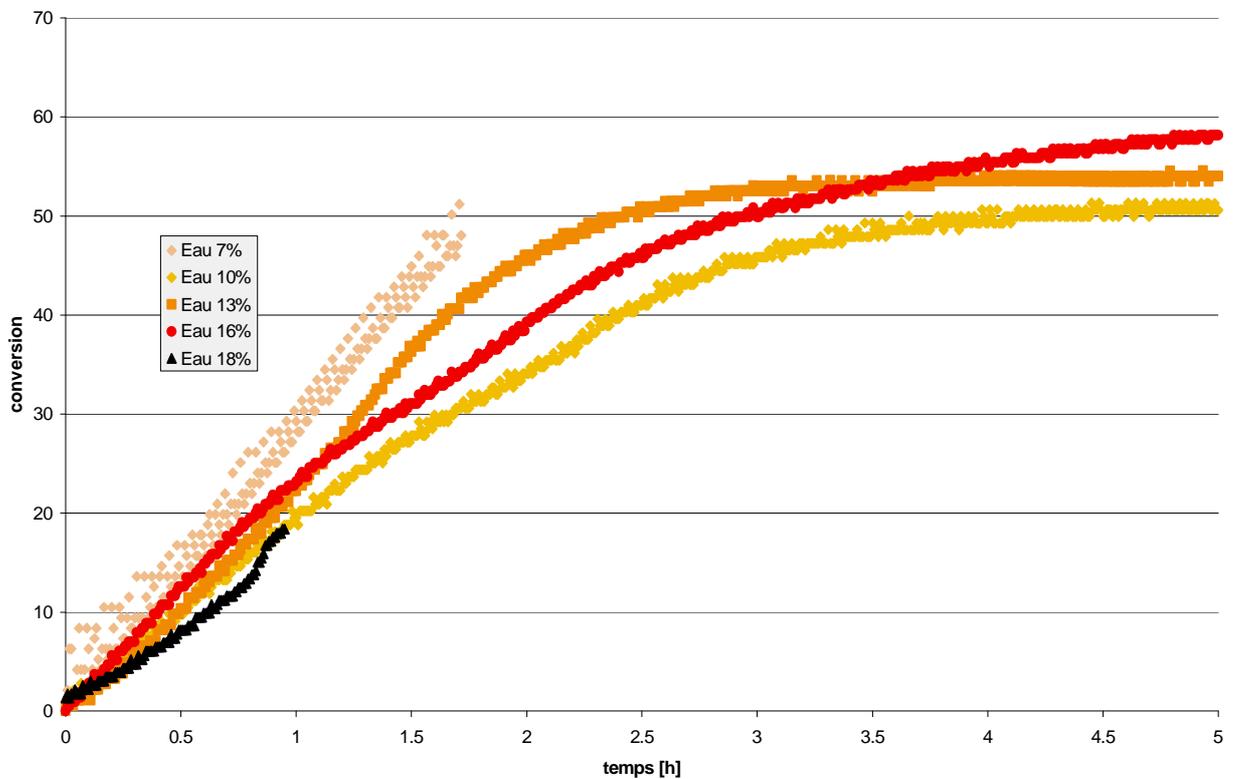


Figure IV-8: Evolution de la conversion de l'eau en hydrates de méthane des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C.

### IV.4.2.1 évolution de la conversion

La chute de pression, qui traduit la consommation en méthane et donc la cristallisation, est une fonction croissante de la teneur en eau  $\phi_{H_2O}$ . La conversion est approximativement indépendante (au moins jusqu'à  $x < 0,35$ ) de la teneur en eau ; elle est une fonction quasi-linéaire du temps. Or le bilan matière pour le méthane dans une unité de bouchon (lieu de la consommation en méthane) peut s'écrire :

$$V_{LS} (1 - \phi_{H_2O}) \frac{dc}{dt} = (k_L A)_{riser} (HP - c) - V_{LS} (k_L a)_{gouttes} (c - c_{eq}) \quad (162)$$

$c$  : concentration en méthane dans le dodécane

$c_{eq}$  : concentration en méthane dans le dodécane à l'équilibre

$V_{LS}$  : volume d'huile dans une unité de bouchon

On doit donc avoir  $\frac{dc}{dt} \approx 0$  et par conséquent :

$$c = \frac{(k_L A)_{riser} HP + V_{LS} (k_L a)_{gouttes} c_{eq}}{(k_L A)_{riser} + V_{LS} (k_L a)_{gouttes}} \quad [\text{mol/m}^3] \quad (163)$$

$$[\text{mol/m}^3] \quad \text{d'où } V_{consommation} = \frac{V_{LS} (k_L A)_{riser} V_{SL} (k_L a)_{gouttes}}{(k_L A)_{riser} + V_{SL} (k_L a)_{gouttes}} (HP - c_{eq}) \quad (164)$$

si  $(k_L A)_{riser} \gg V_{SL} (k_L a)_{gouttes}$  alors  $V_{consommation} = V_{SL} (k_L a)_{gouttes} (HP - c_{eq})$

La surface volumique des gouttes est proportionnelle à la fraction volumique en eau, car il a été observé que le diamètre des gouttes est approximativement indépendant de  $\phi_{H_2O}$ . Par conséquent, quand le transfert de méthane dans l'environnement immédiat de chaque goutte d'eau (et sa dissolution dans l'eau) est le phénomène limitant la vitesse de consommation en méthane, nous pouvons écrire :

$$V_{consommation} \propto \phi_{H_2O} (HP - c_{eq}) \quad (165)$$

$$\text{ou } x \propto (HP - c_{eq}) t \quad (166)$$

### IV.4.2.2 évolution de la viscosité dynamique

#### IV.4.2.2.1 interprétation

Parallèlement, la viscosité dynamique évolue de façon plus complexe : elle croît d'abord, puis atteint un palier qui, pour les fractions volumiques en eau élevées n'est que provisoire. Il est important de constater que l'évolution de la viscosité dynamique est très sensible à la fraction volumique en eau : elle reste constante pour  $\phi_{H_2O} = 0,07$ , alors qu'elle croît exponentiellement pour  $\phi_{H_2O} = 0,18$ . Examinons plus précisément les expériences réalisées avec  $\phi_{H_2O} = 0,07$ . Dans ce cas, la viscosité dynamique reste constante, alors que la conversion en hydrate de méthane se produit : on en déduit que la transformation des

gouttes d'eau en cristaux sphériques (ou ellipsoïdaux) ne modifie pas la viscosité dynamique. C'est donc la formation d'agglomérats des gouttes cristallisées qui expliquerait l'augmentation de viscosité dynamique pour  $\phi_{H_2O} > 0,07$ . Rappelons que les agglomérats formés, qui sont probablement poreux, occupent un volume plus grand que la suspension complètement dispersée ; la viscosité dynamique étant une fonction croissante de la fraction volumique en phase dispersée (Mills), l'agglomération conduit à une augmentation de la viscosité dynamique.

Si l'additif anti-agglomérant fait son effet à  $\phi_{H_2O} = 0,07$ , il doit évidemment le faire à  $\phi_{H_2O} > 0,07$ . Nous suggérons donc l'interprétation suivante après un bref rappel de la théorie de l'agglomération :

En absence (mais, aussi en présence) d'anti-agglomérant, l'agglomération dans un écoulement laminaire est due au cisaillement. La pseudo réaction chimique représentant l'agglomération entre deux agglomérats contenant respectivement  $i$  et  $j$  particules primaires est :

$$(i) + (j) \rightarrow (i + j)$$

$$\text{avec } \frac{dN_{i+j}}{dt} = K_{i,j} N_i N_j \quad (167)$$

$N_i$  est la concentration numérique en agglomérats contenant  $i$  particules primaires.

Sa constante cinétique (ou noyau d'agglomération) s'écrit :

$$K_{i,j} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_i + R_j)^3 \quad (168)$$

où  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement qui est égal en moyenne pour un écoulement laminaire en conduite à :

$$\dot{\gamma} \approx \frac{16 \bar{u}}{3 d} \quad (169)$$

On en déduit un temps caractéristique d'agglomération :

$$\tau \approx \left( \overline{KN} \right)^{-1} \approx \left( \frac{64 \bar{u}}{9 d} \overline{R}^{-3} \overline{N} \right)^{-1} = \frac{3\pi d}{128 \bar{u}} \frac{1}{\phi_{H_2O}} \quad (170)$$

ainsi pour  $\bar{u} \approx 0,5/$  (valeur typique de la vitesse d'écoulement dans la boucle),  $d = 0,0102m$ ,  $\phi_{H_2O} = 0,1$ , le temps caractéristique d'agglomération est environ 0,015 s, valeur à comparer à la durée d'une expérience (3 h). On devrait donc s'attendre à une agglomération extrêmement rapide.

En fait, le noyau d'agglomération fait apparaître une efficacité d'agglomération  $\alpha_{i,j}$  :

$$K_{i,j} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_i + R_j)^3 \alpha_{i,j} \quad (171)$$

Celle-ci traduit l'effet de la résistance hydrodynamique (retrait du film liquide entre les objets se rapprochant), celui des forces d'interaction (ici, seules les forces, attractives, de Van der Waals sont présentes) et celui de l'additif adsorbé à la surface des particules. Seul, l'effet de l'additif peut conduire à une efficacité d'agglomération quasi-nulle, comme cela a été

constaté pour les expériences avec  $\phi_{H_2O} = 0,07$ . Le processus d'agglomération observé pour  $\phi_{H_2O} > 0,07$  a donc une autre origine.

Il faut noter par ailleurs que l'agglomération dans son acceptation classique (voir ci-dessus), c'est-à-dire l'agrégation accompagnée de cémentation entre particules primaires, conduirait à un agglomérat de taille infinie, la cémentation limitant l'effet d'une éventuelle fragmentation. On ne voit pas alors pourquoi la viscosité dynamique tendrait vers une valeur finie.

La distance moyenne  $d_g$  entre les surfaces de deux gouttes (adimensionalisée par le diamètre de la goutte) de l'émulsion vérifie l'expression :

$$d_g = \left( \frac{\pi}{6\phi_{H_2O}} \right)^{1/3} - 1 \quad (172)$$

Cet espacement permet le passage d'une troisième goutte si :

$$d_g > 1 \quad \text{soit} \quad \phi_{H_2O} < \frac{\pi}{48} = 0,066.$$

On comprend donc que les gouttes cristallisées sont dans une grande proximité quand  $\phi_{H_2O} > 0,07$ . Le mécanisme d'agglomération doit donc en profiter. Les caractéristiques de l'écoulement semblent donc secondaires devant les caractéristiques "géométriques" (densité de population de goutte) de la suspension.

#### IV.4.2.2.2 proposition d'un mécanisme

Nous suggérons donc le scénario suivant :

Trois populations coexistent dans la suspension :

- des gouttes (indice 0),
- des gouttes cristallisées appelées particules primaires (indice 1),
- des agglomérats de  $i$  particules primaires.

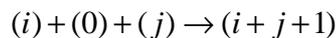
Leurs concentrations numériques seront respectivement notées  $N_0, N_1, N_i$

Les particules primaires sont formées dans la boucle de dérivation (à température très basse) : la vitesse de formation est proportionnelle à la concentration numérique en goutte :

$$\frac{dN_1}{dt} = k_G N_0 \quad (173)$$

La formation inclut à la fois la germination et la croissance de cristaux dans la goutte. Le résultat en est une goutte cristallisée suffisamment solide. Ces gouttes cristallisées sont ensuite transportées le long de la boucle de circulation.

Les gouttes cristallisées vont ensuite s'agglomérer par le mécanisme suivant. Considérons deux agglomérats contenant respectivement  $i$  et  $j$  particules primaires. Leur agglomération va se faire par l'intermédiaire d'une goutte non encore cristallisée :



Le résultat est un agglomérat de  $i+j+1$  particules primaires cristallisées, y compris la goutte (0). Ce mécanisme nécessite une collision ternaire favorisée par la proximité déjà évoquée des gouttes ou particules ( $\phi_{H_2O} > 0,07$ ). **Il explique la forte sensibilité de l'agglomération à la fraction volumique en eau. Il associe la taille limite atteinte par**

**les agglomérats à un appauvrissement en gouttes (0). On peut aussi s'attendre à la formation d'agglomérats très poreux, car les liens se font par des gouttes (0) isolées.**

De plus, la conversion de l'eau en hydrate de gaz se poursuit parallèlement à l'agglomération ; elle apparaît dans les situations suivantes :

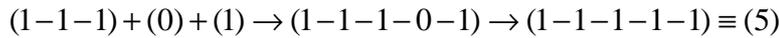
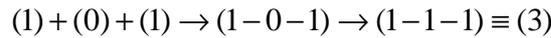
- transformation des gouttes en gouttes partiellement cristallisées
- croissance (interne) des gouttes cristallisées
- conversion de certaines gouttes et croissance interne des autres dans les agglomérats

Donc la consommation en méthane continue lorsque l'agglomération, elle, s'arrête, faute de gouttes non cristallisées. Ce phénomène est perceptible par la stabilité de la viscosité apparente des dispersions alors que la consommation de gaz perdure (donc la conversion de l'eau liquide en cristaux d'hydrates).

#### IV.4.2.2.3 mise en équation de la dynamique d'agrégation

Pour simplifier la mise en équations, nous allons modifier l'attribution d'un indice à un agglomérat. Auparavant, les agglomérats étaient repérés par leur nombre de particules primaires. En fait on constate que la réaction pseudo-chimique ci-dessus conduit à des agglomérats contenant  $j$  gouttes, à l'origine, cristallisées et  $j-1$  gouttes, à l'origine, non cristallisées :

Ainsi,



.....

Les agglomérats contiennent donc un nombre impair de particules primaires. On caractérisera donc un agglomérat de  $i = 2j - 1$  particules primaires par le nombre entier  $j$ .

Trois populations coexistent donc dans la suspension :

- des gouttes (indice 0),
- des gouttes cristallisées appelées particules primaires (indice 1),
- des agglomérats de  $i$  particules primaires (indice  $j$  avec  $i = 2j - 1$  et  $j \geq 2$ ).

L'équation donnant l'évolution de la concentration numérique en agglomérat  $k$  s'écrit, en distinguant le cas  $k = 1$ , du cas  $k > 1$ :

$$\frac{dN_1}{dt} = k_G N_0 - k_{agg} N_0 N_1 \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (174)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} k_{agg} N_0 \sum_{i=1, i+j=k}^{k-1} N_i N_j - k_{agg} N_0 N_k \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (175)$$

le nombre total d'entités élémentaires (sphères initialement gouttes) est constant :

$$N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} (2k - 1) N_k = N_0^0 \quad (176)$$

où  $N_0^0$  est la concentration en gouttes avant cristallisation (proportionnelle à la teneur initiale en eau:  $\phi_{H_2O}$  ).

Le noyau d'agglomération  $k_{agg}$  sera pris constant, même si sa dépendance (inconnue) avec  $\mathcal{E}$  est sensible quand  $\phi_{H_2O} \approx 0,07$  .

On peut adimensionaliser le système d'équations ci-dessus de la façon suivante :

$$N_k' = \frac{N_k}{N_0^0} \text{ et } t' = tk_G \quad (177)$$

On en déduit le nouveau système (les « prime » ont été supprimés pour rendre plus lisible les équations) :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 - k_{agg} \phi_{H_2O}^2 N_0 N_1 \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (178)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} k_{agg} \phi_{H_2O}^2 N_0 \sum_{i=1, i+j=k}^{k-1} N_i N_j - k_{agg} \phi_{H_2O}^2 N_0 N_k \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (179)$$

$$N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} (2k-1) N_k = 1 \quad (180)$$

Le noyau d'agglomération  $k_{agg}$  (sans dimension) est différent de celui des équations dimensionnées.

Les conditions initiales sont :

$$t = 0 \quad N_0 = 1 \quad N_k = 0 \quad k > 0$$

Ce système d'équations a été résolu par une méthode d'Euler explicite pour  $1 < k < 3000$ . Le paramètre ajustable est  $k_{agg}$ . Il est pris indépendant de  $\phi_{H_2O}$ .

#### IV.4.2.2.4 évolution de la viscosité dynamique

La viscosité dynamique est ensuite obtenue suivant Mills :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1-\phi}{\left(1-\frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^2} \quad (46)$$

$\mu_0, \phi$  sont respectivement la viscosité dynamique de la matrice et la fraction volumique en phase dispersée.  $\phi_{\max}$  est la fraction volumique correspondant à un empilement maximal, que nous prendrons égal à 4/7.

Pour l'émulsion :

$$\frac{\mu_e}{\mu_0} = \frac{1-\phi_{H_2O}}{\left(1-\frac{\phi_{H_2O}}{\phi_{\max}}\right)^2} \quad (181)$$

Pour la suspension en cours de cristallisation :

$$\frac{\mu_s}{\mu_0} = \frac{1-\phi_{eff}}{\left(1-\frac{\phi_{eff}}{\phi_{\max}}\right)^2} \quad (182)$$

Nous intéressants à l'effet de la cristallisation sur la viscosité dynamique de la suspension, nous calculerons le rapport  $\frac{\mu_s}{\mu_e}$ .

Suivant Mills, la fraction volumique effective contient les contributions de tous les agglomérats. Nous supposerons que ceux-ci sont fractals ( $D_f$ : dimension fractale) et donc caractérisés par la relation :

$$\frac{R_i}{R_1} = \left( \frac{i}{S} \right)^{\frac{1}{D_f}} \quad (183)$$

$S$ , le facteur de structure, est donné par la relation de Gmachowski :

$$S = 0,42D_f - 0,22$$

Un agglomérat occupe donc un volume adimensionalisé (par le volume d'une particule primaire) :  $\left( \frac{i}{S} \right)^{\frac{3}{D_f}}$  au lieu de  $i$ .

Par conséquent ( $i = 2k - 1$ ) :

$$\phi_{eff} = \phi_{H_2O} \left( N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left( \frac{2k-1}{S} \right)^{\frac{3}{D_f}} N_k \right) \quad (184)$$

Les concentrations numériques ci-dessus sont adimensionalisées (comme précédemment) et sont obtenues par la résolution numérique du système précédent.

#### IV.4.2.2.5 mise en œuvre

Finalement, nous disposons des 5 courbes expérimentales  $\frac{\mu_s}{\mu_e} = f(t, \phi_{H_2O})$

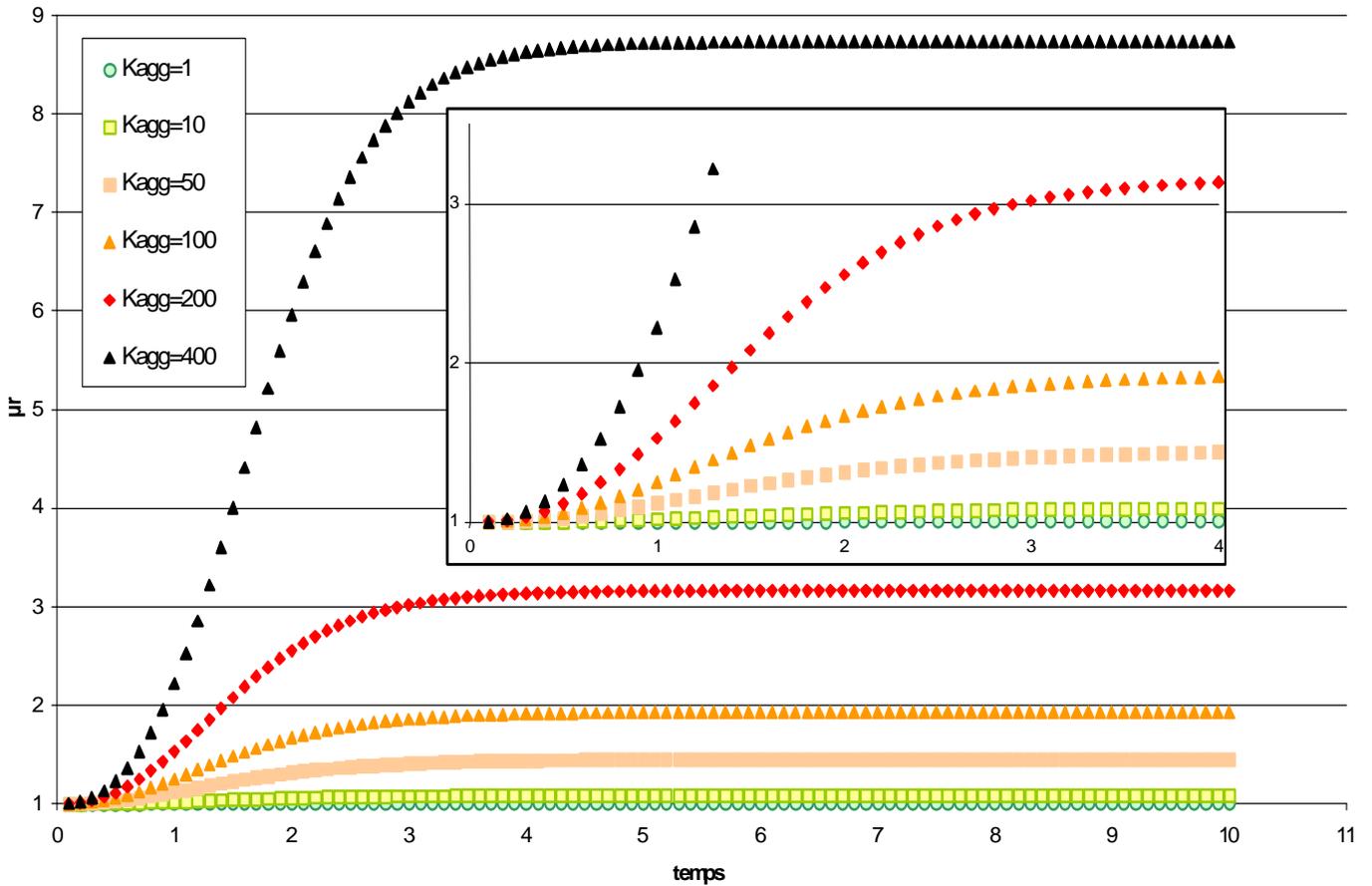
et d'un modèle comprenant 3 paramètres ajustables  $k_{agg}$ ,  $k_G$  et  $D_f$ . En fait,  $k_G$  fixera l'échelle de temps ; un changement de valeur réduira ou dilatera celle-ci, indépendamment des 2 autres paramètres, dont le comportement est moins prévisible.

On utilisera pour résoudre le système différentiel une méthode d'Euler explicite. Le domaine temporel est  $[0, 10]$  ; le pas de temps est choisi égal à 0,01 (compromis précision-temps de calcul).

De façon générale, la viscosité relative croît avec le temps, puis atteint un palier. L'allure de la courbe est sigmoïdale.

Nous commencerons par faire une étude de sensibilité du système d'équations différentielles ordinaires aux 2 paramètres  $k_{agg}$  et  $D_f$ . Le résultat (Figure IV-9 et Figure IV-10) en est le suivant :

- ces deux paramètres ont un effet marqué sur la valeur du palier, mais peu sur le temps pour atteindre celui-ci.
- plus grande est la dimension fractale, plus faible est la valeur correspondant au palier.
- Plus grande est  $k_{agg}$ , plus grande est la valeur correspondant au palier.



**Figure IV-9: Evolution de la viscosité relative calculée pour différentes valeurs de  $k_{agg}$  (1, 10, 50, 100, 200 et 400) et  $D_f=2$ .**

Un programme d'optimisation a ensuite été mis au point pour déterminer pour chaque valeur de  $D_f$ , la valeur de  $k_{agg}$  conduisant à l'écart le plus faible entre expériences et modélisation. Celui-ci est défini par l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{n_{H_2O}} \sum_{i=1}^{n_{H_2O}} \left( \frac{\mu_{r,exp,i} - \mu_{r,th,i}}{\mu_{r,exp,i}} \right)^2 \quad (185)$$

$n_{H_2O}$  est le nombre (=5) de fractions volumiques en eau étudiées.

On trouve ainsi les valeurs suivantes :

$D_f$	1,6	1,9	2,2	2,5	3
$k_{agg}$	15	68	480	12000	$\infty$
$\sigma$	0,03	0,03	0,036	0,054	

La plupart des agrégats contiennent moins de 100 particules primaires (la proportion en masse d'agrégats possédant plus de 100 particules primaires est inférieure à  $10^{-5}$ ).

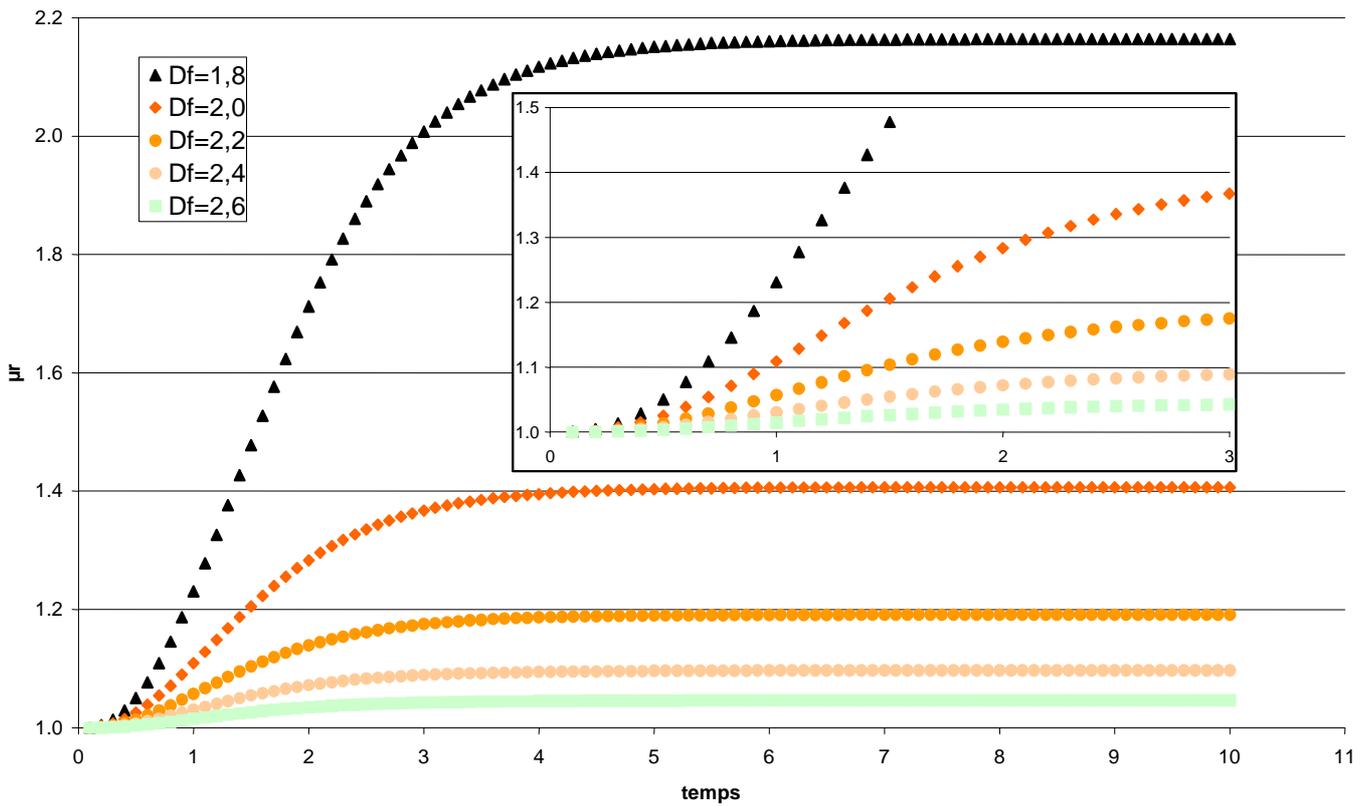


Figure IV-10: Evolution de la viscosité relative calculée pour différentes valeurs de la dimension fractale  $D_f$  (1,8, 2, 2,2, 2,4, et 2,6) et  $k_{agg}=45$ .

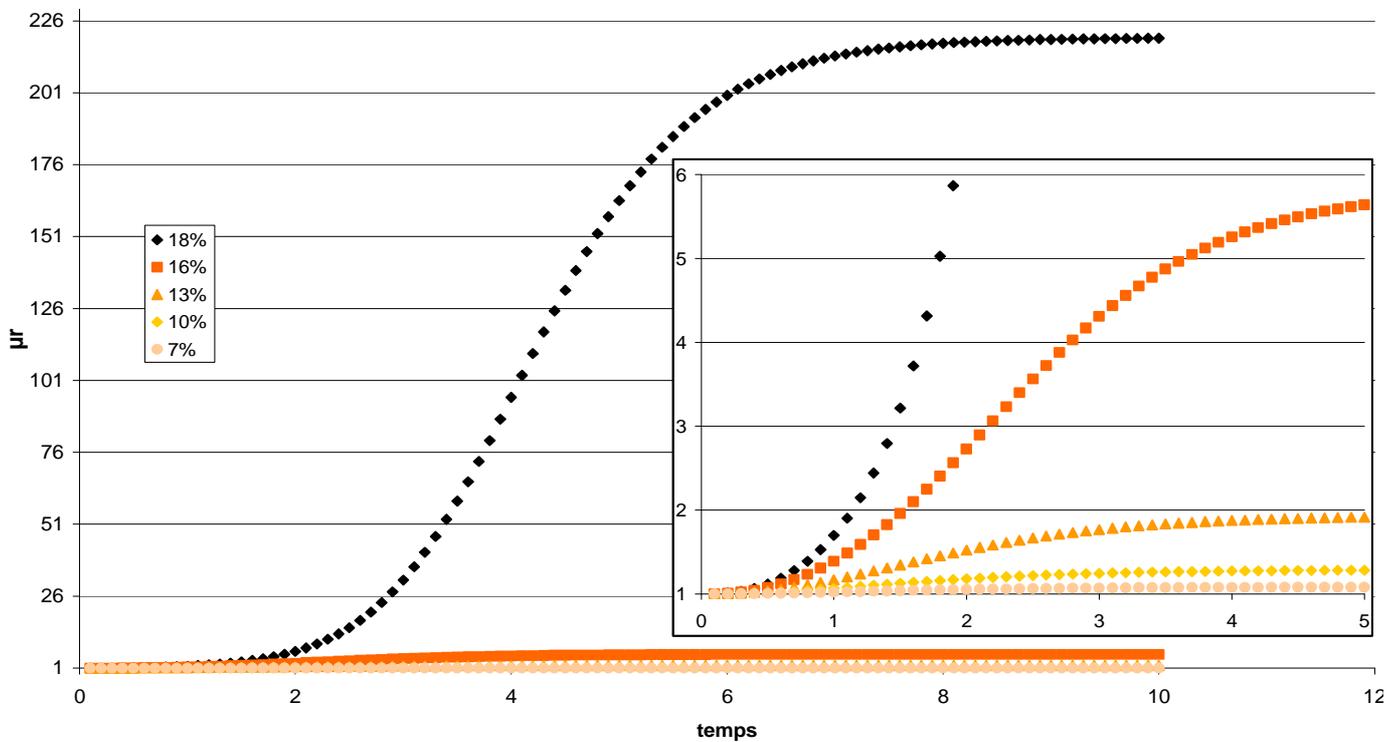


Figure IV-11: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec  $k_{agg}=15$  et  $D_f=1,6$

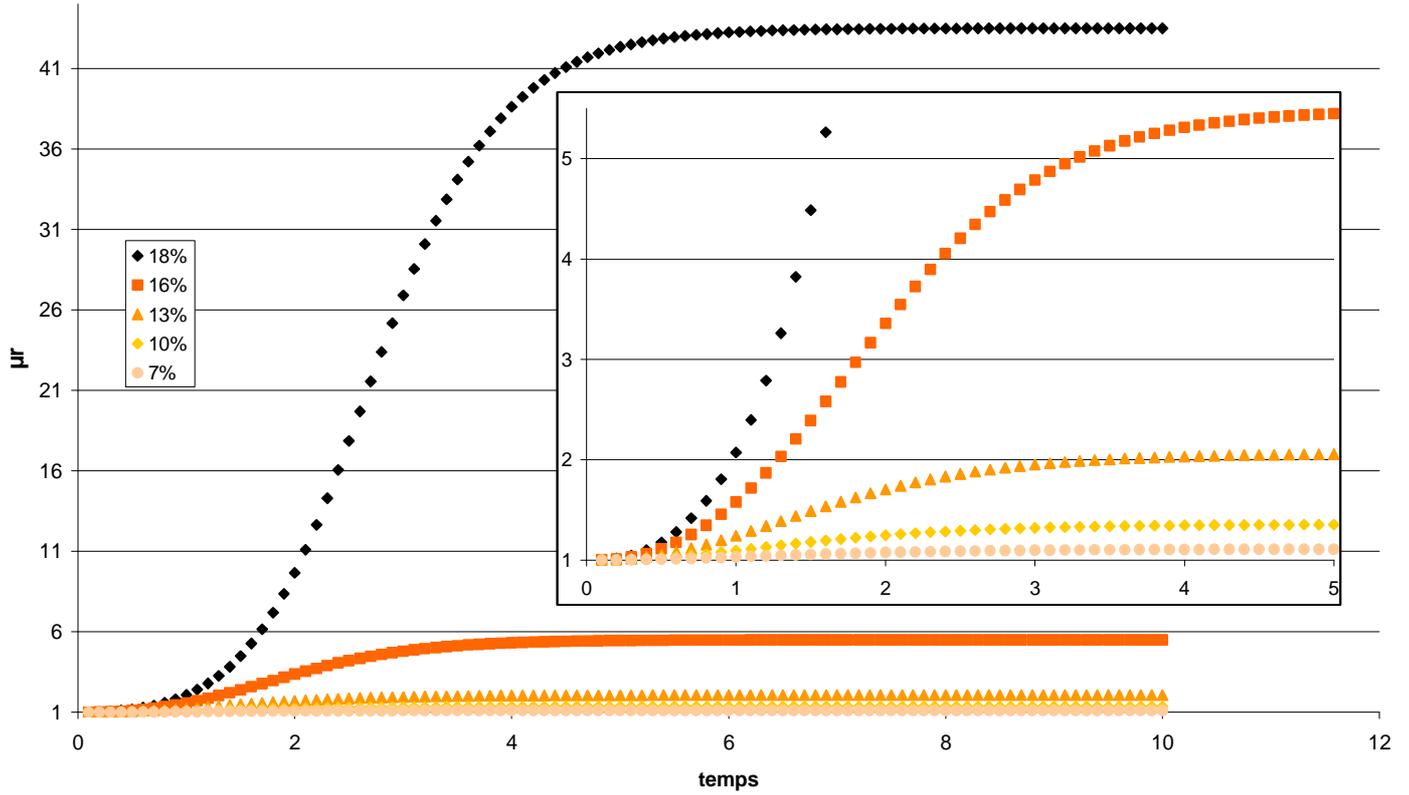


Figure IV-12: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec  $k_{agg}=68$  et  $Df=1,9$

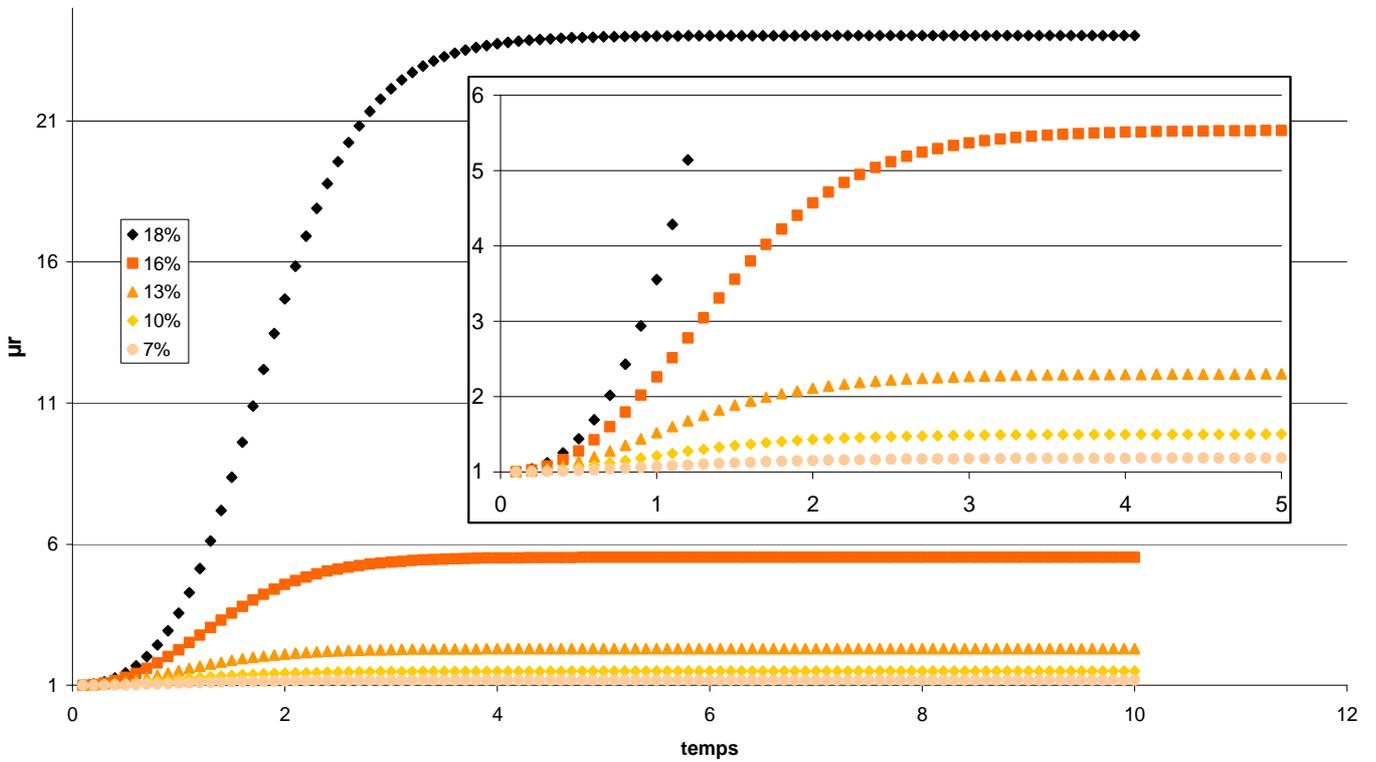
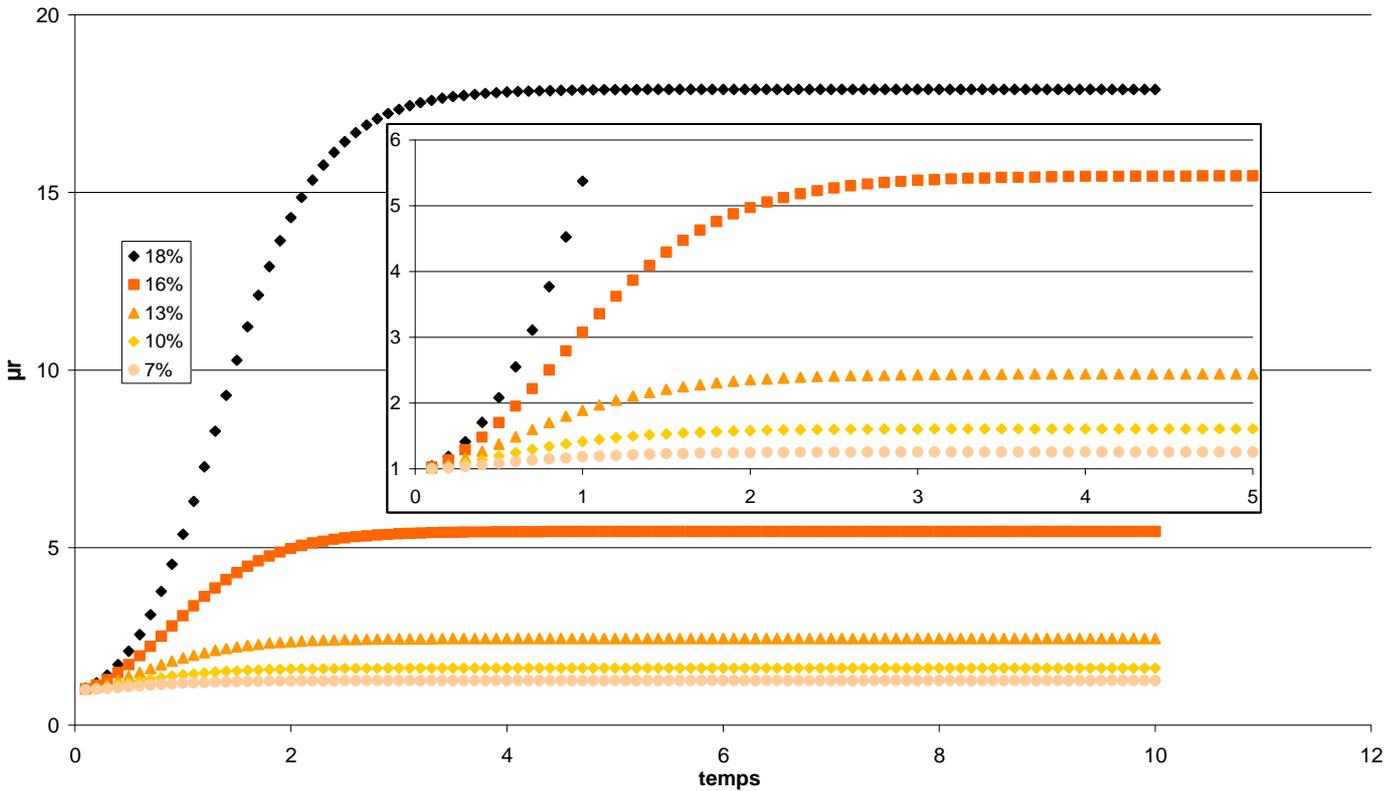


Figure IV-13: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec  $k_{agg}=480$  et  $Df=2,2$



**Figure IV-14: Evolution de la viscosité relative des dispersions contenant 7, 10, 13, 16 et 18% d'eau et 0,10% d'IPE 202 à 4°C calculée avec  $k_{agg}=1200$  et  $D_f=2,5$**

L'examen du réseau de courbes  $\frac{\mu_s}{\mu_e} = f(t, \phi_{H_2O})$  pour différents  $D_f$  (Figure IV-11 à Figure IV-14) montre que :

si  $D_f$  faible ( $D_f=1,6$ ) et par opposition à  $D_f$  élevée, l'allure est bien sigmoïdale, le palier pour  $\phi_{H_2O}=0,07$  est très proche de 1, la viscosité relative pour  $\phi_{H_2O}=0,18$  tend bien vers l'infini. Malheureusement, si la valeur correspondant au palier pour  $\phi_{H_2O}=0,16$  est juste, celle pour  $\phi_{H_2O}=0,13$  est assez éloignée de la valeur expérimentale (2 au lieu de 3). Divers aménagements, tous sans succès, ont été tentés pour améliorer ce défaut :

- modifier  $\phi_{max}$  (augmentation de 10% ou 20%), qui pourrait être justifié par une déformation initiale des gouttes d'eau dans l'écoulement cisailé
- remplacer  $k_{agg}$  constante par  $k_{agg}$  fonction de  $\phi_{H_2O}$  : par exemple, une fonction en escalier ( $D_f=1,6$ ) :

$$\text{si } \phi_{H_2O} < 0,14, k_{agg} = 23$$

$$\text{si } \phi_{H_2O} > 0,14, k_{agg} = 15$$

Cependant, la qualité d'un modèle se mesure, entre autre, au faible nombre de paramètres ajustables (à l'exception, bien sûr, des paramètres physiques bien identifiés) ; les multiplier conduira sûrement à une meilleure adéquation expériences-théorie, mais la physique y perdra en compréhension. Nous nous contenterons donc de ce modèle à 2 paramètres. La dimension fractale sera prise dans l'intervalle [1,6, 1,9].

Par exemple, l'adéquation expériences-modélisation est faite pour le jeu de paramètres suivant :  $k_{agg} = 45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ,  $k_G = 3,1410^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $D_f = 1,8$

### IV.4.2.3 Conclusions

Le modèle précédent représente correctement les expériences réalisées (Figure IV-15). Il rend compte de l'existence de pont d'eau libre permettant aux gouttes cristallisées d'être le siège d'agglomération avec des gouttes encore liquide ou avec des particules solides. Ce phénomène engendre une augmentation significative du volume de la phase dispersée en formant des objets fractals possédant un diamètre hydrodynamique important devant celui de la goutte. Par conséquent, la viscosité apparente des dispersions augmente car elle est principalement fonction de la fraction volumique effective de la phase dispersée.

De plus, la conversion de l'eau en hydrate de gaz se poursuit parallèlement à l'agglomération ; elle apparaît dans les situations suivantes :

- transformation des gouttes en gouttes partiellement cristallisées
- croissance (interne) des gouttes cristallisées
- conversion de certaines gouttes et croissance interne des autres dans les agglomérats

La consommation en méthane continue lorsque l'agglomération, elle, s'arrête, faute de gouttes non cristallisées. Ce phénomène est perceptible par la stabilité de la viscosité apparente des dispersions alors que la consommation de gaz perdure (donc la conversion de l'eau liquide en cristaux d'hydrates).

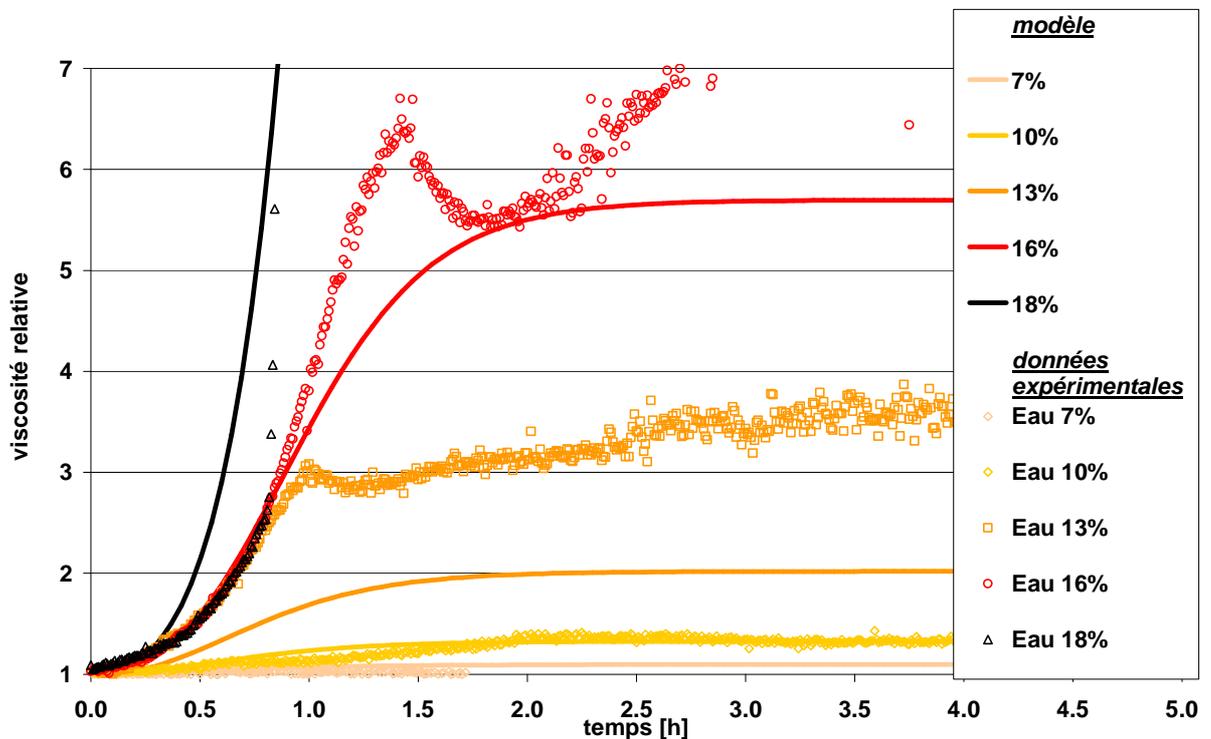


Figure IV-15: Confrontation des données expérimentales au modèle pour une dimension fractale de 1,6 et  $K_{agg}=41$





## **Conclusions et Perspectives**



## V Conclusion et perspectives

Le colmatage des conduites pétrolières sous marines par cristallisation des hydrates de méthane est un sujet actuellement étudié par de nombreuses équipes de recherche. La particularité de notre travail réside en la mise au point d'un appareillage innovant permettant la formation d'hydrates de méthane au sein d'émulsions eau dans huile en écoulement sans utiliser de pompe. Un « riser » permet l'allègement de la colonne liquide pour remonter le fluide jusqu'au séparateur, situé 12 m au dessus, d'où il redescend vers la cellule rhéologique (ou serpentin) par gravité. Une originalité supplémentaire de ce dispositif réside dans la mise en place d'une dérivation de faible diamètre refroidie à - 25 °C permettant l'ensemencement des émulsions. Le système permet donc de s'affranchir d'un temps de latence souvent important et aléatoire. Chaque expérience est réalisée avec une charge "neuve". De par son faible diamètre, cette dérivation n'affecte pas la température du fluide circulant dans le reste du dispositif. Ce système permet de laisser évoluer librement les dispersions d'hydrates et de mesurer les différences de pression engendrées par l'écoulement.

Notre travail s'est articulé autour de deux axes:

- L'étude rhéologique à pression atmosphérique des émulsions eau dans huile pour divers teneurs en additifs et en eau,
- L'étude de la cristallisation des hydrates de méthane au sein des émulsions eau/dodécane sous pression de méthane.

Les études rhéologiques à pression atmosphérique réalisées avec des émulsions eau/dodécane ont montré que ces émulsions ont un comportement newtonien obéissant au modèle de Mills et de Pal. Ces premières études ont permis de caractériser les émulsions formées par cisaillement mais aussi de valider le bon fonctionnement du dispositif expérimental. De plus, ces résultats expérimentaux ont révélé que la granulométrie des gouttes d'eau formées par le cisaillement n'est pas fonction de la fraction volumique d'eau et que ces émulsions sont stables.

Les études expérimentales de la cristallisation ont été réalisées en considérant l'effet de deux paramètres:

- La fraction volumique de la phase aqueuse
- La teneur en additif.

Les résultats ont montré qu'à teneur en additif constante, plus la fraction volumique de phase aqueuse est importante et plus la viscosité relative des dispersions due à la cristallisation des hydrates est élevée.

L'effet de la teneur en additif a été étudiée à diverses fractions volumiques d'eau (de 7 à 18% volumique). Ces études ont montré que généralement, plus la teneur en additif est importante et moins la viscosité relative due à la cristallisation est importante.

De plus, ces expériences ont confirmé le fait qu'une faible quantité d'hydrates suffit pour obstruer totalement une conduite. Cette remarque est unanime car ce phénomène a déjà été largement constaté par diverses équipes. De plus, nous avons pu constater que la teneur en eau maximale utilisable pour étudier les dispersions d'hydrates de méthane avec notre dispositif expérimental est de 18% volumique.

Ces résultats ont aussi confirmé l'élévation de la viscosité apparente des dispersions due à la présence de cristaux.

Dans la dernière partie de notre travail, nous proposons une interprétation des processus physico-chimiques responsables de ce phénomène. La cristallisation s'effectue en deux étapes successives:

- Une première phase pendant laquelle la viscosité apparente augmente et s'accompagne d'une consommation de gaz due à la cristallisation.
- Une seconde étape lors de laquelle la conversion de l'eau en hydrates progresse (par consommation de gaz) alors que la viscosité apparente des dispersions se stabilise.

Nous avons étudié plus précisément la phase initiale de cristallisation. Lors de cette phase, nous avons remarqué que l'augmentation de la viscosité n'est perceptible que pour des teneurs en eau supérieures à 10% volumique. Les expériences réalisées à 7% d'eau ont montré que la viscosité apparente n'est pas affectée par la présence de solides au sein des émulsions. Nous en avons conclu que la nature liquide ou solide de la phase dispersée n'est pas responsable de l'accroissement de la viscosité. Cet accroissement de viscosité résulte donc soit:

- du changement de géométrie des gouttes (initialement supposées sphériques) lors de leur cristallisation leur conférant un diamètre de rotation nettement supérieur
- de l'agglomération de particules liquides et solides créant des objets fractals ayant un volume effectif nettement supérieur à celui des gouttes liquides initialement présentes dans les émulsions.

Par un calcul simple, nous avons montré que pour conférer aux dispersions les viscosités apparentes mesurées, la cristallisation devrait engendrer des particules d'hydrates de diamètre effectif dix fois supérieur à celui des gouttes sphériques liquides. Ce phénomène est très peu probable. L'hypothèse de l'agglomération de particules d'hydrates solides entre elles par l'intermédiaire de gouttes d'eau liquide a alors été envisagée. Ce phénomène permettrait l'élaboration d'objets fractals par la liaison des particules solides par ponts d'eau liquide ou par mouillage de gouttes liquides sur des particules cristallisées.

Le modèle de cristallisation réalisé représente correctement les résultats expérimentaux obtenus et par conséquent permet de confirmer que l'augmentation de la viscosité lors de la cristallisation des hydrates de méthane est due à l'agglomération des particules solides. De plus, ce modèle ne comporte que deux paramètres ajustables:

- Une constante cinétique d'agglomération:  $k_{agg}$
- La dimension fractale des agrégats:  $D_f$

Ce modèle permet donc de quantifier la capacité des cristaux à s'agglomérer ainsi que la structure des objets fractals formés ( $k_{agg}=41$  et  $D_f=1,8$  dans notre cas).

Les perspectives de ce travail résideraient principalement dans l'amélioration du dispositif. La mise en place d'un débitmètre gaz placé à l'injection de gaz permettrait la connaissance exact du débit de méthane injecté dans le riser. De plus, la connaissance de la densité du fluide en circulation permettrait de détecter une éventuelle accumulation des particules solides dans un point singulier du dispositif.

Une mesure, que nous avons tentée jusqu'ici sans succès, de l'évolution de la granulométrie de la phase dispersée lors de la cristallisation pourrait confirmer le modèle en révélant la formation d'agrégats.

L'étude de dispersions composées de divers types d'additifs serait intéressante pour quantifier l'agglomération des particules solides suivant leur mode de cristallisation.





**Annexes**



## Annexe

### Détermination de la constante de Henry pour le méthane

#### Appareillage utilisé

Le réacteur (décrit dans la thèse de Herri (1996)) est une cuve cylindrique en verre de 108 mm de diamètre ( $T_a$ ) et de 175 mm de hauteur. Lors des expériences, la cuve est remplie d'un volume liquide  $V_L = 1000 \text{ cm}^3$ , ce qui correspond à une hauteur  $H$  de liquide de 109 mm. Ce réacteur est muni d'un agitateur composé d'une tige plongeante munie de deux pales de diamètre  $D_a = 71,4 \text{ mm}$  et de hauteur  $W_a = 10,2 \text{ mm}$ .

La cuve est enfermée dans un autoclave muni de hublots de visualisation. La pression de travail est fixée à une valeur inférieure à 100 bars pour le domaine de température étudié (-5 à +15 °C).

L'autoclave est réfrigéré grâce à une double paroi de circulation située sur sa surface extérieure et reliée à un cryostat (LAUDA).

Nous utiliserons une première expérience présentant la dissolution du méthane dans de l'eau pure ( $\phi=0$ ) à la température moyenne de 1,75 °C, pour une vitesse d'agitation de 378 rpm.

### Résultats expérimentaux et modélisation

#### Solubilité du méthane dans l'eau pure

Les expériences réalisées sur le réacteur agité décrit précédemment nous permettent de mesurer la quantité de méthane dissoute dans l'eau pure et de comparer cette valeur à la théorie sur la base du modèle de Henry. La valeur de cette constante est obtenue à partir des données d'un autre Henry (1999), qui a donné les valeurs de  $x$  (fraction molaire de méthane dans l'eau) pour les gammes de pression et de température qui nous concerne.

$$h_P^{1,75^\circ\text{C eau}} [\text{mol.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}] = 21.337 - 0.6554P [\text{MPa}] \quad (186)$$

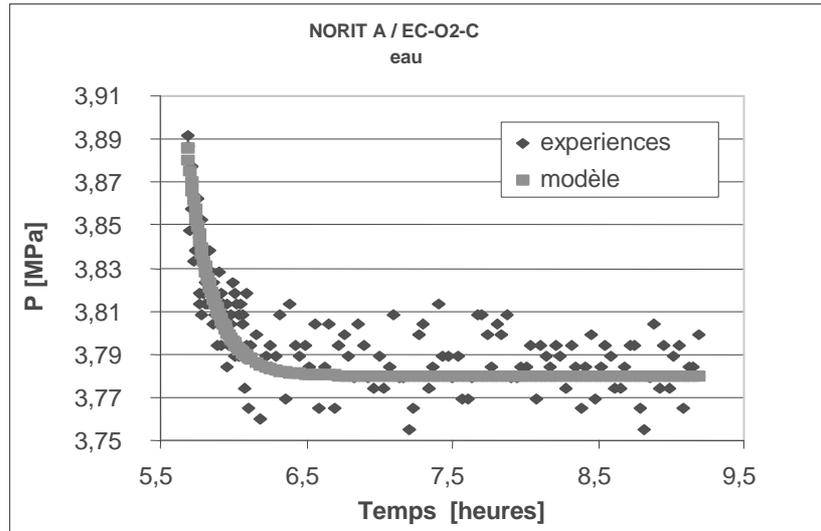
Les données expérimentales nous donnent  $P_0 = 3,89 \text{ MPa}$  et  $P_f = 3,78 \text{ MPa}$ . Nous en déduisons expérimentalement une quantité de méthane dissoute de

$$\frac{P_0 - P_f}{zRT} \frac{V_G}{V_L} = 65 \text{ mol.m}^{-3} \quad (187)$$

à l'aide de la corrélation de Henry on déduit une quantité théorique:

$$hP_f = 71 \text{ mol.m}^{-3} \quad (188)$$

Ces deux résultats sont remarquablement proches. Leur différence peut s'expliquer d'une part sur l'imprécision de mesure de la pression, d'autre part sur l'imprécision de  $h$ .



**Figure 0-1 : Etape de dissolution du méthane dans l'eau.**

### **Solubilité du méthane dans le dodécane pur**

Nous présentons également une série d'expériences réalisées avec le même dispositif expérimental sur le dodécane pur, à plusieurs vitesses d'agitations.

Nous obtenons la série de résultats suivante :

<b>Agitation [rpm]</b>	<b><math>k_a</math> [<math>s^{-1}</math>]</b>	<b><math>h</math> <math>mol.m^{-3}.MPa^{-1}</math></b>	<b>Pression [MPa]</b>
307	$2,21 \cdot 10^{-3}$	290	1,77
350	$2,70 \cdot 10^{-3}$	281	2,77
400	$4,13 \cdot 10^{-3}$	286	2,81
387	$3,71 \cdot 10^{-3}$	285	3,82
317	$2,80 \cdot 10^{-3}$	285	6,18
435	$6,34 \cdot 10^{-3}$	290	6,48

**Tableau 0-1: Résultats expérimentaux de la solubilité du méthane dans le dodécane**

Cette série d'expériences nous permet d'accéder ainsi à la valeur de la constante de Henry approchée (i.e. nous n'avons pas pris en compte l'augmentation de volume liquide due à la dissolution).

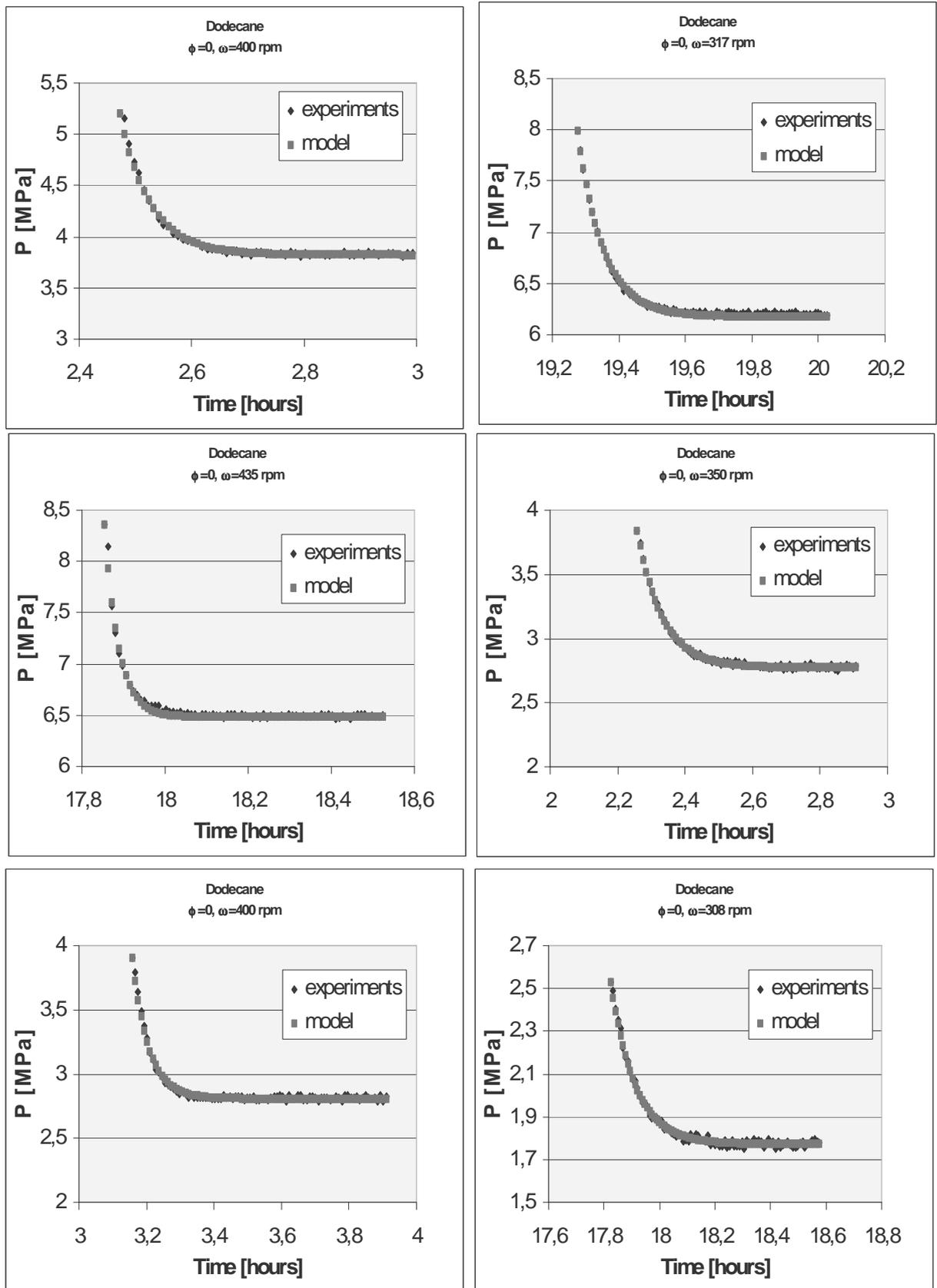


Figure 0-2 : Etape de dissolution du méthane dans le dodécane pur à différentes vitesses d'agitation (300-400 rpm) et pour différentes valeurs de la pression finale.

P [MPa]	h [mol/m <sup>3</sup> /MPa]
1,77	290
2,77	281
2,81	286
3,82	285
6,48	285
6,18	2,90

**Tableau 0-2 :Evolution de la constante de Henry du dodécane en fonction de la pression de méthane**

Nous obtenons ainsi une corrélation permettant d'établir la constante de Henry pour le dodécane en fonction de la pression, pour une température comprise environ entre 1 et 2°C :

$$h_P^{1,75^\circ\text{C}} \left[ \text{mol.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1} \right]_{\text{dodécane}} = 285,1 + 0,275P[\text{MPa}] \quad (189)$$





## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

Anderson V.: “Flow properties of natural gas hydrate slurries – An experimental study”, *thèse de doctorat. Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Trondheim, Norge* (1999)

Barnea E., Mizrahi J.: “A generalized approach to the dynamics of particulate systems: Part I.”, *Cem. Eng. Journal*, **5**, 171-189 (1973)

Barnea D., *Int. J. of Multiphase Flow*, **16**, 79 (1990)

Barnes H. A.: “Rheology of emulsions – a review”, *Colloids surface*. **A91**, 89-95 (1994)

Becke P., Kessel D., Rahimian I.: “Influence of liquid hydrocarbons on gas hydrate equilibrium”, *SPE 25032 – European Petroleum Conference, Cannes*, 159-165 (1992)

Batchelor G.K., Green J.T.: “The determination of the bulk stresses in a suspension of spherical particles to order  $c^2$ ”, *Journal of fluid mechanics*, **56**. 401-427 (1972)

Bloys B., Lacey C., Lynch P. : « Laboratory testing and field trial of a new kinetic hydrate inhibitor », *27<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference Houston TX, USA*, n° 7772, 691-700 (1995)

Brilman D.W.F. : « Mass transfer and chemical reaction in gas–liquid–liquid systems », Thesis University of Twente, The Netherlands, (1998)

Brilman D.W.F., Goldschmidt M.J.V., Versteeg G.F. and van Swaaij W.P.M. : « Heterogeneous mass transfer models for gas absorption in multiphase systems. » *Chem. Eng. Sci.* **55** 15, 2793–2812 (2000)

Broughton, G., Squires L.: « The viscosity of oil–water emulsions. » *J. Phys. Chem.* **42**, 253–263 (1938)

Bruining W.J., Joosten G.E.H., Beenackers A.A.C.M. and Hofman H. : « Enhancement of gas–liquid mass transfer by a dispersed second liquid phase. » *Chem. Eng. Sci.* **41** (7), 1873–1877 (1986)

Camy, J.P. & al. : « The rheology of crude oil dispersions. » In: *SPE 5299, Presented at Int. Symp. Oilfield Chemistry, Dallas, Texas*, 16–17 (1975)

Canet X. : “Viscosité dynamique et masse volumique sous hautes pressions de mélanges binaires et ternaires d’hydrocarbures lourds et légers”, *thèse de doctorat université de Pau*, (2001).

Cents A.H.G., Brilman D.W.F. and Versteeg G.F. : « Gas absorption in an agitated gas–liquid–liquid system. » *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1075–1083 (2001)

Choi S.J., Schowalter W.R. : « Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles », *Phys. Fluid*, **18**(4), 420 (1975)

Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D.: "Rheology of concentrated suspensions", *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 2007-2021 (1971)

Das T.R., Bandopadhyay A., Parthasarathy R. and Kumar R. : "Gas-liquid interfacial area in stirred vessels: the effect of an immiscible liquid phase." *Chem. Eng. Sci.* **40** (2), 209-214 (1985)

Daubert, T. E.;Danner, R. P.: "Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : data compilation", Bristol : Taylor & Francis, (1989)

Fadnes F.H.: "Natural hydrate inhibiting components in crude oils", *Fluid Phase Equilibria*, **117**, 186-192 (1996)

Filla M.: PhD thesis, university of Cambridge (1972)

Gjertsen L., Austvik T., Urdahl O.: "Hydrate plugging in underinhibited systems", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference of Gas Hydrates, Toulouse*, 155-162 (1996)

Grunberg L., Nissan A.H.: "Mixture law for viscosity", *Nature*, 164, 4175, 799-800, (1949) (Tiré de Canet X.: "Viscosité dynamique et masse volumique sous hautes pressions de mélanges binaires et ternaires d'hydrocarbures lourds et légers", *thèse de doctorat*, (2001))

Hammerschmidt E.G.: "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", *Ind. Eng. Chem.*, **26** (8), 851-855 (1934)

Hassan I.T.M. and Robinson C.W. : " Oxygen transfer in mechanically agitated systems containing dispersed hydrocarbon. " *Biotechnol. Bioeng.* **19**, 661-682 (1977)

Helbaek M., Hafskjold B., Dysthe D.K., Sorland G.H. : *J. Chem. Eng. Data* **41**, 598 (1996)

Hewitt G.F., Roberts D.N.: *AERE Report* , M-2159, Harwell (1969)

Herri J.M. : " Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ " *Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, (1996)

Jeffrey G.A. : « Inclusion compounds », *Academic Press, Ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNichol*, **1**, 135 (1984)

Johnsen, E.E., Førdedal, H. and Urdahl, O. : « A simplified experimental approach for measuring viscosity for water-in-crude-oil emulsions under flowing conditions. » *J. Dispers. Sci. Technol.* **22** (1), 33-39 (2001)

Junker B.H., Wang D.I.C. and Hatton T.A. : « Oxygen transfer enhancement in aqueous/perfluorocarbon fermentation systems I. Experimental observations". *Biotechnol. Bioeng.* **35**, 578-585 (1990)

- Junker B.H., Wang D.I.C. and Hatton T.A. : « Oxygen transfer enhancement in aqueous/perfluorocarbon fermentation systems: II. Theoretical analysis. » *Biotechnol. Bioeng.* **35**, 586–597 (1990)
- Katti P. K, Chaudhri M. M. : « Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline and m-cresol. » *J. Chem. and Eng Data*, **9**, 3, 442-449, (1964) (Tiré de Canet X.: “Viscosité dynamique et masse volumique sous hautes pressions de mélanges binaires et ternaires d’hydrocarbures lourds et légers”, *thèse de doctorat*, (2001))
- Krieger I.M. : « Rheology of monodispersed lattices », *Adv. Coll. Int. Sci*, **3**, 111-136 (1972)
- Leporcher E.M. Peytavy J.L., Mollier Y., Sjöblom J.: « Multiphase transportation: hydrate plugging prevention through crude oil natural surfactants », *SPE 49172 – Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans* (1998)
- Leporcher E.M., Fourest J. M., Labes-Carrier C., Lompre M. : « Multiphase transportation : a kinetic inhibitor replaces methanol to prevent hydrates in a 12-inc pipeline », *Society of Petroleum Engineers*, n° 50683, *The Hague, Netherlands*, 20-22 oct. (1998)
- Lekhal A. : « Etude du transfert de matière gaz-liquide dans les systèmes gaz-liquide-liquide : Application à l’hydroformylation de l’octène-1 par catalyse biphasique », *Thèse INP Toulouse* (1998)
- Lichtenecker K., Rother R. : «Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes aus allgemeinen prinzipien der statimooeren straming», *Physikalische Zeitschrift*, **32**, 255-260, (1931). (Tiré de Canet X.: “Viscosité dynamique et masse volumique sous hautes pressions de mélanges binaires et ternaires d’hydrocarbures lourds et légers”, *thèse de doctorat*, (2001))
- Linek V. Benes P. : « A study of the mechanism of gas absorption into oil–water emulsions. » *Chem. Eng. Sci.* **31** (11), 1037–1046 (1976)
- Linek V. Vacek V. : « Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas–liquid contactors. » *Chem. Eng. Sci.* **36** (11), 1747–1768 (1981)
- MacMillan J.D. Wang D.I.C. : « Mechanisms of oxygen transfer enhancement during submerged cultivation in perfluorochemical-in-water dispersions. » *Ann. NY Acad. Sci.* **589**, 283–300 (1990)
- MacMillan J.D. Wang D.I.C. : « Enhanced oxygen transfer using oil-in-water dispersions. » *Ann. NY Acad. Sci.* **506**, 569–582 (1987)
- Marques De Toledo Camargo R.: “Propriétés rhéologiques de suspensions d’hydrate dans des bruts asphalténiques”, *thèse de doctorat université Paris VI*, (2001)
- Marquez M.A., Amend R.J., Carbonell R.G., Saez A.E., Roberts G.W., *Chem. Eng. Sci.* **54**, 2263 (1999)

- Mehra A. : « Intensification of multiphase reactions through the use of a microphase—I. Theoretical. » *Chem. Eng. Sci.* **43** (4), 899–912 (1988)
- Mooney M.: “ The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles ”, *journal of colloid sciences*, **6**, 162-170 (1951)
- Nagy E., Moser A. : « Three-phase mass transfer: improved pseudo-homogeneous model. » *AIChE J.* **41** (1), 23–34 (1995)
- Nagy E. : « Three-phase mass transfer: one-dimensional heterogeneous system. » *Chem. Eng. Sci.* **50** (5), 827–836 (1995)
- Niranjan K., Hashim M.A., Pandit A.B., Davidson J.F. : *Chem. Eng. Sci.* **43**, 1247 (1988)
- Nishikawa M., Kayama T., Nishioka S. and Nishikawa S. : « Drop size distribution in mixing vessel with aeration. » *Chem. Eng. Sci.* **49** (14), 2379–2384 (1994)
- Notz P.K., Bumgartner S.B., Schaneman B.D., Todd J.L. : « The application of kinetic inhibitors to gas hydrate problems », *27<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference Houston TX, USA*, n° 7777, 719-730 (1995)
- Nygaard H.F.: “ Transportability of hydrates in multiphase systems ”, *Multiphase flow-Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference*, 1-14 (1989)
- Pal R.: “ Rheology of emulsion containing polymeric liquids ”, *Encyclopedia of emulsion technology, Marcel Dekker, New York*, 93-263 (1996)
- Pal, R. : « Effect of droplet size on the rheology of emulsions. » *AIChE J.* **42** (11), 3181 (1996)
- Pal, R. : « Viscosity–concentration equation for emulsions of nearly spherical drops. » *J. Colloid Interface Sci.* **231**, (2000)
- Pal, R. and Rhodes, E., : « Viscosity concentration relationships for emulsions. » *J. Rheol.* **33** (7), 1021 (1989)
- Pal R., Rhodes E.: “A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions”, *Journal of colloids Interfaces Sciences*, **107**, 301-307 (1985)
- Pal R., Masliyah J. *The Canadian journal of chemical engineering*, 68:24 (1990)
- Palermo T., Sinquin A., Dhulesia H., Fourest J.M.: “Pilot loop tests of new additives preventing hydrate plugs formation”, *BHR Group Multiphase*”, 133-147 (1997)
- Palermo T., Maurel P.: “Investigation of hydrates formation and hydrates transportation with and without dispersant additives under multiphase flow conditions”, *BHR Group Multiphase*”, 567-581 (1999)

- Phan-Thien N., Pham D.C. : « Differential multiphase models for polydispersed suspensions and particulate solids », *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **72**, 305 (1997).
- Quemada D.: “Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle I, viscosity-concentration relationship”, *Rheology Actua.*, **16**, 82-94 (1977)
- Roscoe R. : « The viscosity of suspensions of rigid spheres », *Br. J. Appl. Phys.* **3**, 267-269 (1952)
- Reed R.L., Kelley L.R., Neumann D.L., Oelfke R.H., Young W.D.: “Some preliminary results from a pilot-size hydrate flow loop”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **715**, 430-446 (1994)
- Richardson, E.G. : « Über die Viskosität Emulsionen. » *Kolloid-Z.* **65**, 32 (1933)
- Rols J.L., Condoret J.S., Fonade C. and Goma G. : « Mechanism of enhanced oxygen transfer in fermentation using emulsified oxygen-vectors.» *Biotechnol. Bioeng.* **35**, 427–435 (1990)
- Rols J.L., Condoret J.S., Fonade C. and Goma G. : « Modeling of oxygen transfer in water through emulsified organic liquids. » *Chem. Eng. Sci.* **46** (7), 1869–1873 (1991)
- Rønningsen, H.P. : « Correlations for predicting viscosity of W/O-emulsions based on North Sea Crude oils. », *Proc. SPE Int. Symp. Oil Field Chem., Houston, TX, USA*, 28968 (1995)
- Rønningsen H.P., Johnsen E.E. : « Viscosity of 'live' water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **38**, Issues 1-2, 23-36 (2003)
- Roques H., Aurelle Y., Aouajehane M., Siem N. and Rabat J. : « Etude expérimentale des phénomènes de coalescence dans les systèmes "bulles-gouttes". » *Rev. Inst. Français Pétrole* **42** (2), 163–177 (1987)
- Saifeev T.A., Lobkov A.M.: “O vlijanii poverkhnostno-aktivnykh veshchest na obrazovanie I otlozhenie gidratov” (Influence des substances tensioactives sur la formation et le dépôt d’hydrates), *Gaz. Delo, Nauchn.-Tekhn.sb.*, (4), 9-13 (1965) (Tiré de Marques De Toledo Camargo R.: “Propriétés rhéologiques de suspensions d’hydrate dans des bruts asphalténiques”, *thèse de doctorat*, (2001))
- Scauzillo F.R.: “Inhibiting hydrate formations in hydrocarbon gases”, *Chemical Engineering Progress*, 324-328 (1956)
- Scott D.S.: *Advances in Chemical Engineering*, Vol 4, Academic Press (1963)
- Sena Esteves M.T., Guedes de Carvalho J.R.F. : *Chem. Eng. Sci.* **48**, 3497 (1993)
- Sharma M.M. and Mashelkar R.A. : « Absorption with reaction in bubble columns. », *I. Chem. E. Symp. Series* **28**, 10–21 (1968)

- Skovborg P.: “Gas hydrate kinetics”, *Thèse de doctorat. Institut for Kemiteknik, Danmarks Tecniske Hojskole, Lyngby, Denmark* (1993) (Tiré de Sloan Jr. ED., “Clathrate hydrates on natural gases”, 2<sup>nd</sup> éd., Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1998))
- Sloan E.D.: “Clathrate hydrates of natural gases”, *Marcel Dekker, New York*, 1990
- Sloan E.D.: “Conference Overview”, *International Conference on Natural Gas Hydrates, New York, Annals of the New York Academy of Sciences*, **715**, 1994
- Snabre P., Mills P. : « Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, Issues 1-2, 79-88 (1999)
- Steinborn R., Flock D.L. : « The rheology of heavy crude oils and their emulsions. » *J. Pet. Technol.*, 38–52 (Sept.–Oct.) (1983)
- Sugier A., Bourgmayer P., Behar E., Freund E.: “Procédé de transport d’un fluide formant des hydrates”, *Brevet Français 2.625.527* (1987)
- Taylor G.I. : « The viscosity of a fluid containing small drops of another liquid », *Proc. R. Soc., London*, **A138**, 11-136 (1972)
- Van Der Meer A.B., Beenackers A.A.C.M., Burghard R., Mulder N.H. and Fok J.J. : « Gas/liquid mass transfer in a four-phase stirred fermentor: effects of organic phase hold-up and surfactant concentration. » *Chem. Eng. Sci.* **47** (9/11), 2369–2374 (1992)
- Van Der Waals J.H., Platteuw J.C. : *Adv. Chem. Phys.* **2**, 1-57 (1959)
- Van Ede C.J., van Houten R. and Beenackers A.A.C.M. : « Enhancement of gas to water mass transfer rates by a dispersed organic phase. » *Chem. Eng. Sci.* **50** (18), 2911–2922 (1995)
- Van Heuven J.W., Beek W.J.: *Chem. Eng. Sci.* **18**, 377 (1963)
- Van't Riet K. : « Review of measuring method and result in non-viscous gas–liquid mass transfer in stirred vessels. » *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **18** (3), 357–364 (1979)
- Urdahl, O., Fredheim, A.O. and Løken, K.-P. : « Viscosity measurements of water-in-crude-oil emulsions under flowing conditions: a theoretical and practical approach. » *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* **123–124**, 623 (1997)
- Yan Y., Pal R. Masliyah J. : « Rheology of oil-in-water emulsions with added solids », *Chem. Eng. Sci.* **46**(4), 985-994 (1991)
- Yaron and Gal-Or B. : « On viscous flow and effective viscosity of concentrated suspensions and emulsions. » *Rheol. Acta* **11**, 241–252 (1972)

Yoshida F., Yamane T. and Miyamoto Y.: « Oxygen absorption into oil-in-water emulsions. A study on hydrocarbon fermentors. » *Ind. Eng. Chem. Des. Develop.* **9** (4), 570–577 (1970)

Yun J. et Shen Z.: "Hydrodynamics of an external-loop gas-lift system with restrictions located in the downcomer" *Chem. Eng. Sci.* **58**, 377 (2003)

