



**HAL**  
open science

# Formation et agglomération de particules d'hydrate de gaz dans une émulsion eau dans huile: Etude expérimentale et modélisation

Hung Le Ba

► **To cite this version:**

Hung Le Ba. Formation et agglomération de particules d'hydrate de gaz dans une émulsion eau dans huile: Etude expérimentale et modélisation. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00475562

**HAL Id: tel-00475562**

**<https://theses.hal.science/tel-00475562>**

Submitted on 22 Apr 2010

**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.



N° d'ordre : 557 GP

## **THÈSE**

présentée par

**Hung LE BA**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

### **Formation et agglomération de particules d'hydrate de gaz dans une émulsion eau dans huile : Etude expérimentale et modélisation**

soutenue à Saint-Etienne, le 15 décembre 2009

#### Membres du jury

Président :	Jean-Charles PINOLI	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
Rapporteurs :	Didier DALMAZZONE Jean-Michel MISSIAEN	Professeur, ENS de Techniques Avancées Maître de Conférence, Institut Polytechnique de Grenoble
Examineur(s) :	Ana CAMEIRAO Myriam DARBOURET	Maître-assistant, Ecole des Mines de Saint-Etienne Docteur R&D, Institut Français du Pétrole
Directeur(s) de thèse :	Jean-Michel HERRI	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
Invité(s) éventuel(s):	Philippe GLENAT Jean-Louis PEYTAVY Anne SINQUIN	Ingénieur de Recherche, TOTAL SA Ingénieur de Recherche, TOTAL SA Ingénieur de Recherche, Institut Français du Pétrole

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

# Remerciements

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

*Je remercie Monsieur Jean-Michel HERRI, le professeur de l'École des Mines de Saint-Etienne pour m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Il est mon professeur qui m'a apporté son soutien scientifique, technique. Il est également mon ami avec qui j'ai appris beaucoup de choses pour bien adapter en France.*

*Je remercie vivement Ana CAMEIRAO et Myriam DARBOURET qui ont supervisé ma thèse et qui m'ont apporté le soutien nécessaire pour mener à bien ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Messieurs Jean-Louis PEYTAVY et Philippe GLENAT, Ingénieur de Recherche de TOTAL, pour ses soutiens, ses conseils à l'avancement de mon travail.*

*Je remercie Anne SINQUIN et Thierry PALERMO, de l'Institut Français du Pétrole, pour les discussions fructueuses pendant nos réunions.*

*Je prie monsieur DALMAZZONE et monsieur MISSIAEN d'agréer mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette étude et pour leurs suggestions.*

*Je n'oublie pas de remercier toutes les personnes de l'ENSM-SE, doctorants, enseignants chercheurs, personnel et stagiaires en particulier **tous les membres de l'équipe d'hydrate**. Grâce à vous, ma thèse a été une expérience enrichissante et agréable à la fois. Vous êtes ma famille !*

*Enfin, un très grand merci aux mes enfants, Sieu et Julie, à ma femme, Son. Merci pour tes amours et tes présences dans les moments importants de ma vie.*



# Table des matières

<i>Table des matières</i> .....	<i>iii</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>vii</i>
<i>Table des figures</i> .....	<i>ix</i>
<b>Chapitre 1 : Généralités</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Les hydrates de gaz</b> .....	<b>2</b>
2.1. Définition et structure .....	2
2.2. Thermodynamique de l'équilibre de formation des hydrates.....	3
<b>3. Contexte industriel</b> .....	<b>5</b>
<b>4. L'objectif de la thèse</b> .....	<b>8</b>
<b>5. L'organisation du rapport</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 2 : Synthèse Bibliographique</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Rhéologie des suspensions</b> .....	<b>13</b>
1.1. Généralités.....	13
1.2. Différents comportements rhéologiques .....	14
1.2.1. Fluides newtoniens .....	14
1.2.2. Fluides non newtoniens indépendants du temps.....	14
1.2.3. Fluides non newtoniens dépendants du temps.....	15
1.3. Viscosité des suspensions homogènes .....	15
1.4. Mesures de la viscosité avec des rhéomètres capillaires en régime permanent.....	16
<b>2. La formation et l'agglomération des particules d'hydrate en écoulement</b> .....	<b>19</b>
2.1. Dispositifs expérimentaux existants .....	19
2.2. Comportement rhéologique d'une suspension d'hydrates de gaz .....	19
<b>3. La sonde FBRM de LASENTEC</b> .....	<b>28</b>
3.1. Principe de fonctionnement de la sonde FBRM.....	28
3.2. Mesure de la longueur de corde.....	29
3.2.1. Longueurs de cordes d'une particule.....	29
3.2.2. Effet du masque et de l'ombre .....	30
3.2.3. Effet de la réflexion de la particule sur la mesure de la CLD.....	30
3.3.4. Traitement des données .....	31
3.3.5. Modes Fine/Coarse.....	33
3.4. Application de la sonde FBRM dans le domaine de la cristallisation .....	33
3.4.1. Complément des études des particules en suspension.....	34
3.4.2 Compréhension du fonctionnement de la sonde FBRM.....	36
<b>4. Relation entre la « Distribution en longueurs de cordes » (CLD) et la « Distribution en tailles de particules » (PSD)</b> .....	<b>39</b>
4.1. Revue bibliographique .....	39
4.2. Problématique – Densités de probabilité en granulométrie.....	39
4.3. Transformation PSD-CLD.....	42

4.3.1.	Modèle PSD-CLD pour les suspensions de sphères .....	42
4.3.2.	Les modèles de distributions granulométriques .....	43
4.3.3.	Distribution en longueurs de cordes.....	46
4.4.	Modèle CLD-PSD .....	46
<b>5.</b>	<b>Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères.....</b>	<b>48</b>
5.1.	Agrégats aléatoires construits à partir d'une population de sphères monodisperses ....	48
5.1.1.	Grandeurs géométriques caractéristiques d'un agrégat.....	48
5.1.2.	Principe de construction des agrégats .....	49
5.2.	Agrégats aléatoires construits à partir d'une population de sphères polydisperses .....	50
<b>Chapitre 3 : Dispositif et protocole experimental.....</b>		<b>51</b>
<b>1.</b>	<b>Fluides étudiés .....</b>	<b>53</b>
1.1.	Dodécane.....	53
1.2.	Kerdane .....	53
1.3.	Gaz .....	54
1.4.	Additif : IPE 202.....	54
1.5.	Eau .....	54
<b>2.</b>	<b>Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>54</b>
2.1.	Boucle « Archimède » de l'ENSM-SE.....	55
2.1.1.	Boucle de circulation .....	56
2.1.2.	Le riser et la conduite descendante .....	57
2.1.3.	Le séparateur .....	57
2.1.4.	Système de compression .....	57
2.1.5.	Installation de la sonde.....	57
2.1.6.	Instrumentation .....	58
2.2.	Boucle Lyre de l'IFP-Lyon.....	58
2.2.1.	Boucle de circulation .....	59
2.2.2.	Séparateur gaz/liquide.....	60
2.2.3.	Réserves de gaz.....	60
2.2.4.	Instrumentation .....	60
<b>3.</b>	<b>Protocoles expérimentaux.....</b>	<b>61</b>
3.1.	Boucle « Archimède » de l'ENSM-SE.....	61
3.1.1.	Formation de l'émulsion .....	61
3.1.2.	Cristallisation d'hydrates de méthane en écoulement.....	63
3.1.3.	Dissociation.....	65
3.2.	Boucle Lyre de L'IFP-Lyon .....	65
3.2.1.	Formation de l'émulsion .....	65
3.2.2.	Cristallisation d'hydrates de gaz en écoulement .....	65
3.2.3.	Caractérisation rhéologique de la suspension d'hydrate .....	68
3.2.4.	Dissociation.....	68
<b>4.</b>	<b>Méthode d'exploitation des données expérimentales.....</b>	<b>69</b>
4.1.	Estimation de la quantité d'eau transformée en hydrate .....	69
4.2.	Calcul de la viscosité apparente du système .....	70
<b>Chapitre 4 : Résultats expérimentaux .....</b>		<b>71</b>
1.	Résultats des tests réalisés dans la boucle Archimède .....	72
1.1.	Caractérisation de la phase continue .....	73
1.2.	Influence de la teneur en additif sur la cristallisation des hydrates de méthane.....	73
1.2.1.	Caractérisation granulométrique de l'émulsion .....	73

1.2.2. Résultats des tests avec une émulsion avec 2% d'additif et une variation de la fraction volumique en eau.....	74
1.2.3. Résultats des tests avec une émulsion avec 1% d'additif et variation de la fraction volumique en eau.....	81
1.2.4. Résultats des tests avec une émulsion avec 0,5% d'additif et variation de la fraction volumique en eau.....	86
1.3. Conclusions sur la boucle Archimède.....	91
<b>2. Résultats des tests réalisés dans la boucle Lyre.....</b>	<b>93</b>
2.1. Mesure de la perte de charge au cours du temps.....	94
2.2. Evolution de la masse volumique de la suspension au cours du temps.....	95
2.3. Caractérisation rhéologique de la suspension d'hydrates en fin de cristallisation.....	96
2.4. Influence du débit d'écoulement dans la formation d'hydrate de méthane.....	97
2.4.1. Influence du débit d'écoulement sur la cristallisation d'une émulsion avec 10% vol. d'eau et 0,5% d'additif.....	101
2.4.2. Influence du débit d'écoulement sur la cristallisation d'une émulsion avec 20% vol. d'eau et 0,5% d'additif.....	104
2.4.3. Influence du débit d'écoulement dans la cristallisation d'une émulsion avec 30% vol. d'eau et 0,5% d'additif.....	109
2.5. Conclusion sur la boucle Lyre.....	111
<b>Chapitre 5 : Développement d'un outil numérique d'interprétation des CLD.....</b>	<b>113</b>
<b>1. Relation entre la PSD et la CLD.....</b>	<b>115</b>
1.1. Calcul de la probabilité des longueurs de corde d'une sphère.....	115
1.2. Modèle PSD-CLD : problème direct.....	116
<b>2. Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères monodisperses.....</b>	<b>117</b>
2.1. Algorithme du mécanisme PCA.....	117
2.2. Algorithme du mécanisme CCA.....	118
2.3. Algorithme de calcul de la distribution en longueurs de cordes d'un agrégat 3D.....	120
2.3.1. Définition de la matrice de rotation : théorème d'Euler.....	120
2.3.2. Algorithme de calcul de la CLD d'un agrégat aléatoire.....	121
<b>2.4. Etude paramétrique.....</b>	<b>122</b>
2.4.1. Influence du nombre de rotation sur la CLD.....	122
2.4.2. Influence de la dimension fractale sur la CLD.....	122
2.4.3. Influence du nombre de particules primaires sur la CLD.....	126
2.5. Comparaison entre CLD expérimentales et CLD calculées à partir d'une population de sphères monodisperse.....	127
2.6. Conclusion sur la simulation numérique d'une population de sphères monodisperse.....	135
<b>3. Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères polydisperse.....</b>	<b>136</b>
3.1. Algorithme de détermination de la PSD d'une émulsion polydisperse.....	136
3.2. Résultats numériques.....	139
3.2.1. Influence de l'écart type de la PSD sur la CLD.....	139
3.2.2. Sensibilité de la CLD à la dimension fractale de l'agrégat.....	139
3.2.3. Sensibilité de la CLD en fonction du nombre de particules primaires dans l'agrégat.....	140
3.3. Comparaison entre CLD expérimentales et CLD calculées à partir d'une population de sphères polydisperses.....	141
3.3.1. CLD obtenue expérimentalement sur la boucle Archimède.....	141
3.4. Comparaison entre la fraction volumique effective en agrégat des CLD calculées et la fraction volumique déterminée à partir de la viscosité mesurée sur la suspension.....	144

3.5. Conclusions .....	145
<i>Conclusion générale et perspectives</i> .....	<b>147</b>
<i>Références bibliographiques</i> .....	<b>151</b>
<i>Annexe : Liste des publications</i> .....	<b>157</b>
<b>Hung LEBA</b> .....	<b>159</b>
<b>Crystallization and agglomeration of gas hydrate particles in a water in oil emulsion: experimental study and modeling</b> .....	<b>159</b>
<b>Hung LEBA</b> .....	<b>160</b>

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Les dispositifs expérimentaux existants.....	19
Tableau 2 : Composition moyenne du gaz naturel utilisé sur la boucle Lyre.....	54
Tableau 3 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Archimède (émulsion d'eau dans dodécane). ....	71
Tableau 4 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Archimède (émulsion d'eau dans Kerdane). ....	72
Tableau 5 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Lyre (émulsion d'eau dans kerdane). ....	72
Tableau 6 : Nombre de Reynolds et viscosité de l'émulsion avec 2% d'additif et variation de la quantité d'eau. ....	74
Tableau 7 : Résultats des concentrations d'additif par rapport à l'huile.....	89
Tableau 8 : Influence de la concentration d'additif et d'eau sur la cristallisation. ....	92
Tableau 9 : Nombre de Reynolds et viscosité des émulsions calculés pour les tests réalisés dans la boucle Lyre (eau dans Kerdane). ....	98
Tableau 10 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 10% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à $800 \text{ g.cm}^{-3}$ ).....	101
<i>Tableau 11 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 20% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à <math>800 \text{ g.cm}^{-3}</math>). ....</i>	<i>104</i>
Tableau 12 : Compositions des mélanges de billes de verre étudiés. ....	108
Tableau 13 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 30% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à $800 \text{ g.cm}^{-3}$ ).....	110
Tableau 14 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif). ....	132
Tableau 15 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (30% d'eau, 0,5% d'additif, $Q = 7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ). ....	135
Tableau 16 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) dans la boucle Achimède.....	143
Tableau 17 : Récapitulatif des valeurs de fraction volumique effective d'un test (20% d'eau, 2% d'additif)-dans la boucle Archimède .....	145



# Table des figures

Figure 1 : (a) "Glace" qui brûle, (b) Structure des hydrates de gaz montrant les molécules d'eau "emprisonnant" une molécule de méthane, [ <a href="http://www.insu.cnrs.fr">http://www.insu.cnrs.fr</a> ].	1
Figure 2 : Géométrie des structures sI, sII, sH des clathrates [Sloan, 1990].	3
Figure 3 : Formation d'hydrates de gaz dans un réacteur agité transparent [source IFP].	4
Figure 4 : Chemin PT pendant la formation d'hydrates d'un essai PVT.	5
Figure 5 : Accumulation d'hydrate obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique (source Petrobras, Brasil).	6
Figure 6 : Conditions de formation d'hydrates de méthane en fonction de la température et de la pression dans le pipeline gaz [Ballard, 2002].	7
Figure 7 : Illustration d'un fluide soumis à un mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles [Barnes et al., 1994].	13
Figure 8 : Comportements rhéologiques en fonction de la vitesse de cisaillement [Midoux, 1993].	14
Figure 9 : Taille équilibre d'agglomérat par la force d'adhésion et taux de cisaillement.	19
Figure 10 : Mécanisme d'agglomération d'hydrates dans les émulsions [Palermo et al., 2005].	20
Figure 11 : Comparaison entre modèle et expérience [Palermo et al., 2005].	20
Figure 12 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience [Camargo et al., 2001].	23
Figure 13 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience [Fidel-Dufour et al., 2004].	24
Figure 14 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation/agglomération isotherme et l'agglomération de particules d'hydrate de Fréon.	25
Figure 15 : Représentation de la fraction volumique effective d'un agglomérat [Colombel et al., 2008].	26
Figure 16 : Schéma de la rupture ou de l'érosion d'un agglomérat après sa formation [Colombel et al., 2008].	26
Figure 17 : Schéma de la compaction ou du réarrangement d'un agglomérat après sa formation [Colombel et al., 2008].	26
Figure 18 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience.	28
Figure 19 : Principe de fonctionnement de la sonde FBRM. (a) : Description de la sonde FBRM, (b) : Mesuré de la longueur de corde, (c) : Distribution en longueur de corde mesurée [source Lasentec®].	29
Figure 20 : Exemple des mesures de la longueur de corde [source Lasentec®].	30

Figure 21 : Effet de masque et ombre [Barthe, 2006].	30
Figure 22 : Nombre total de particules (gouttelette/hydrate) mesuré sur la boucle par FBRM en fonction de la quantité d'eau convertie en hydrate avec variation de la vitesse d'agitation et la quantité de gaz ( $S_p$ ) [Turner et al., 2005].	31
Figure 23 : Illustration des mesures de longueurs de cordes dans les modes « Fine » et « Coarse » sur le même agrégat.	33
Figure 24 : Evolution du nombre de cordes mesurées au cours de la cristallisation des hydrates de $CO_2$ [Clarke et Bishnoi, 2004-2005].	34
Figure 25 : Evolution de la CLD avant la formation hydrate et après dissociation, (a) émulsion préparée à grande vitesse d'agitation égale à $8000 \text{ tour.min}^{-1}$ , (b) émulsion préparée à faible vitesse d'agitation égale à $400 \text{ tour.min}^{-1}$ [Boxall et al., 2008].	35
Figure 26 : Evolution des CLD (non pondérées) obtenues pour des suspensions d'aluminium de fraction massique 10% [Heath et Fawell, 2002].	36
Figure 27 : Comparaison des CLD pondérées et de la PSD d'une suspension d'aluminium tamisée ( $45\text{-}53 \mu\text{m}$ ) [Heath, Fawell, 2002].	37
Figure 28 : Comparaison de PSD et CLD mesurées des suspensions de billes de verre et sphères de céramiques dans l'eau (5% volume) [Worlitschew, 2003].	38
Figure 29 : Calcul des longueurs de cordes pour une particule sphérique.	42
Figure 30: Exemple de distributions en longueurs de cordes calculées pour différentes distribution en Dirac.	43
Figure 31 : Distribution selon une loi normale de taille de particule, (a)- Distributions gaussiennes avec les différents écarts types, (b) - Distributions gaussiennes par le différent diamètre moyen.	45
Figure 32: Distribution de taille de particules selon une loi log-normale.	46
Figure 33 : Evolution de la viscosité du kerdane et du dodécane en fonction de la température à pression atmosphérique.	53
Figure 34 : Schéma et photo de la Boucle Archimède.	56
Figure 35 : Schéma de la boucle de circulation.	57
Figure 36 : Photo de la sonde FBRM sur la boucle Archimède.	58
Figure 37 : Schéma de la boucle Lyre.	59
Figure 38 : Photo de l'installation de la boucle Lyre.	61
Figure 39 : Distribution en longueurs de corde d'une émulsion (20% d'eau, 0.5% d'additif par rapport à l'eau).	62
Figure 40 : Evolution de la pression et de la température lors de la formation d'hydrate de méthane (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).	63
Figure 41 : Evolution de la CLD au cours de la formation d'hydrate (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).	64

Figure 42 : Evolution de la perte de charge et de la longueur de corde moyenne au cours du temps (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).....	65
Figure 43 : Photo microscope optique d'une émulsion eau dans kerdane formée dans la boucle Lyre (30 % d'eau ; 0,5 % d'additif par rapport à l'eau).....	65
<i>Figure 44 : Evolution de la température et de la pression pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).</i> .....	66
Figure 45 : Evolution de la CLD pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).....	67
Figure 46: Evolution de la longueur de corde moyenne pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).....	68
Figure 47 : CLD des émulsions à 20% d'eau pour différentes concentrations en additif IPE 202.....	74
<i>Figure 48 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours des tests de formation d'hydrates de méthane avec 2% d'additif et variation de la teneur en eau.</i> .....	75
<i>Figure 49 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).</i> .77	
Figure 50 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 2% d'additif)....	77
Figure 51 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 2% d'additif)....	78
Figure 52 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).....	79
Figure 53 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 2% d'additif).....	79
Figure 54 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 2% d'additif).....	79
<i>Figure 55 : Evolution du nombre de cordes mesurées dans différents intervalles de tailles au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).</i> .80	
Figure 56 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours de tests de formation d'hydrates de méthane avec 1% d'additif et variation de la teneur en eau. ....	81
Figure 57 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 1% d'additif). ....	83
Figure 58 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 1% d'additif). ....	83
Figure 59 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 1% d'additif). ....	84
Figure 60 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 1% d'additif).....	85

Figure 61 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 1% d'additif).....	85
<i>Figure 62 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 1% d'additif). .....</i>	<i>85</i>
Figure 63 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours de tests de formation d'hydrates de méthane avec 0,5% d'additif et variation de la teneur en eau. ...	86
Figure 64 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (10% d'eau, 0,5% d'additif). .....	87
Figure 65 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (20% d'eau, 0,5% d'additif). .....	88
Figure 66 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (30% d'eau, 0,5% d'additif). .....	88
Figure 67 : Evolution du taux de conversion et de la viscosité au cours des tests de formation d'hydrates de méthane avec variation de la teneur en additif et de la teneur en eau. ....	90
Figure 68 : Evolution du débit en fonction de la perte de charge pour des suspensions contenant 0,268% d'additif lors de la cristallisation des hydrates de méthane. ....	91
Figure 69 : Effet de la teneur en additif sur la conversion et viscosité de la suspension...	92
Figure 70 : Evolution de la viscosité d'une émulsion en fonction de la teneur en eau (selon la loi de Mills et avec une viscosité de l'huile de 7.5 mPa.s). ....	93
Figure 71 : Evolution de la perte de charge au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 0,5% d'additif, $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) .....	94
<i>Figure 72 : Evolution de la température et de la masse volumique au cours du temps pendant un test de formation d'hydrates de méthane sur la boucle Lyre (10% d'eau, 0,5% d'additif, <math>Q = 3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}</math>). .....</i>	<i>95</i>
Figure 73 : Evolution de débit et de la perte de charge au cours de la caractérisation rhéologique d'une suspension d'hydrate (20% d'eau).....	96
Figure 74 : Perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement pour une suspension d'hydrate cristallisé à partir d'une émulsion avec 20% d'eau et 0.5% d'additif. ....	97
Figure 75 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds. ....	98
<i>Figure 76 : Evolution de la perte de charge, de la longueur de corde moyenne et du débit au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (<math>1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}</math>, 20% d'eau, 0.5% d'additif). .....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 77 : Evolution de longueur de corde moyenne et du débit au cours de la caractérisation rhéologique à la fin d'un test de formation d'hydrates de méthane (<math>1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}</math>, 20% d'eau, 0.5% d'additif). .....</i>	<i>100</i>
Figure 78 : Influence du débit sur la CLD de l'émulsion avec 10% d'eau.....	102

Figure 79 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane avec variation du débit (10% d'eau, $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). .....	103
Figure 80 : Evolution de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). .....	104
Figure 81 : Evolution du nombre de corde au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). .....	104
Figure 82 : CLD mesurées sur des émulsions pour différents débits (20% d'eau).....	106
Figure 83 : Evolution de la CLD d'une suspension d'hydrate de méthane en fonction du débit imposé (20% vol. d'eau). .....	107
Figure 84 : Evolution de la CLD dans le cas du « Mélange 1 ». .....	108
Figure 85 : Evolution de la CLD dans le cas du « Mélange 2 ». .....	109
Figure 86 : CLD de suspensions d'hydrate obtenues pour différents débits d'écoulement (30% vol. d'eau).....	111
Figure 87 : Exemple de distributions en longueurs de cordes calculées par les deux méthodes (Li [Li et Wilkinson, 2005] et la méthode développée dans ce travail). .....	116
Figure 88 : PSD et CLD selon une loi normale répartie sur 90 intervalles de manière logarithmique; (a) PSD, (b) CLD.....	116
Figure 89 : PSD et CLD selon une loi log-normale répartie sur 90 intervalles de manière logarithmique ; (a) PSD, (b) CLD.....	117
Figure 90 : Un agrégat de 50 particules généré par un mécanisme de type PCA ( $D_f = 2,5$ ). .....	118
Figure 91 : Principe du mécanisme CCA de construction d'un agrégat. ....	119
Figure 92 : Un agrégat de 50 particules généré par CCA ( $D_f = 2,5$ ). .....	120
Figure 93 : Projection d'un agrégat sur un plan xOy. ....	121
Figure 94 : Effet du nombre de rotations/projections sur la CLD d'un agrégat.....	122
Figure 95 : Agrégats aléatoire générés par CCA ( $N_p=30$ , $D_f = 1,8$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan (xOy) en 100 tranches). .....	123
Figure 96 : Agrégats aléatoire généré par CCA ( $N_p = 30$ , $D_f = 2,2$ , $D_p = 8\mu\text{m}$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan (xOy) en 100 tranches). .....	124
Figure 97 : Agrégats aléatoire généré par CCA ( $N_p=30$ , $D_f = 2,6$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan (xOy) en 100 tranches). .....	125
Figure 98 : Influence de la dimension fractale sur l'allure de la CLD. ....	125
Figure 99 : Evolution de la CLD en fonction du nombre de particule. ....	126

Figure 100 : Décomposition d'une CLD en parties relatives aux particules primaire et agrégats. ....	127
Figure 101 : Algorithme de calcul d'une CLD d'un agrégat de dimension fractale et nombre de particules connues. ....	128
<i>Figure 102 : Evolution des longueurs de corde moyennes non pondérée et pondérée au carré au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.</i> .....	129
Figure 103 : Evolution des CLD au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède. ....	129
Figure 104 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimentale (t = 140 min), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède. ....	130
Figure 105 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimental CLD (t = 105 min) (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède. ....	131
Figure 106 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimental CLD (t = 115 min) (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède. ....	131
Figure 107 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental (t = 97, 105 min) (30% d'eau, 0,5% d'additif, Q = 7 m <sup>3</sup> .h) - obtenues dans la boucle Lyre. ....	133
Figure 108 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental (t = 180 min) (30% d'eau, 0,5% d'additif, Q = 7 m <sup>3</sup> .h) - obtenues dans la boucle Lyre. ....	133
Figure 109 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental (t = 240 min) (30% d'eau, 0,5% d'additif, Q = 7 m <sup>3</sup> .h) - obtenues dans la boucle Lyre. ....	134
Figure 110 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental (t = 320 min) (30% d'eau, 0,5% d'additif, Q = 7 m <sup>3</sup> .h) - obtenues dans la boucle Lyre. ....	134
Figure 111 : Algorithme de la détermination de la PSD d'une suspension polydisperse de l'émulsion. ....	137
Figure 112 : Comparaison entre la CLD calculée et la CLD expérimentale. ....	138
Figure 113 : Agrégat aléatoire de 100 particules construit à partir d'une population de sphères polydisperses avec le diamètre moyen $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ et $\delta = 0,5$ et dimension fractale $D_f = 2,0$ . (a) PCA, (b) CCA. ....	138
Figure 114 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ , $N_p=100$ , $D_f = 2,0$ ). ....	139
Figure 115 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ , $N_p=100$ , $\delta = 0,5$ ). ....	140
Figure 116 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ , $D_f = 2,2$ , $\delta = 0,5$ ). ....	140
Figure 117 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale (t = 90 min), (20% d'eau, 2% d'additif) – obtenues dans la boucle Archimède. ....	142

Figure 118 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale (t = 105 min), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède..... 142

Figure 119 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale (t = 115 min), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède..... 143



# Nomenclature

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
$A$	Matrice de probabilité	-
$a, b, c$	Paramètre de maille	-
$C$	Vecteur	-
$D$	Diamètre interne de la conduite	m
$D_{A, max}$	Diamètre maximal d'agrégat	m
$D_{moy}$	Diamètre moyenne particule	m
$D_p$	Diamètre de particule	m
$f$	Coefficient de de frottement	-
$f(L_i)$	Probabilité de mesure d'une corde dans l'intervalle	-
$D_f$	Dimension fractale des agrégats	-
$F_a$	Force d'adhésion entre 2 particules d'un agrégat	N
$L$	Longueur de la conduite	m
$L_i, L_j$	Longueur de corde	m
$L_{moy}$	Longueur de corde moyenne	m
$\Delta L$	Intervalle de longueur de corde	m
$l_i$	Centre d'un intervalle	-
$N$	Nombre d'hydratation de l'hydrate	-
$M$	Nombre d'intervalle	-
$N_\phi, N_l, N_k$	Concentration en gouttelettes d'eau liquide, cristallisée et agrégat	-
$N_p$	Nombre de particules élémentaires par agrégat	-
$P$	Pression	Pa
$\Delta P$	Pression différentielle	Pa
$Q$	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
$r$	rayon de particule primaire	m
$R_a$	Rayon d'agrégat	m
$R_g$	Rayon de giration	m
$S, S_a, S_g$	Facteur de structure	-
$t$	Temps	s
$T$	Température	°C
$\bar{U}$	Vitesse d'écoulement	$m.s^{-1}$

$x$	Fraction massique	-
$x,y,z$	Coordonnées cartésiennes d'espace	-

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
$\delta$	Ecart type	m
$\rho$	Masse volumique du fluide	$\text{Kg.m}^{-3}$
$\varepsilon$	Rugosité	m
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	$\text{s}^{-1}$
$\dot{\gamma}_w$	Vitesse de cisaillement en écoulement	$\text{s}^{-1}$
$\eta_r$	Viscosité relative	-
$\eta$	Viscosité dynamique de la phase liquide	Pa.s
$\tau$	Contrainte de cisaillement	Pa
$\tau_w$	Contrainte de cisaillement à la paroi	Pa
$\tau_0$	Contrainte de cisaillement seuil	Pa
$\Phi$	Fraction volumique de la phase dispersée	-
$\Phi_{eff}$	Fraction volumique effective de phase dispersée	-
$\Phi_{max}$	Concentration maximale	-





# Chapitre 1 : Généralités

## 1. Introduction

Les hydrates de gaz ont été mis en évidence dans l'industrie pétrolière pour la première fois par Hammerschmidt [**Hammerschmidt, 1934**] qui montra que le fréquent bouchage des pipelines de gaz naturel aux Etats-Unis n'était pas causé par la formation de glace, mais plutôt par la formation d'hydrates de gaz.

Les hydrates de gaz hydrocarbonés (d'ici l'hydrate de méthane) sont également appelés familièrement « glace qui brûle » ou « glace de méthane ». Ce composé glacé étant inflammable : il se compose en effet de « cages » formées de molécules d'eau (clathrate) dans lesquelles sont piégées des molécules de méthane (Figure 1b-). De même que le charbon, le pétrole ou le gaz naturel, le méthane est issu de la décomposition de matières organiques.

Les hydrates de méthane se forment à basse température et forte pression, c'est-à-dire principalement au fond de la mer. On retrouve ce gaz d'épuration notamment dans les talus continentaux à une profondeur de plusieurs centaines de mètres. En atteignant la surface de l'eau, les hydrates de méthane se décomposent très rapidement, ce qui permet au méthane de pénétrer dans l'atmosphère sous forme de gaz. Si l'on met le feu à cette glace, elle s'embrace immédiatement (Figure 1a-).

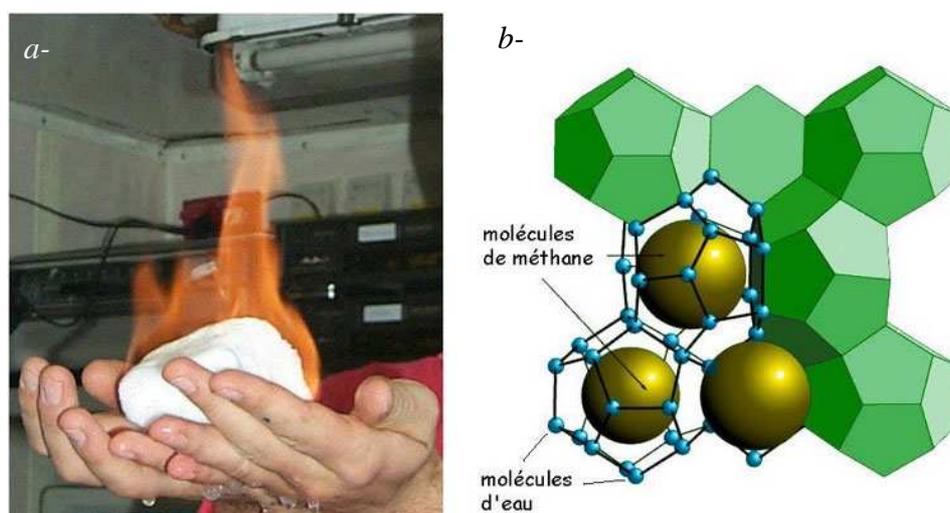


Figure 1 : (a) "Glace" qui brûle, (b) Structure des hydrates de gaz montrant les molécules d'eau "emprisonnant" une molécule de méthane, [<http://www.insu.cnrs.fr>].

## 2. Les hydrates de gaz

### 2.1. Définition et structure

Les hydrates de gaz sont un type de composé d'insertion dans lesquels les molécules d'eau, liées par des liaisons hydrogène, créent un réseau de cavités suffisamment grandes pour piéger des molécules de gaz. Sous certaines conditions de pression et température, ces molécules de gaz piégées par des interactions de type van der Waals, sont capables de stabiliser thermodynamiquement la structure, qui autrement serait détruite par les forces attractives entre les molécules d'eau.

Les hydrates se forment selon trois structures, la structure cubique I (sI), la structure cubique II (sII) et la structure hexagonale H (sH) [Sloan, 1990].

- *Structure sI*

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

- *Structure sII*

La structure sII se compose de 16 petites cavités  $5^{12}$  et 8 grandes cavités  $5^{12}6^4$  (12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales). La maille de type sII est une structure cubique de  $17,3 \text{ \AA}$  d'arête qui contient 136 molécules d'eau.

- *Structure sH*

C'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois petites cavités  $5^{12}$ , deux cavités intermédiaires  $4^35^66^3$  (trois faces carrées, six faces pentagonales et 3 faces hexagonales) et une grande cavité  $5^{12}6^8$  (douze faces pentagonales et huit faces hexagonales). La maille de type sH est une structure hexagonale de paramètres de maille  $a = 12,26 \text{ \AA}$  et  $c = 10,17 \text{ \AA}$  comportant 34 molécules d'eau.

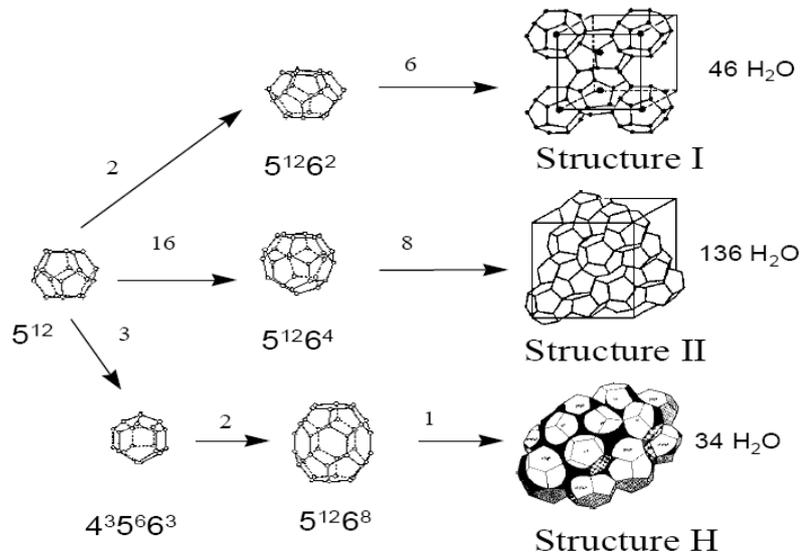


Figure 2 : Géométrie des structures sI, sII, sH des clathrates [Sloan, 1990]

## 2.2. Thermodynamique de l'équilibre de formation des hydrates

Les conditions d'équilibre thermodynamique de formation des hydrates sont définies comme les conditions pour lesquelles une quantité infinitésimale de la phase hydrate se trouve en équilibre avec les autres phases présentes dans le système : eau (à l'état liquide ou solide) et hydrocarbures (à l'état liquide ou vapeur). Les domaines thermodynamiques d'équilibre sont délimités par des courbes d'équilibre triphasique liquide-hydrate-vapeur (LHV) ou glace-hydrate-vapeur (IHV) dont la détermination est essentielle pour prévenir les risques associés aux hydrates et pour tester les inhibiteurs susceptibles d'empêcher la formation des hydrates de gaz dans la production pétrolière.

Les méthodes expérimentales de mesure des conditions de formation des hydrates de gaz sont la visualisation et les mesures de PVT (Pression-Volume-Température).

La méthode visuelle consiste à maintenir les phases eau et gaz à pression et température constantes et à détecter la formation de l'hydrate par observation à travers un réacteur transparent ou un hublot. La Figure 3 montre un réacteur transparent agité où il est possible d'observer la formation de cristaux d'hydrates de gaz.



*Figure 3 : Formation d'hydrates de gaz dans un réacteur agité transparent [source IFP].*

La méthode PVT consiste à enregistrer la variation de la pression dans un réacteur de volume constant, pendant la formation et la dissociation de l'hydrate par augmentation de la température.

La Figure 4 présente l'évolution de la pression et de la température (P, T) au cours d'un essai PVT. Le mélange est d'abord refroidi jusqu'à ce que l'hydrate se forme, au point P1. Cette formation est attestée par une déviation exothermique sur la température et par une chute de pression rapide jusqu'à P2. Après que la formation d'hydrate soit terminée (pression constante P2), le mélange est ensuite lentement réchauffé jusqu'à la dissociation complète. Pendant la dissociation, entre P2 et P3, la pression du système augmente puisque il y a libération du gaz contenu dans les hydrates. Le point P3 marque une rupture de pente et retour à la courbe (P, T).

La précision de la méthode PVT dépend essentiellement de la validité de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique dans le système. Les conditions d'équilibre sont assurées en opérant avec des programmes thermiques de très faible vitesse, qui conduisent à des temps d'expérimentation très longs : après chaque augmentation de la température, la pression augmente jusqu'à une valeur constante correspondant à l'équilibre.

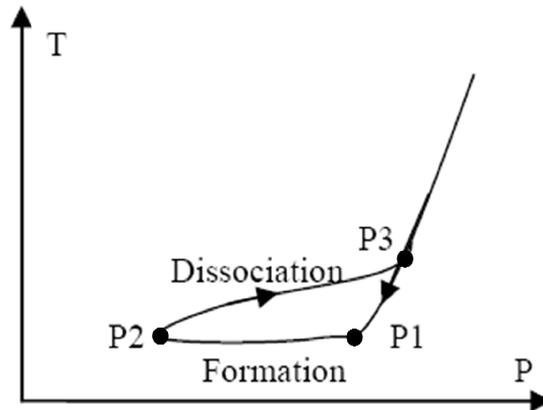


Figure 4 : Chemin PT pendant la formation d'hydrates d'un essai PVT.

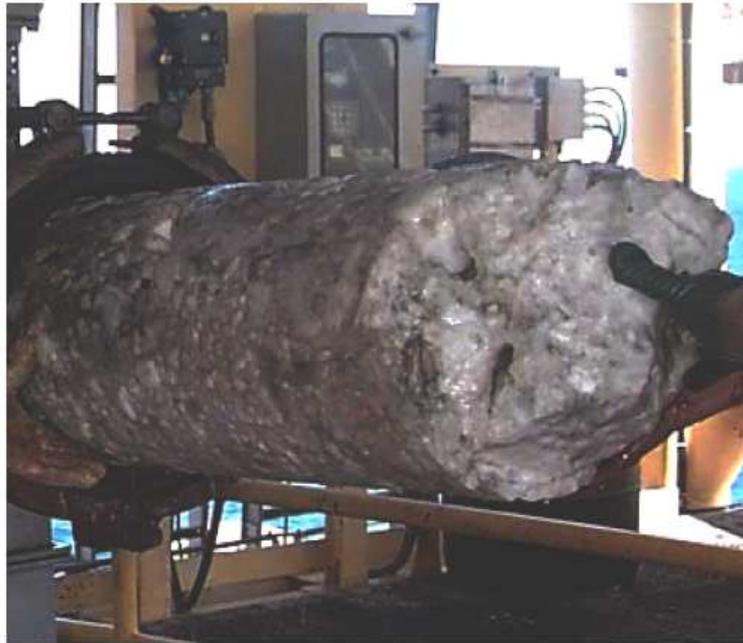
L'objectif de ces deux méthodes est de déterminer les points d'équilibre (P, T) de formation d'hydrate. La méthode PVT est la plus recommandée, autant dans le milieu industriel qu'en recherche. La détection optique pose en effet des problèmes lorsque les systèmes étudiés ne sont pas parfaitement transparents.

### 3. Contexte industriel

La formation d'hydrates de gaz à l'intérieur des conduites pétrolières peut entraîner l'arrêt de la production et/ou des accidents engendrant des pertes économiques et humaines. En effet, dans les conduites pétrolières circulent simultanément eau, huile et gaz qui, en raison des températures basses de l'eau de mer environnantes ( $< 277\text{ K}$ ), ainsi que des hautes pressions ( $> 10\text{ MPa}$ ), peuvent former des hydrates de gaz. Ceci est l'un des problèmes le plus important lors du transport des hydrocarbures dans un pipeline en mer profonde.

La formation d'hydrates dans la conduite pétrolière peut avoir les conséquences suivantes :

- Augmentation de la viscosité du fluide ;
- Diminution de la pression dans la conduite due à la consommation du gaz pendant la formation des cristaux d'hydrate;
- Agglomération des cristaux d'hydrate pouvant conduire à des dépôts ou même à la formation d'un bouchon qui bloque totalement la conduite (Figure 5).



*Figure 5 : Accumulation d'hydrate obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique (source Petrobras, Brasil).*

Diverses stratégies sont envisagées pour résoudre les problèmes liés à l'apparition d'hydrates dans les lignes de production de bruts: [Sinquin *et al.*, 2004].

- Prédiction
- Prévention
- Rémédiation

➤ **La prédiction** de la formation d'hydrate consiste à connaître la thermodynamique du système, (la courbe PVT) (Figure 4) pour empêcher que ceux-ci se forment en opérant si possible la production en dehors de la zone de formation. Actuellement des simulateurs commerciaux (PIPESIM<sup>®</sup>, OLGA<sup>®</sup>...) sont utilisés pour prévoir les conditions de formation d'hydrate. La Figure 6 présente un exemple des conditions de formation d'hydrate en fonction de la température et de la pression dans le pipeline.

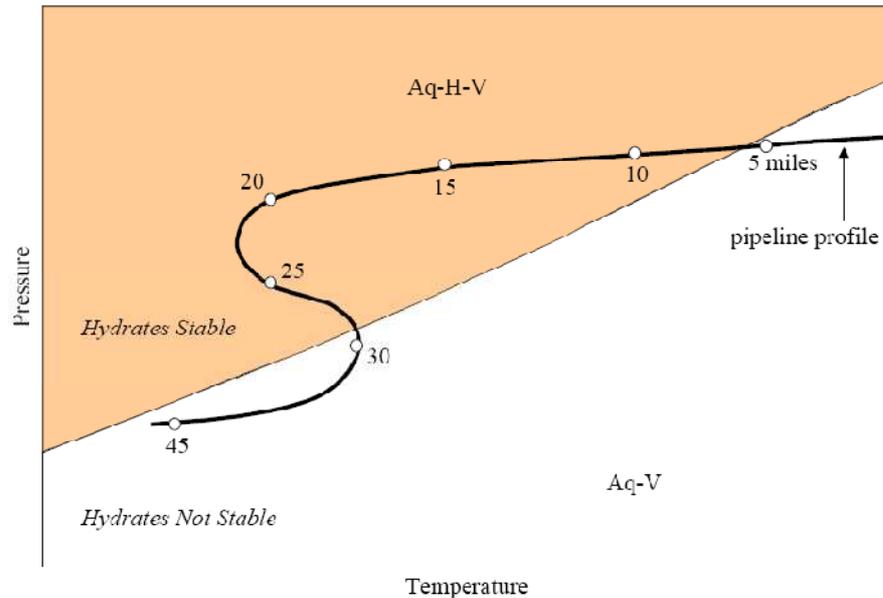


Figure 6 : Conditions de formation d'hydrates de méthane en fonction de la température et de la pression dans le pipeline gaz [Ballard, 2002].

➤ **Prévention** de la formation d'hydrate

Après avoir identifié la zone de formation des hydrates, la solution conventionnelle consiste à empêcher que les fluides dans le pipeline l'atteignent. Plusieurs solutions sont possibles : la première méthode consiste à isoler ou à réchauffer la conduite pétrolière pour empêcher que la température des fluides baisse et atteigne la zone de formation des hydrates. Cependant, cette solution n'est pas toujours économiquement viable et à l'avenir elle s'avère inefficace puisque la distance entre les puits et les plateformes a tendance à augmenter. La deuxième solution consiste en l'ajout d'un additif thermodynamique (ex : méthanol, MonoEthyleneGlycol) afin de déplacer les conditions de formation des hydrates en dehors des conditions de la production. Les inconvénients de l'ajout d'un additif sont la quantité d'additif qui souvent est très importante (jusqu'à 50 % en masse par rapport à l'eau) et le coût élevé des processus de séparation en sortie de puits (l'additif doit être récupéré). D'autre part il y a aussi l'impact environnemental de l'additif sur l'écosystème du fond de mer qui est encore mal connu et qui peut poser un problème en cas de rejet dans la mer [Bruinsma, 2003].

Depuis quelques années, une autre solution a été envisagée par l'industrie pétrolière. L'utilisation d'inhibiteurs efficaces à faible dose (LDHI : Low-Dosage Hydrate Inhibitor) qui se distinguent en deux types : les inhibiteurs cinétiques (KHI : Kinetic Hydrate Inhibitors) et les dispersants (AA : Anti-Agglomerant). Les inhibiteurs cinétiques augmentent le temps d'induction de la cristallisation des hydrates de gaz pour permettre à l'émulsion de traverser la zone d'équilibre thermodynamique des hydrates sans que ceux-ci se forment. Les additifs anti-agglomérants

limitent l'agglomération entre les particules d'hydrate, et par conséquent l'augmentation de viscosité due à l'agglomération. L'additif AA ne peut pas être utilisé quand la fraction d'eau dans l'huile est supérieure à 50% en masse. Cette limitation est due à la rhéologie de la suspension d'hydrate à haute fraction solide (**Harun et al., 2008**).

➤ **Rémédiation** de la formation d'hydrate

Dans les dernières années, une nouvelle tendance a été observée et appelée *rémédiation*. Elle consiste dans le couplage de toutes les techniques : isolation des conduites, injection d'additif lors des phases critiques (démarrage, arrêt), réchauffement de la conduite par la circulation d'eau chaude lors des bouchages accidentels.

Malgré l'augmentation de la recherche sur le transport d'hydrates dans les conduites pétrolières, il existe une vaste gamme de variables encore inconnues et c'est pourquoi plusieurs questions restent sans réponses :

1. Quel est l'effet de la quantité d'additif (AA) sur la taille des gouttelettes obtenues et sur la stabilité des émulsions ?
2. Quelles sont les limites de teneur en eau pour lesquelles le transport d'hydrates reste possible ? Ces limites peuvent-elles être élargies si les additifs AA y sont ajoutés ?
3. Quel est l'effet de la quantité d'additif (AA) sur la taille des agglomérats obtenus ?
4. Quels sont les effets des régimes d'écoulement sur les propriétés des suspensions d'hydrate ?
5. Est ce qu'il y a une relation entre la taille moyenne des particules primaires et la viscosité de la suspension ?

#### **4. L'objectif de la thèse**

Le sujet de cette thèse porte sur la solution des problèmes de transport des hydrates dans le cas de la production d'huile appelé « *Flow Assurance* ».

Afin de répondre aux questions mentionnées ci-dessus, ce travail de thèse se concentre sur le couplage entre la formation d'hydrate de méthane et la rhéologie des effluents pétroliers diphasiques (émulsion eau dans huile) en régime laminaire ou turbulent. Pour cette étude deux boucles de circulation ont été utilisées: la boucle Archimède et la boucle Lyre. Par rapport aux travaux réalisés auparavant avec ces deux dispositifs [**Camargo, 2001; Fidel-Dufour, 2004**] une sonde FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) a été rajoutée pour permettre des mesures granulométriques *in-situ* de l'émulsion et des hydrates pendant la cristallisation.

L'interprétation du signal obtenu avec la sonde FBRM et sa relation avec la distribution de taille de particules n'est pas évidente. De ce fait un travail de modélisation a été entrepris. La sonde FBRM fournit en effet une distribution en longueur de corde (CLD) tandis que les modèles de cristallisation produisent des distributions en taille de particules.

Le modèle développé sur l'interprétation des signaux de la sonde FBRM construit des agrégats aléatoires avec des paramètres géométriques bien définis afin de calculer ensuite leur CLD. La CLD calculée est ajustée à la mesure expérimentale à l'aide de deux paramètres géométriques.

## **5. L'organisation du rapport**

Le manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre présente la problématique des hydrates de méthane dans le contexte pétrolier. Le deuxième chapitre propose une étude bibliographique concernant la formation d'hydrates de gaz en écoulement, qui fait suite à une brève introduction à la rhéologie avec présentation des équations permettant de déterminer les propriétés des suspensions. Ensuite, le principe de fonctionnement de la sonde FBRM est présenté ainsi que quelques cas d'application de la sonde FBRM dans le domaine de la cristallisation. Pour conclure, il est présenté une brève bibliographie sur la construction d'agrégats aléatoires et sur la relation entre la distribution en longueur de corde (CLD) et la distribution en taille de particule (PSD).

Le troisième chapitre, présente les matériels et méthodes utilisés. Il détaille tout d'abord les propriétés chimiques et physiques des fluides utilisés pour former des hydrates de gaz, puis présente les boucles de circulation en soulignant les spécificités de chacune. Les protocoles expérimentaux utilisés lors des expériences sur la boucle Archimède et sur la boucle Lyre sont enfin présentés.

Dans le quatrième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sur la boucle Archimède et la boucle Lyre sont présentés.

Le cinquième chapitre décrit l'algorithme de construction d'agrégats aléatoires à partir d'une suspension monodisperse ou polydisperse ainsi que le calcul de leur CLD avec des exemples d'application du modèle aux expériences faites dans les deux boucles.



# Chapitre 2 : Synthèse Bibliographique

La formation et le transport des hydrates dans le cas de la production pétrolière sont de plus en plus étudiés. Le nombre d'articles dédiés aux aspects cinétiques dans les conférences internationales sur les hydrates de gaz a significativement augmenté depuis une dizaine d'années. Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les travaux effectués dans le domaine. Pour une meilleure compréhension du sujet, une brève introduction à la rhéologie est d'abord présentée, exposant les modèles physiques décrivant le comportement rhéologique d'un fluide avec ou sans présence d'une phase dispersée.

Le principe de fonctionnement de la sonde FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) de chez LASENTEC est ensuite décrit ainsi que des exemples d'application de la FBRM à la mesure de la taille des particules dans le domaine de la cristallisation.

La définition de « Distribution en longueur de corde » (CLD) et de « Distribution en taille de particule » (PSD) sont ensuite données.

La dernière partie est consacrée à la description de l'algorithme de construction d'un agrégat aléatoire à partir d'une suspension de sphères monodisperses ou polydisperses.



## 1. Rhéologie des suspensions

Comme signalé au Chapitre 1, l'objectif principal de ce travail est d'étudier le transport des hydrates en suspension dans l'huile. Une compréhension approfondie des grandeurs étudiées en rhéologie est nécessaire.

### 1.1. Généralités

Le comportement rhéologique d'un fluide est défini par des lois de dépendance entre la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$ .

Considérant une expérience où entre deux plaques il y a un fluide (Figure 7), si la plaque mobile se déplace avec une vitesse uniforme  $u$  le fluide subit un mouvement de cisaillement qui peut être considéré comme laminaire plan.

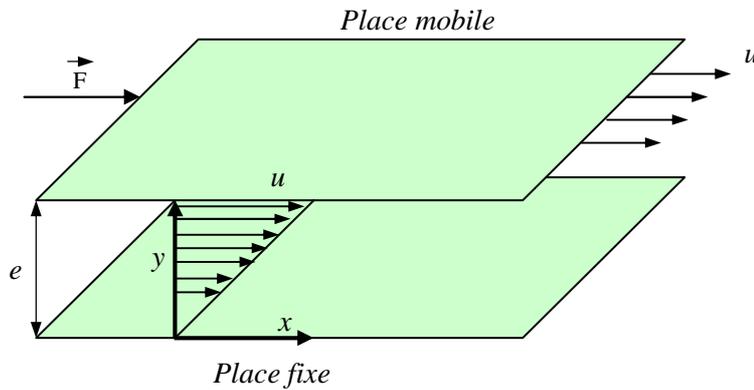


Figure 7 : Illustration d'un fluide soumis à un mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles [Barnes et al., 1994].

La force  $\vec{F}$  subie par le fluide est proportionnelle à la vitesse de la plaque  $u$  et à l'épaisseur  $e$  de fluide et inversement proportionnelle à la surface  $S$  de la plaque mobile.

La contrainte de cisaillement  $\tau$  est définie comme la force que l'on exerce par unité de surface de fluide :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \text{Équation 1}$$

Dans le cas de fluides newtoniens, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Le facteur de proportionnalité  $\eta$  est appelé viscosité :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Équation 2}$$

## 1.2. Différents comportements rhéologiques

Dans certains cas, le coefficient de viscosité n'est pas une constante, mais dépend de la vitesse de cisaillement et éventuellement du temps. La dépendance de viscosité avec la vitesse de cisaillement dépend du comportement rhéologique du fluide. Différents types de comportements peuvent être identifiés.

### 1.2.1. Fluides newtoniens

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée, autrement dit, la dépendance de  $\tau$  en fonction de  $\dot{\gamma}$  est linéaire (Figure 8).

### 1.2.2. Fluides non newtoniens indépendants du temps

Les fluides non newtoniens, indépendants du temps, peuvent être les fluides rhéofluidifiants, les fluides rhéoépaississants ou les fluides de Bingham.

Les fluides rhéofluidifiants ont une viscosité qui diminue si la contrainte de cisaillement augmente ou si la vitesse de déformation augmente.

Les fluides rhéoépaississants ont une viscosité qui augmente quand la contrainte de cisaillement augmente.

Finalement les fluides de Bingham ont une viscosité plastique constante mais une contrainte supérieure au seuil doit être appliquée pour pouvoir les mettre en mouvement.

La Figure 8 présente les différents comportements rhéologiques les plus souvent observés dans les systèmes de fluides.

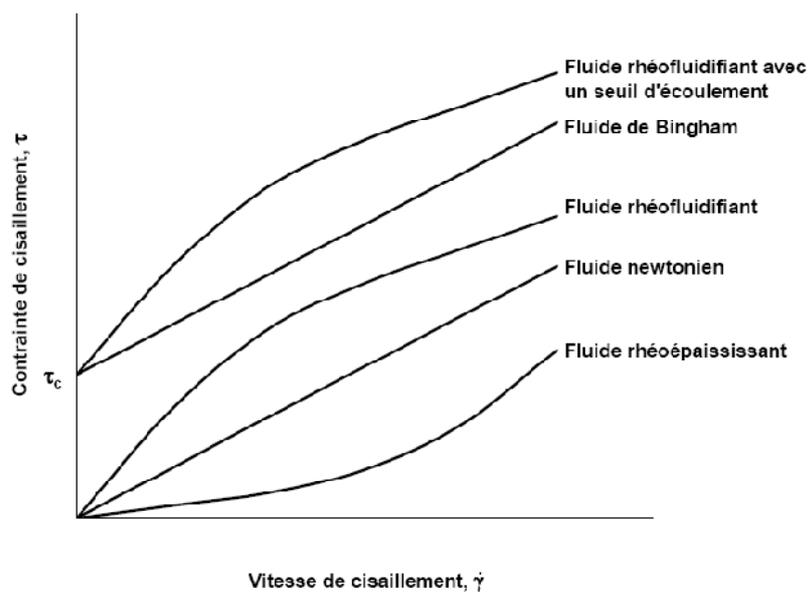


Figure 8 : Comportements rhéologiques en fonction de la vitesse de cisaillement [Midoux, 1993].

### 1.2.3. Fluides non newtoniens dépendants du temps

Les fluides mentionnés ci-dessus présentent un comportement rhéologique qui ne dépend que du cisaillement. Autrement dit, pour une vitesse de cisaillement donnée il existe une contrainte de cisaillement unique et, par conséquent, une seule viscosité. Cependant, il existe plusieurs fluides dont le comportement rhéologique dépend également du temps de sollicitation. Les fluides thixotropes sont des fluides qui subissent une désorganisation de leur structure en conséquence du cisaillement qui leur est appliquée et de la durée d'application de ce cisaillement. Pour ces types de fluide, il n'est pas possible de définir une viscosité apparente, ni de tracer un rhéogramme, puisque la notion de temps intervient.

### 1.3. Viscosité des suspensions homogènes

Le système qui a été étudié est composé par une émulsion eau dans huile plus la suspension d'hydrate. Dans les deux cas la phase continue sera formée par l'hydrocarbure liquide.

Dans une émulsion eau dans huile, les gouttelettes d'eau sont des particules déformables qui forment la phase dispersée de l'émulsion. Selon Sloan [Sloan, 1990], dans un système où coexistent les phases hydrocarbure liquide et gaz avec de l'eau, les hydrates vont se former à l'interface liquide-liquide, une fois que les conditions de formation d'hydrate sont atteintes. Ainsi une croûte d'hydrate se forme à la surface des gouttelettes d'eau, les rendant indéformables. Les particules solides ainsi créées forment la phase dispersée de la suspension. Si cette suspension est homogène, alors on peut la considérer comme un fluide équivalent avec des propriétés moyennes, telles que la masse volumique et la viscosité.

La viscosité relative  $\eta_r$  de la suspension est définie comme le rapport entre la viscosité de la dispersion  $\eta$  et la viscosité de la phase continue ( $\eta_0$ ).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Équation 3}$$

Les suspensions très diluées (avec une fraction volumique de la phase dispersé  $\Phi$  inférieur à 2%) de particules sphériques monodisperses dans un liquide newtonien, ont selon Einstein [Einstein, 1906] une viscosité relative fonction de la fraction volumique de la phase dispersée :

$$\eta_r = 1 + 2,5\Phi \quad \text{Équation 4}$$

Cette expression est valable lorsqu'il n'existe pas d'interaction hydrodynamique entre les gouttes et que la fraction volumique de la phase dispersée ne dépasse pas 2%. Cependant, des travaux montrent que cette expression continue à donner une bonne approximation jusqu'à une fraction volumique de 10%.

Pour les suspensions concentrées, où ils existent des interactions hydrodynamiques entre les particules, la détermination de la viscosité devient bien plus complexe. Pour faire face à ce problème, plusieurs auteurs ont proposé des relations semi-empiriques.

Un des modèles de calcul de la viscosité d'une suspension concentrée a été proposé par Snabre et Mills [Snabre et Mills, 1999] :

$$\eta_r = \frac{1 - \Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}}\right)^2} \quad \text{Équation 5}$$

où  $\Phi_{\max}$  est la concentration d'entassement maximale. Il a suggéré de prendre  $\Phi_{\max} = 4/7$  pour des sphères rigides monodisperses. Pour des suspensions polydisperses, la valeur de  $\Phi_{\max}$  augmente puisque les particules plus petites peuvent se placer dans les espaces laissés entre les particules plus grandes. Tout ce qui a été cité ci-dessus ne concerne que les interactions purement hydrodynamiques. Cependant, dans une suspension, les particules peuvent s'organiser pour former des structures tridimensionnelles de plus grandes tailles, ce qui modifiera le comportement rhéologique de la suspension. C'est le cas des particules qui possèdent des forces d'attraction entre elles et qui forment des agrégats.

Les agrégats peuvent être plus ou moins compacts et plus ou moins poreux. Un agrégat poreux est caractérisé par son volume apparent qui est supérieur à la somme des volumes de chaque particule élémentaire le constituant. Par conséquent la fraction volumique effective  $\Phi_{\text{eff}}$  remplace la fraction volumique dans le calcul de la viscosité relative d'une suspension concentrée.

La fraction volumique effective  $\Phi_{\text{eff}}$  peut donc être considérée comme une variable indiquant la limitation du transport des suspensions d'hydrates. Théoriquement, la fraction volumique maximale correspond à la fraction maximale d'empilement de sphères monodisperses  $\Phi_{\max}$  égale à environ 60%. Le bouchage d'une conduite pétrolière ou autre est le résultat du dépassement de cette fraction volumique.

#### 1.4. Mesures de la viscosité avec des rhéomètres capillaires en régime permanent

Quand le comportement rhéologique d'un fluide est inconnu il peut être déterminé en régime laminaire en exprimant, en fonction des valeurs accessibles expérimentalement, la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  [Midoux, 1993].

Un fluide est soumis à un écoulement laminaire par l'imposition d'un écoulement dans une conduite, et peut être caractérisé par la mesure de la perte de charge  $\Delta P$ , par la longueur de conduite  $L$  et par le débit volumique du fluide  $Q$ .

Un bilan de quantité de mouvement appliqué à un fluide en écoulement dans une conduite cylindrique permet d'exprimer la contrainte de cisaillement à la paroi en fonction de la perte de charge linéaire  $\Delta P/L$  comme [Midoux, 1993]:

$$\tau_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad \text{Équation 6}$$

La vitesse de cisaillement d'un fluide en écoulement laminaire est définie comme le gradient de vitesse local. Pour un fluide newtonien le gradient de vitesse local à la paroi est exprimé en fonction de la vitesse débitante ( $\bar{U}$ ) et du diamètre de conduite ( $D$ ) [Midoux, 1993].

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8\bar{U}}{D} \quad \text{Équation 7}$$

L'Equation 2 décrit le coefficient de viscosité pour une vitesse de cisaillement donnée. Dans le cas de fluides dits newtoniens le coefficient de viscosité est constant et appelé viscosité absolue, tandis qu'il est appelé viscosité apparente lorsqu'il dépend de la vitesse de cisaillement.

Le coefficient de frottement peut aussi être défini en fonction de la contrainte de cisaillement  $\tau_w$  comme montré dans l'Equation 8 [Midoux, 1993].

$$f = \frac{\tau_w}{\frac{1}{2}\rho\bar{U}^2} \quad \text{Équation 8}$$

En prenant la valeur de  $\tau_w$  donnée par l'Equation 6, la perte de charge linéaire due au frottement peut être calculée par [Midoux, 1993] :

$$\left| \frac{\Delta P}{L} \right| = f \frac{2\rho\bar{U}^2}{D} \quad \text{Équation 9}$$

où  $D$  est le diamètre du tube et  $\rho$  la masse volumique du fluide.

Dans le cas de l'écoulement laminaire, le coefficient de frottement s'exprime analytiquement de manière exacte par [Midoux, 1993] :

$$f = \frac{16}{R_e} \quad \text{Équation 10}$$

où  $R_e$  est le nombre de Reynolds défini par :

$$R_e = \frac{\rho\bar{U}D}{\eta} \quad \text{Équation 11}$$

Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel qui permet de caractériser le type d'écoulement : d'une manière générale quand le  $Re < 2100$  l'écoulement est laminaire et quand le

$Re > 10000$  l'écoulement est turbulent. Le régime est qualifiée de régime intermédiaire lorsque  $2100 < Re < 10000$ .

Dans le cas de l'écoulement turbulent, le calcul de  $f$  n'est plus possible de façon analytique en raison du caractère indéterminé de ce régime d'écoulement. De nombreuses lois empiriques sont disponibles dans la littérature pour estimer ce coefficient de frottement en régime turbulent.

Entre autres, la loi de Colebrook [**Colebrook, 1939**] qui propose une relation implicite pour la détermination de  $f$  est à l'origine des abaques modernes de coefficients de frottements :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4 \log \left( \frac{\varepsilon / D}{3,7} + \frac{1,255}{R_e \sqrt{f}} \right) \quad \text{Équation 12}$$

où  $\varepsilon$  est la rugosité (exprimée en  $m$ ).

Une autre relation du coefficient de frottement est proposée par Jain à travers l'Equation 13.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2,28 - 4 \log \left( \frac{\varepsilon}{D} + \frac{21,25}{R_e^{0,9}} \right) \quad \text{Équation 13}$$

## 2. La formation et l'agglomération des particules d'hydrate en écoulement

### 2.1. Dispositifs expérimentaux existants

Il existe quelques dispositifs expérimentaux permettant l'étude de la formation des hydrates de gaz en écoulement. Le Tableau 1 présente quelques exemples des dispositifs utilisés dans le monde ainsi que leurs dimensions, pressions d'usage et particularités de fonctionnement.

Tableau 1 : Les dispositifs expérimentaux existants.

Lieu	Centre	Diamètre (m)	Longueur (m)	Pression (bar)	Particularités
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	3,17		
Houston, Texas, USA	Texaco upstream technology	0,049	31,7	137	Circulation réalisée par pompe Leistriz
Solaize, France	IFP	0,05	140	100	Circulation réalisée par pompe Moineau
Saint-Etienne, France	Ecole Nationale Supérieure des Mines	0,0127	42	100	Circulation réalisée par gas-lift: pas de dégradation de la structure des hydrates
Pau, France	Total	0,0254	17,5	100	Circulation réalisée par pompe Moineau
		0,0254	33,6	150	

### 2.2. Comportement rhéologique d'une suspension d'hydrates de gaz

Sous certaines conditions thermodynamiques et en présence de gaz naturel, les gouttelettes d'eau d'une émulsion eau / huile cristallisent en particules d'hydrate et forment une suspension de particules d'hydrate. Une fois formées, les particules d'hydrates sont capables de créer des agglomérats grâce aux particules d'eau restantes. Ces agglomérats sont soumis à deux forces concurrentes, la force d'adhésion ( $F_a$ ) dépendante de l'huile qui a tendance à faire augmenter leur taille et le taux de cisaillement ( $\gamma$ ) dépendant du débit et du diamètre de la conduite qui a l'effet inverse, de destruction des agrégats.

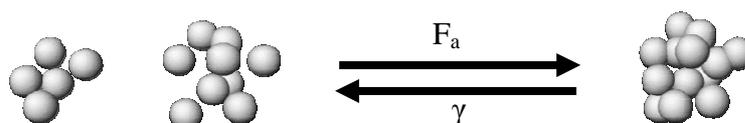


Figure 9 : Taille équilibre d'agglomérat par la force d'adhésion et taux de cisaillement.

L'agglomération entre particules a vocation à créer des objets poreux, c'est-à-dire de volume extérieur supérieur à la somme des volumes des particules les composants. Ceci faisant sans variation du volume total de la suspension, il en résulte une augmentation de la fraction volumique occupée par la phase dispersée et de la viscosité.

Différents mécanismes ont été proposés pour décrire ce phénomène d'agglomération.

Selon Palermo *et al.* [Palermo *et al.*, 2005] l'agglomération ne provient pas du contact entre deux particules d'hydrate mais entre une particule d'hydrate et une goutte d'eau liquide. Le mécanisme proposé pour décrire ce processus est représenté sur la Figure 10. Ce mécanisme peut aussi se traduire dans une équation ressemblant à une équation de réaction, Equation 14.

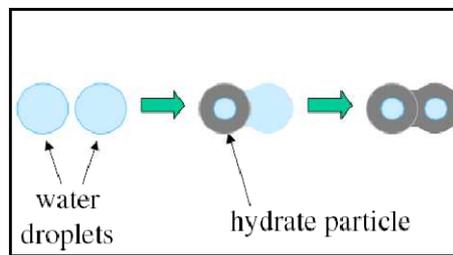


Figure 10 : Mécanisme d'agglomération d'hydrates dans les émulsions [Palermo *et al.*, 2005].

L'équation 14 traduit qu'un agrégat contenant (i+1) particules primaires provient de l'agglomération entre un agrégat contenant (i) particules primaires et une goutte d'eau (0). Si le système possède des propriétés anti-agglomérantes, les gouttes s'évitent empêchant la cristallisation par contact et l'agglomération.

Ce modèle a permis d'interpréter des tests réalisés dans la boucle Lyre de l'IFP-Lyon. La Figure 11 présente une comparaison entre le modèle et l'expérience effectuée sous écoulement laminaire à une vitesse de  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , avec une fraction massique d'eau égale à 20% [Palermo *et al.*, 2005].

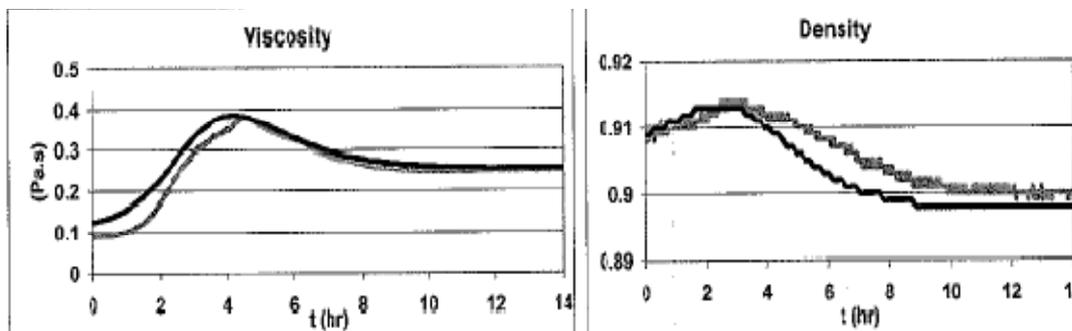


Figure 11 : Comparaison entre modèle et expérience [Palermo *et al.*, 2005].

Les auteurs proposent que dans un premier temps, l'augmentation de la viscosité est le résultat à la fois du processus d'agglomération et de l'appauvrissement en gaz de la phase huile. La dissolution du gaz dans l'huile mène ensuite à une diminution de la viscosité et de la masse volumique. En effet la masse volumique des hydrates étant 10% inférieure à celle de l'eau, la formation d'hydrate a tendance à faire diminuer la densité globale. Sur la courbe de masse volumique, suite à la formation des hydrates, la masse volumique augmente, à cause de l'appauvrissement du gaz dans l'huile puis diminue pour atteindre un plateau. Cette diminution est interprétée par une nouvelle dissolution de gaz dans l'huile.

Camargo *et al* [Camargo *et al.*, 2001] ont utilisé la boucle de circulation Lyre de l'IFP-Lyon pour étudier les propriétés rhéologiques des suspensions d'hydrates dans des bruts asphalténiques. Le rôle des asphaltènes dans le transport des hydrates commence par leur participation, en tant que tensioactif, à la formation d'une émulsion stable, et puis le maintien des particules d'hydrate sous forme dispersée une fois qu'elles se sont formées. Les particules solides seront transportables comme une suspension dans l'huile. Ils ont développé un nouveau modèle à partir du modèle de Snabre et Mills [Mills *et al.*, 1999]. Pour cela, ils ont considéré les particules élémentaires d'hydrates comme étant des sphères monodisperses de rayon  $r$ . Ils ont utilisé l'équation proposée par Jullien [Jullien *et al.*, 1984] pour définir l'agrégation des particules d'hydrate comme des objets fractals de dimension fractale  $D_f$  et de rayon de giration  $R_g$  en fonction du nombre de particules primaires  $N_p$  contenues dans l'agrégat.

$$N_p \approx \left( \frac{R_g}{r} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 15}$$

En toute rigueur, cette description en objet fractal n'est valable que lorsque la taille des agrégats est nettement supérieure à celle des particules primaires. Néanmoins, par continuité, l'Equation 15 peut rester valide lorsque  $N_p$  tend vers 1 et en considérant que  $D_f$  devient un paramètre empirique.

La dimension fractale empirique pour les agrégats sous cisaillement est généralement comprise entre 2 et 3 suivant les mécanismes d'agglomération agrégat-agrégat ou particule-agrégat. Potanin *et al* [Potanin *et al.*, 1991] ont montré que le mécanisme agrégat-agrégat est le mécanisme dominant sous écoulement avec cisaillement.

En partant de l'hypothèse que les agrégats sont des objets fractals, pour prendre en compte le caractère fractal des agrégats, Camargo *et al.* [Camargo *et al.*, 2001] ont écrit que la fraction volumique effective de la phase dispersée est obtenue par l'expression :

$$\Phi_{eff} = \Phi \left( \frac{R_g}{r} \right)^{3-D_f} \quad \text{Équation 16}$$

En raison de la structure fractale des agrégats, une concentration volumique effective de la phase dispersée  $\Phi_{eff}$  doit être utilisée à la place de la concentration volumique réelle du modèle de Snabre et Mills [Mills *et al.*, 1999].

$$\eta_r = \frac{(1 - \Phi_{eff})}{(1 - \Phi_{eff} / \Phi_{max})^2} \quad \text{Équation 17}$$

Les mêmes auteurs se sont intéressés aussi à la taille maximale que peut atteindre un agrégat soumis à un cisaillement donné. Pour cela, ils ont considéré que l'attrition dépend des forces de cisaillement, et que la formation des agrégats dépend des forces d'attraction, ( $F_a$ ) entre les particules primaires. A partir d'un bilan de forces d'attrition et d'attraction appliquées sur l'agrégat, le diamètre maximal d'un agrégat présent dans une suspension en écoulement laminaire est exprimé de la manière suivante :

$$D_{A,max} \approx \left[ \frac{F_a (r)^{2-D_f}}{\eta_r \dot{\gamma}} \right]^{\frac{1}{4-D_f}} \quad \text{Équation 18}$$

Camargo a comparé les résultats d'expériences réalisées avec deux fractions volumiques en particules différentes :  $\Phi = 0,134$  et  $\Phi = 0,274$  avec les calculs effectués par son modèle (Figure 12). Il a utilisé une dimension fractale  $D_f$  égale à 2,5 ; la concentration maximale d'empilement a été fixée à  $\Phi_{max} = 4/7$  et le diamètre des particules primaires à  $d_p = 1,5 \mu\text{m}$  d'où  $r = d_p/2$ . La viscosité ( $\eta_0$ ) de la phase continue a été déterminée et est égale à  $60.10^{-3} \text{ Pa.s}$  à  $7,5^\circ\text{C}$ .

La force d'attraction entre les particules d'un même agrégat a ainsi été estimée à 1,2 nN, puis  $F_a/r$  à 1,6 mN/m.

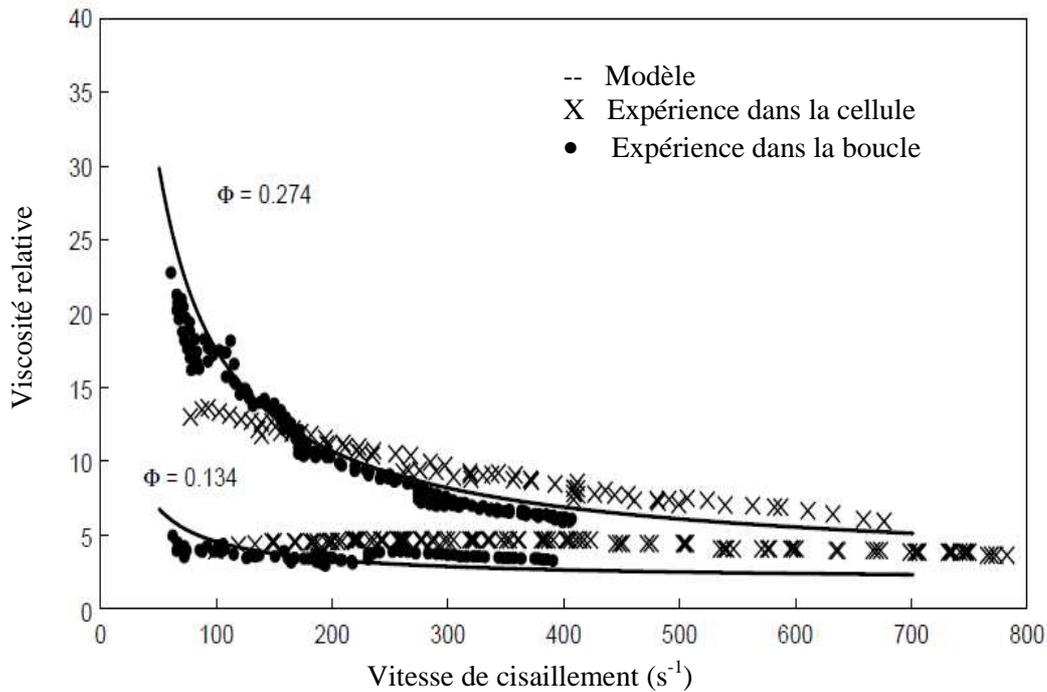


Figure 12 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience [Camargo et al., 2001].

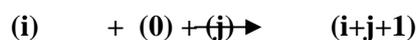
La Figure 12 montre que l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), pour différentes fractions volumiques, est bien décrite par ce modèle.

Fidel-Dufour *et al.* [Fidel-Dufour *et al.*, 2004] ont utilisé la boucle de circulation « Archimède » de l'ENSM-SE pour étudier l'influence des additifs anti-agglomérants sur l'agrégation des particules d'hydrates de méthane dans une émulsion d'eau dans du dodécane. Un autre mécanisme d'agglomération a ensuite été proposé.

Le modèle proposé décrit le processus de cristallisation comme un phénomène limité par le transfert du gaz dans la phase huile en raison de la consommation de gaz dissous dans l'huile à l'interface de chaque gouttelette d'eau.

Les effets d'agglomération ont été attribués à la collision entre une gouttelette d'eau et deux autres objets (particule élémentaire d'hydrate ou agglomérat), la gouttelette d'eau jouant le rôle de pont capillaire entre les deux objets. De ce fait, la formation d'agglomérats très poreux est attendue car les ponts sont assurés uniquement par les gouttes d'eau qui se convertissent en hydrate de gaz au fur et à mesure que la cristallisation progresse.

La réaction de l'agglomération pour ce cas s'écrit :



Équation 19

Ce mécanisme nécessite une collision ternaire rendue favorable par la proximité des particules et des gouttes. Les auteurs ont d'abord vérifié qu'avec une faible teneur en eau de 7% volumique et une concentration en additif suffisante (0,1% en masse par rapport à l'huile), le processus d'agglomération n'a pas lieu (la formation d'hydrate ne modifie pas significativement la viscosité du système). Les tests effectués avec des teneurs en eau plus importantes montrent que le phénomène d'agglomération induit une augmentation de la viscosité apparente de la suspension de particules d'hydrates.

Par résolution de l'équation de bilan de population, Fidel-Dufour *et al.* ont proposé l'Equation 20 pour calculer la fraction volumique effective:

$$\Phi_{eff} = \Phi \left[ N_0 + N_1 + \sum_{k=2}^{\infty} \left( \frac{2k-1}{S} \right)^{3/D_f} N_k \right] \quad \text{Equation 20}$$

où  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_k$  sont respectivement les concentrations en gouttes d'eau liquide, en gouttes cristallisées et en agrégats de  $k$  particules primaires et  $S$  est un facteur de structure.

La dimension fractale  $D_f$  a été prise dans l'intervalle [1,6 ; 1,9]. La comparaison de la viscosité relative calculée par la loi de Mills à partir de la fraction volumique effective obtenue par l'Eq. 20 et de la viscosité relative expérimentale est présentée sur la Figure 13.

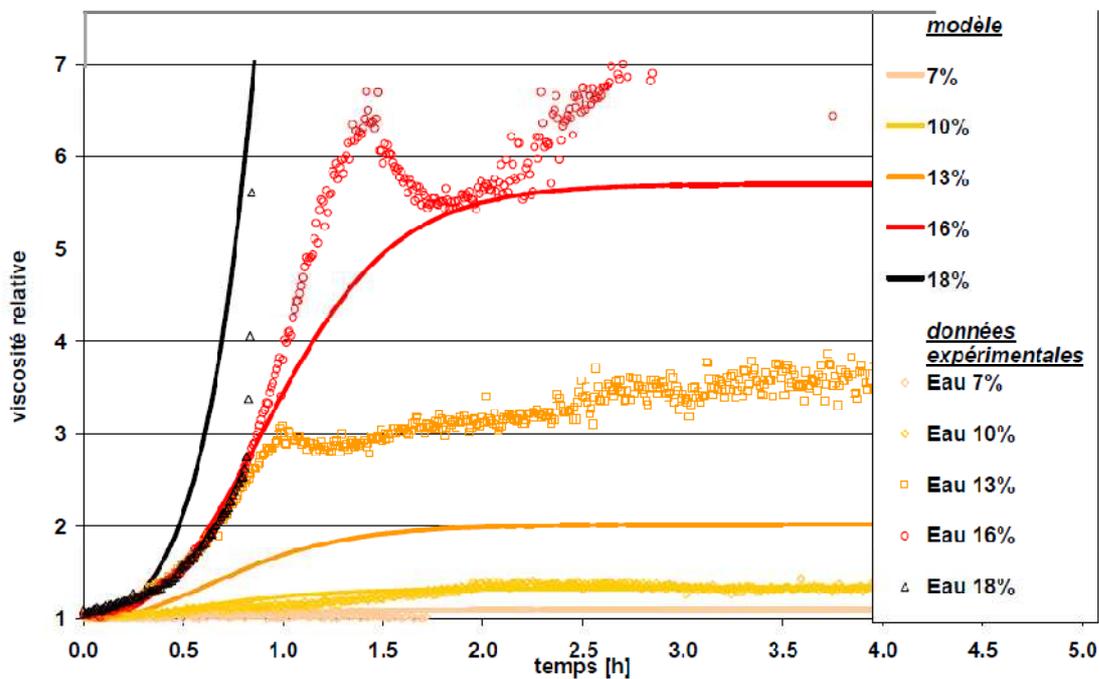


Figure 13 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience [Fidel-Dufour *et al.*, 2004].

Ce modèle représente correctement les expériences réalisées dont la principale caractéristique est l'augmentation significative de la viscosité avec la quantité d'eau présente dans l'émulsion.

Une étude récente menée à l'IFP a permis d'étudier les comportements d'une suspension d'hydrates de fréon dans une émulsion eau dans huile avec un tensioactif (asphaltène) [Colombel *et al.*, 2008]. Cette étude a permis de réaliser un modèle pour interpréter l'évolution de la viscosité dans une suspension d'hydrates par des mécanismes d'agglomération entre les particules d'hydrates. Les essais expérimentaux étaient réalisés dans un rhéomètre (Hélice RMN) de façon à suivre l'évolution de la viscosité de la suspension d'hydrates au cours de la cristallisation.

Les auteurs ont observé que les courbes de viscosité expérimentale au cours du temps ont toutes la même allure et sont caractérisées par les trois étapes suivantes (Figure 14) :

- (a) Augmentation brutale de la viscosité,
- (b) Diminution de la viscosité,
- (c) Plateau de viscosité jusqu'à la fin de l'expérience.

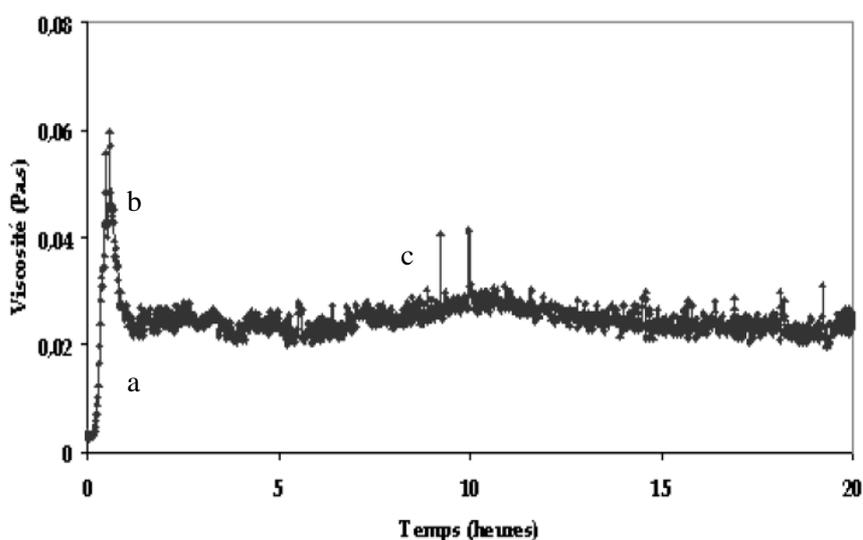


Figure 14 : Evolution de la viscosité pendant la cristallisation/agglomération isotherme et l'agglomération de particules d'hydrate de fréon.

Selon Colombel *et al.* [Colombel *et al.*, 2008] la viscosité augmente rapidement (Figure 14, partie a) en raison du mécanisme d'agglomération. Cette agglomération conduit à une augmentation de la fraction volumique effective comme montré sur la Figure 15.

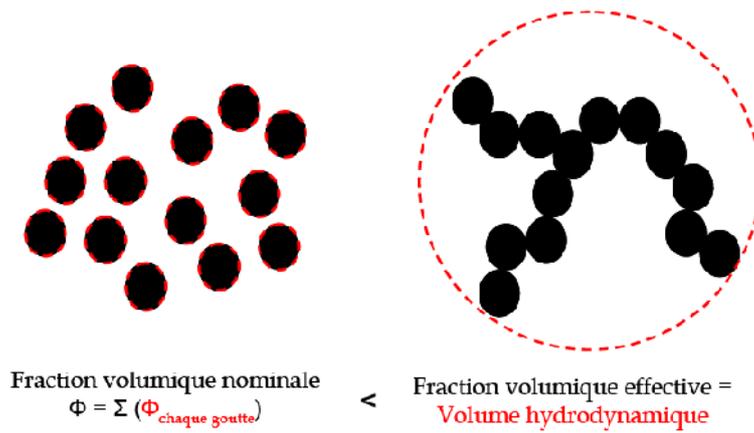


Figure 15 : Représentation de la fraction volumique effective d'un agglomérat [Colombel et al., 2008].

Ensuite (Figure 14, partie b), la diminution de viscosité peut être interprétée par trois phénomènes : la rupture, l'érosion des agglomérats (Figure 16) et/ou le réarrangement par compaction des agglomérats (Figure 17).

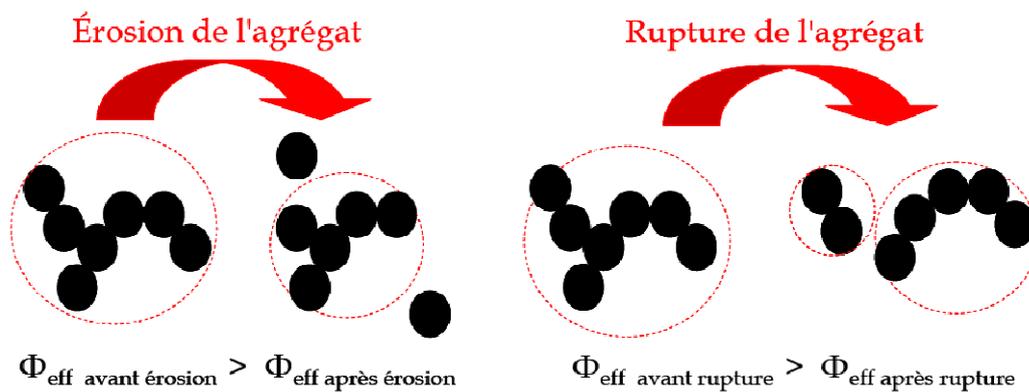


Figure 16 : Schéma de la rupture ou de l'érosion d'un agglomérat après sa formation [Colombel et al., 2008].

### Réarrangement ou Compaction de l'agrégat

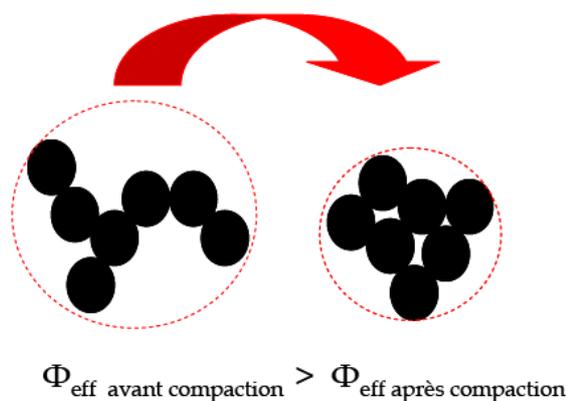


Figure 17 : Schéma de la compaction ou du réarrangement d'un agglomérat après sa formation [Colombel et al., 2008].

Enfin (Figure 15, partie c), l'état final de viscosité constante a été expliqué selon le modèle de Camargo. C'est à dire la taille finale des agglomérats est atteinte par conséquence à l'équilibre des forces de cohésion des agrégats et des contraintes liées au cisaillement.

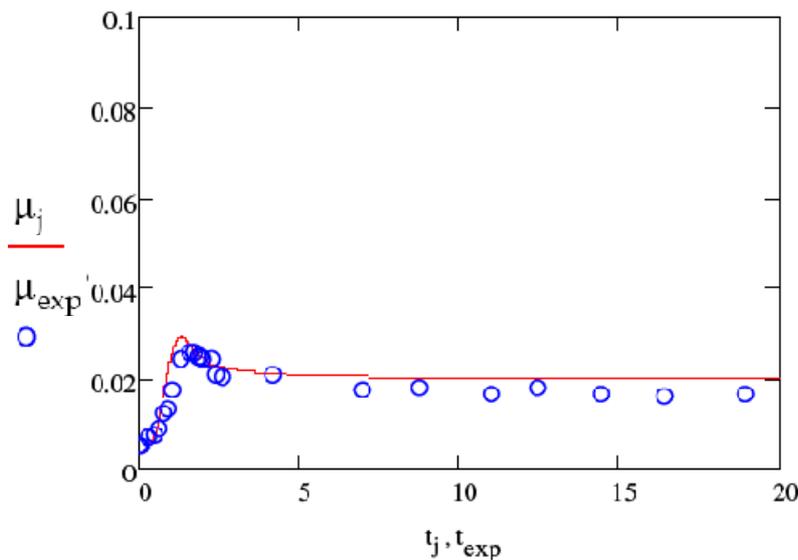
La modélisation de chaque étape a été faite par résolution des bilans de population pour les gouttelettes d'eau et les particules cristallisées dans la suspension avec deux modèles : un modèle d'agglomération par contact qui donne une taille maximale d'agglomérat entraînant un pic de viscosité suivi d'un autre modèle qui entraîne une réduction de la viscosité jusqu'à une viscosité finale constante due à la rupture ou érosion des agglomérats.

Les paramètres ajustés du modèle sont:

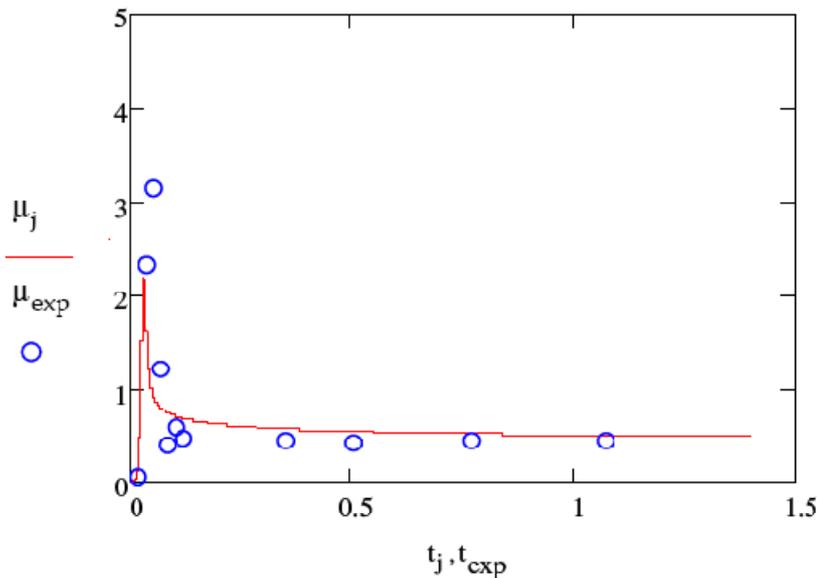
- La pression de cohésion,
- La dimension fractale,
- Le temps caractéristique de cristallisation,
- Le temps caractéristique d'agglomération.

Après avoir testé la sensibilité de ces paramètres, les auteurs ont comparé le modèle avec les résultats expérimentaux.

Quelques exemples de confrontations de courbes expérimentales aux modèles sont présentés sur la Figure 18.



**Fraction volumique en eau de 15.1% et vitesse de cisaillement de  $100s^{-1}$**



**Fraction volumique en eau de 33.6% et vitesse de cisaillement de 500s<sup>-1</sup>**

Figure 18 : Comparaison de la viscosité relative entre le modèle et l'expérience.

Les auteurs ont pu conclure que le modèle décrit correctement les expériences réalisées (Figure 18) et qu'il permet de comprendre les différents mécanismes d'agglomération dans une suspension d'hydrate. En effet, ce modèle comporte un terme d'agglomération qui représente une agglomération par contact, et un terme de rupture qui représente une agglomération limitée par le cisaillement. Ces deux termes permettent de modéliser toute la réponse rhéologique des suspensions d'hydrate. Ce modèle donne accès aux paramètres de cinétique de cristallisation et d'agglomération, ainsi qu'aux paramètres de structure des agglomérats.

### 3. La sonde FBRM de LASENTEC

La compréhension des processus d'agglomération des particules d'hydrates de gaz pourrait être approfondie par la mesure des distributions de tailles de particules dans la suspension au cours de la cristallisation. La sonde FBRM fourni par LASENTEC permet de suivre *in-situ* et en continu l'évolution de la taille des gouttelettes ou des particules d'hydrates de gaz dans le mélange en circulation. Il s'agit d'une méthode basée sur des mesures de longueurs de cordes dans un intervalle de taille de particules entre 0,5 $\mu$ m et 1024 $\mu$ m dans des suspensions diluées ou concentrées.

#### 3.1. Principe de fonctionnement de la sonde FBRM

Le principe de mesure de la sonde FBRM est simple : le faisceau émis par une diode laser est focalisé dans la suspension à proximité de la sonde grâce à une lentille soumise à une rotation

excentrée (Figure 19 (a)). Cette rotation a pour effet de déplacer le point focal selon un motif circulaire dont l'amplitude et l'éloignement dépendent des réglages de l'appareil.

La réflexion du faisceau sur les particules crée en retour un signal pulsé, transmis au détecteur par fibre optique. La vitesse linéaire de balayage du rayon focal étant constante ( $V_b$ ), la durée des impulsions acquises ( $\Delta t$ ) est proportionnelle aux «longueurs de cordes» des particules ayant croisé le faisceau, de sorte qu'il est possible, par comptage, de reconstruire les classes de cordes (Figure 19 (b)). La distribution en longueur de cordes (CLD) est le nombre de cordes mesurées, lors d'un balayage, réparties sur  $n$  canaux (Figure 19 (c)).

La Figure 19 présente le principe de fonctionnement de la sonde FBRM.

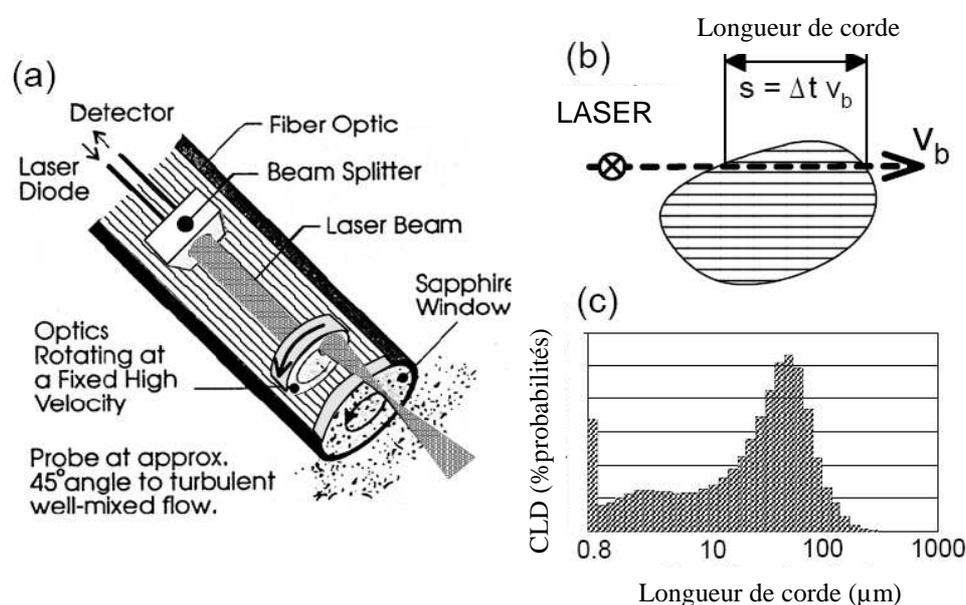


Figure 19 : Principe de fonctionnement de la sonde FBRM. (a) : Description de la sonde FBRM, (b) : Mesuré de la longueur de corde, (c) : Distribution en longueur de corde mesurée [source Lasentec®].

## 3.2. Mesure de la longueur de corde

### 3.2.1. Longueurs de cordes d'une particule

La CLD fournie par une sonde FBRM est différente de la distribution en taille de particules (PSD) fournie par des appareils classiques d'analyse granulométrique. Plusieurs appareils ont leur fonctionnement basé sur l'hypothèse que le signal obtenu correspond à une particule sphérique, ce qui permet de calculer un diamètre équivalent. Par contre, une des caractéristiques de la sonde FBRM c'est qu'elle ne fait aucune hypothèse par rapport à la forme de la particule : une longueur de corde correspond simplement à une distance entre deux points quelconques situés dans la bordure de la surface de l'objet. Par conséquent, même une simple particule peut donner origine à

une CLD. Une sonde FBRM mesure typiquement plusieurs milliers de cordes par seconde. Ces cordes sont ensuite groupées en classes de longueur de cordes, ce qui aboutit à une distribution en longueur de cordes (CLD).

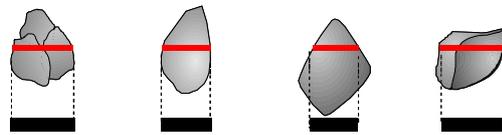


Figure 20 : Exemple des mesures de la longueur de corde [source Lasentec®].

### 3.2.2. Effet du masque et de l'ombre

Comme présenté sur la Figure 21, si une particule A, plus grosse qu'une particule B est située devant B, alors le faisceau LASER ne peut pas détecter la particule B. De même si la particule B est située partiellement devant A, la sonde considère une seule particule. Ces deux effets sont appelés l'effet du masque et de l'ombre (Figure 21).

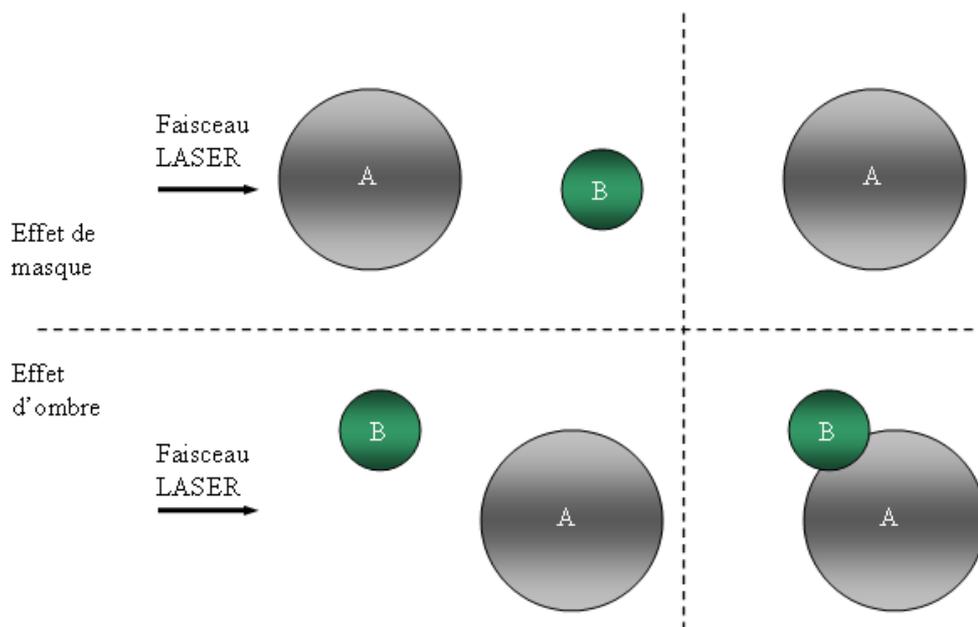


Figure 21 : Effet de masque et ombre [Barthe, 2006].

### 3.2.3. Effet de la réflexion de la particule sur la mesure de la CLD

Les travaux de Turner *et al.* [Turner *et al.*, 2005] ont utilisé la sonde FBRM au cours de la formation d'hydrates de gaz. Ils se sont intéressés à la formation d'hydrates de  $\text{CH}_4$  à partir d'une émulsion d'eau dans un pétrole brut en réacteur agité et en écoulement dans la boucle d'ExxonMobil à Houston. Ces travaux ont montré que le nombre de particules détectées par la sonde FBRM dépend de la réflexion de la particule. Par exemple, la surface d'une gouttelette d'eau étant plus lisse que celle d'une particule d'hydrate reflétera plus la lumière que celle-ci. Par

conséquent, le nombre de gouttelettes d'eau enregistré par la sonde sera plus important que le nombre de particules d'hydrate même si elles sont présentes dans le milieu avec la même concentration. La Figure 22 présente le nombre total de particules (gouttelette/hydrate) mesurées par la sonde FBRM en fonction de la quantité d'eau convertie en hydrates. Il a été observé que le nombre de cordes qui peut être relié au nombre de particules en suspension diminue très rapidement dès le début de la formation d'hydrates et après un certain temps atteint un plateau interprété comme la fin de la formation d'hydrates.

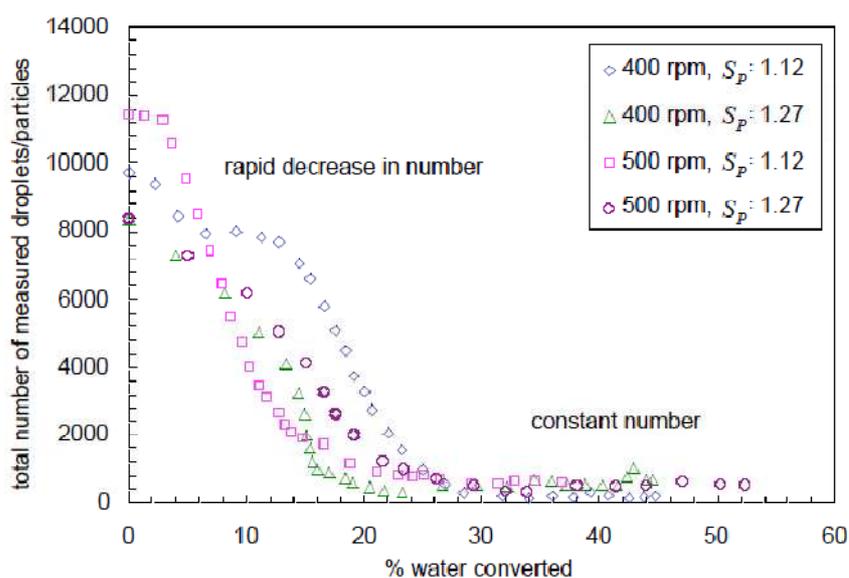


Figure 22 : Nombre total de particules (gouttelette/hydrate) mesuré sur la boucle par FBRM en fonction de la quantité d'eau convertie en hydrate avec variation de la vitesse d'agitation et la quantité de gaz ( $S_p$ ) [Turner et al., 2005].

### 3.3.4. Traitement des données

#### a. Acquisition de données par la sonde FBRM

Au cours d'une expérience, la sonde FBRM peut mesurer des longueurs de cordes comprises entre  $0,5 \mu\text{m}$  et  $1024 \mu\text{m}$ . Cette gamme de tailles est divisée en 1324 intervalles répartis linéairement. Ces intervalles sont groupés de la façon suivante :

- $\Delta l = 0,25 \mu\text{m}$  pour  $0 < l < 100 \mu\text{m}$
- $\Delta l = 1,00 \mu\text{m}$  pour  $101 < l < 1000 \mu\text{m}$

Les longueurs de cordes mesurées sont alors rassemblées et comptées pour chaque intervalle. La distribution en longueurs de cordes brutes est alors donnée en nombre par intervalle et par seconde.

*b. Traitement de données par l'utilisateur*

Après avoir mesuré la CLD brute par la sonde FBRM, l'utilisateur peut représenter en graphique ces résultats. Ainsi le groupement définitif des intervalles peut être réparti par ordre linéaire ou logarithmique, le nombre d'intervalles et le domaine de tailles concernées sont également des paramètres laissés au choix de l'utilisateur.

*c. Longueur de corde moyenne*

Des longueurs de corde moyennes peuvent aussi être calculées par le logiciel de traitement des données de la sonde FBRM. Les expressions mathématiques utilisées pour calculer la longueur de corde moyenne sont les suivantes :

- non pondérée (moyenne en nombre) :

$$L_{moy} = \frac{\sum_{1 \leq i \leq M} f(i)l_i}{\sum_{1 \leq i \leq M} f(i)} \quad \text{Équation 21}$$

- pondérée au carré (moyenne en surface) :

$$L_{moy}^2 = \frac{\sum_{1 \leq i \leq M} f(i)l_i^3}{\sum_{1 \leq i \leq M} f(i)l_i^2} \quad \text{Équation 22}$$

où  $M$  est le nombre d'intervalles,  $l_i$  est le centre de  $i^{th}$  intervalle et  $f(i)$  est la probabilité de mesurer une corde de longueur comprise dans l'intervalle  $i$ .

Darbouret [Darbouret, 2006] a procédé à des simulations numériques pour évaluer la pertinence de cette longueur moyenne par rapport au diamètre moyen. Dans un premier temps, l'auteur a défini des populations de particules (sphères monodisperses, sphère avec une distribution normale ou log-normale etc...). Dans un deuxième temps l'auteur a généré la distribution de taille de cordes correspondante grâce à des équations disponibles dans la littérature. Enfin, l'auteur a calculé la longueur de corde moyenne non pondérée et pondérée au carré.

Pour une population de sphères monodisperses, le rapport longueur de corde moyenne par la taille moyenne est toujours inférieur à 1. Pour la longueur de corde moyenne non pondérée, ce rapport est égal à 0,8 et pour la longueur de corde moyenne pondérée au carré, ce rapport est égal à 0,9.

Pour une population de sphères polydisperses, ce rapport est supérieur à celui dans le cas de population de sphère monodisperse et supérieur à 1 pour des populations très polydisperses.

### 3.3.5. Modes Fine/Coarse

Deux types de traitement du signal sont possibles avec la sonde FBRM : un type appelé « Fine » (F) et un autre appelé « Coarse » (C). Dans le cas (F) toutes les longueurs de cordes mesurées des particules élémentaires sont comptabilisés alors que dans le second cas (C) sont comptabilisés les longueurs de cordes des agrégats uniquement (Figure 23).

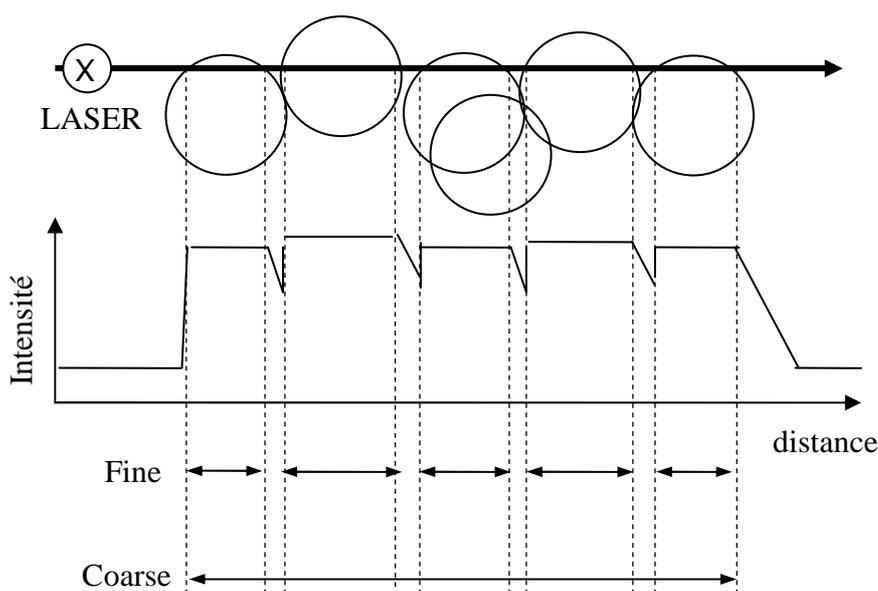


Figure 23 : Illustration des mesures de longueurs de cordes dans les modes « Fine » et « Coarse » sur le même agrégat.

### 3.4. Application de la sonde FBRM dans le domaine de la cristallisation

Par analyse des informations trouvées dans la littérature on peut distinguer deux types d'études de la sonde FBRM dans le domaine de la cristallisation. Une première méthode consiste à utiliser qualitativement les informations fournies par la sonde afin de compléter l'étude de comportement des particules en suspension [Richmond, Fawell *et al.*, 1998; Clarke & Bishnoi, 2004-2005, Turner *et al.*, 2005 ; Pauchard *et al.*, 2007 ; Darbouret *et al.*, 2008]. D'autres études ont pour but de comprendre le mode de fonctionnement et les limitations de la sonde. Ces dernières reposent souvent sur une comparaison du signal transmis par la sonde à celui que fournit une autre méthode de mesure granulométrique [Fawell *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2005; Pons *et al.*, 2006; David *et al.*, 2008].

### 3.4.1. Complément des études des particules en suspension

En utilisant une sonde FBRM, Richmond *et al.* [Richmond *et al.*, 1998] ont étudié les phénomènes d'agglomération au sein d'une suspension de SiO<sub>2</sub> à laquelle sont ajoutées des particules de TiO<sub>2</sub>. Il a été observé que les évolutions de l'intensité de la contrainte de cisaillement et de la longueur de corde moyenne sont comparables. Ce phénomène est interprété par la formation d'agrégats mixtes (TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>) dans la suspension.

L'application de la sonde FBRM dans le domaine des hydrates de gaz a été utilisée par Clarke et Bishnoi [Clarke et Bishnoi, 2004-2005]. Ils ont étudié la cinétique de formation des hydrates de CO<sub>2</sub> dans de l'eau en réacteur agité sous pression. La longueur de corde moyenne au cours de la formation des hydrates a été pondérée par la surface des particules. Ils ont observé que le nombre de particules en suspension augmente très rapidement dès le début de la formation d'hydrates. Après un certain temps, le nombre de cordes, qui correspond au nombre de particules, atteint un plateau interprété par un phénomène d'équilibre entre l'apparition des cristaux d'hydrates et leur agglomération. La Figure 24 présente l'évolution du nombre total de particules mesurées au cours de la cristallisation des hydrates de CO<sub>2</sub>.

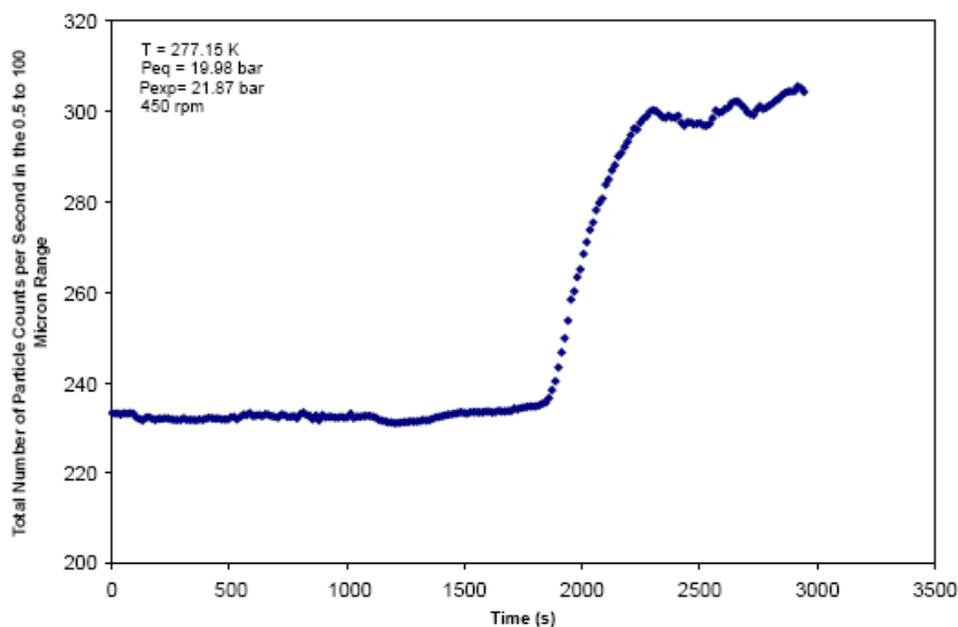


Figure 24 : Evolution du nombre de cordes mesurées au cours de la cristallisation des hydrates de CO<sub>2</sub> [Clarke et Bishnoi, 2004-2005].

Turner *et al.* [Turner *et al.*, 2005] ont également utilisé la sonde FBRM au cours de la formation d'hydrates de gaz. Ils se sont intéressés à la formation d'hydrates de CH<sub>4</sub> à partir d'une émulsion d'eau dans un pétrole brut en réacteur agité et en écoulement dans la boucle d'ExxonMobil à Houston. Ils ont observé que les CLD mesurées avant et après cristallisation sans agglomération sont identiques dans les deux dispositifs expérimentaux utilisés. Ceci leur a permis

de valider l'hypothèse selon laquelle les gouttelettes d'eau initialement dispersées dans l'émulsion sont transformées en hydrate selon un processus "d'enveloppement tout en gardant leur taille".

Pauchard *et al* [Pauchard *et al.*, 2007] ont utilisé la sonde FBRM pour étudier l'effet de l'agglomération due à la cristallisation d'une émulsion d'eau dans un pétrole brut en suspension d'hydrate de gaz. Les hydrates ont été formés sous écoulement dans la boucle Lyre de l'IFP-Lyon (0,05 cm de diamètre interne, 140 m de long). Une méthode a été utilisée pour déterminer avec plus de précision une fraction volumique effective en agrégat et la taille moyenne des agrégats. Il s'agit de distinguer l'effet de l'agglomération des particules d'hydrate de l'effet de la modification de la viscosité du pétrole brut sur l'évolution globale de la viscosité de la suspension. Le grossissement des objets transportés a été mis en évidence par la sonde FBRM et une bonne concordance a été observée entre le signal de la sonde FBRM et l'évolution de la fraction volumique effective en agrégat calculée à partir de l'estimation de la viscosité de la suspension d'hydrate.

Boxall *et al* [Boxall *et al.*, 2008] ont utilisé la sonde FBRM pour comparer la CLD avant la formation d'hydrates et après la dissociation d'une émulsion eau dans huile. Ils ont étudié la CLD sur deux types d'émulsion différente. Dans le premier cas, l'émulsion préparée par une grande vitesse d'agitation de  $8000 \text{ tour.min}^{-1}$ , et dans le second cas l'émulsion préparée à faible vitesse d'agitation de  $600 \text{ tour.min}^{-1}$ . Ils ont observé que les CLD mesurées avant et après dissociation sont identiques pour le premier cas. Par contre dans le second cas les CLD mesurées avant et après dissociation sont différentes (Figure 25). Cela leur a permis de conclure que l'émulsion dans le premier cas est stable.

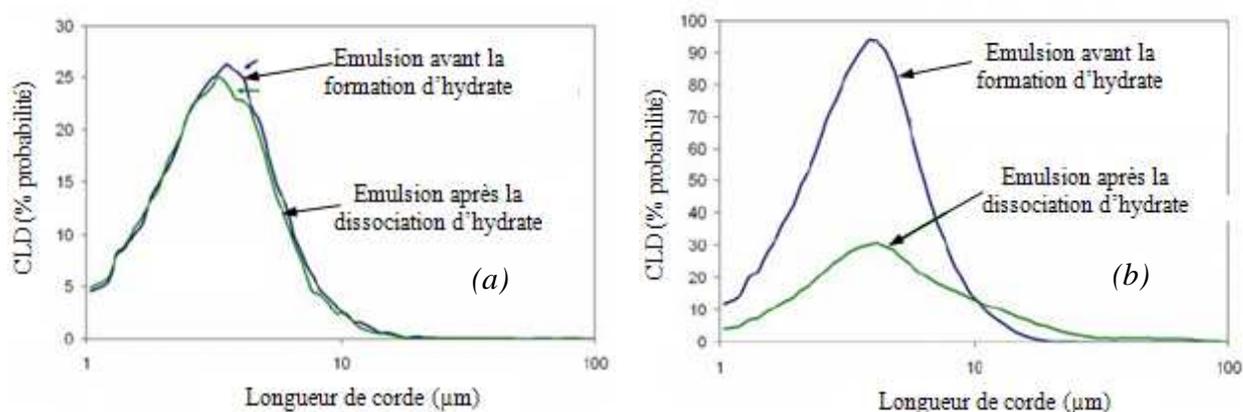


Figure 25 : Evolution de la CLD avant la formation hydrate et après dissociation, (a) émulsion préparée à grande vitesse d'agitation égale à  $8000 \text{ tour.min}^{-1}$ , (b) émulsion préparée à faible vitesse d'agitation égale à  $400 \text{ tour.min}^{-1}$  [Boxall *et al.*, 2008].

### 3.4.2 Compréhension du fonctionnement de la sonde FBRM

Les travaux de Heath et Fawell [Heath et Fawell, 2002] ont porté sur l'analyse du signal fourni par la sonde FBRM lors des mesures effectuées sur des suspensions d'aluminium dont les caractéristiques granulométriques sont connues et à fraction massique d'aluminium constante. Les modes des distributions mesurées (Figure 26) correspondent aux diamètres moyens des particules. Comme les particules de grande taille sont moins nombreuses que les petites particules (pour une même concentration massique) le signal mesuré a une amplitude plus faible, ce qui prouve que l'amplitude du signal fourni par la sonde FBRM peut être directement liée au nombre de particules en suspension.

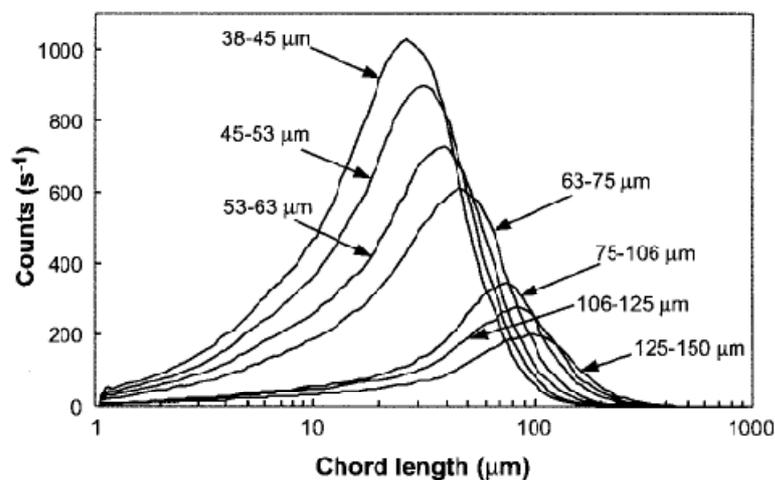


Figure 26 : Evolution des CLD (non pondérées) obtenues pour des suspensions d'aluminium de fraction massique 10% [Heath et Fawell, 2002].

Heath et Fawell [Heath et Fawell, 2002] ont également analysé les CLD pondérées obtenues par la sonde FBRM pour comparer à celles de différentes techniques granulométriques. Ces travaux ont été effectués avec des suspensions d'aluminium tamisées. Ils ont conclu que les CLD pondérées au carré sont en bon accord (superposition des modes des distributions) avec les PSD obtenues par diffraction LASER (Figure 27).

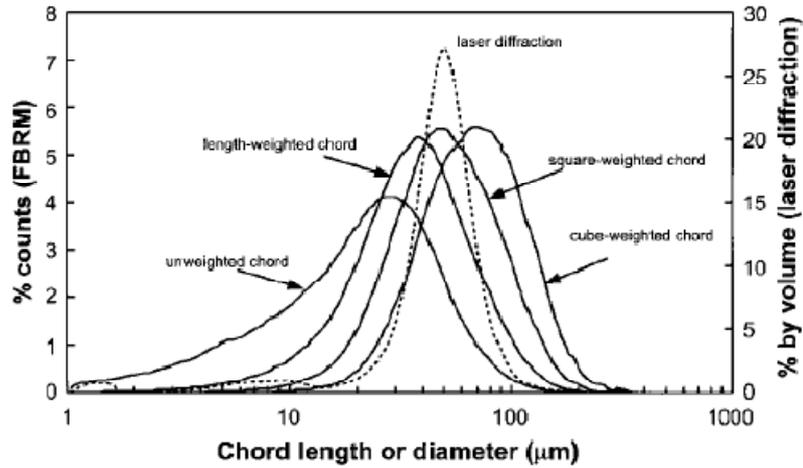
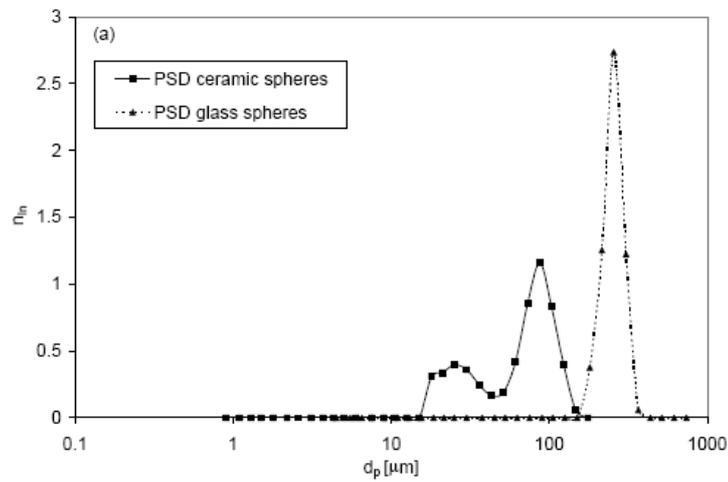


Figure 27 : Comparaison des CLD pondérées et de la PSD d'une suspension d'aluminium tamisée (45-53  $\mu\text{m}$ ) [Heath, Fawell, 2002].

Worlitschev [Worlitschev, 2003] a réalisé une comparaison entre PSD et CLD obtenues avec des suspensions de billes de verre et des sphères de céramique (Figure 28). Dans les deux cas, un élargissement de la distribution est observé. Dans le cas des billes de verre, cette différence est interprétée par le faible contraste optique entre l'eau et le verre. Par contre dans le cas des billes de céramique le phénomène n'est pas expliqué.



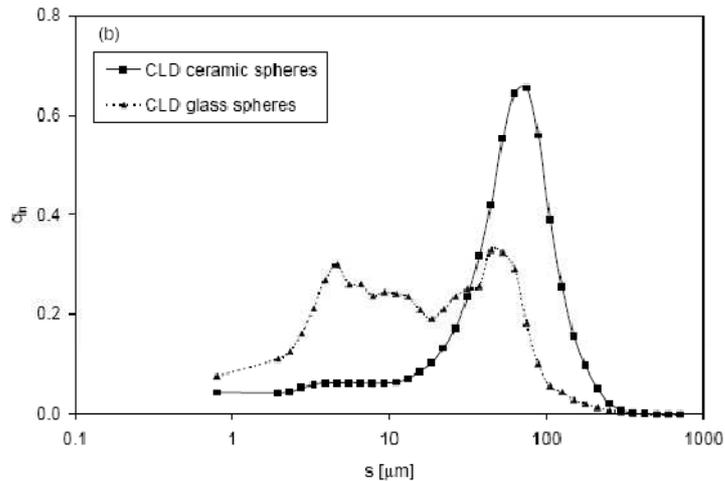


Figure 28 : Comparaison de PSD et CLD mesurées des suspensions de billes de verre et sphères de céramiques dans l'eau (5% volume) [Worlitschev, 2003].

Li *et al.* [Li *et al.*, 2005] ont comparé les CLD mesurées par la sonde FBRM avec d'autres méthodes de mesure granulométrique comme la diffraction LASER, l'atténuation ultrasonique et l'analyse d'image. Ils ont conclu que la mesure de CLD par la sonde FBRM dépend de la taille, des propriétés optiques et de la forme des particules mesurées.

Une étude récente de Greaves [Greaves *et al.*, 2008] compare la CLD d'agglomérats de particules de glace et de particules d'hydrate avec THF avec la PSD obtenue par analyse d'image. Cette étude conclut que la sonde FBRM ne mesure qu'une partie de l'agglomérat. Cette étude met en évidence la différence entre la PSD et la CLD obtenues pour les agglomérats de particules de glace et pour les hydrates de gaz. Les résultats de la FBRM semblent très liés au type de système en étude.

#### **4. Relation entre la « Distribution en longueurs de cordes » (CLD) et la « Distribution en tailles de particules » (PSD)**

Cette partie vise à présenter, dans un premier temps, la théorie de la relation entre distributions en tailles de particules et distributions en longueurs de cordes.

Ensuite, un modèle direct PSD-CLD pour une suspension sphérique est présenté, suivi d'un modèle CLD-PSD qui réalise l'inversion de la CLD en PSD dans le cas de particules sphériques.

##### **4.1. Revue bibliographique**

Comme mentionné précédemment, la sonde FBRM ne fournit que des mesures de longueurs de cordes (CLD), et non pas de tailles de particules (PSD). La relation entre la PSD et la CLD a été le sujet de nombreux articles et discussions. Les premiers travaux pour calculer la CLD à partir de la PSD pour des particules sphériques 3D ont utilisé la méthode de répartition de probabilités ou théorie de Bayes [Langston, 2002; Langston *et al.*, 2001; Simmons *et al.*, 1999; Wynn, 2003; Li et Wilkinson, 2005]. Ensuite, la solution analytique trouvée pour calculer la CLD à partir de la PSD pour des particules de forme ellipsoïdale en 2D a été la méthode de répartition de probabilités [Liu et Clark, 1995; Liu *et al.*, 1997; Tadayyon et Rohani, 1998, Li et Wilkinson, 2005]. Le calcul de la CLD à partir de la PSD pour des particules non-ellipsoïdales en 2D a été développé par [Langston et Jones, 2001] et [Ruf *et al.*, 2000].

Au cours des trois dernières années, Li et Wilkinson [Li et Wilkinson, 2005] ont proposé un modèle pour transformer les PSD en CLD de particules de plusieurs types de géométries régulières y compris les particules sphériques, ellipsoïdales, et plus généralement non-sphériques.

Pour les particules 3D, Worlitscheck [Worlitscheck, 2003] adopte quant à lui une forme de la particule simplifiée définie dans l'espace 3D par une équation d'ellipsoïde. Les distributions en longueurs de cordes correspondantes sont calculées à l'aide d'un algorithme qui effectue une projection de ces objets 3D sur des plans. Les longueurs de cordes sont ensuite calculées sur ces projections 2D, et moyennées par la hauteur de chaque projection.

##### **4.2. Problématique – Densités de probabilité en granulométrie**

Considérons la mesure de la taille caractéristique de chaque particule dans un échantillon de particules de tailles différentes. La granulométrie de l'échantillon peut être représentée en utilisant des classes de tailles, définies par le nombre de classes  $N$  et par la suite croissante de leurs bornes exprimées en tailles ( $D_1, D_2, \dots, D_N$ ).

Pour une représentation correcte de l'échantillon et des tailles, il faudra que  $D_1$  soit plus petit que la plus petite taille de particules et que  $D_N$  soit plus élevé que la plus grosse taille de

particules. Chaque classe est définie par les bornes  $D_i$  et  $D_{i+1}$  réparties par ordre linéaire ou logarithmique et par le diamètre moyen  $\bar{D}_i = \frac{D_i + D_{i+1}}{2}$  ou  $\bar{D}_i = \sqrt{D_i D_{i+1}}$  (respectivement pour des représentations linéaire ou logarithmique). L'appareil de mesure propose une quantité de particules définies soit par un nombre (comptage), soit par une masse (pesée).

Considérons une classe  $i$  entre deux bornes  $D_i$  et  $D_{i+1}$  pour laquelle  $x_i$  est la fraction en nombre de particules par unité de volume dont la taille appartient à la classe  $i$ . La fonction de distribution de  $x_i$  est définie par:

$$f(D) = \lim_{D_{i+1} - D_i \rightarrow 0} \frac{x_i}{D_{i+1} - D_i} \quad \text{Équation 23}$$

D'après cette définition, la grandeur  $f(D)dD$  représente la fraction en nombre par unité de volume des particules de taille comprise entre  $D$  et  $(D + dD)$  et  $x_i$  peut être redéfini par :

$$x_i = \int_{D_i}^{D_{i+1}} f(D).dD \quad \text{Équation 24}$$

Si  $N_p$  est le nombre total de particules, le nombre de particules de tailles comprises dans l'intervalle  $[D_i, D_{i+1}]$  est calculé à partir de la fonction  $f$  :

$$N_{p_i} = N_p \int_{D_i}^{D_{i+1}} f(D).dD = N_p x_i \quad \text{Équation 25}$$

D'autre part, ce même échantillon peut être représenté en fonction d'une distribution en longueurs de cordes. C'est cette opération que réalise la sonde FBRM. Comme précédemment, les classes de longueurs de cordes sont définies d'une part par le nombre de classes  $M$  et d'autre part par la suite croissante de leurs bornes exprimées en longueurs de cordes ( $L_1, L_2, \dots, L_M$ ). Chaque classe  $i$  peut être défini par les bornes  $[L_j, L_{j+1}]$  où la longueur de corde moyenne est  $\bar{L}_j = \frac{L_j + L_{j+1}}{2}$  ou  $\bar{L}_j = \sqrt{L_j L_{j+1}}$  selon la répartition linéaire ou logarithmique des bornes des classes.

Par analogie avec le nombre total de particules, si  $N_c$  est le nombre total de longueur de cordes, le nombre de longueurs de cordes comprise dans la borne  $[L_j, L_{j+1}]$  est calculé à partir de la fonction  $c$  par :

$$N_{c_j} = N_c \int_{L_j}^{L_{j+1}} c(L).dL = N_c c_j \quad \text{Équation 26}$$

La relation entre la distribution en taille de particules et la distribution en longueur de cordes peut maintenant être étudiée.

Pour une particule représentée par un diamètre  $\bar{D}_i$ , la probabilité de mesurer une longueur de corde comprise dans les bornes  $[L_j, L_{j+1}]$  est :

$$p_{\bar{D}_i}(L_j, L_{j+1}) = P_{\bar{D}_i}(L_{j+1}) - P_{\bar{D}_i}(L_j); i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, M \quad \text{Équation 27}$$

où  $P_{\bar{D}_i}(L)$  désigne la probabilité de mesurer une longueur de corde inférieure ou égale à  $L$  sur une particule de diamètre  $\bar{D}_i$ .

La probabilité de mesurer une longueur de corde comprise dans l'intervalle  $[L_j, L_{j+1}]$  prend ensuite en compte les contributions de chacune des populations de particules (caractérisées par leur diamètre moyen). Alors, le nombre de longueurs de cordes comprises entre  $L_j$  et  $L_{j+1}$  dans l'Equation 26 peut être réécrit [Li et Wikinson, 2005] :

$$N_{c_j} = \sum_{i=1}^N N_{p_i} \cdot p_{\bar{D}_i}(L_j, L_{j+1}) = N_p A_j X \quad \text{Équation 28}$$

$$A_j = [a_{j,i}]_{i=1,2,\dots,N; j=1,2,\dots,M}$$

$$a_{j,i} = p_{\bar{D}_i}(L_j, L_{j+1})$$

$$X = [x_i]_{i=1,2,\dots,N}^T$$

et l'Equation 28 peut être réécrite sous la forme du produit matriciel suivant :

$$C = \frac{N_p}{N_c} AX \quad \text{Équation 29}$$

où  $A = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_j \\ A_M \end{bmatrix}$  est la matrice des probabilités de taille  $M \times N$  ;

$C = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_j \\ c_M \end{bmatrix}$  est un vecteur de taille  $M$  appelé CLD et  $X$  un vecteur de taille  $N$  appelé PSD.

La matrice  $A$  permet donc la transformation d'une PSD en CLD, ce modèle est appelé « **Modèle PSD-CLD** », la transformation inverse, qui permet de déterminer une PSD à partir d'une CLD, est appelée « **Modèle CLD-PSD** ».

### 4.3. Transformation PSD-CLD

#### 4.3.1. Modèle PSD-CLD pour les suspensions de sphères

Il est aisé de décrire une population de particules sphériques monodisperses par une seule grandeur (le diamètre par exemple). La matrice **A** est décrite par la probabilité de mesurer une longueur de corde connaissant le diamètre de la particule considérée. La méthode de Li (2005) [Li et Wilkinson, 2005] est alors utilisée pour décrire la matrice **A** basée sur des considérations géométriques (Figure 29).

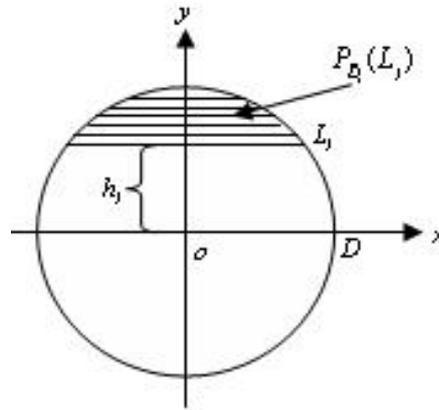


Figure 29 : Calcul des longueurs de cordes pour une particule sphérique.

La probabilité de mesurer sur une particule de diamètre  $D_i$ , une longueur de corde inférieure à  $L_j$  s'écrit selon l'Equation 30 et la probabilité de mesurer sur une particule de diamètre  $D_i$ , une longueur de corde comprise entre  $L_j$  et  $L_{j+1}$  s'écrit selon l'Equation 31.

$$P_{\bar{D}_i}(L_j) = \frac{\bar{D}_i - 2h_i}{\bar{D}_i} = \begin{cases} 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{L_j}{\bar{D}_i}\right)^2} & \text{si } L_j \leq \bar{D}_i \\ 0 & \text{si } \bar{D}_i \leq L_j \end{cases} \quad \text{Équation 30}$$

$$p_{\bar{D}_i}(L_j, L_{j+1}) = \begin{cases} \sqrt{1 - \left(\frac{L_j}{\bar{D}_i}\right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{L_{j+1}}{\bar{D}_i}\right)^2} & \text{si } L_{j+1} \leq \bar{D}_i \\ \sqrt{1 - \left(\frac{L_j}{\bar{D}_i}\right)^2} & \text{si } L_j \leq \bar{D}_i < L_{j+1} \\ 0 & \text{si } \bar{D}_i < L_j < L_{j+1} \end{cases} \quad \text{Équation 31}$$

### 4.3.2. Les modèles de distributions granulométriques

L'objectif des lois de distribution granulométrique est de représenter les distributions expérimentales par des lois mathématiques simples. Ces modèles sont adaptés à la représentation des distributions unimodales (le polygone de fréquence présente un seul maximum relatif, au contraire des distributions plurimodales).

Les distributions plurimodales peuvent être considérées comme l'addition de plusieurs distributions unimodales.

#### a. Distribution selon un Dirac

Une population de particules sphériques peut être représentée par un Dirac si toutes les particules sont exactement de même diamètre  $D_{moy}$ . Dans ce cas, la densité de probabilité de taille de particules s'écrit :

$$f(D) = \begin{cases} 1 & \text{si } D = D_{moy} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{Équation 32}$$

La densité de probabilité des longueurs de cordes étant une fonction normée, la surface sous la courbe est constante. Ainsi, plus le diamètre de particule est grand et plus le maximum de cette fonction est faible, comme illustré sur la Figure 30.

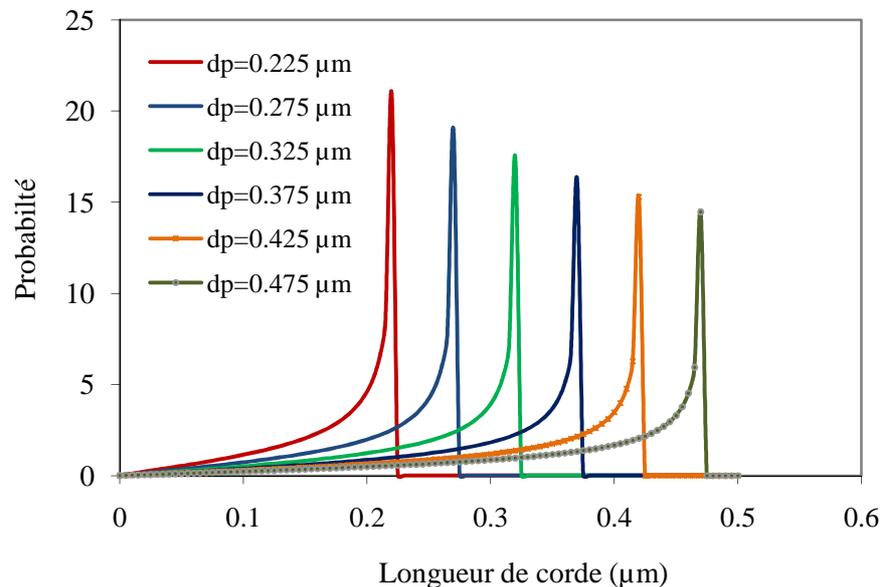


Figure 30: Exemple de distributions en longueurs de cordes calculées pour différentes distributions en Dirac.

#### b. Distribution normale (Gauss)

La distribution selon un Dirac mentionnée précédemment n'est jamais observée dans les systèmes réels, mais une population de particules réelles présente toujours une certaine

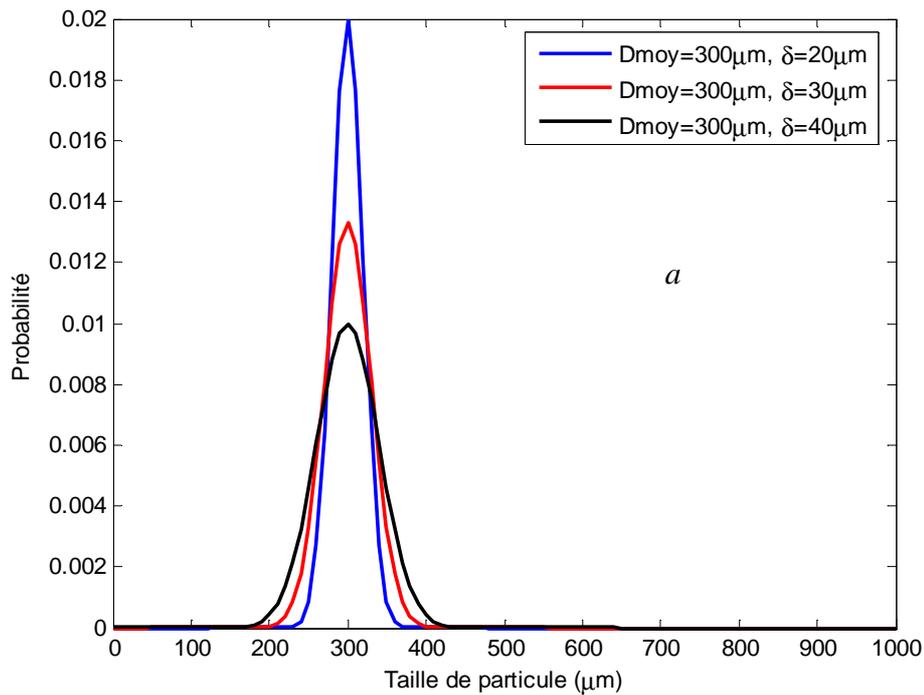
polydispersité. Les PSD réelles peuvent être décrites par exemple par une distribution normale qui correspond à la distribution de probabilités d'une variable aléatoire continue dont la courbe est parfaitement symétrique, unimodale et en forme de cloche. Formellement, une distribution normale de diamètre moyen  $D_{moy}$  et d'écart type  $\delta$  est définie par la fonction de densité de probabilité suivante :

$$f(D) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{D-D_{moy}}{\delta}\right)^2\right) \quad \text{Équation 33}$$

cette fonction est normée car elle vérifie que :

$$\int_0^{+\infty} f(D)dD = 1 \quad \text{Équation 34}$$

La Figure 31(a) représente trois distributions normales qui ne diffèrent que par leur écart type, et la Figure 31(b) représente trois distributions normales qui ne diffèrent que par leur diamètre moyen.



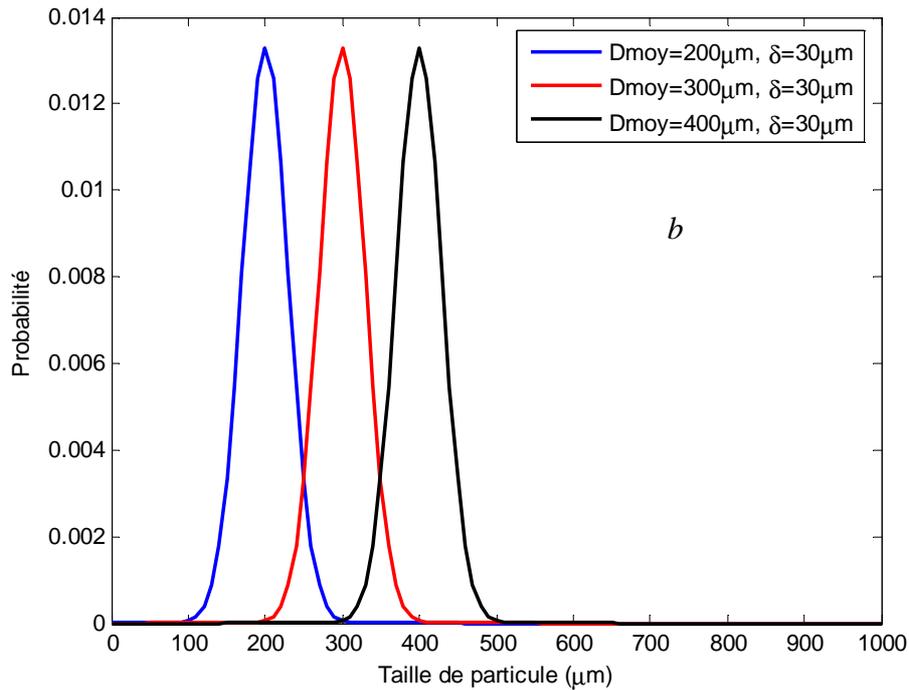


Figure 31 : Distribution selon une loi normale de taille de particule, (a)- Distributions gaussiennes avec les différents écarts types, (b) - Distributions gaussiennes par le différent diamètre moyen.

La variation de l'écart-type fait varier la polydispersité de la distribution et donc la largeur et la hauteur du pic principal. La variation du diamètre moyen fait varier la position du pic.

c. Distribution log-normale (Mac Alister)

La distribution log-normale provient d'une transformation logarithmique de la distribution normale. Le résultat est une distribution bornée inférieurement. Celle-ci est une fonction asymétrique définie par l'Equation 35:

$$f(D) = \begin{cases} \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\log(D) - \log(D_{moy})}{\delta}\right)^2\right) & \text{si } D > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{Équation 35}$$

La Figure 32 représente la distribution de tailles de particules selon une loi log-normale avec variation de l'écart type.

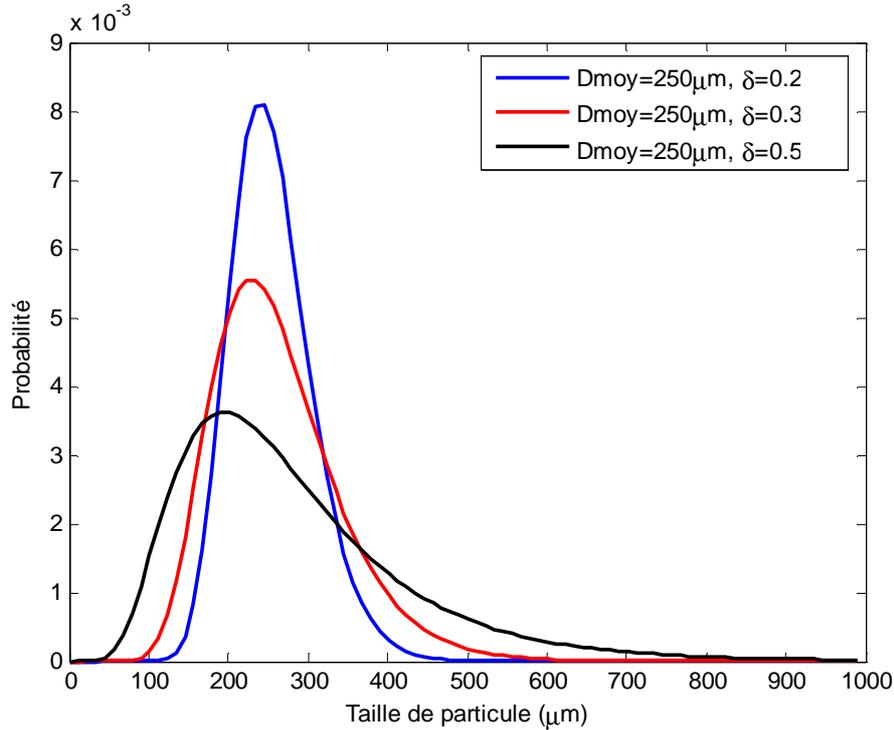


Figure 32: Distribution de taille de particules selon une loi log-normale.

### 4.3.3. Distribution en longueurs de cordes

Comme mentionné dans la partie précédente, la distribution en longueurs de cordes est calculée d'après l'Equation 29. Ici,  $\mathbf{X}$  est une PSD selon une loi normale ou log-normale. La matrice  $\mathbf{A}$  est déterminée par la méthode de Li (2005) ou la méthode alternative de « Tracé de cordes » (voir section 5.1).

### 4.4. Modèle CLD-PSD

Les sondes de type FBRM fournissent des distributions de longueur de cordes, et non pas de taille de particules, dans cette partie une inversion de l'Equation 29 par la méthode des moindres carrés pourra permettre d'écrire la PSD approchée  $\hat{X}$  en fonction de la CLD sous la forme suivante :

$$\hat{X} = (A^T A)^{-1} A^T C \quad \text{Équation 36}$$

Cette méthode conduit généralement à des résultats oscillants car il s'agit d'un problème de matrice mal conditionnée. Une façon d'améliorer le résultat obtenu est d'utiliser la « **Méthode des moindres carrés sous contrainte** ».

Différents types de contraintes peuvent permettre d'améliorer les résultats obtenus.

- *Contrainte de lissage*

Une première contrainte dite contrainte de lissage, impose que la solution soit « lisse », c'est-à-dire qu'elle ne présente pas d'irrégularité brutale [Herri, 1996], en introduisant un coefficient  $\lambda$  et en recherchant à minimiser la fonction :

$$\min \left\{ \left\| A \hat{X} - C \right\|^2 + \lambda \left\| B \hat{X} \right\|^2 \right\} \quad \text{Équation 37}$$

Cette contrainte s'exprime sous la forme matricielle suivante :

$$\hat{X} = (A^T A + \lambda B^T B)^{-1} A^T C \quad \text{Équation 38}$$

Cette méthode a été utilisée pour réaliser l'inversion de la CLD en PSD par Worlitschek [Worlitschek, 2003], et puis par Li et Mingzhong [Li et Mingzhong, 2005]. Ils ont conclu que cette méthode n'assure pas que toutes les valeurs de PSD calculées soient positives.

- *Non-Negative Least Squares Problem (NNLS)*

Cette méthode de résolution impose comme contrainte complémentaire que la PSD obtenue ne contient aucune valeur négative.

$$\min f(X) = \|AX - C\|^2 \quad \text{Équation 39}$$

$$X_i \geq 0, i = 1, 2 \dots N$$

Cette méthode utilise l'algorithme de résolution proposé par Lawson et Houston [Lawson et Houston, 1974]. Darbouret [Darbouret, 2006] conclut que pour obtenir des distributions convenables de taille de particules, il faut inverser la distribution relative en nombre. Ses résultats ont montré que, la PSD recalculée est d'autant plus proche de la PSD réelle que la distribution en taille des particules est étroite.

## 5. Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères

Les travaux de Camargo [Camargo, 2002] et de Fidel-Dufour [Fidel-Dufour, 2005] ont permis de décrire les agrégats fractals à partir des gouttelettes d'eau de l'émulsion cristallisée. Dans cette partie seront décrits les modèles de construction d'agrégats aléatoires formés à partir de particules élémentaires de même diamètre, et puis à partir de sphères polydisperses.

### 5.1. Agrégats aléatoires construits à partir d'une population de sphères monodisperses

#### 5.1.1. Grandeurs géométriques caractéristiques d'un agrégat

Un agrégat dit fractal est caractérisé par sa dimension fractale  $D_f$ , qui est une mesure de la façon dont les particules s'agencent dans l'espace. Un moyen de définir  $D_f$  se fait en reliant la masse et la taille des agrégats.

$$M_a \propto L^{D_f} \quad \text{Équation 40}$$

Si l'agrégat est formé par des particules primaires identiques :

$$N_p \propto L^{D_f} \quad \text{Équation 41}$$

où  $M_a$  est la masse de l'agrégat ;  $L$  est la taille caractéristique de l'agrégat ;  $N_p$  est le nombre de particules primaires composant l'agrégat.

A partir de l'Equation 41, Jullien *et al* [Jullien *et al.*, 1989] a proposé une expression dont le rayon de giration de l'objet fractal  $R_g$  est lié à la dimension fractale, au nombre de particules par agrégat  $N_p$  et à un facteur de structure  $S_g$ .

$$N_p = S_g \left( \frac{R_g}{r} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 42}$$

Mackowski (1995) a relié le facteur de structure  $S_g$  à la dimension fractale dans le domaine  $1,5 < D_f < 2,75$  :

$$S_g = 0,414D_f - 0,211 \quad \text{Équation 43}$$

Le rayon de giration est défini *via* la moyenne des carrés des distances entre le centre de chaque particule primaire  $O_i$  et le centre de masse de l'agrégat  $O_0$  :

$$R_g^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (O_i - O_0)^2 \quad \text{Équation 44}$$

$$O_o = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} O_i \quad \text{Équation 45}$$

Une autre relation entre le rayon d'agrégat  $R_a$ , la dimension fractale et le nombre de particules est donnée par Rogak [Rogak *et al* 1990] :

$$N_p = S_a \left( \frac{R_a}{r} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 46}$$

Le rayon d'agrégat et le rayon de giration sont liés par l'équation :

$$R_a = R_g \left( \frac{D_f + 2}{D_f} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 47}$$

### 5.1.2. Principe de construction des agrégats

Deux mécanismes de construction d'agrégats, décrits ci-après, ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Un mécanisme appelé PCA (Particle-Cluster-Aggregation) et un autre appelé CCA (Cluster-Cluster Aggregation). Dans le premier cas (PCA), une particule est ajoutée aléatoirement à l'agrégat en construction alors que dans le second, un groupe de particules primaires formant déjà un agrégat est adjoint à un autre groupe.

Thouy et Jullien [Thouy et Jullien, 1997] ont proposé un algorithme PCA de construction d'un agrégat basé sur la théorie de l'agrégation. Une étape de croissance de l'agrégat consiste à placer une nouvelle particule aléatoirement sur la surface d'une sphère avec la restriction de ne pas se superposer aux autres particules et d'avoir au moins un point de contact avec l'agrégat précédent.

Supposons la construction d'un agrégat de  $N_p - 1$  particules, en combinant la définition du rayon de giration et la loi de Jullien pour les étapes  $N_p - 1$  et  $N_p$ , le centre de la particule suivant  $O_{N_p}$  doit être situé sur la surface d'une sphère définie par l'équation :

$$\left( O_{N_p} - O_{N_p-1}^0 \right)^2 = \frac{N_p^2 r^2}{N_p - 1} \left( \frac{N_p}{S_g} \right)^{2/D_f} - \frac{N_p r^2}{N_p - 1} - N_p r^2 \left( \frac{N_p - 1}{S_g} \right)^{2/D_f} \quad \text{Équation 48}$$

où  $O_{N_p-1}^0$  est le centre de masse de l'agrégat contenant  $N_p-1$  particules.

Sur la base de l'algorithme PCA, Thouy et Jullien [Thouy et Jullien, 1997] ont également développé un algorithme permettant la construction d'un agrégat suivant un mécanisme CCA. Il consiste à joindre deux agrégats contenant  $N_{p1}$  et  $N_{p2}$  particules générés par le mécanisme PCA, dont les rayons de giration sont  $R_{g1}$  et  $R_{g2}$ . La distance requise entre deux centres de masse de

deux agrégats est alors calculée. Leurs rotations sont ensuite effectuées jusqu'à ce que les deux agrégats aient au moins un point de contact, et qu'ils ne se superposent pas.

$$\Gamma^2 = \frac{N_{p1} + N_{p2}}{N_{p1}N_{p2}} \left[ (N_{p1} + N_{p2}) R_g^2 - N_{p1} R_{g1} + N_{p2} R_{g2} \right] \quad \text{Équation 49}$$

Le rayon de giration du nouveau agrégat  $R_g$  peut être calculé par la loi de Jullien [Jullien, 1994] en considérant la dimension fractale et le facteur de structure. Le centre de masse du nouveau agrégat est aléatoirement mis selon une direction à une distance donnée par l'Equation 49.

## 5.2. Agrégats aléatoires construits à partir d'une population de sphères polydisperses

Les grandeurs géométriques caractéristiques d'un agrégat définies précédemment ne peuvent pas s'appliquer dans le cas d'agrégat construit à partir d'une population de sphères polydisperses. Dans ce cas il faut revenir à la définition de la dimension fractale, et prendre en compte la répartition effective des masses au sein de l'agrégat. Aussi, le nombre de particules doit être remplacé par la masse ou le volume de chaque particule primaire de l'agrégat.

La masse de l'agrégat est définie comme la façon suivante [Bushell *et al.*, 1998] :

$$M_a \propto \sum_{i=1}^{N_p} N_i m_i \propto \sum_{i=1}^{N_p} N_i v_i \propto \sum_{i=1}^{N_p} N_i d_i^3 \quad \text{Équation 50}$$

Le rayon de giration et le centre de masse de l'agrégat sont définis respectivement par :

$$R_g^2 \propto \frac{1}{M_a} \sum_{i=1}^{N_p} d_i^3 (O_i - O_o)^2 \rho_c \quad \text{Équation 51}$$

$$O_o \propto \frac{1}{M_a} \sum_{i=1}^{N_p} d_i^3 O_o \rho_c \quad \text{Équation 52}$$

L'algorithme de construction d'agrégat et de calcul de leur CLD à partir d'une population de sphères monodisperses est également appliqué pour une population de sphères polydisperses de la même façon.

# Chapitre 3 : Dispositif et protocole experimental

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux fluides étudiés. Elle comporte la description des propriétés chimiques et physiques des fluides utilisés pour former les hydrates de gaz.

La deuxième partie décrit les deux dispositifs expérimentaux utilisés : la boucle Archimède et la boucle Lyre en mettant l'accent sur les spécificités de chaque boucle.

Une troisième partie décrit ensuite de manière détaillée les protocoles expérimentaux utilisés pendant les expériences dans la boucle « Archimède » et dans la boucle Lyre.

Ce chapitre se termine par une partie concernant la méthode suivie pour l'exploitation des données expérimentales.



## 1. Fluides étudiés

Deux systèmes modèles ont été utilisés dans ce travail pour étudier la formation d'hydrate. Le premier est une émulsion d'eau dans dodécane et le second une émulsion d'eau dans une coupe pétrolière de dénomination commerciale Kerdane.

Le dodécane et le kerdane ne possèdent pas de propriété émulsifiante naturelle, les émulsions ont pu être stabilisées par l'ajout d'un additif tensio-actif synthétisé à l'IFP : l'IFE202.

### 1.1. Dodécane

Le dodécane est un alcane linéaire de 12 carbones ( $C_{12}H_{26}$ ) fourni par V3-Chimie (France). C'est un composé très peu volatil, propriété très importante pour les études rhéologiques effectuées à pression atmosphérique avec circulation par injection d'air comprimé. Il s'agit d'un produit translucide. La pureté du dodécane est supérieure à 95% massique.

### 1.2. Kerdane

Kerdane est le nom commercial d'une coupe pétrolière (C10-C13) de la famille des kérosènes, fournie par TOTAL Fluides.

La Figure 33 présente les viscosités du kerdane et du dodécane en fonction de la température à pression atmosphérique mesurées dans la boucle Archimède.

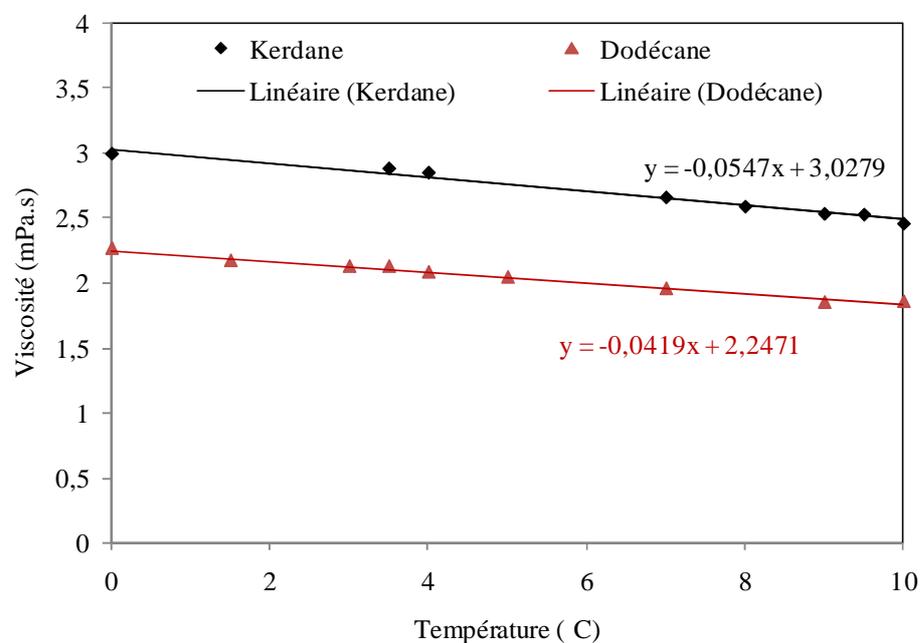


Figure 33 : Evolution de la viscosité du kerdane et du dodécane en fonction de la température à pression atmosphérique.

### 1.3. Gaz

Sur la boucle Archimède, le gaz utilisé (0,002 m<sup>3</sup>) pour la formation d'hydrate est le méthane fourni par Alphagaz sous la référence Méthane N35 avec une pureté > 99,95 %.

Sur la boucle Lyre, il sera utilisé le gaz naturel du réseau de distribution pour une question économique car les quantités nécessaires aux expériences sont très supérieures (2 m<sup>3</sup>) à celles nécessaires pour la boucle Archimède. Sa composition moyenne est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : Composition moyenne du gaz naturel utilisé sur la boucle Lyre

Compound	% Mol
CO2	0.324
N2	1.156
CH4	95.999
C2H6	1.814
C3H8	0.499
I-C4H10	0.079
n-C4H10	0.075
I-C5H12	0.017
N-C5H12	0.012
C6+	0.023

### 1.4. Additif : IPE 202

L'additif IPE 202 fait l'objet d'un brevet IFP et est fourni par l'IFP. C'est un additif tensio-actif et antiagglomérant. Cet additif permet d'une part de stabiliser l'émulsion d'eau dans l'huile, d'autre part, il limite les effets d'agglomération des particules d'hydrates.

### 1.5. Eau

L'eau utilisée pour les essais sur la boucle Archimède est ultra pure de Type 1, purifiée à travers une membrane Millipore.

Lors des essais sur la boucle Lyre, l'eau utilisée est une eau déminéralisée.

## 2. Dispositifs expérimentaux

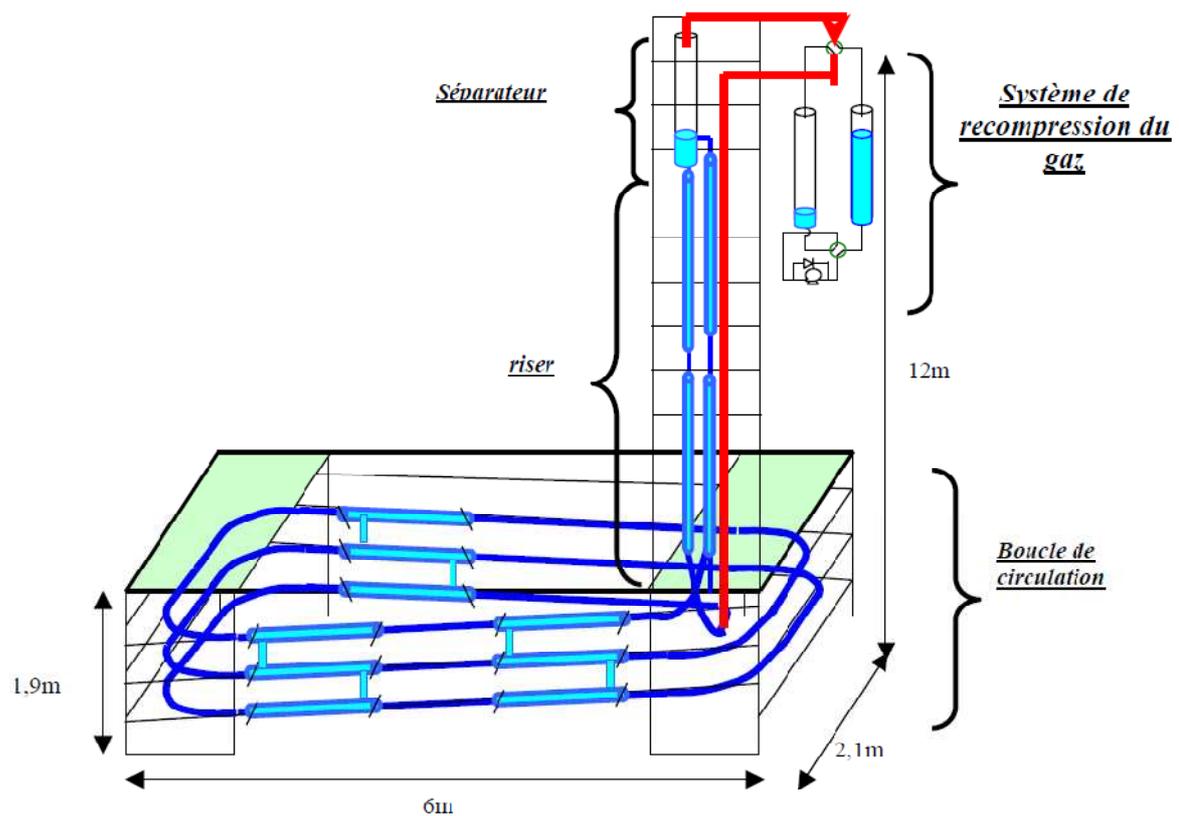
Il convient de rappeler que cette étude est principalement concentrée sur les problèmes de bouchage des conduites de transport des hydrocarbures. Deux boucles de circulation qui reproduisent les conditions de pression et températures existantes dans les conduites pétrolières sous marines sont utilisées pour l'étude expérimentale.

La boucle Archimède a été conçue et réalisée dans le cadre de la thèse de Fidel-Dufour [Fidel-Dufour, 2004]. Une sonde FBRM a été ajoutée depuis 2006 pour mesurer la taille des gouttelettes d'eau et des particules d'hydrates au cours de la cristallisation.

Des essais expérimentaux ont été aussi réalisés sur la boucle Lyre de l'IFP-Lyon qui est également équipée d'une sonde FBRM. Les trois principaux intérêts de ce dispositif expérimental sont de pouvoir travailler avec une vitesse d'écoulement maintenue constante pendant l'ensemble du test, de pouvoir atteindre un régime d'écoulement turbulent ainsi que de pouvoir maintenir une pression constante au cours d'un essai.

## 2.1. Boucle « Archimède » de l'ENSM-SE

Cet appareillage a été conçu et réalisé dans le cadre de la thèse de Fidel-Dufour [Fidel-Dufour, 2004] et représente un écoulement pétrolier à l'échelle [1:10 - 1:100] avec une boucle de circulation, un riser et un séparateur gaz-liquide. Le schéma de la Figure 34 présente les différents éléments de ce pilote.



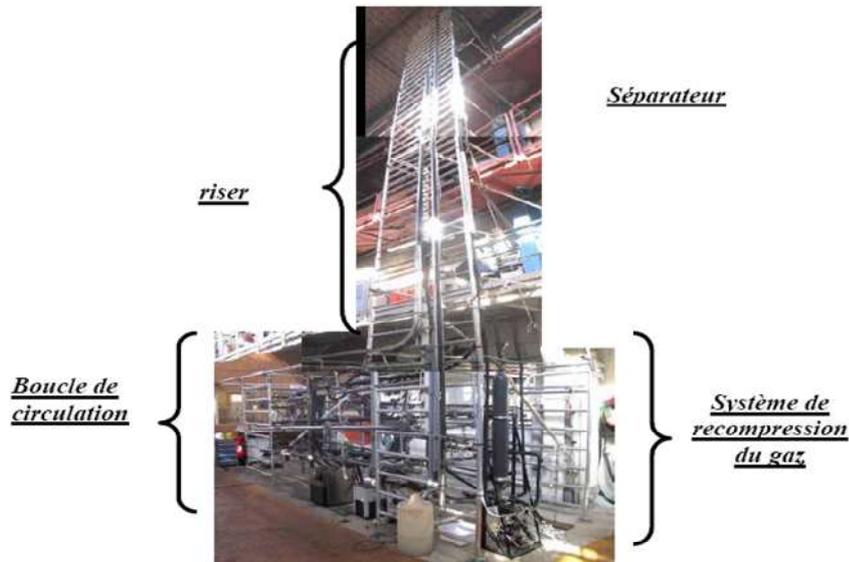


Figure 34 : Schéma et photo de la Boucle Archimède.

### 2.1.1. Boucle de circulation

La boucle de circulation est un serpentin s'enroulant sur trois niveaux dans une structure de 6 mètres de long, 3 mètres de large et 2 mètres de hauteur. Elle est composée d'un tube en inox d'une longueur totale de 36 m et de 0,0102 m (½ pouce) de diamètre interne.

L'écoulement dans cette conduite est assuré par la différence de pression statique entre le bas du riser et le bas du tube descendant.

Pour contrôler la température du fluide, la conduite de circulation est équipée de plusieurs sections en double enveloppe dans lesquelles circule à contre-courant un mélange eau/éthanol. Ces doubles enveloppes sont au nombre de neuf. La température dans la boucle est mesurée en différents points par des sondes de température PT 100.

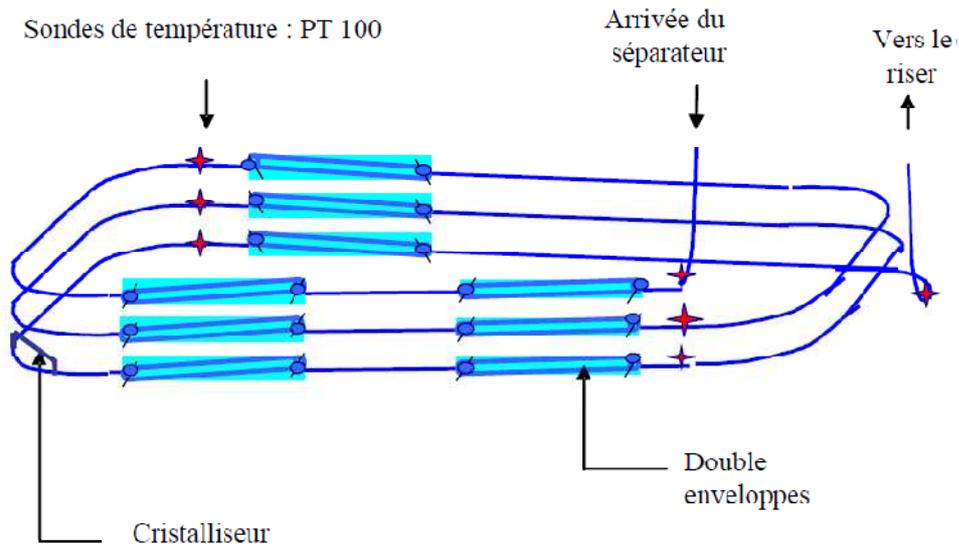


Figure 35 : Schéma de la boucle de circulation.

### 2.1.2. Le riser et la conduite descendante

Le tube montant est plus souvent désigné dans sa terminologie anglo-saxonne par « riser ». A sa base, l'injection du méthane conduit à un allègement de la colonne de fluide et crée un effet ascendant (terminologie anglo-saxonne « gas-lift »). Cet effet « gas-lift » 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, gaz dissous).

### 2.1.3. Le séparateur

Le séparateur situé au sommet du riser va séparer par gravité le gaz libre (non dissous), de la partie liquide (eau, huile, gaz dissous) qui redescendra dans un tube parallèle au riser vers la boucle de circulation.

### 2.1.4. Système de compression

Le système de compression de gaz est composé de deux ballasts qui récupèrent le gaz du séparateur pour le réinjecter au bas du riser après l'avoir comprimé. Au fur et à mesure que le gaz est consommé par la formation d'hydrate, la pression statique dans la boucle chute.

### 2.1.5. Installation de la sonde

La sonde doit être placée au centre de l'écoulement, et doit faire face à l'écoulement afin qu'elle puisse mesurer toutes les catégories de particules. Il faut aussi empêcher la formation d'une zone morte devant la fenêtre de mesure, où un échantillon non représentatif de l'ensemble

des particules pourrait être emprisonné. Le positionnement préconisé par le fournisseur, est de placer la sonde de façon à ce qu'elle fasse un angle de 45°C avec la direction de l'écoulement.



*Figure 36 : Photo de la sonde FBRM sur la boucle Archimède.*

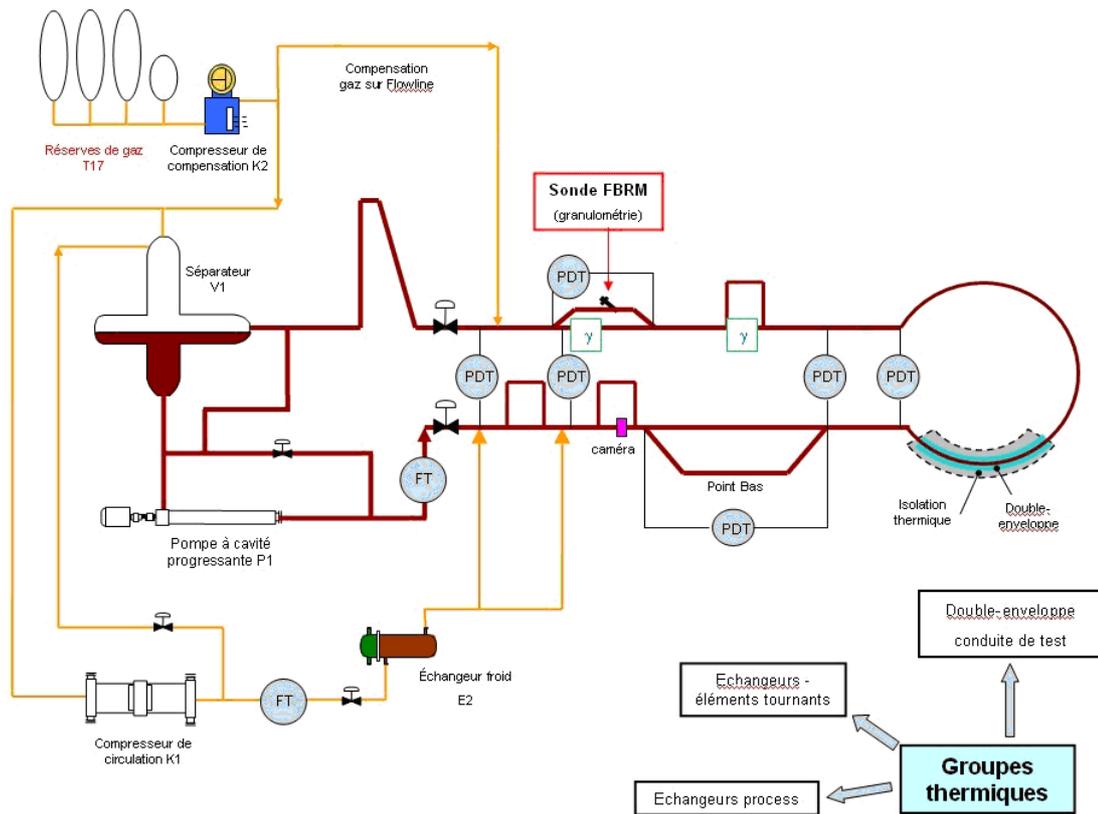
#### **2.1.6. Instrumentation**

La boucle est instrumentée de plusieurs capteurs permettant de suivre la formation des hydrates :

- des sondes de température (Pt100) et de pression (Keller) ;
- un débitmètre Coriolis;
- des capteurs différentiels de pression ( $\Delta P$ ) ;
- une sonde FBRM LASENTEC (qui fait le suivi de la distribution de longueurs de cordes des objets transportées au sein de la conduite : particules solides et/ou gouttelettes).

#### **2.2. Boucle Lyre de l'IFP-Lyon**

Le schéma simplifié de la boucle Lyre de l'IFP-Lyon est présenté sur la Figure 37. Les éléments principaux de cette boucle sont la conduite de circulation, le séparateur gaz-liquide et les réserves de gaz. Un compresseur permet d'assurer la régulation de la pression, et un groupe froid est utilisé pour le contrôle de la température. La température est mesurée en huit points également réparties au long de la boucle.



Légende : PDT - perte de charge FT – débit  
 V1 -séparateur T17 – réserves de gaz  
 E2 –échangeurs K2- compresseurs

Figure 37 : Schéma de la boucle Lyre.

### 2.2.1 Boucle de circulation

Cette partie de l'installation est composée d'un tube en acier carbone d'une longueur totale de 140 m et de 0,0493 m de diamètre interne.

L'écoulement dans cette conduite est assuré par une pompe volumique horizontale (Pompe Moineau) dont le principe de fonctionnement est basé sur le déplacement d'un volume de fluide depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la pompe. Ce type de pompe est bien adapté à notre travail. En effet, le débit qu'elle fournit est constant, et directement proportionnel à la vitesse de rotation. De plus, le cisaillement existant dans une pompe Moineau est inférieur à celui existant dans la conduite de tests. Ainsi, les agrégats étudiés ne sont pas détruits lors de leur passage par la pompe, et les phénomènes d'agglomération des particules d'hydrates en écoulement peuvent effectivement être étudiés. En conséquence, la taille des agrégats formés est déterminée « uniquement » par le cisaillement subi au sein de l'écoulement dans la conduite.

Pour contrôler la température du fluide, la conduite de circulation est entièrement entourée d'une double-enveloppe dans laquelle circule à contre-courant un mélange eau/glycol. Cette double-enveloppe est également calorifugée.

### **2.2.2 Séparateur gaz/liquide**

Le séparateur gaz-liquide a un volume total de  $1 \text{ m}^3$ . La quantité de liquide nécessaire pour mener une expérience est de l'ordre de  $0,5 \text{ m}^3$ . Au pied du séparateur, la pompe Moineau aspire le liquide et permet ainsi de maintenir la circulation. Au niveau du ciel gazeux du séparateur il y a l'injection de gaz qui permet la manutention de la pression constante dans la boucle. Les transferts gaz/liquide ont lieu par conséquent dans ce séparateur.

### **2.2.3 Réserves de gaz**

La pression statique maximale de fonctionnement de la boucle Lyre est de 110 bar. Elle est régulée par un système d'injection de gaz composé d'un compresseur fonctionnant entre les réserves de gaz et le séparateur, asservi à la pression mesurée au sein du séparateur. Ainsi, une baisse de température ou une formation d'hydrate qui produit une chute de pression conduit alors automatiquement à une injection de gaz. Le gaz prévu à cet effet est stocké dans quatre réserves de gaz instrumentées de capteurs de température et pression, et dont les capacités sont respectivement  $0,4$  ;  $0,4$  ;  $0,4$  et  $0,05 \text{ m}^3$ . Le calcul de la quantité de gaz consommée dans ces réserves permet de réaliser le bilan matière du gaz.

### **2.2.4 Instrumentation**

La boucle Lyre est instrumentée de nombreux capteurs. Il s'agit plus particulièrement de capteurs qui mesurent :

- La pression et la température dans le séparateur gaz/liquide V1;
- Le débit de liquide et sa masse volumique à l'aide d'un débitmètre Coriolis;
- La température dans chacun des réservoirs de stockage de gaz;
- La pression dans les réservoirs de stockage du gaz;
- La pression différentielle entre 6 portions réparties le long de la conduite de test ;
- La température du mélange circulant dans la conduite de tests en différents points;
- La distribution de longueurs de cordes des objets (particules solides ou gouttelettes) transportées au sein de la conduite à partir d'une sonde laser FBRM de LASENTEC ;

- L'image de l'écoulement en un point de la conduite de test obtenue à partir d'un montage comprenant une caméra et son éclairage.

Enfin, l'ensemble des utilités de l'installation est muni d'un grand nombre de capteurs permettant de connaître les débits des effluents, les pressions et températures dans les différents équipements. Ces mesures ne sont utilisées que pour le pilotage de l'installation.

Les paramètres opérationnels de la boucle de circulation sont contrôlés par une unité centrale de contrôle.



*Figure 38 : Photo de l'installation de la boucle Lyre.*

### **3. Protocoles expérimentaux**

#### **3.1. Boucle « Archimède » de l'ENSM-SE**

##### **3.1.1. Formation de l'émulsion**

L'émulsion utilisée est une émulsion stable d'eau dans huile en présence d'un tensioactif (IPE). En effet, cette étude vise à reproduire les phénomènes qui peuvent être observés dans le cas de la production de bruts formant naturellement des émulsions d'eau dans l'huile. Les liquides organiques modèles étudiés ne possédant pas de propriété tensio-active, celle-ci est acquise par l'ajout d'un additif chimique.

La fraction d'eau en volume dans le dodécane ou dans le kerdane est varié entre 5 et 30 %, et la concentration en additif variée entre 0,5 et 1,0 % (les % d'additif sont exprimés en % massique par rapport à la phase dispersée qui dans ce travail est l'eau).

L'émulsion a été réalisée dans un réacteur à l'aide d'un agitateur de haut cisaillement Ultra-Turrax, à une vitesse de 8000  $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 5 minute. Cette procédure conduit à une émulsion très fine et stable.

La stabilité des émulsions formées a été vérifiée avec la sonde FBRM. Pour ce faire, une mesure de la distribution en longueur de cordes (CLD) a été effectuée avant circulation dans la boucle (voir courbe *a* sur la Figure 39).

Ensuite, le fluide a été mis en circulation dans la boucle, et lorsque le débit était stable, la mesure de la distribution en longueur de cordes (CLD) a été réalisée (voir courbe *b* sur la Figure 39).

Enfin l'émulsion est restée une nuit au repos, et le lendemain, la distribution en longueurs de cordes a été mesurée (voir courbe *c* sur la Figure 39). Les courbes de la Figure 39 montrent que l'émulsion réalisée avec l'IPE est stable dans la mesure où la taille des gouttelettes n'a pas changé dans le temps.

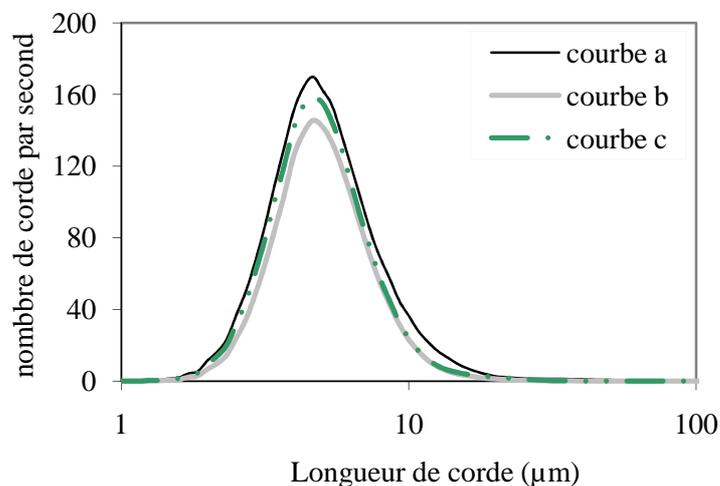


Figure 39 : Distribution en longueurs de corde d'une émulsion (20% d'eau, 0.5% d'additif par rapport à l'eau).

La même procédure a été suivie avec différentes fractions d'eau ainsi que différents teneurs en additif. Dans tous les cas, la stabilité de l'émulsion a été confirmée.

### 3.1.2. Cristallisation d'hydrates de méthane en écoulement

La boucle Archimède est remplie avec 7 l d'émulsion qui est ensuite refroidie jusqu'à une température inférieure à la température d'équilibre des hydrates de méthane à 80 bar. Quand l'émulsion est à la température de travail (environ 4°C), la boucle est remplie de méthane jusqu'à une pression d'environ 80 bar. Le fluide est alors mis en circulation dans la boucle par la mise en fonctionnement du système d'injection de méthane en bas du riser. Une observation de la diminution de la pression de méthane correspond à la solubilisation du méthane dans l'huile.

Une fois que les conditions opératoires sont stabilisées (débit, température, pression...), une deuxième injection de méthane est réalisée jusqu'à atteindre 80 bar. Dans ces conditions de pression (80 bar) et de température (4°C), l'émulsion est dans la zone de stabilité des hydrates de méthane. Après un temps d'induction aléatoire, la cristallisation des hydrates commence.

La Figure 40 présente l'évolution de la température et de la pression au cours du temps avant et pendant la formation des hydrates. La formation des hydrates de gaz est accompagnée d'une augmentation de la température et simultanément par une chute de la pression en raison de la consommation du méthane piégé dans les hydrates. Lorsque la cristallisation est terminée, la température diminue et devient stable et la pression devient constante.

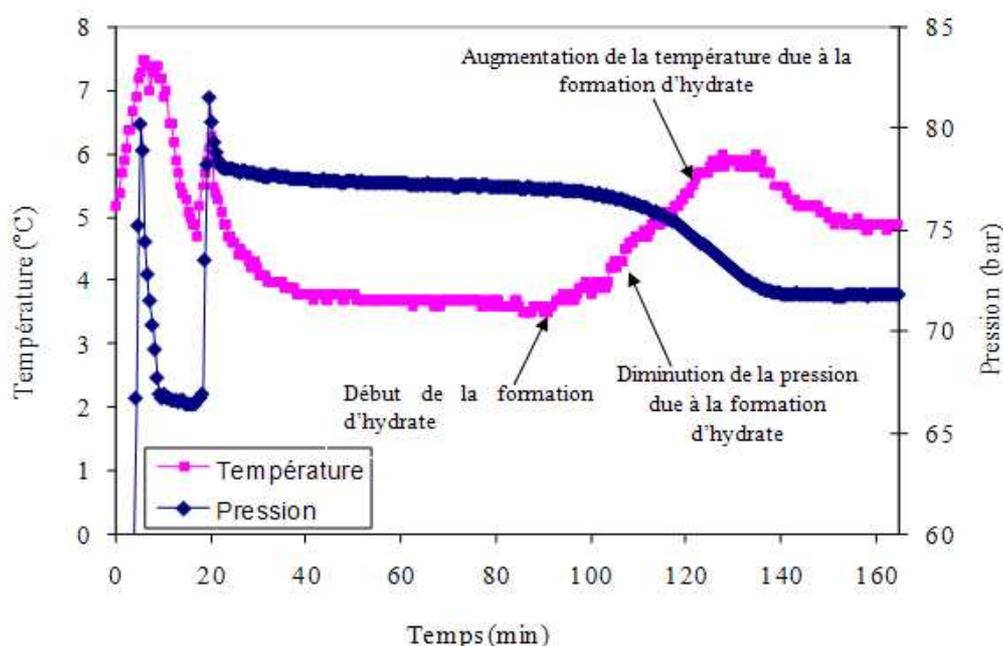


Figure 40 : Evolution de la pression et de la température lors de la formation d'hydrate de méthane (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).

La distribution en longueurs de cordes (CLD) est aussi mesurée toutes les 10 secondes avant et pendant la formation des hydrates. La Figure 41 montre la CLD de l'émulsion caractérisée par

un seul pic correspondant aux tailles des gouttes d'eau dans l'émulsion, qui varie entre 5 et 8  $\mu\text{m}$ . Le début de la formation des hydrates avec l'apparition des premiers cristaux se traduit sur la CLD par l'apparition de pics secondaires et par une diminution de l'intensité du pic principal. En fin de cristallisation la CLD présente plusieurs pics secondaires et un pic principal moins intense correspondant à l'agglomération des particules.

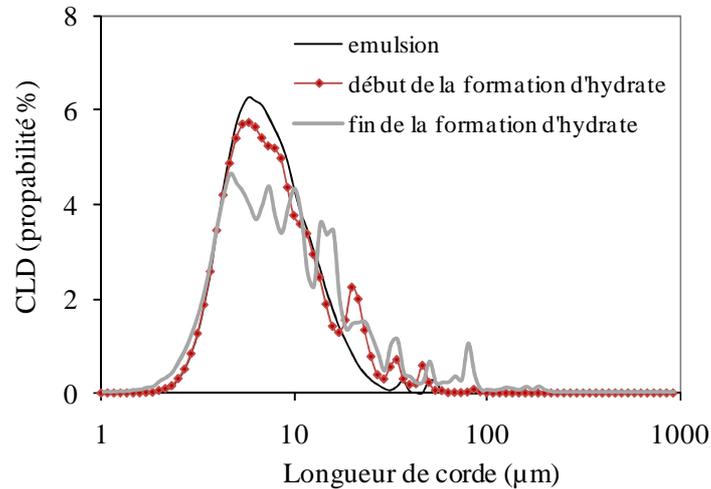
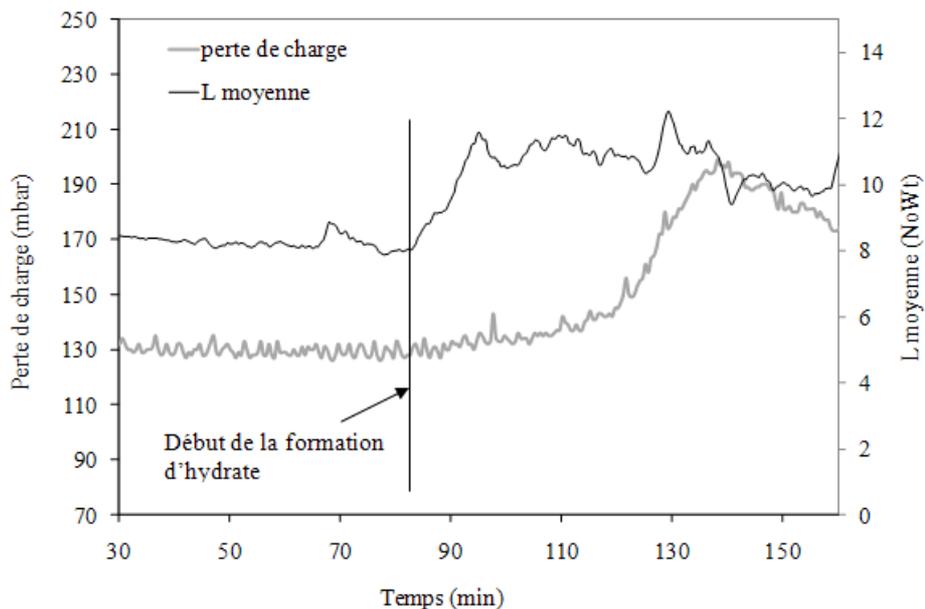


Figure 41 : Evolution de la CLD au cours de la formation d'hydrate (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).

La comparaison des mesures de pression différentielle et de longueur de corde moyenne au cours du temps (Figure 42) met en évidence l'agglomération des particules élémentaires d'hydrate accompagnée par une augmentation de la taille moyenne et de la perte de charge.



*Figure 42 : Evolution de la perte de charge et de la longueur de corde moyenne au cours du temps (10% d'eau, 2% d'additif par rapport à l'eau).*

### **3.1.3. Dissociation**

En fin de formation, les hydrates sont dissociés par dépressurisation et arrêt du refroidissement. Ensuite la boucle est vidée et nettoyée pour le test suivant. Certains tests ont été réalisés à partir de l'émulsion obtenue après dissociation par arrêt du refroidissement.

## **3.2. Boucle Lyre de L'IFP-Lyon**

### **3.2.1. Formation de l'émulsion**

La boucle Lyre est initialement remplie avec le Kerdane et l'additif IPE. L'ensemble de la boucle est alors pressurisé en gaz naturel jusqu'à une pression statique de travail de 75 bar. L'eau est ensuite ajoutée progressivement, au sein de l'écoulement d'huile, jusqu'à atteindre la teneur en eau à étudier. Afin de créer une émulsion de fines gouttelettes d'eau, le débit liquide est maintenu à  $14 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pendant au moins 30 min. Ceci permet de se rapprocher de la granulométrie de l'émulsion créée à l'aide de l'Ultra-Turrax pour les tests sur la boucle Archimède de l'ENSM-SE. La Figure 43 montre une vue microscopique d'une émulsion eau dans kerdane formée dans la boucle Lyre.



*Figure 43 : Photo microscope optique d'une émulsion eau dans kerdane formée dans la boucle Lyre (30 % d'eau ; 0,5 % d'additif par rapport à l'eau).*

### **3.2.2. Cristallisation d'hydrates de gaz en écoulement**

Après la formation de l'émulsion la boucle est remplie de méthane jusqu'à 80 bar. Ensuite le débit est maintenu constant et la température est diminuée jusqu'à  $4^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éviter la formation d'hydrates avant  $4^{\circ}\text{C}$ , la vitesse de refroidissement est rapide et égale à  $-40^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette

diminution de la température peut entraîner un phénomène de sous-saturation de l'huile au cours du refroidissement de l'émulsion sous pression. Pendant le refroidissement, la pression absolue dans le séparateur est maintenue constante par injection de gaz naturel à partir des réserves de gaz.

La boucle est alors laissée en circulation jusqu'à la formation d'hydrates de gaz. La formation d'hydrates étant exothermique, elle est repérée par une augmentation soudaine de la température. Celle-ci diminue après un certain temps jusqu'à 4°C, sous l'effet du refroidissement maintenu à la paroi de la conduite de tests. La Figure 44 présente un exemple d'évolution de la température et de la pression au cours du temps lors de la formation d'hydrates dans la boucle Lyre.

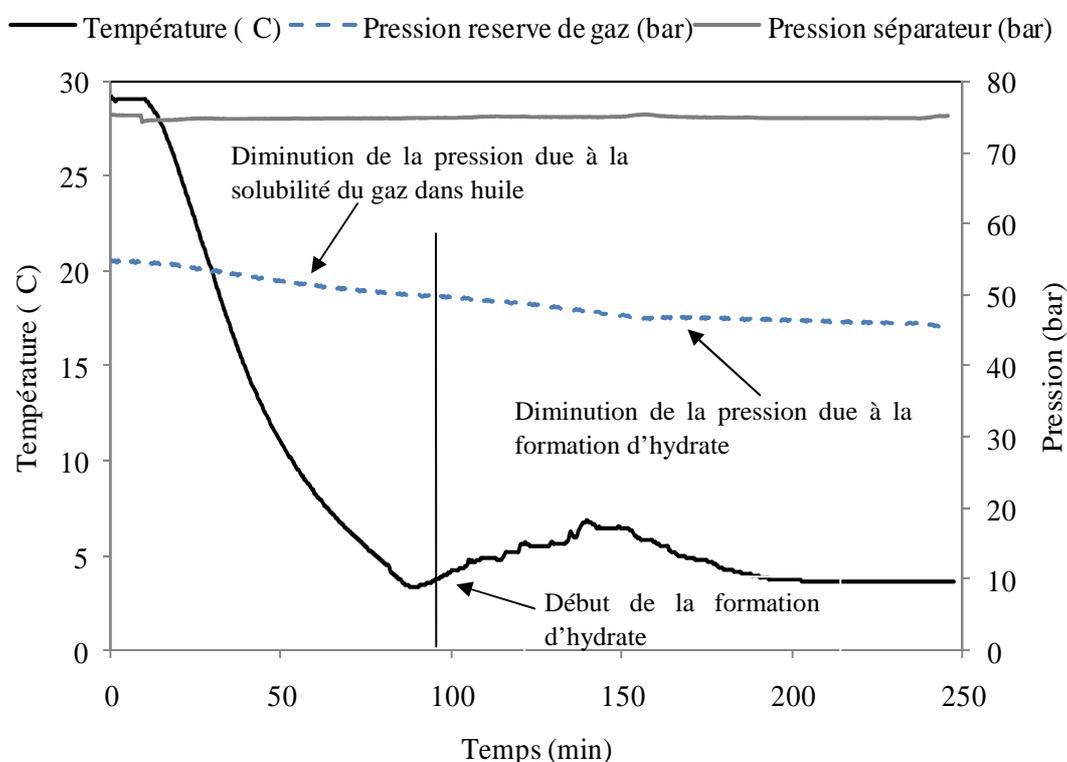


Figure 44 : Evolution de la température et de la pression pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).

La distribution en longueurs de cordes (CLD) est aussi mesurée toutes les 20 secondes pendant l'essai de cristallisation.

La Figure 45 présente la CLD de l'émulsion, caractérisée par un seul pic correspondant à la taille moyenne des gouttelettes d'eau dans l'émulsion, qui varie entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ . La CLD des premiers cristaux montre une diminution du pic principal correspondant à la taille des gouttes et l'apparition d'un pic secondaire. A la fin de la formation des hydrates, la taille maximale de la

distribution a augmenté et le pic secondaire a augmenté d'intensité correspondant à l'agglomération des particules.

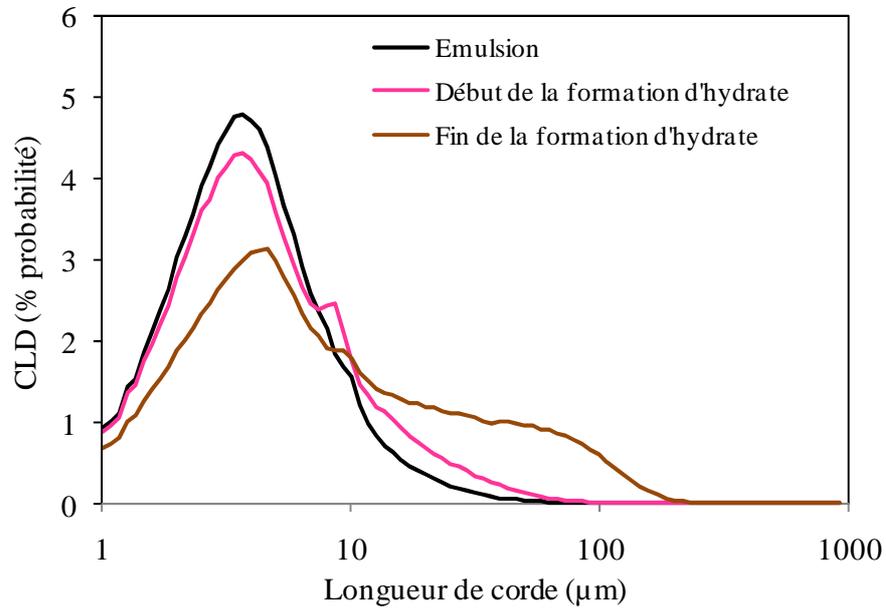


Figure 45 : Evolution de la CLD pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).

La Figure 46 présente les courbes d'évolution de la longueur de corde moyenne et de la perte de charge au cours du temps, il est possible de distinguer cinq parties différentes :

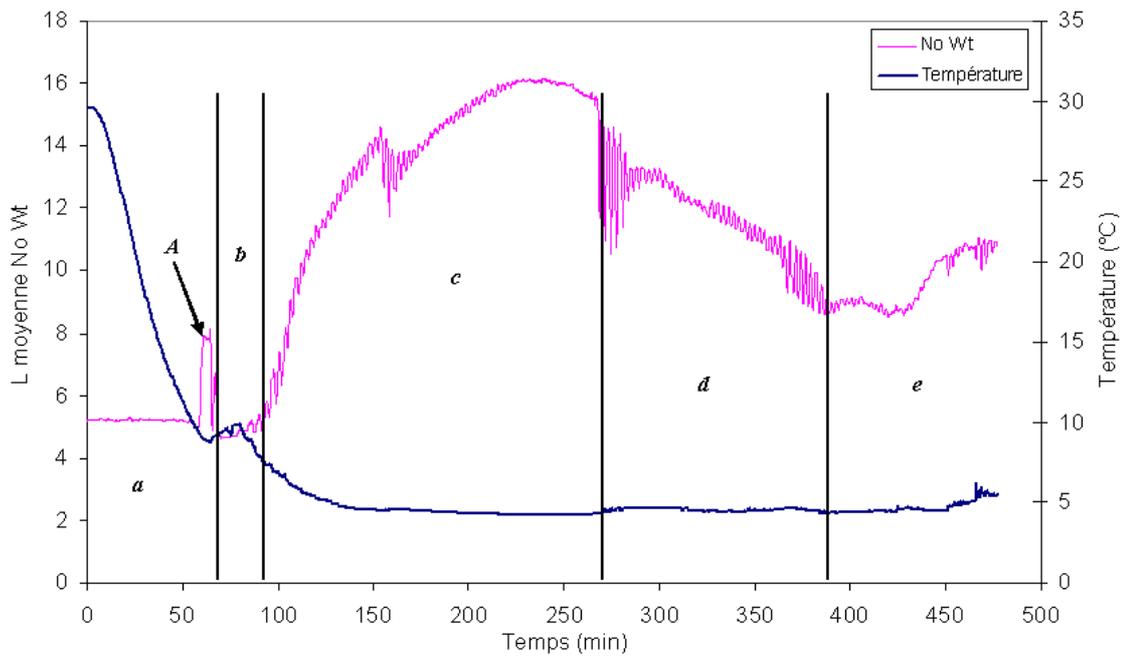


Figure 46: Evolution de la longueur de corde moyenne pendant la cristallisation d'hydrates de gaz (30% d'eau, 0,5% d'additif par rapport à l'eau).

- Dans la première partie *a* (Figure 46) correspondant à l'émulsion, la longueur de corde moyenne est stable et correspond à la taille moyenne de gouttelette d'eau égale à 5  $\mu\text{m}$ . L'exception est le point A, où la longueur de corde moyenne augmente brutalement et puis diminue vers la valeur initiale. Cette augmentation peut être une conséquence de la présence de bulles de gaz. En effet, la boucle Lyre est équipée d'un séparateur, il peut être difficile de générer un régime purement monophasique à fort débit. Des bulles de gaz sont en effet souvent entraînées dans la veine fluide, soit pour des raisons hydrodynamiques soit pour des raisons thermodynamiques.

- Ensuite, dans la partie *b* (Figure 46), ou zone de forte cristallisation, confirmée par le pic de température, les gouttelettes d'eau commencent à cristalliser et les agrégats sont trop rares pour être détectés et mis en évidence par la longueur de corde moyenne. Celle-ci correspond à celle de la partie *a*.

- Dans la partie *c* (Figure 46) ou zone d'agglomération, la longueur de corde moyenne augmente, et met en évidence un grossissement général des particules transportées au sein de l'écoulement, par agglomération.

- Dans la partie *d* (Figure 46), la longueur de corde moyenne diminue pour atteindre une valeur constante. Deux causes pourraient expliquer ces observations : la destruction partielle des agrégats par cisaillement, ou le réarrangement des particules pour obtenir des agglomérats plus compacts.

Enfin, dans la partie *e*, la longueur de corde est stable et puis augmente légèrement à la fin.

### 3.2.3. Caractérisation rhéologique de la suspension d'hydrate

Après la formation d'hydrates, la suspension d'hydrate est caractérisée en terme rhéologique. Pour cela, la pression et température sont maintenues constantes, et le débit est varié par plateaux successifs. Les débits cibles sont 1, 3, 5, 7 et 10  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , chaque plateau de débit à une durée de 10 min. Ensuite le débit est diminué en imposant les mêmes plateaux de façon à apprécier une éventuelle destruction des agrégats formés par les plus forts cisaillements imposés.

### 3.2.4. Dissociation

En fin d'expérience, de façon à dissocier les particules d'hydrate formées, la suspension d'hydrate est chauffée jusqu'à 30°C à une vitesse de chauffe de +30°C/h. Pendant cette phase de

dissociation, le débit est imposé à  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de façon à créer à nouveau une émulsion fine qui sera utilisée pour le test suivant.

#### 4. Méthode d'exploitation des données expérimentales

Le principal objectif de ce travail est d'étudier le lien entre les propriétés d'écoulement de suspensions de particules d'hydrates, et le signal fourni par la sonde FBRM. Les données utilisées pour cette étude sont les mesures de perte de charge, de débit, de température, de pression, et la CLD pendant les essais réalisés dans les deux boucles. En plus de ces données, d'autres devront être calculées, comme la viscosité et le taux de conversion.

##### 4.1. Estimation de la quantité d'eau transformée en hydrate

Le calcul du taux de conversion nécessite le calcul du nombre de moles de méthane consommées pendant la cristallisation. Le nombre de moles est calculé à partir de la diminution de pression résultante de la consommation du méthane pour la boucle Archimède, qui correspond à un taux de conversion apparent. Ce calcul est approximatif et pour avoir une valeur plus précise il faudrait avoir une mesure en ligne de la concentration de gaz dissous dans l'huile au cours du temps. La variation de la pression dans les réserves de gaz pour la boucle Lyre à travers la loi des gaz parfaits:

$$PV = nZRT \quad \text{Équation 53}$$

où  $Z$  est le facteur de compressibilité du gaz pour  $P$  et  $T$  déterminées. Dans les conditions opératoires utilisées pour les essais sur la boucle Archimède: pression entre 1 et 100 bar et température entre 0 et  $10^\circ\text{C}$ , le coefficient de compressibilité du méthane peut être simplifié et donné par la corrélation suivante [Fidel-Dufour, 2005]:

$$Z = -0,0196P[\text{MPa}] + 0,994 \quad \text{Équation 54}$$

Le taux de conversion est défini comme la quantité d'eau convertie en hydrate. Le nombre de moles d'eau cristallisé est calculé en considérant que la différence entre le nombre de moles de gaz initial et final sera totalement consommée pour la formation de l'hydrate. Le calcul se fera en admettant un nombre d'hydratation de 5,75 (pour les hydrates de méthane théoriquement considérés comme de Type SI) [Sloan, 1990] et en supposant un degré de remplissage des cavités de 100%. Cette valeur est fréquemment utilisée dans la littérature [Sloan, 1990] car le taux d'occupation est un élément inconnu dans la plupart des systèmes.



$$\text{Taux de conversion} = \frac{\text{Nombre de moles d'eau cristallisées}}{\text{Nombre de moles d'eau initiale}}$$

#### 4.2. Calcul de la viscosité apparente du système

La viscosité de la suspension peut être calculée par la relation de Hagen-Poiseuille (Eq.56) pour un écoulement laminaire d'une suspension homogène et de comportement newtonien.

$$\eta = \frac{D^4 \pi \Delta P}{128 Q L} \quad \text{Équation 56}$$

où le débit  $Q$ , la perte de charge  $\Delta P$  sont des données directement enregistrées lors de l'essai ;  $D$  et  $L$  sont respectivement le diamètre et la longueur de la conduite.

Dans le cas d'un écoulement turbulent, la viscosité apparente du système est déterminée en revenant en régime d'écoulement laminaire, lors de l'essai de caractérisation rhéologique.

# Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre sont présentés les principaux résultats expérimentaux des études de cristallisation des hydrates de méthane effectuées dans la boucle Archimède et dans la boucle Lyre. Comme cela a déjà été discuté dans le Chapitre 3, deux systèmes modèles ont été étudiés dans les mêmes conditions de pression et de température : il s'agit des émulsions d'eau dans dodécane et eau dans Kerdane. L'ensemble des essais réalisés est résumé dans les Tableaux 3, 4 et 5.

Les principaux résultats obtenus permettent d'étudier :

- l'influence de la teneur en eau (fraction volumique en eau dans le liquide) et de la teneur en additif dans l'émulsion (fraction en masse par rapport à l'eau) sur la rhéologie et la cristallisation de l'hydrate de méthane,
- la granulométrie des émulsions et des suspensions d'hydrates (à travers les mesures obtenues par la sonde FBRM (LASENTEC)).

*Tableau 3 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Archimède (émulsion d'eau dans dodécane).*

Nom du Test	Masse huile (kg)	Masse eau (kg)	Fraction volumique initiale en eau	Fraction massique en additif (par rapport à l'eau)	Pression statique (bar)	Débit volumique ( $m^3.h^{-1}$ )
1	5,4	0,80	10%	1,0%	75	0,15
2	4,8	1,6	20%	1,0%	75	0,15
3	4,5	2,0	25%	1,0%	75	0,15
4	5,4	0,80	10%	0,5%	75	0,15
5	4,8	1,6	20%	0,5%	75	0,15

Les résultats des expériences avec le dodécane ne seront pas montrés dans ce chapitre car ce système donne des résultats très ressemblants au système eau dans kerdane.

Tableau 4 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Archimède (émulsion d'eau dans Kerdane).

Test n°	Masse huile (kg)	Masse eau (kg)	Fraction volumique initiale en eau	Fraction massique en additif (par rapport à l'eau)	Pression statique (bar)	Débit volumique (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	5,78	0,80	10%	1,0%	75	0,15
2	5,15	1,6	20%	1,0%	75	0,15
3	4,82	2,4	30%	1,0%	75	0,15
4	5,78	0,801	10%	0,5%	75	0,15
5	5,15	1,6	20%	0,5%	75	0,15
6	4,82	2,4	30%	0,5%	75	0,15

Tableau 5 : Conditions expérimentales des tests réalisés dans la boucle Lyre (émulsion d'eau dans kerdane).

Test n°	Masse huile (kg)	Masse eau (kg)	Fraction volumique initiale en eau	Fraction massique en additif (par rapport à l'eau)	Pression statique (bar)	Débit volumique (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	401,7	55,6	10%	0,5%	75	0,7
2	401,7	55,6	10%	0,5%	75	3,0
3	401,7	125	20%	0,5%	75	0,7
4	401,7	125	20%	0,5%	75	3,0
5	401,7	214,3	30%	0,5%	75	0,7
6	401,7	214,3	30%	0,5%	75	3,0
7	401,7	214,3	30%	0,5%	75	7,0

## 1. Résultats des tests réalisés dans la boucle Archimède

Les expériences réalisées dans la boucle Archimède ont commencé par la détermination de la viscosité du kerdane. Ensuite les expériences de cristallisation d'hydrates de méthane ont été réalisées.

## 1.1. Caractérisation de la phase continue

Afin de déterminer le comportement de la suspension d'hydrate à haute pression, il faut d'abord déterminer la viscosité de la phase continue seule (Kerdane), aux conditions de travail, c'est-à-dire à 4°C et 75 bar. La viscosité du kerdane déterminée à partir des expériences à 4°C et 75 bar est égale à 1,67 mPa.s.

## 1.2. Influence de la teneur en additif sur la cristallisation des hydrates de méthane

La cristallisation des hydrates de méthane dans la boucle Archimède a été étudiée tout d'abord en fonction de la quantité d'additif. Pour chaque fraction d'additif trois fractions d'eau dans l'émulsion ont été étudiés : 10% ; 20% et 30%.

Les émulsions stables ont été caractérisées en termes granulométriques. Ensuite les essais de cristallisation ont été réalisés. Le chapitre suivant montre les résultats obtenus.

### 1.2.1. Caractérisation granulométrique de l'émulsion

L'émulsion stable utilisée dans les expériences a été réalisée par ajout de l'additif IPE 202. Cet additif induit la formation des micelles autour des gouttelettes d'eau pour permettre leur dispersion dans l'huile. La concentration minimale d'additif dans l'huile à laquelle les micelles se forment est appelée concentration micellaire critique. Fidel-Dufour *et al* [Fidel-Dufour *et al.*, 2004] ont déterminé que la concentration micellaire critique de l'additif IPE 202 dans le dodécane était égale à 0,0044% massique par rapport à l'huile. Cette concentration a pour but de créer une émulsion stable eau dans huile (propriétés émulsifiantes) mais sans avoir nécessairement un pouvoir anti-agglomérant une fois les particules d'hydrates formés.

Après la formation de l'émulsion les CLD des gouttelettes d'eau ont été mesurées par la sonde FBRM.

La Figure 48 présente un exemple des distributions en longueurs de cordes des émulsions avec une teneur en eau fixé à 20% et une teneur en additif variable.

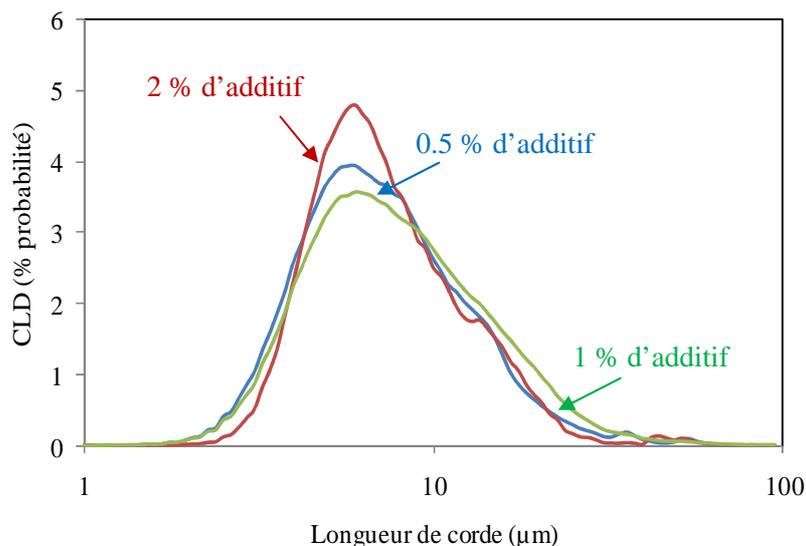


Figure 47 : CLD des émulsions à 20% d'eau pour différentes concentrations en additif IPE 202.

La Figure 47 montre que la teneur d'additif n'est pas un paramètre influant au premier ordre sur la distribution en longueurs de cordes des émulsions. Pour des concentrations en additif comprises entre 0.5% et 2%, le mode de la CLD des gouttelettes d'eau est égale à 6  $\mu\text{m}$ . Les CLD des émulsions avec un pourcentage d'eau plus important ont présenté le même comportement avec un mode d'environ 6  $\mu\text{m}$  ce qui confirme l'indépendance de la CLD par rapport aux quantités d'eau et d'additif.

### 1.2.2. Résultats des tests avec une émulsion avec 2% d'additif et une variation de la fraction volumique en eau

Les tests avec 2% d'additif ont été réalisés avec une fraction d'eau égale à 10, 20 et 30%. Comme décrit auparavant tout d'abord la viscosité de l'émulsion est calculée à travers l'Eq. 5 avec un  $\Phi_{\text{max}}=4/7$  et ensuite le nombre de Reynolds se calcule par l'Eq.11. Les nombres de Reynolds et les viscosités calculés à partir des mesures de perte de charge et de débit sont montrés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Nombre de Reynolds et viscosité de l'émulsion avec 2% d'additif et variation de la quantité d'eau.

% eau	Viscosité (mPa.s)	Débit (L/h)	U (m/s)	Re
10	2,20	150	0,510	1816
20	3.16	130	0,442	1252
30	5.15	90	0,306	603

Dans le Tableau 6 le régime d'écoulement pour tous les essais sur la boucle Archimède sera laminaire vu que le nombre de Reynolds est inférieur à 2100 [Midoux, 1993].

Les résultats expérimentaux pendant la cristallisation des hydrates de méthane pour les trois tests sont montrés sur les Figures 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 et 55.

La Figure 48 montre la viscosité calculée par l'Eq.56 à partir des mesures de débit et de perte de charge et le taux de conversion de l'eau en hydrate (voir détail du calcul dans la section 4.1) au cours de la cristallisation.

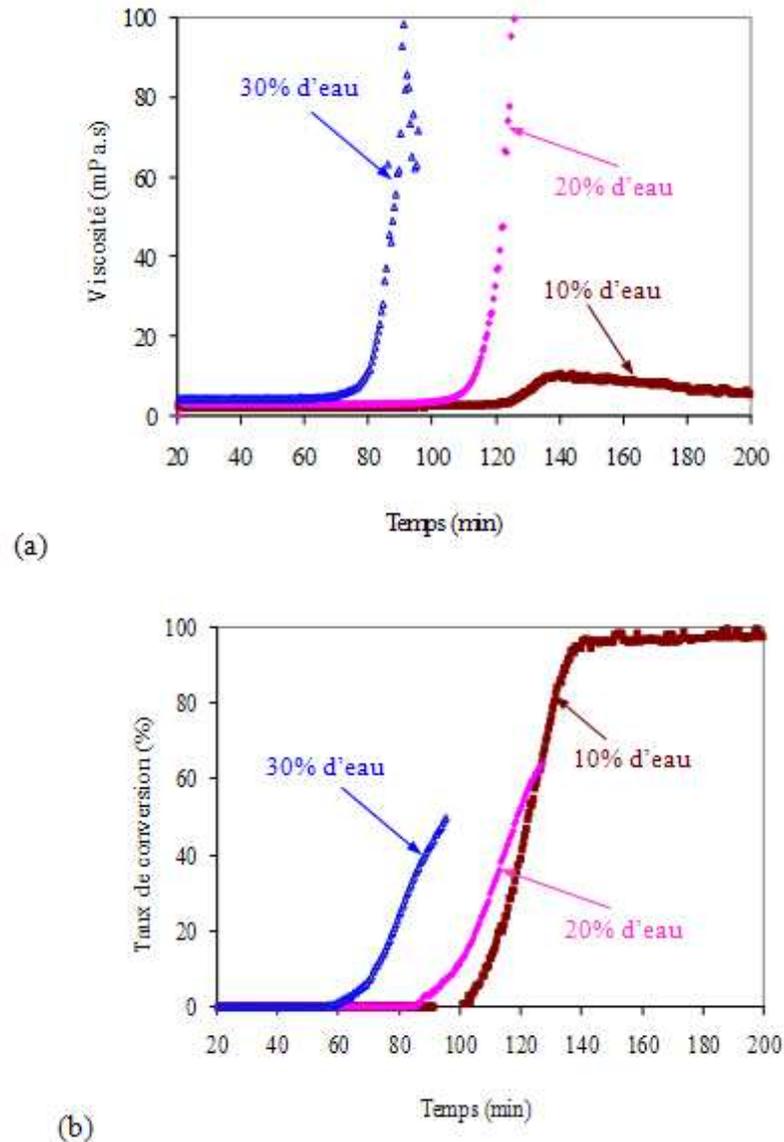


Figure 48 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours des tests de formation d'hydrates de méthane avec 2% d'additif et variation de la teneur en eau.

Pour la teneur en eau la plus faible (10%), la viscosité augmente jusqu'à atteindre un plateau (140 min) (Fig. 48a). La conversion d'eau en hydrate est alors presque de 100% (Figure 48b). Ensuite la viscosité ainsi que le débit diminuent jusqu'à atteindre une valeur constante (Figure 49), du à la re-saturation de l'huile en gaz.

Pour les deux teneurs en eau élevées (20% et 30%), la viscosité augmente et l'arrêt de l'écoulement dans la conduite arrive très rapidement (Figure 48). La courbe de conversion augmente de manière continue jusqu'à 65% pour le test avec 20% d'eau et jusqu'à 50% pour celui avec 30% d'eau. A ces valeurs, l'écoulement dans la boucle est déjà arrêté, le débit ayant progressivement chuté jusqu'à l'arrêt de l'écoulement (en conséquence la viscosité calculé diverge) (Figures 50 et 51). A ce stade rien n'indique que la cristallisation soit terminée.

Dans les trois tests, la cristallisation de l'eau en hydrates est accompagnée d'une diminution du débit, proportionnelle aux pertes de charge (Figure 49). La comparaison des courbes de viscosité et de taux de conversion (Figure 48) montre que la perte de charge et par conséquent la viscosité commencent à augmenter seulement 10 minutes après le début de la formation des hydrates. Cela semble signifier que la transformation des gouttelettes d'eau en particules d'hydrates n'a pas d'effet sur la rhéologie du fluide.

Au cours des trois tests, le signal fourni par la sonde FBRM a été enregistré en continu (Figures 49, 50 et 51). La comparaison des courbes de perte de charge et de longueur de corde moyenne, permet d'observer que dans les premiers instants de la cristallisation l'augmentation de la perte de charge est très légère même si la longueur de corde est parfois déjà proche de sa valeur maximale. Ceci semble montrer que dans les premiers instants de l'agglomération son influence sur la perte de charge est faible. Avec l'évolution de la cristallisation et de l'agglomération les agglomérats deviennent plus grands et ainsi la perte de charge augmente. Ceci confirme que l'augmentation de la viscosité est liée à l'agglomération des particules et à l'apparition d'agrégats de tailles de plus en plus importantes. En parallèle avec l'agglomération il existe aussi le phénomène de l'appauvrissement en gaz de l'huile qui contribue aussi à l'augmentation de la perte de charge. Cependant cette effet n'est pas quantifiable avec l'instrumentation à présent disponible sur la boucle.

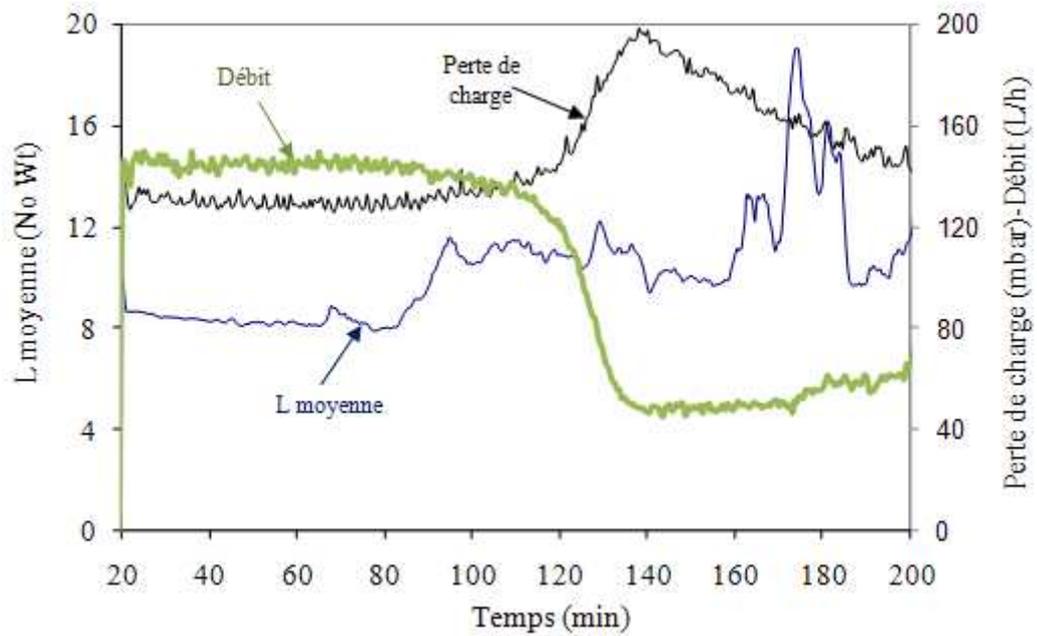


Figure 49 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).

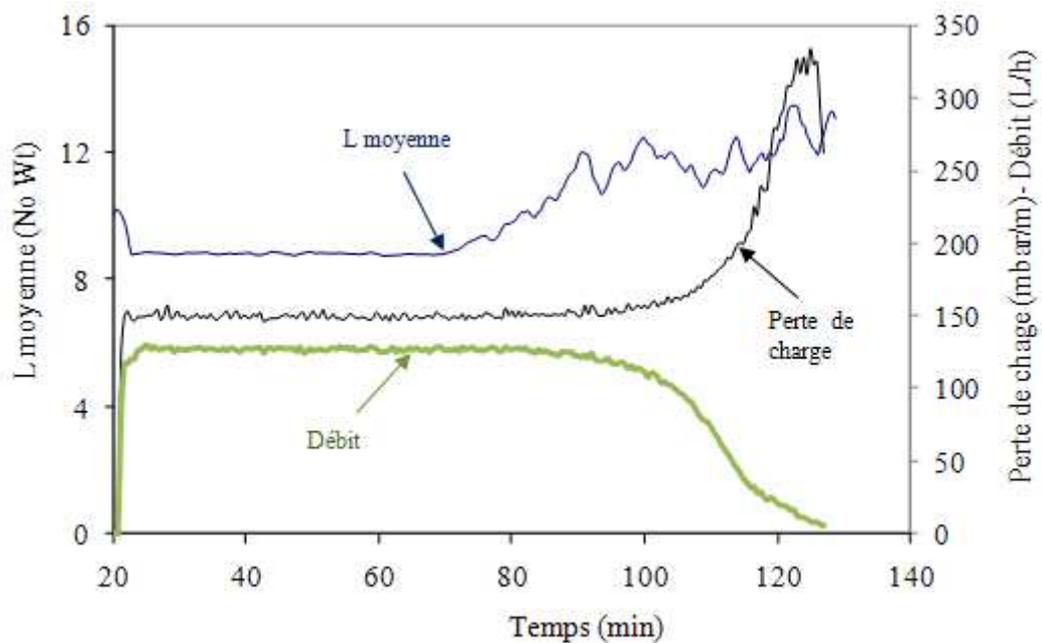


Figure 50 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 2% d'additif).

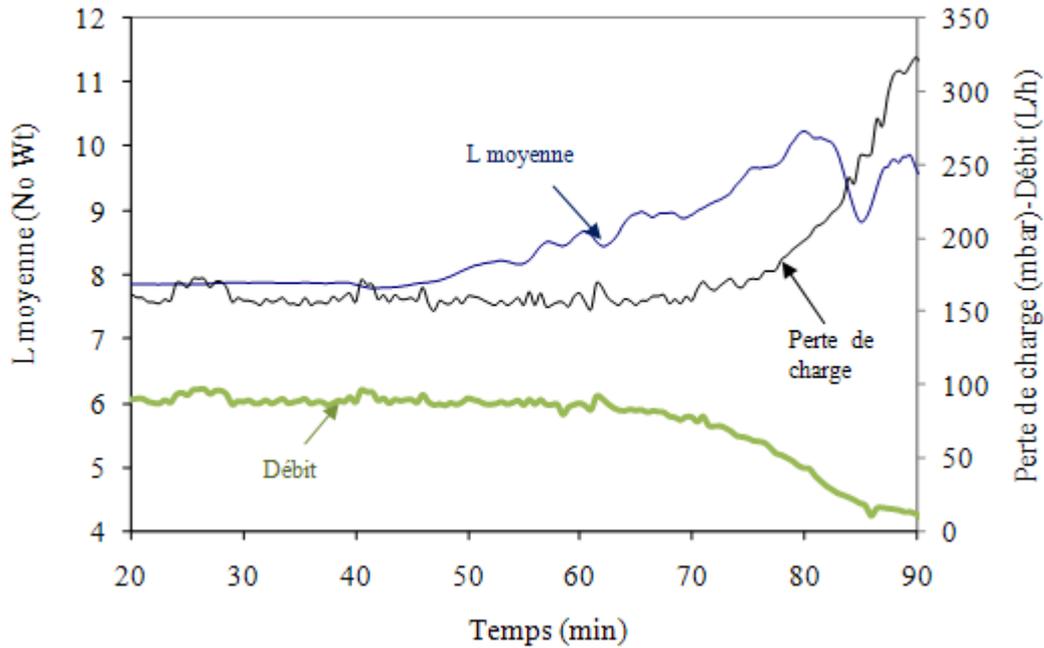


Figure 51 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 2% d'additif).

La longueur de corde moyenne est initialement identique pour les trois émulsions, et égale à environ 8-9  $\mu\text{m}$ . Pour la plus faible teneur en eau (10%), la formation d'hydrates entraîne une augmentation de la longueur de corde moyenne jusqu'à environ 11  $\mu\text{m}$ , alors que celle-ci augmente jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  respectivement pour les tests avec 20% et 30% d'eau.

La longueur de corde moyenne mesurée présente des fluctuations (Figures 49, 50 et 51). Une étude approfondie concernant l'origine de ces fluctuations de différentes périodicités doit être menée pour déterminer s'il s'agit de fluctuations liées à des phénomènes propres à l'écoulement ou bien à des artefacts de mesure. Par exemple, des phénomènes de sédimentation d'agrégats d'hydrates pourraient avoir lieu au pied du riser. Dans ce cas les agrégats sont périodiquement remis en suspension et entraînés dans le riser, ce qui peut expliquer les fluctuations de la longueur de corde moyenne mesurée.

Une autre question sur l'interruption de l'écoulement : est-il le résultat de l'augmentation de la viscosité de la suspension (le différentiel de pression généré par le riser n'est alors plus suffisant pour transporter la suspension d'hydrates) ou, est-il la conséquence de la formation d'un bouchon dans la conduite? Dans les Figures 49, 50 et 51 lorsque le débit diminue, la longueur de corde moyenne continue à augmenter, ce qui signifie que l'écoulement n'est pas privé de ses particules et qu'il n'y a pas de formation de bouchon dans la conduite.

Les Figures 52, 53, 54 présentent l'évolution de la distribution en longueur de corde à différents temps au cours de chaque test.

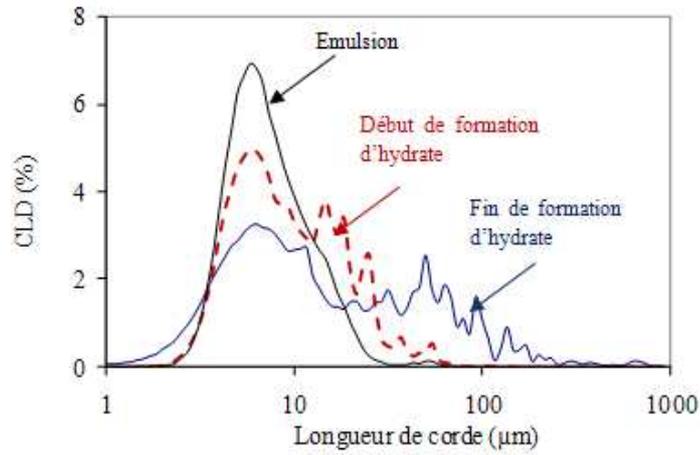


Figure 52 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).

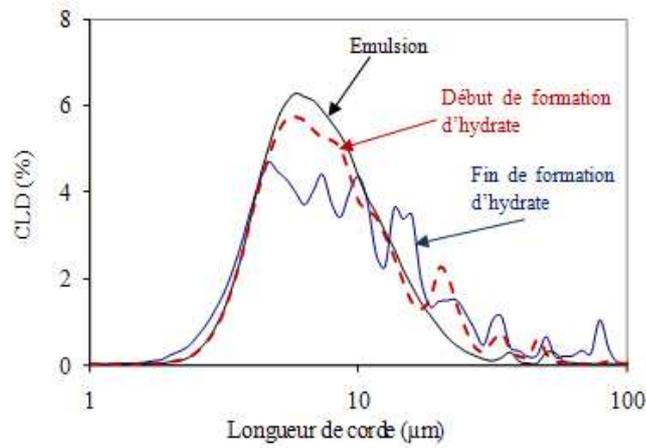


Figure 53 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 2% d'additif).

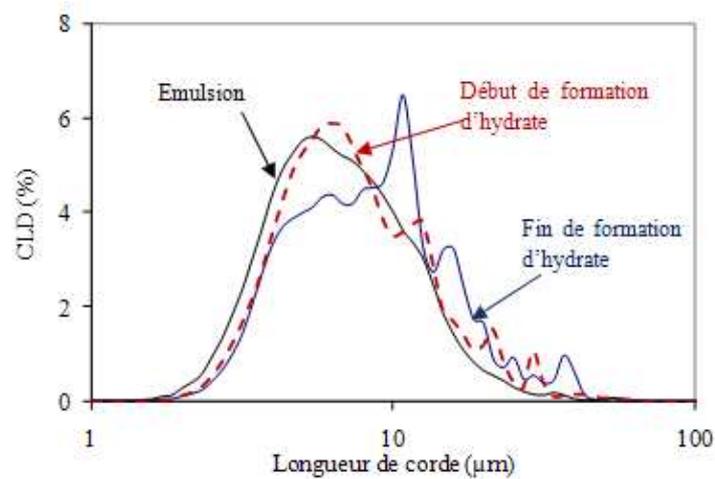


Figure 54 : Evolution de la CLD au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 2% d'additif).

Les Figures 52, 53 et 54 montrent d'abord les CLD des émulsions caractérisées par un pic principal très fin dont le mode est égal à 6  $\mu\text{m}$  correspondant à la taille moyenne des gouttelettes d'eau dans l'émulsion. Avec le début de la cristallisation apparaissent dans les CLD des pics secondaires vers les grandes longueurs de cordes. Ensuite la hauteur du pic principal diminue alors que celle des pics secondaires augmente, ce qui peut être une conséquence de l'agglomération entre les particules d'hydrates.

Les Figures 52, 53 et 54 semblent montrer que quand la teneur en eau augmente, la taille maximale des agglomérats à la fin des tests est moins importante. Cela est une conséquence de l'interruption de l'écoulement dans la boucle Archimède qui est plus rapide quand la quantité d'eau augmente, car les agglomérats vont avoir moins de temps pour croître et ainsi ils n'atteignent pas des tailles élevées.

Pour mieux comprendre les variations des longueurs de cordes en fonction du temps, la Figure 55 montre les nombres de cordes mesurés dans différents intervalles de longueurs de cordes choisi de façon à voir l'émulsion ([1-30  $\mu\text{m}$ ]) et les agrégats ([30-60  $\mu\text{m}$ ] ; [60-102  $\mu\text{m}$ ]).

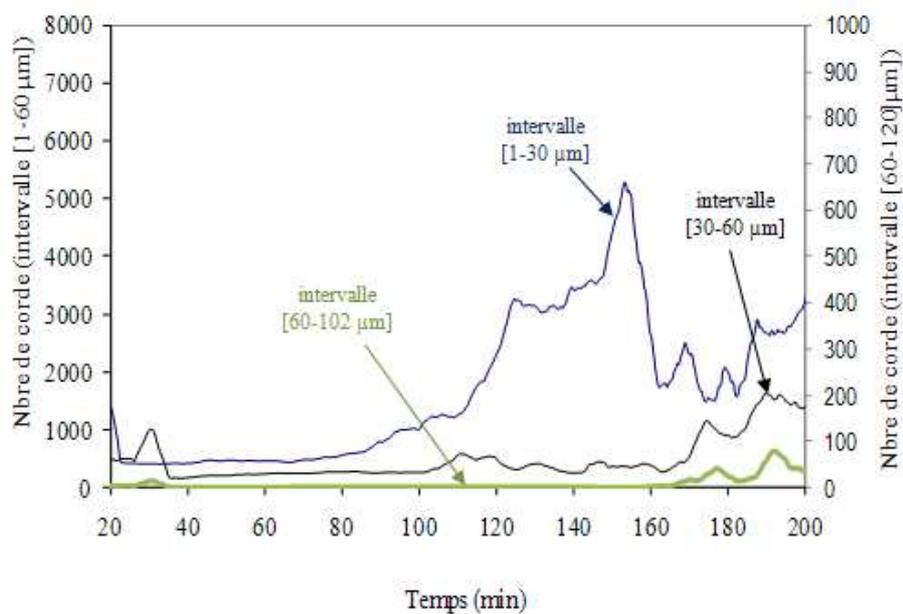


Figure 55 : Evolution du nombre de cordes mesurées dans différents intervalles de tailles au cours d'un test de cristallisation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 2% d'additif).

Sur la Figure 55, l'intervalle [1-30  $\mu\text{m}$ ] comprend l'ensemble des longueurs de cordes mesurées à partir des gouttelettes dans l'émulsion avant la formation des hydrates. Lorsqu'il y a l'apparition des premiers cristaux, le nombre de cordes dans cet intervalle augmente jusqu'à une valeur maximale, puis diminue. L'augmentation du nombre de cordes au début de la cristallisation peut être une conséquence de la chute du débit provoquant l'accumulation des gouttelettes d'eau ou

des particules d'hydrate devant la fenêtre de la sonde FBRM ou bien une conséquence d'une meilleure détection des particules d'hydrate par rapport aux gouttes d'eau, ce qui est contraire aux observations faites par Turner [Turner *et al.*, 2005]. Ensuite le nombre de cordes continue à augmenter dû à l'agglomération. Le nombre de cordes mesurées dans l'intervalle [30-60 $\mu$ m] reste dans un premier temps à une valeur constante très faible, puis augmente. L'augmentation du nombre de cordes dans cet intervalle semble correspondre à l'agglomération des particules ainsi que sur l'intervalle [60-102  $\mu$ m], où le nombre de cordes est presque égal à zéro puis augmente légèrement à la fin. Les mêmes résultats ont été observés pour les tests avec 20 % et 30 % d'eau.

### 1.2.3. Résultats des tests avec une émulsion avec 1% d'additif et variation de la fraction volumique en eau

Les résultats des tests obtenus avec 1% en masse d'additif par rapport à l'eau et trois fractions volumiques en eau (10%, 20% et 30%) sont montrés dans ce sous-chapitre. La Figure 56 montre l'évolution de la viscosité et du taux de conversion pendant les tests de cristallisation.

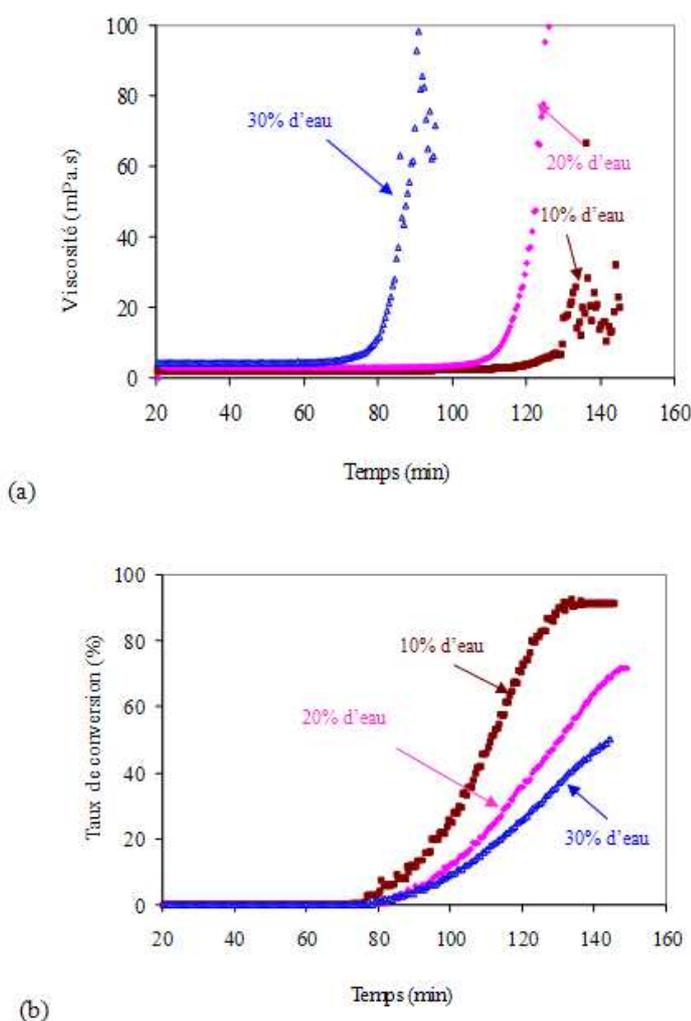


Figure 56 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours de tests de formation d'hydrates de méthane avec 1% d'additif et variation de la teneur en eau.

La Figure 56 montre une augmentation de la viscosité environ 20 minutes après le début de la formation des hydrates pour les tests à 10 et 20% d'eau. Cela semble signifier que la transformation des gouttelettes d'eau en particules d'hydrate n'a pas d'effet sur la rhéologie du fluide. La viscosité n'augmente que lorsque les particules d'hydrates commencent à s'agglomérer. Pour le test à 30% d'eau, l'augmentation de la viscosité est simultanée avec le commencement de la cristallisation de l'eau en hydrates parce que l'agglomération est très rapide vu qu'une plus grande concentration d'eau favorise les rencontres entre les gouttelettes d'eau.

La cristallisation des hydrates s'accompagne d'une diminution de débit, proportionnelle aux différences de pression (Figures 57, 58 et 59).

Pour la teneur en eau la plus faible (10%), la viscosité augmente pour atteindre une valeur de 30 mPa.s, et ensuite l'écoulement s'arrête vers 135 min (Figure 56 (a) et Figure 57). La quantité d'eau convertie en hydrate est alors presque de 90% (Figure 56 (b)), donc inférieure aux 100% trouvés pour l'émulsion avec 2% d'additif, ce qui prouve l'efficacité de l'additif pour empêcher l'agglomération entre les particules d'hydrate : quand la teneur en additif augmente la viscosité diminue. Le taux de conversion est supérieur parce que l'interruption de l'écoulement dans la conduite est plus lente donc la conversion peut aller plus loin.

A l'opposé, pour les deux teneurs en eau élevées (20% et 30% d'eau), la viscosité augmente très rapidement et l'interruption de l'écoulement dans la conduite arrive plus rapidement (Figure 56 (a)). La courbe de conversion ne subit pas de rupture flagrante, par rapport aux expériences avec 2% d'additif, mais augmente légèrement jusqu'à 65% pour le test avec 20% d'eau et jusqu'à 50% pour le test avec 30% d'eau (Figure 56 (b)). Ceci permet de conclure qu'à une forte concentration d'additif et même avec une forte concentration d'eau l'agglomération est plus faible et donc l'arrêt de la circulation est retardé ce qui permet d'arriver à des pourcentages de conversion plus importants. La circulation dans la boucle pour les tests avec 1% d'additif est plus rapidement interrompue, le débit ayant progressivement chuté jusqu'à l'arrêt de l'écoulement, et rien ne peut garantir que la cristallisation soit terminée.

Les résultats obtenus pour l'évolution de la longueur de corde moyenne sont comparés avec la perte de charge et le débit (Figure 57, 58 et 59).

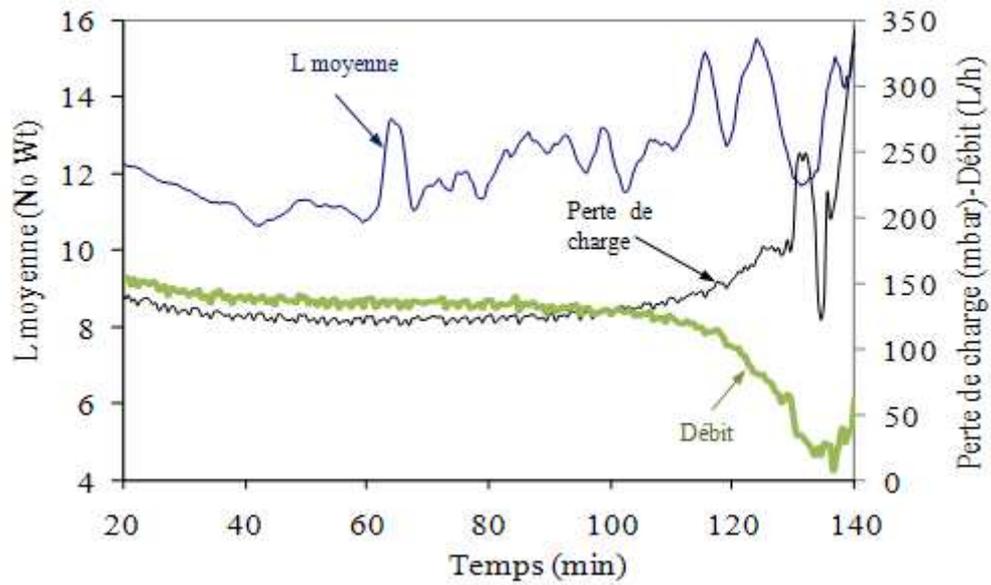


Figure 57 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 1% d'additif).

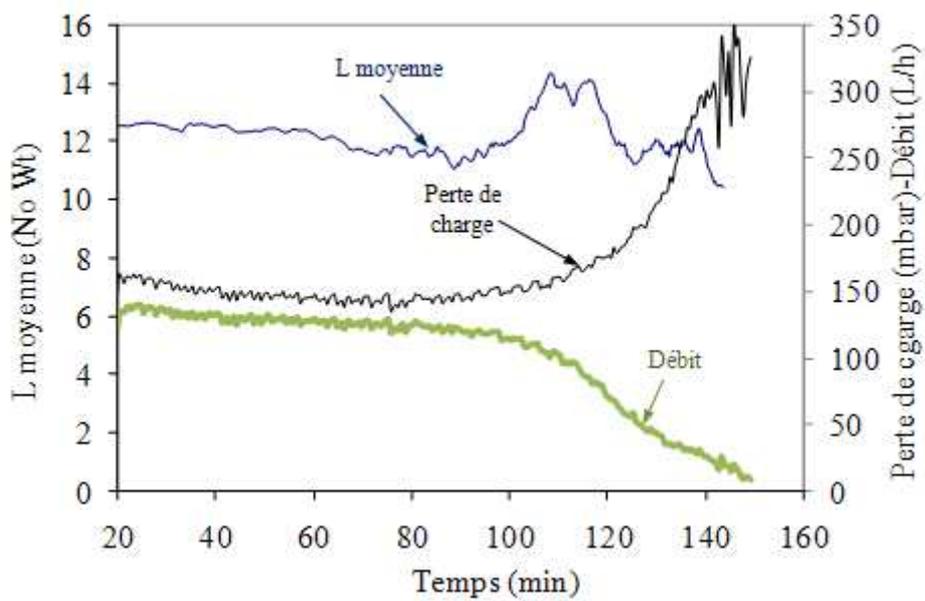


Figure 58 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 1% d'additif).

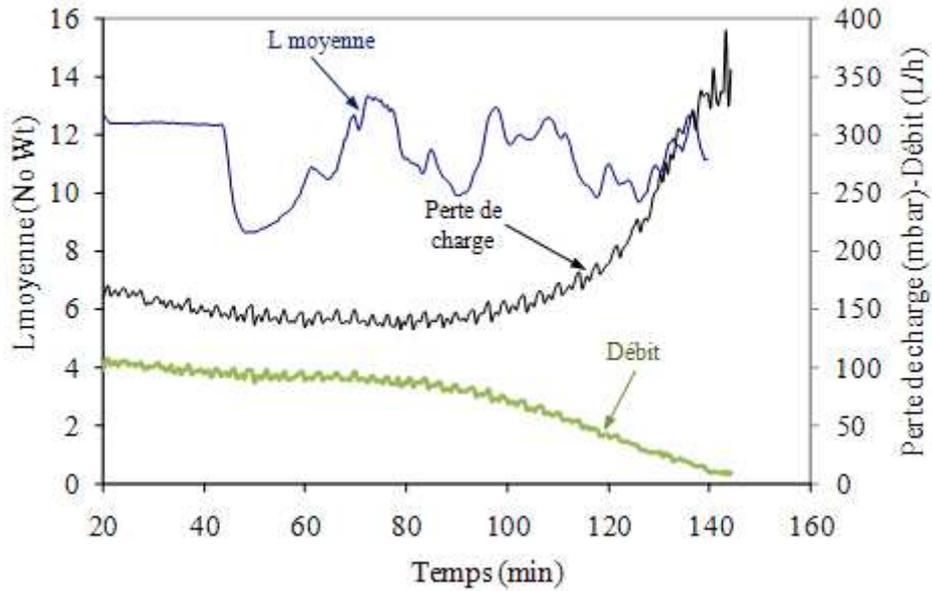


Figure 59 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 1% d'additif).

La longueur de corde moyenne est initialement identique pour les trois émulsions, et égale à 12  $\mu\text{m}$ . Les résultats expérimentaux de longueur de corde moyenne obtenus pour le test avec 1% d'additif (Fig. 57, 58 et 59), même si présentant une certaine fluctuation, présentent des similitudes avec les tests réalisés avec 2% d'additif : avec 10 % d'eau la taille finale est égale à 15  $\mu\text{m}$  et avec 20% et 30% la taille finale est égale à 12  $\mu\text{m}$ . La formation d'hydrate entraîne une augmentation de la perte de charge et de la longueur de corde moyenne et une diminution du débit jusqu'à l'arrêt de l'écoulement. Pour les deux tests avec 10% d'eau et 30% d'eau (Figs. 57 et 59) les fluctuations sont trop importantes pour pouvoir en tirer des conclusions même si la longueur de corde moyenne semble augmenter quand la perte de charge augmente et le débit diminue.

Les CLD mesurées par la sonde FBRM sont présentées sur les Figures 60, 61 et 62 pour le test avec 1% d'additif.

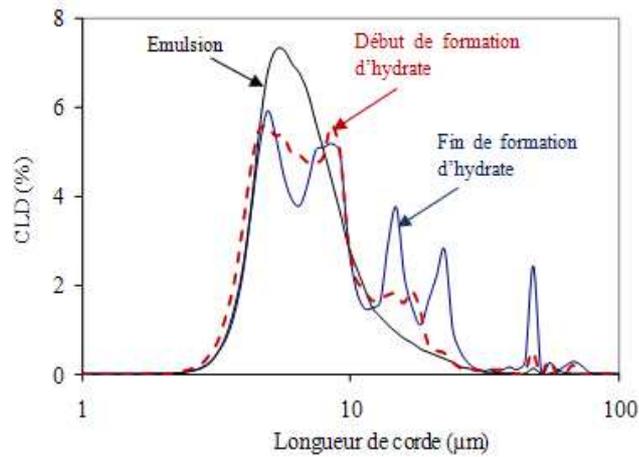


Figure 60 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 1% d'additif).

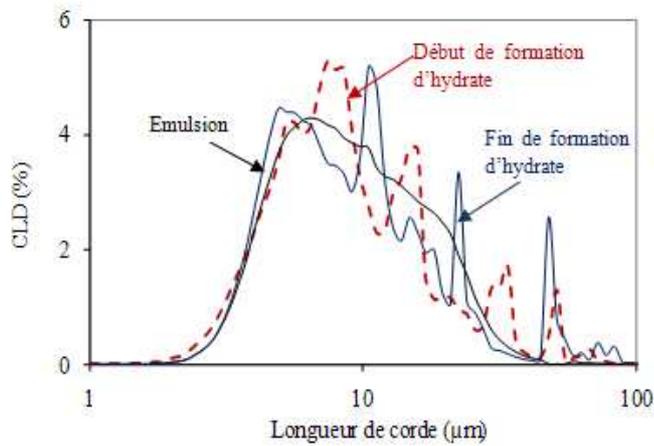


Figure 61 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (20% d'eau, 1% d'additif).

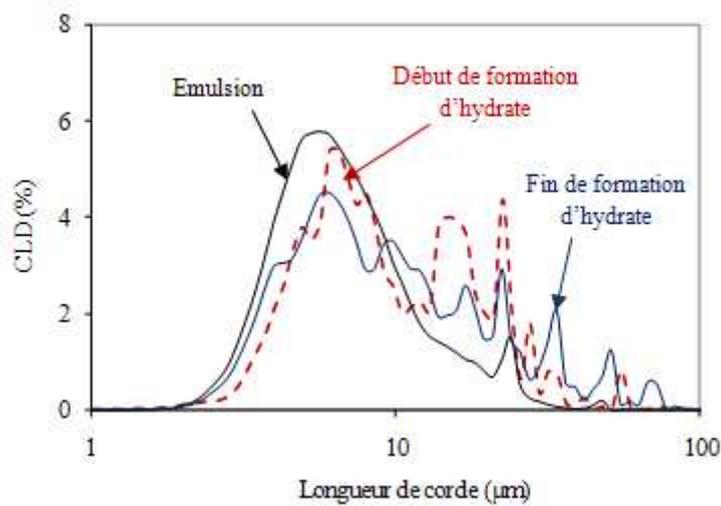


Figure 62 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 1% d'additif).

Les Figures 60, 61 et 62 montrent que l'agglomération des particules d'hydrate induit l'apparition des pics secondaires. Ces pics sont déplacés vers des longueurs de cordes plus importantes lorsque la teneur en eau augmente.

#### 1.2.4. Résultats des tests avec une émulsion avec 0,5% d'additif et variation de la fraction volumique en eau

A teneur en additif IPE faible (0,5% en masse par rapport à l'eau), les mêmes trois émulsions utilisés auparavant ont été étudiées (10%, 20%, 30% fraction volumique en eau). Les résultats obtenus pour la viscosité et le taux de conversion en fonction du temps sont présentés sur la Figure 63.

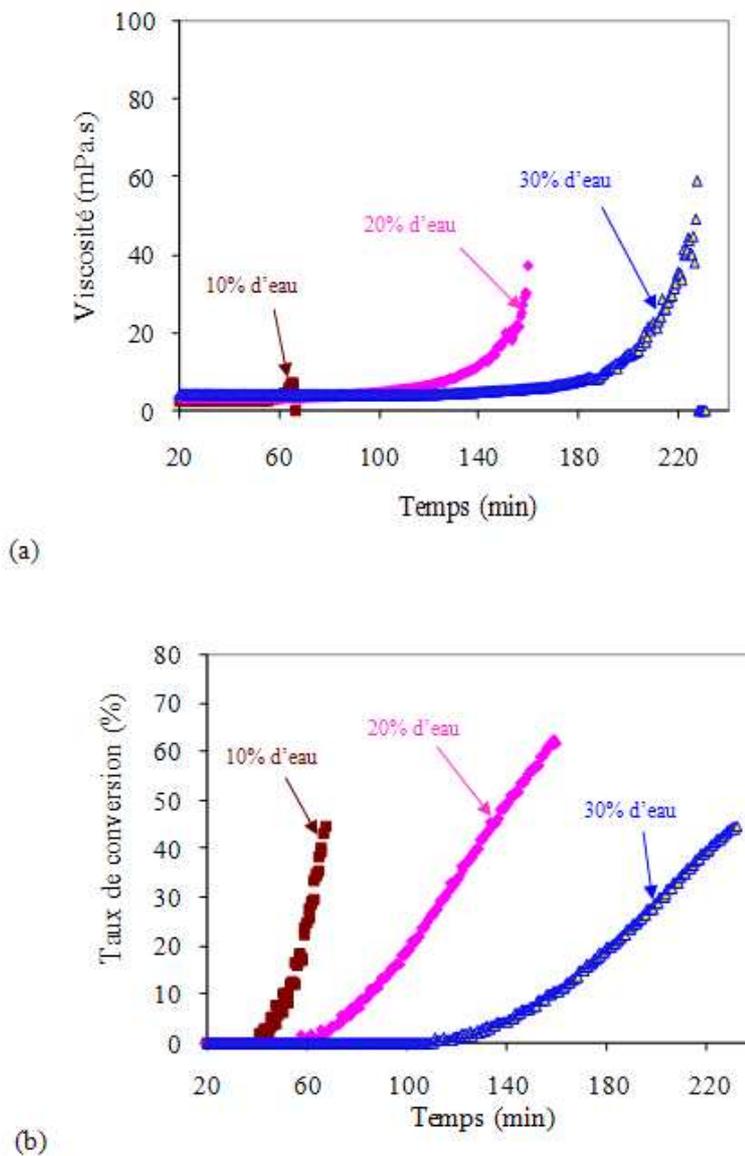


Figure 63 : Evolution de la (a) viscosité et du (b) taux de conversion au cours de tests de formation d'hydrates de méthane avec 0,5% d'additif et variation de la teneur en eau.

La Figure 63 (b) montre que les taux de conversion finaux sont inférieurs à ceux obtenus dans les tests avec 1% d'additif ce qui confirme les observations réalisés dans les tests avec 1% d'additif : quand le pourcentage d'additif diminue l'agglomération est favorisée, donc la viscosité augmente plus vite provoquant l'interruption de la circulation dans la conduite et donc un pourcentage de conversion final moins important. Cependant pour les tests avec 10% d'eau et avec 2% et 1% d'additif ((Figs.48 et 56) l'agglomération semble ne pas être favorisé alors que avec 0,5% elle semble être favorisé (Fig.63).

La Figure 63 (a) montre que la viscosité augmente avec la teneur en eau au contraire de ce qui était observé avec 2% et 1% d'additif. Sachant que la teneur en additif est en pourcentage par rapport au poids de l'eau, et que les tests sont réalisés à volume liquide total constant, lorsque la teneur en eau augmente, le volume de Kerdane diminue et la concentration d'additif dans Kerdane augmente. Par conséquent, la concentration en additif dans la phase organique est plus faible dans le cas d'une teneur en eau (10%) et en additif faibles (voir Tableau 7). Dans ce cas il se pourrait que la concentration maximale pour laquelle l'additif sature l'interface huile/eau ne soit pas atteinte et donc en conséquence l'agglomération est favorisée et c'est pour cela que l'arrêt de la circulation arrive plus rapidement pour l'expérience avec 10% qu'avec 30%. L'effet de l'additif dépasserait ainsi l'effet de l'augmentation de la fréquence de collision entre les gouttelettes, pour les pourcentages d'eau plus importantes.

De même que pour les tests réalisés avec 1% et 2% d'additif, pour les tests à 0,5%, l'évolution de la longueur de corde moyenne est comparée avec la perte de charge et le débit (Figure 64, 65 et 66).

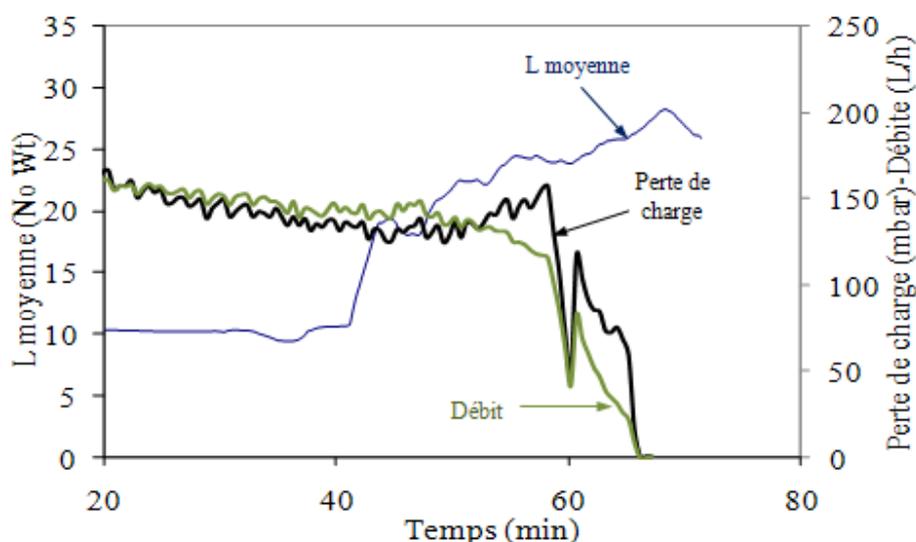


Figure 64 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (10% d'eau, 0,5% d'additif).

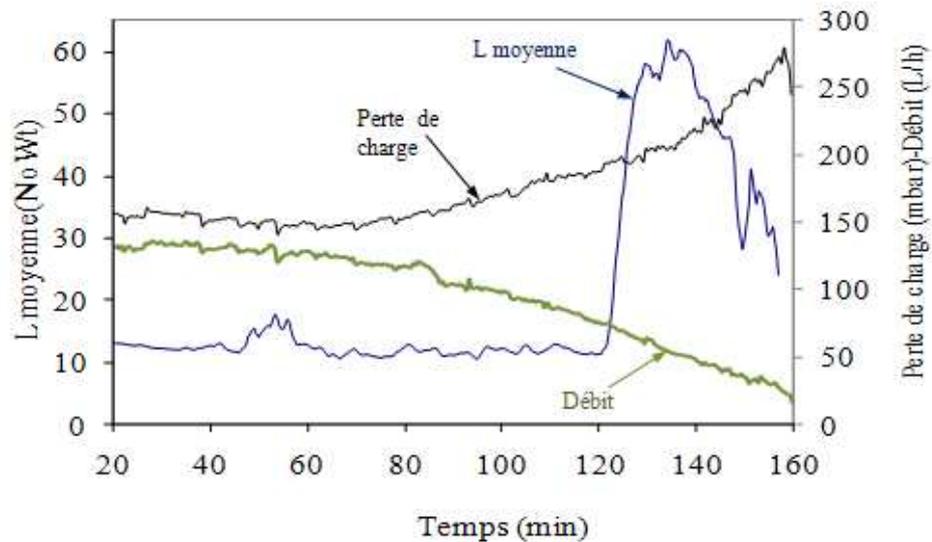


Figure 65 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (20% d'eau, 0,5% d'additif).

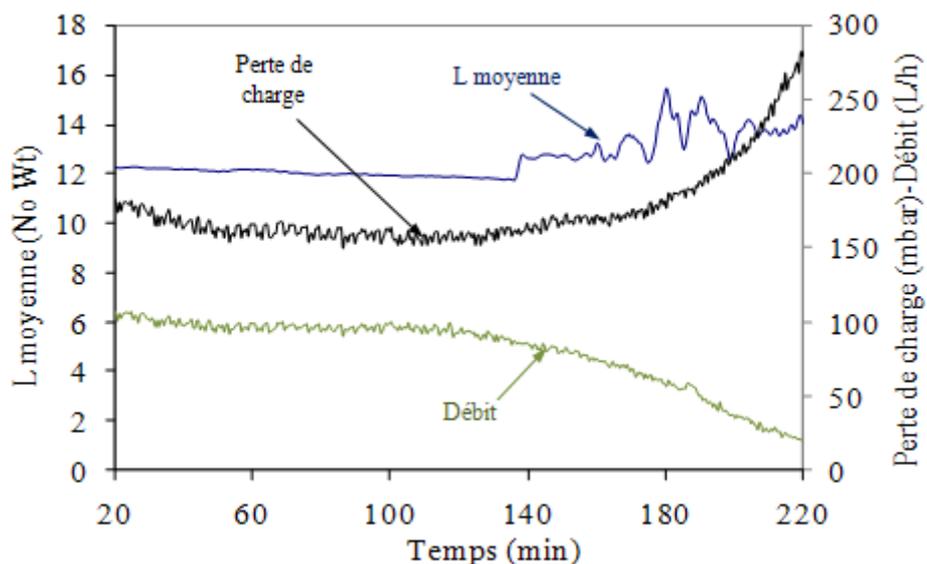


Figure 66 : Evolution de la perte de charge, du débit et de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrate de méthane (30% d'eau, 0,5% d'additif).

La longueur de corde moyenne est initialement identique pour les trois émulsions, et égale à 12  $\mu\text{m}$ . Pour la teneur en eau plus faible (10%), la formation d'hydrates entraîne une augmentation de la longueur de corde moyenne jusqu'à 27  $\mu\text{m}$ , alors que celle-ci augmente très légèrement (jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ ) dans le cas de la teneur en eau à 30%. Cela pourrait être dû à une quantité d'additif maintenue constante par rapport à la quantité d'eau mais qui augmente par rapport à l'huile et qui ainsi empêche l'agglomération. Ceci expliquerait que l'expérience avec 30% d'eau est celle qui a l'arrêt de la circulation le plus tard. Le pic observé pour la teneur en eau

égale à 20% ne permet pas d'en tirer des conclusions vu qu'il augmente rapidement jusqu'à 60  $\mu\text{m}$  et diminue ensuite jusqu'à 25  $\mu\text{m}$ .

Dans toutes les expériences, la teneur en additif IPE est utilisée par rapport à l'eau. En effet, cet additif, soluble dans l'huile, a pour but de créer une émulsion d'eau dans Kerdane. En présence d'hydrates, cet additif est sensé se maintenir à l'interface solide/liquide et activer des propriétés dispersantes.

A partir de la relation entre la concentration d'additif dans l'huile et la tension interfaciale, il est possible de vérifier si les concentrations d'additif sont proches de la CMC (concentration micellaire critique) ou de la concentration d'additif critique par rapport à la phase solvant. La concentration de la teneur en additif par rapport à l'eau est recalculée par rapport à l'huile et présentée dans le Tableau 7.

*Tableau 7 : Résultats des concentrations d'additif par rapport à l'huile.*

% vol. eau	% vol. kerdane	Masse eau (g)	Masse kerdane (g)	%add/ker (0,5%/eau)	%add/ker (1%/eau)	%add/ker (2%/eau)
10	90	700	5040	0,069	0,139	0,278
20	80	1400	4480	0,156	0,313	0,625
30	70	2100	3920	0,268	0,536	1,071

Le tableau 7 montre que la concentration en additif est semblable (0,268%) par rapport à l'huile pour le test à 10% d'eau et 2% d'additif et pour le teste à 30% d'eau et 0,5 % d'additif. L'effet de la teneur en eau à même concentration d'additif dans la phase organique peut donc être étudié par comparaison de ces deux tests.

La Figure 67 montre que pour une même concentration d'additif dans l'huile, la viscosité augmente quand la teneur en eau augmente. Par contre le taux de conversion diminue lorsque la teneur en eau augmente.

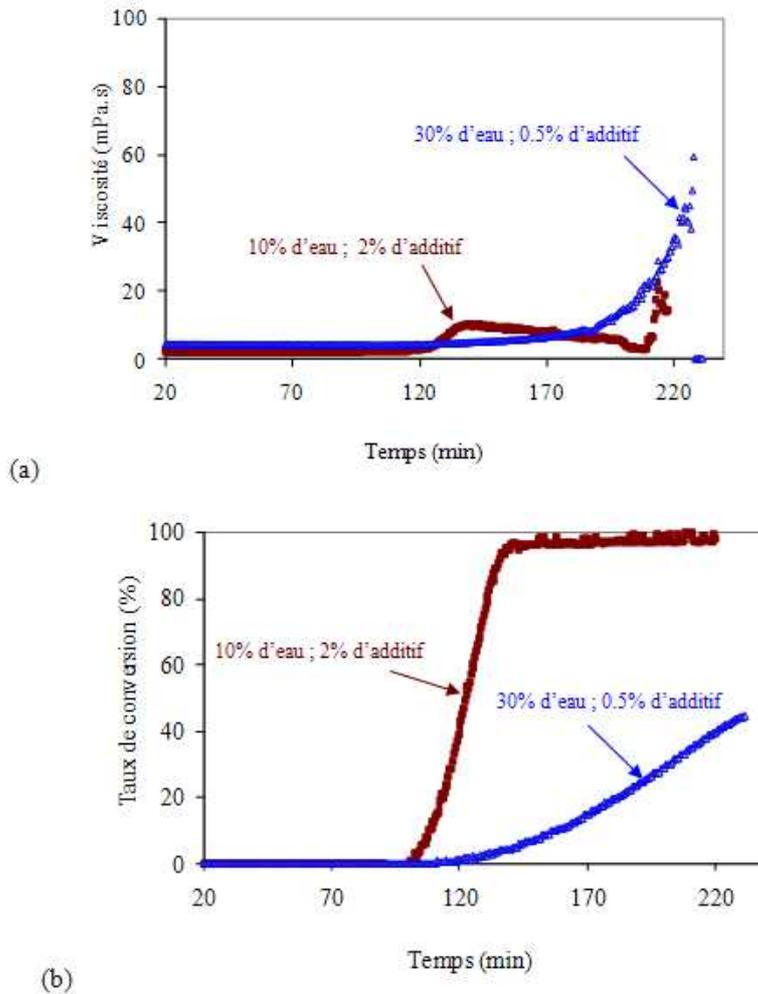


Figure 67 : Evolution du taux de conversion et de la viscosité au cours des tests de formation d'hydrates de méthane avec variation de la teneur en additif et de la teneur en eau.

La Figure 68 présente le débit, pendant la cristallisation, en fonction de la perte de charge des émulsions/suspensions d'hydrates pour deux pourcentages d'eau différents. Dans l'expérience à 30% d'eau, la formation d'hydrate traduit une augmentation de la différentielle de pression et le débit diminue de  $100 \text{ l.h}^{-1}$  jusqu'à l'arrêt complet de l'écoulement. A l'opposé, dans l'expérience à 10% d'eau, le débit diminue de  $150 \text{ l.h}^{-1}$  à  $50 \text{ l.h}^{-1}$  et se stabilise. La différence de conversion entre 10% et 30% d'eau semble traduire une difficulté dans l'approvisionnement de l'huile en gaz.

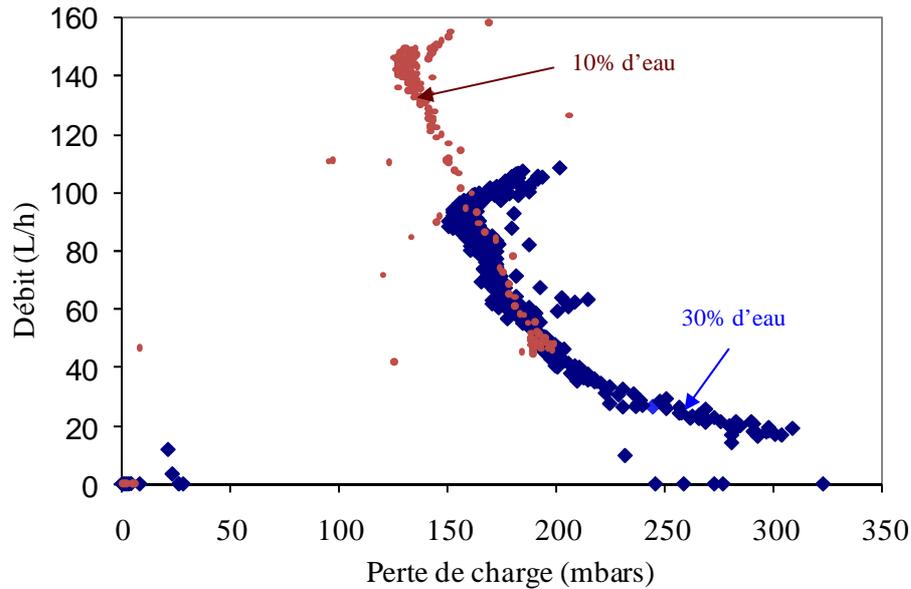


Figure 68 : Evolution du débit en fonction de la perte de charge pour des suspensions contenant 0,268% d'additif lors de la cristallisation des hydrates de méthane.

### 1.3. Conclusions sur la boucle Archimède

Lors des tests réalisés dans la boucle Archimède, les résultats ont montré que la formation d'hydrates entraîne une augmentation de la viscosité apparente et par conséquent une augmentation de la perte de charge ce qui emmène à une diminution du débit. Comme la boucle Archimède ne possède pas de pompe volumétrique la perte de charge ne peut pas être compensée ce qui entraîne très souvent l'arrêt complet de l'écoulement dans la conduite.

La sonde FBRM est capable de détecter les gouttelettes d'eau, les particules d'hydrates ainsi que les agglomérats. Les mesures de CLD réalisées au cours des tests sur la boucle Archimède posent des difficultés d'interprétation dans la mesure où des fortes fluctuations sont observées d'une acquisition à l'autre (délai de 20 secondes).

La Figure 69 et le Tableau 8 présentent un résumé des résultats obtenus en fin de test en fonction des concentrations en additif et des quantités d'eau.

Tableau 8 : Influence de la concentration d'additif et d'eau sur la cristallisation.

% additif huile	% eau	% additif eau	Conversion finale (%)	Viscosité finale (mPa.s)	$\Phi_{\text{effective}}/\Phi$	$R_G$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_{\text{moyen}}$ finale ( $\mu\text{m}$ )
0.069	10	0.5	45	10	3,9	76	25
0.139	10	1	90	30	4,7	110	14
0.156	20	0.5	65	40	2,4	29	30
0.278	10	2	100	10	3,9	76	11
0.268	30	0.5	48	60	1,7	14	14
0.313	20	1	70	-	-		14
0.536	30	1	50	-	-		13
0.625	20	2	70	-	-		15
1.071	30	2	50	-	-		10

Lorsque la teneur en additif est suffisante ( $> 0,5\%$  par rapport à l'eau) et la fraction d'eau aussi ( $> 10\%$ ), l'augmentation de la fraction d'eau réduit le taux de conversion parce que l'approvisionnement en gaz est plus difficile et la taille des agglomérats diminue parce que la contrainte de cisaillement est plus importante. La comparaison entre la taille des agrégats calculé à partir du  $\Phi_{\text{effective}}/\Phi$  et la taille moyenne mesurée avec la FBRM mets en évidence une certaine tendance de diminution de la taille finale des agrégats avec l'augmentation du pourcentage d'eau.

L'augmentation de la teneur en additif retarde la perte de débit (moins d'agglomération) permettant l'obtention de taux de conversion plus important (Figure 69).

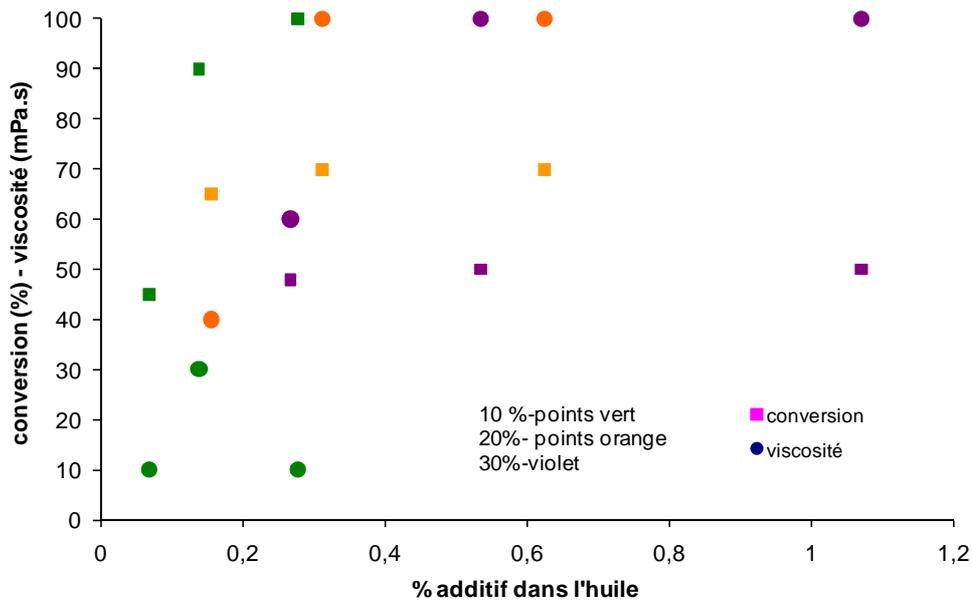


Figure 69 : Effet de la teneur en additif sur la conversion et viscosité de la suspension

La Figure 69 montre que pour les faibles concentrations d'additif dans l'huile et un faible pourcentage d'eau la viscosité augmente moins vite et que de cette façon la conversion obtenue en fin de test est plus importante. Le tableau 8 montre que les tailles finales des agglomérats sont assez élevées.

Quand le pourcentage d'eau est supérieur à 10% la probabilité de rencontre entre les gouttelettes est plus importante et donc la vitesse d'agglomération augmente. Comme l'agglomération augmente la viscosité augmente plus vite et donc l'interruption de l'écoulement dans la conduite arrive plus rapidement. Par conséquent la conversion finale atteinte est moins importante. Cet effet peut être confirmé à partir de la loi de Mills tracée sur la Figure 70 en fonction de la fraction d'eau : plus la fraction d'eau est élevée plus les effets des variations sur la viscosité sont importants [Mills *et al.*, 1999].

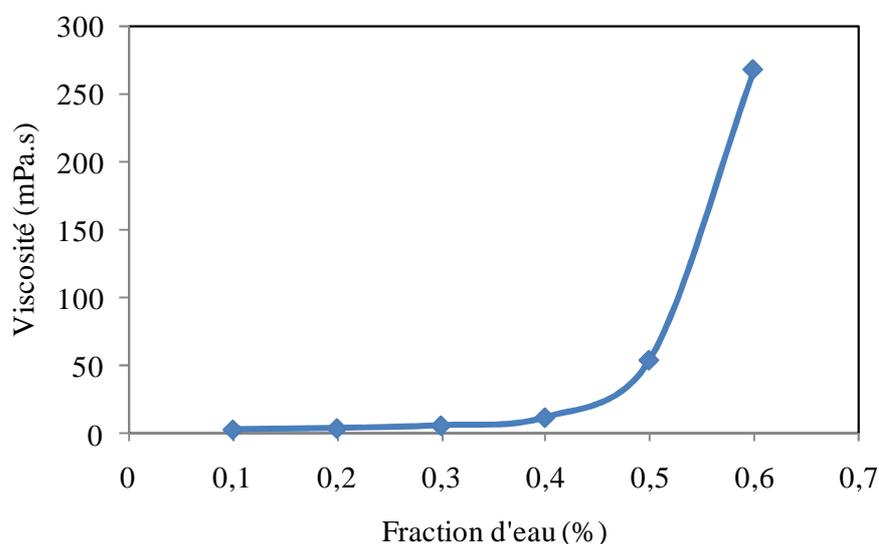


Figure 70 : Evolution de la viscosité d'une émulsion en fonction de la teneur en eau (selon la loi de Mills et avec une viscosité de l'huile de 7.5 mPa.s).

## 2. Résultats des tests réalisés dans la boucle Lyre

La boucle Lyre à l'IFP a été utilisée de façon à extrapoler les résultats obtenus dans la boucle Archimède à un pilote d'échelle industrielle qui peut travailler en régime laminaire et turbulent. Aussi au cours des essais sur la boucle Archimède, l'augmentation de la viscosité de la suspension conduit systématiquement à une diminution progressive du débit et souvent à un arrêt complet de l'écoulement ce qui peut être empêché dans la boucle Lyre. Celle-ci est équipée d'une pompe qui permet d'augmenter la vitesse de la pompe pour compenser l'augmentation de la perte de charge due à la formation de la suspension.

## 2.1. Mesure de la perte de charge au cours du temps

La boucle Lyre permet de mesurer la perte de charge linéique en 6 portions de la conduite de test pendant la cristallisation. Toutefois il arrive régulièrement que les capteurs soient colmatés ce qui se traduit par un écart entre les différentes mesures de chaque capteur. Par conséquent avant d'analyser les résultats expérimentaux d'un essai, il convient de bien choisir la mesure de perte de charge qui servira de base aux calculs. Pour cela, les pertes de charges linéiques fournies par les capteurs sont comparées et si deux capteurs donnent la même réponse pendant les tests, une des deux réponses est choisie pour le traitement et analyse du test. La Figure 71 présente un exemple des résultats des pertes de charges mesurées par les 4 capteurs. Les capteurs PDT2 et PDT4 présentent des résultats similaires donc les résultats du capteur PDT2 sont choisis pour les calculs de cet essai.

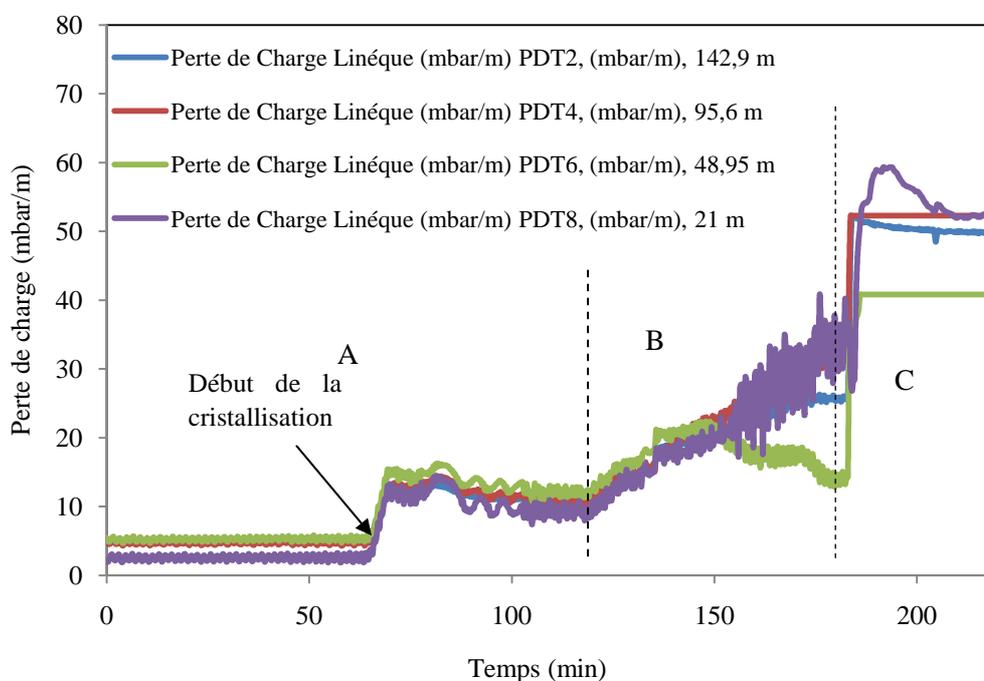


Figure 71 : Evolution de la perte de charge au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )

La Fig. 71 montre que pendant la formation des hydrates la perte de charge augmente due à l'appauvrissement du gaz dans l'huile et à l'agglomération entre les particules d'hydrates. L'évolution de la perte de charge est composée par trois étapes identifiées dans la Figure 71 par A, B et C. Au cours de la première étape, la perte de charge augmente légèrement due à l'appauvrissement du gaz dans l'huile et à l'agglomération entre des particules d'hydrates. Ensuite pendant l'étape B, la formation d'hydrate continue et l'agglomération entre les particules augmente ce qui fait augmenter la perte de charge. Quand l'agglomération entre des particules d'hydrates est terminée, l'huile reste saturée en gaz et la perte de charge atteint un plateau, étape

C. A ce moment le débit est constant mais la viscosité a augmenté donc le nombre de Reynolds est tel que le régime de l'écoulement est laminaire.

## 2.2. Evolution de la masse volumique de la suspension au cours du temps

La masse volumique de la suspension varie pendant la cristallisation. La boucle Lyre est équipée d'un débitmètre qui permet de mesurer la masse volumique. Un exemple de ce type de mesure pendant la cristallisation est donné dans la Figure 72, où il existe quatre étapes différentes identifiées par : A, B, C et D. Dans l'étape A, avant la formation d'hydrate, la masse volumique augmente. Cette augmentation de la masse volumique provient de la diminution de la température même si au même temps la solubilité du gaz augmente ce qui entraînerait une baisse de la masse volumique, qui n'est finalement pas observée. La Figure 72 montre que pour l'étape A l'influence de la solubilité est moins importante que celle de la diminution de la température.

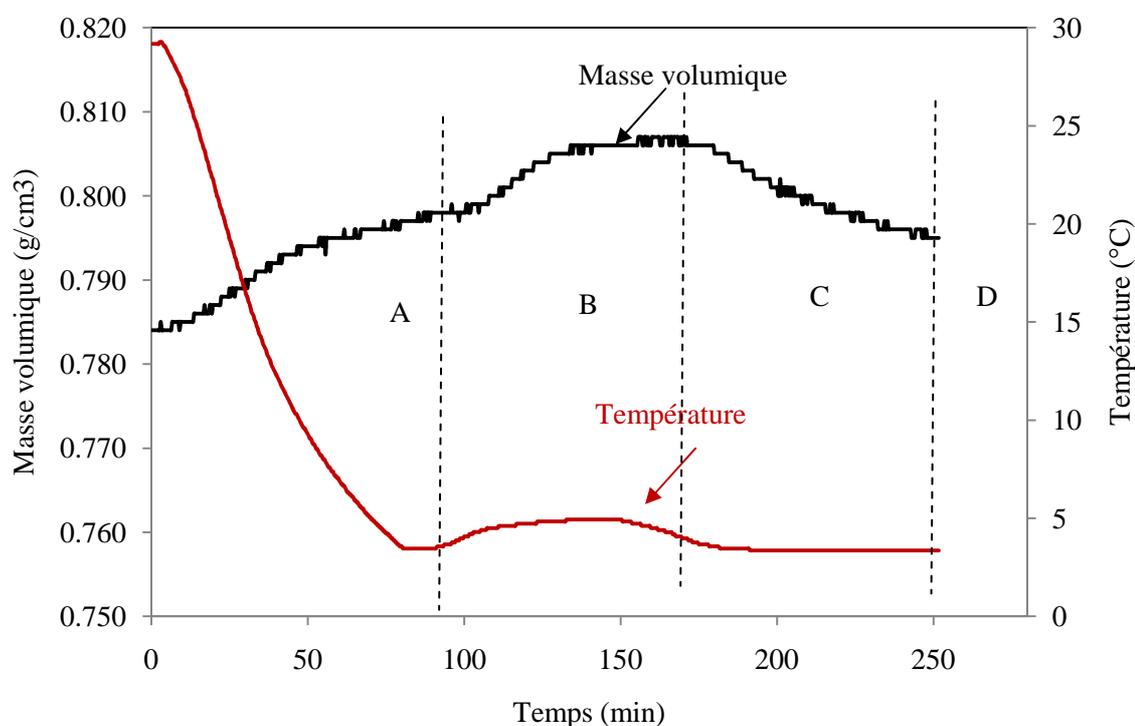


Figure 72 : Evolution de la température et de la masse volumique au cours du temps pendant un test de formation d'hydrates de méthane sur la boucle Lyre (10% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 3\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ ).

La formation d'hydrates entraîne une augmentation de la masse volumique (Partie B). Cette augmentation est due à l'appauvrissement en gaz dans l'huile (la cristallisation de l'eau en hydrate consomme une partie du gaz dissous dans l'huile).

En conclusion la masse volumique des hydrates étant 10% inférieure à celle de l'eau, devait provoquer une diminution de la densité globale pendant la formation d'hydrate. Cependant, cette

influence est moins importante que l'effet de la concentration en gaz dissous dans le Kerdane. En fin de formation des hydrates, la masse volumique diminue pour atteindre un plateau (Parties C et D). Cette diminution est liée à une nouvelle solubilisation du gaz dans l'huile.

### 2.3. Caractérisation rhéologique de la suspension d'hydrates en fin de cristallisation

En fin de cristallisation les viscosités des suspensions d'hydrates formés ont été déterminées. Pour cela des mesures de perte de charge ont été effectuées avec variation du débit. Dans la boucle Archimède, les essais de caractérisation rhéologique n'ont pas pu être effectués parce que le débit n'est pas contrôlable sous pression. Aussi ces essais ont été réalisés dans la boucle Lyre.

Afin de déterminer le comportement de l'état final de la suspension d'hydrates cristallisés tout d'abord le débit est abaissé à la plus faible valeur possible puis augmenté et diminué par paliers (Figure 73).

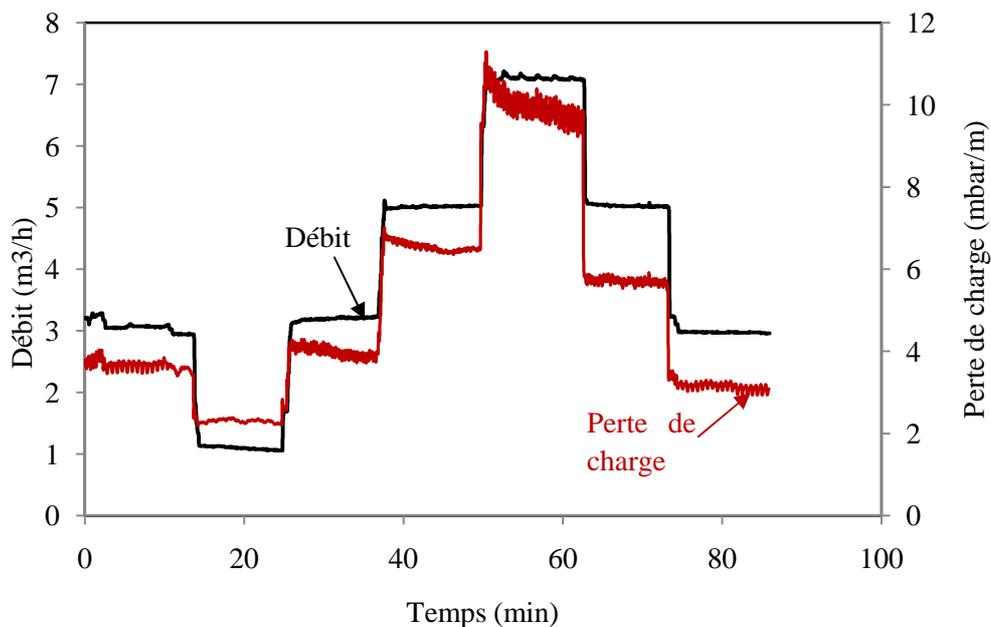


Figure 73 : Evolution de débit et de la perte de charge au cours de la caractérisation rhéologique d'une suspension d'hydrate (20% d'eau).

La Fig.73 montre que pour des débits élevés, le régime d'écoulement peut être proche du régime turbulent. Le calcul de la viscosité de la suspension ne peut être déterminé qu'aux plus bas débits, donc lorsque le régime d'écoulement est laminaire, comme démontré pour le cas de la boucle Archimède.

Pour cela à partir des résultats expérimentaux de perte de charge en fonction du débit l'Equation 9 a été utilisée pour estimer le coefficient de perte de charge de la suspension. Ensuite

dans cette équation le coefficient de frottement s'exprime par l'Equation 10 si l'écoulement est laminaire, et par l'Equation 13 s'il est turbulent. Par itération la viscosité est ajustée à travers la droite qui représente le mieux les valeurs de perte de charge  $\Delta P$  calculées en fonction de la vitesse d'écoulement. La Figure 74 présente un exemple d'ajustement de la viscosité pour un test de caractérisation rhéologique pour une émulsion avec 10% d'eau et 0,5% d'additif.

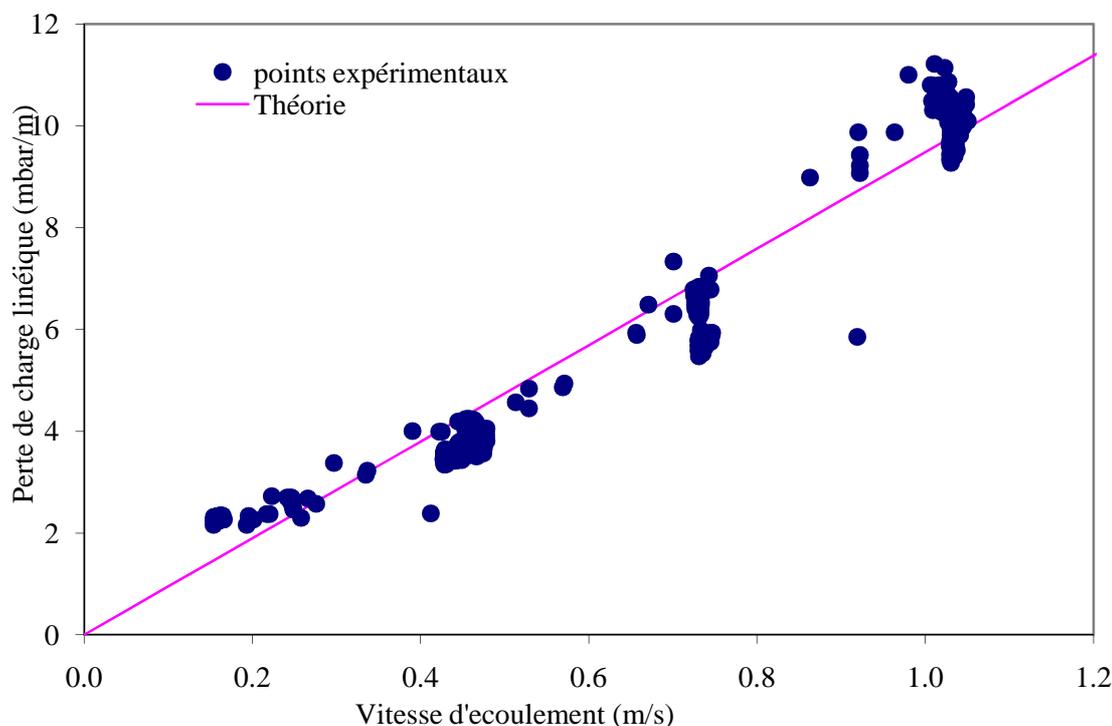


Figure 74 : Perte de charge en fonction de la vitesse d'écoulement pour une suspension d'hydrate cristallisé à partir d'une émulsion avec 20% d'eau et 0.5% d'additif.

Dans ce cas, la viscosité apparente est estimée à 72 mPa.s. Les nombres de Reynolds calculés en utilisant cette viscosité pour les vitesses superficielles de liquide les plus élevées sont de l'ordre de 800, correspondantes au régime laminaire.

#### 2.4. Influence du débit d'écoulement dans la formation d'hydrate de méthane

L'influence du débit imposé lors de la formation d'hydrate est observée pour des tests avec émulsions avec variation de la quantité d'eau et des débits de 1, 3, 7 et 12  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Comme décrit auparavant tout d'abord la viscosité de l'émulsion est calculée à travers l'Eq. 5 avec un  $\Phi_{\text{max}}=4/7$  et ensuite le nombre de Reynolds se calcule par l'Eq.11. Les nombres de Reynolds et les viscosités calculés sont montrés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Nombre de Reynolds et viscosité des émulsions calculés pour les tests réalisés dans la boucle Lyre (eau dans Kerdane).

%eau	Q (m3/h)	U (m/s)	$\eta$ (mPa.s)	Re
10%	1	0.15	2.2	2 640
	3	0.44	2.2	7 842
	7	1.02	2.2	18 574
	12	1.75	2.2	31 645
20%	1	0.15	3.1	1 906
	3	0.44	3.1	5 684
	7	1.02	3.1	13 572
	12	1.75	3.1	23 155
30%	1	0.15	5.2	1 164
	3	0.44	5.2	4 424
	7	1.02	5.2	10 705
	12	1.75	5.2	18 309

La plupart des nombres de Reynolds du tableau 9 sont supérieurs à 2000. Considérant que l'écoulement en étude est multiphasique, il est raisonnable de supposer que le régime turbulent est atteint avec certitude pour des valeurs de Reynolds supérieurs à 2100 et aussi parce que l'installation pilote est soumise à plusieurs perturbations comme vibrations due à la pompe et au compresseur. Ceci est confirmé sur la Figure 75 à travers le nombre de Reynolds en fonction du coefficient de frottement. Le coefficient de frottement expérimental a été calculé par l'Equation 9.

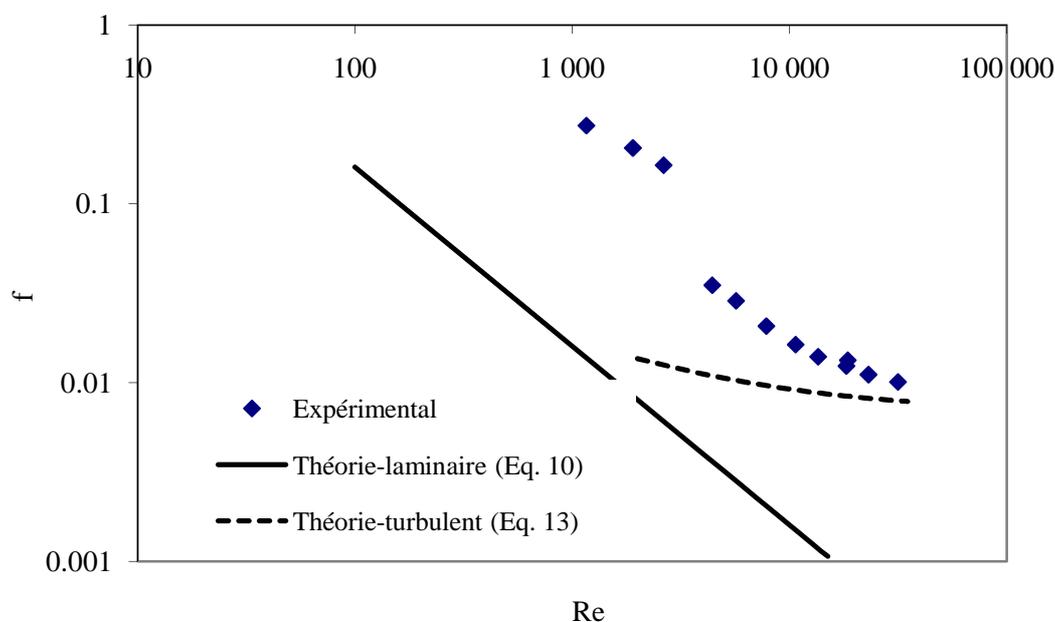


Figure 75 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds.

### a. Observations hydrodynamiques

Les tests réalisés dans la boucle Lyre montrent des mesures de perte de charge, débit et de taille avec des fluctuations importantes. Comme exemple la Fig. 76 montre les résultats pour un test. Les fluctuations observées sont le résultat de l'augmentation de la vitesse de la pompe pour maintenir le débit constant.

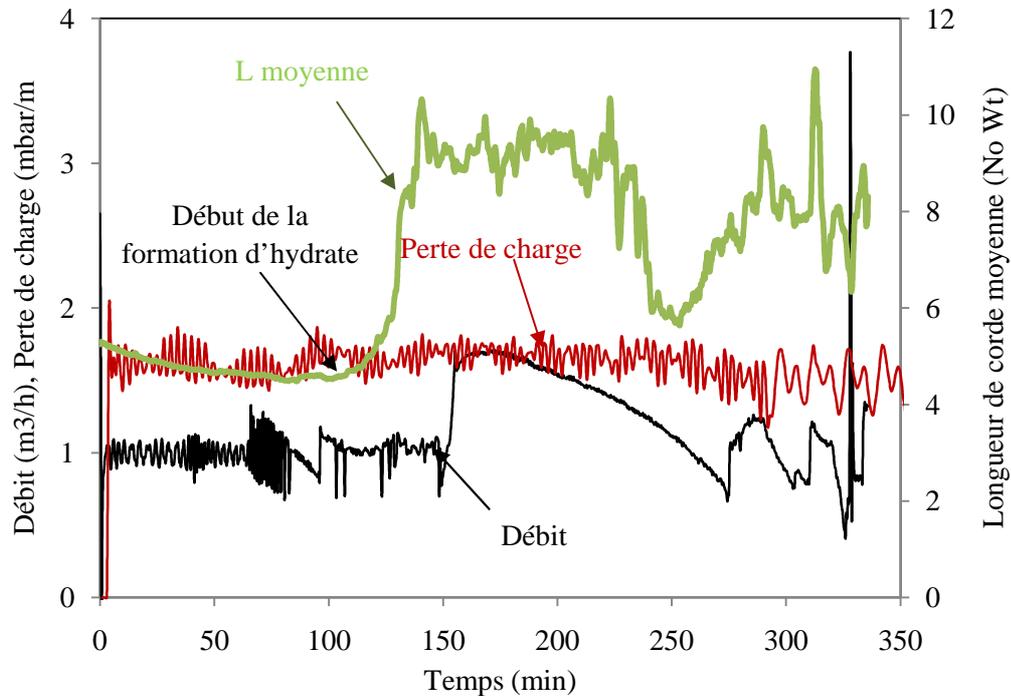


Figure 76 : Evolution de la perte de charge, de la longueur de corde moyenne et du débit au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane ( $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , 20% d'eau, 0.5% d'additif).

La Figure 76 montre l'évolution dans le temps de la longueur de corde moyenne. Au début de la formation d'hydrates à faible débit la longueur de corde moyenne augmente. Ensuite elle décroît ( $t = 150 \text{ min}$ ) et quand le débit est augmenté ( $t = 155-160 \text{ min}$ ) la longueur de corde augmente à nouveau. La diminution du débit favorise la sédimentation des particules qui disparaissent du champ de mesure de la FBRM, ce qui induit une diminution de la longueur de corde moyenne mesurée. L'augmentation du débit ( $t = 275 \text{ min}$ ) remet en suspension les particules ce qui est montré par l'augmentation de la longueur de corde moyenne. Ainsi il est possible de conclure que les gouttes d'eau et les particules d'hydrates ont tendance à sédimenter sur le bas de la conduite. Ceci a une conséquence sur la mesure de la sonde FBRM LASENTEC car les plus grosses particules, ont tendance à sédimenter plus rapidement que les plus petites particules, pouvant sortir du volume de mesure de la sonde FBRM LASENTEC. Dans ce cas, le signal fourni par la sonde ne correspond qu'aux particules qui ont un diamètre suffisamment petit pour être maintenues en suspension. Ceci a été confirmé lors de la caractérisation rhéologique de

la suspension d'hydrates : lors de l'augmentation du débit apparaissent dans les CLD des agglomérats de grande taille. La longueur de corde moyenne augmente jusqu'à atteindre un plateau (Figure 76).

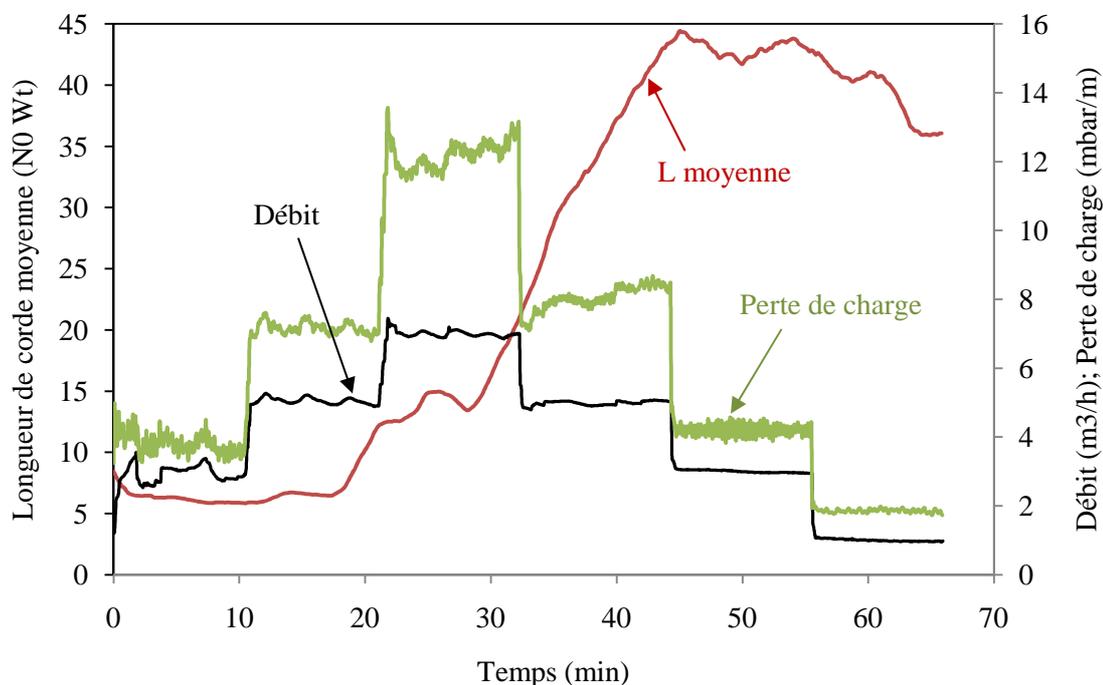


Figure 77 : Evolution de longueur de corde moyenne et du débit au cours de la caractérisation rhéologique à la fin d'un test de formation d'hydrates de méthane ( $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , 20% d'eau, 0.5% d'additif).

Sur la Figure 77 l'augmentation du débit remet en suspension les agglomérats de particules d'hydrate qui avaient sédimenté. La durée de chaque palier de débit pendant la caractérisation rhéologique est de 10 minutes, ce temps n'est peut être pas suffisamment long pour permettre aux plus gros agglomérats de sédimer. Le calcul de la viscosité à faible débit n'as pas été possible parce que il existe de la sédimentation des agrégats dans la conduite identifiable dans la Figure 77 par une montée de la longueur de corde moyenne avec l'augmentation du débit.

Il n'a pas été observé dans les essais aux plus forts débits ( $7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) de la sédimentation des particules d'hydrates de plus grandes tailles.

#### **b. Influence de la concentration en gaz dissous dans l'huile**

L'augmentation du débit permet d'assurer une meilleure saturation de l'huile en gaz au cours de l'essai. En effet, le transfert du gaz vers l'huile a lieu au niveau du séparateur, dans lequel la pression est maintenue constante à 70 bar. Lorsque le débit augmente, un vortex peut être créé au pied du séparateur qui augmente la surface d'échange entre le gaz libre et la phase liquide, ce qui facilite les transferts de matière.

La concentration en gaz dissous dans l'huile joue un rôle important. Dans le cas où la saturation de l'huile en gaz est assurée, la quantité d'eau convertie en hydrate est très importante (voir Tableau 10).

#### 2.4.1. Influence du débit d'écoulement sur la cristallisation d'une émulsion avec 10% vol. d'eau et 0.5% d'additif

Le Tableau 10 montre les viscosités et les conversions calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus dans la boucle Lyre pour l'émulsion avec 10% volume d'eau avant et après cristallisation. La viscosité finale de la suspension d'hydrate est déterminée par la caractérisation rhéologique (section 1.2.3). La fraction volumique effective a été calculée par le modèle de Mills (Eq. 5). Le rayon de giration a été calculé par l'Eq.16 avec  $\Phi_{\text{eff}}/\Phi$  et  $D_f$  égale à 2,5 et  $d_p$  égale à 5  $\mu\text{m}$ . Le tableau présente aussi la taille moyenne mesurée par la sonde FBRM en fin de cristallisation.

Tableau 10 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 10% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à 800  $\text{g.cm}^{-3}$ ).

Q ( $\text{m}^3.\text{h}$ )	Emulsion (4°C)		Suspension en fin de cristallisation (4°C)					
	$\eta$ (mPa.s)	Re	$\eta$ (mPa.s)	Re	Conv (%)	$\Phi_{\text{eff}}/\Phi$	$R_g$ ( $\mu\text{m}$ )	L ( $\mu\text{m}$ )
1	2,2	2 640	-	-	60	-	-	10
3	2,2	7 842	-	-	70	-	-	8,5
7	2,2	18 574	100	409	100	5,18	134	12
12	2,2	31 645	90	771	100	5,15	133	12

Le régime d'écoulement de l'émulsion avant la formation d'hydrates est turbulent (voir section 1.2.4.). Par contre le nombre de Reynolds calculé pour les suspensions d'hydrates est très faible.

Le tableau 10 montre l'effet du débit sur la viscosité des suspensions d'hydrate. La viscosité finale pour les débits à 1 et 3  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  ne peut pas être déterminée à cause de la sédimentation des agglomérats d'hydrate sur le bas de la conduite. Ce phénomène est confirmé par les mesures de longueurs de corde moyennes. Pour les débits à 7 et 12  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  il est possible d'observer que la viscosité diminue quand le débit augmente.

Le Tableau 10 montre que quand le débit augmente, le taux de conversion finale calculé augmente.

Le Tableau 10 montre que le  $R_g$  calculé ainsi que la taille moyenne mesuré par la FBRM ne varient pas avec le débit.

### Influence du débit sur les mesures de la sonde FBRM

La Figure 78 présente les distributions en longueurs de cordes de l'émulsion avant la formation d'hydrates. Ces distributions en longueur de corde sont particulièrement surprenantes. Les CLD présentent des pics à des valeurs de longueur de corde très élevées (pour les débits à 7 et 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) alors que le système est hors zone de stabilité des hydrates. Cette observation a orienté l'étude vers l'hypothèse d'une apparition de bulles de gaz. En effet, à faible teneur en eau (10%) et à fort débit (7, 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), la succion du liquide par la pompe au pied du séparateur peut occasionner la formation d'un vortex et par conséquent l'entraînement de bulles de gaz qui sont détectées par la FBRM, comme montrent les pics secondaires sur la courbe de CLD (Fig.78). Ces bulles de gaz, de tailles beaucoup plus importantes que les gouttelettes d'eau, perturbent les mesures de CLD. Ainsi, les mesures de taille moyenne pondérée au carré sont inexploitablement puisqu'elles donnent plus de poids au signal généré par les bulles de gaz.

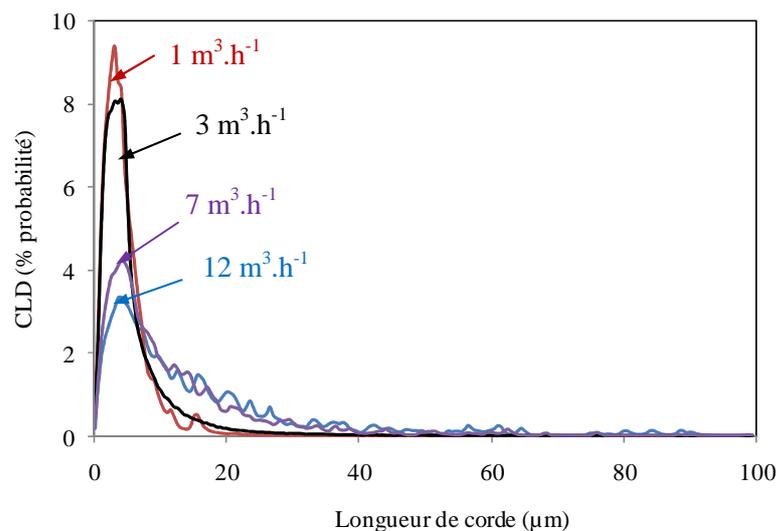


Figure 78 : Influence du débit sur la CLD de l'émulsion avec 10% d'eau.

Les CLD ne sont exploitables qu'au cours d'un essai avec 10% d'eau et un débit égal à 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, puisque cet essai ne présente pas de bulles de gaz ni de sédimentation.

La Figure 78 présente la distribution en longueur de corde au cours de la cristallisation d'une émulsion avec 10% d'eau à 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Les CLD représentent les différentes étapes de la cristallisation :

- $t = 50 \text{ min}$  : la CLD de l'émulsion présente un grand pic centré à 5 μm environ qui représente la taille des gouttelettes d'eau dans l'émulsion.

- $t = 90 \text{ min}$  : apparition des premiers cristaux et des agglomérats dont la taille est supérieure à  $100 \mu\text{m}$ .
- $t = 200 \text{ min}$  : fin de la cristallisation où les pics pour des longueurs de cordes supérieures à  $100 \mu\text{m}$  ont disparu. Cette courbe semble rester la même jusqu'à la fin de l'essai. Cela signifie que la granulométrie de la suspension d'hydrates est stabilisée.

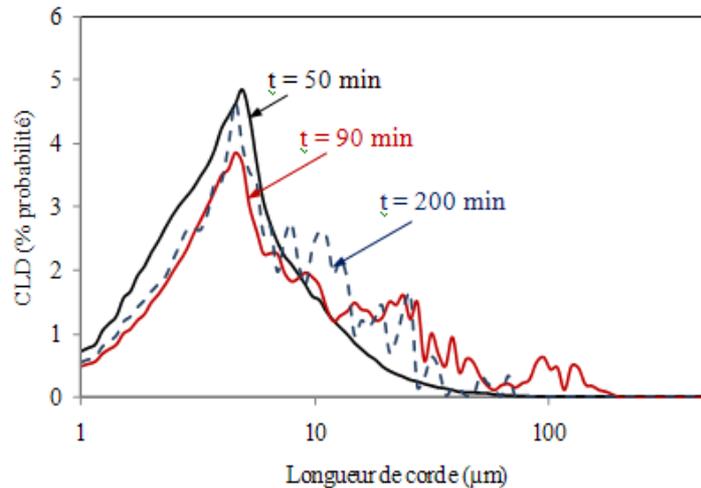


Figure 79 : Evolution de la CLD au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane avec variation du débit (10% d'eau,  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Les observations de la Figure 79 sont confirmées par la Figure 80. La longueur de corde moyenne est initialement à  $7 \mu\text{m}$  puis augmente jusqu'à  $15 \mu\text{m}$ . L'augmentation soudaine de la longueur de corde moyenne pourrait être expliquée par le début de l'agglomération entre les particules vu que le taux de conversion de l'eau en hydrates est grand (Tableau 10) et que la probabilité d'agglomération est devenue importante. Après agglomération, la diminution de la longueur de corde vers une valeur quasi constante de  $8 \mu\text{m}$  est expliqué selon Colombel [Colombel *et al.*, 2008] soit par un réarrangement interne des agglomérats en agglomérats plus compacts soit par l'érosion des agrégats par cisaillement.

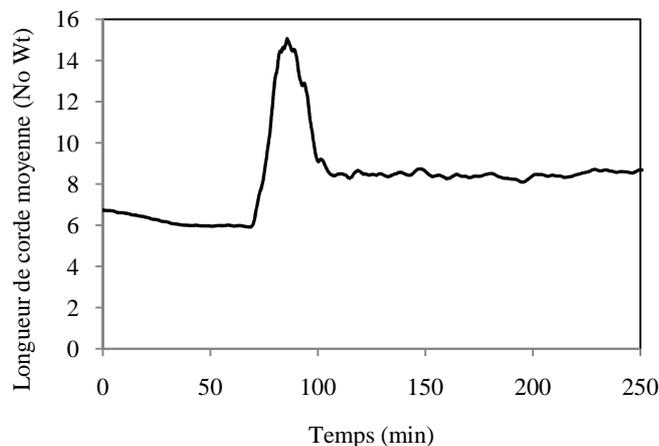


Figure 80 : Evolution de la longueur de corde moyenne au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>).

La Figure 81 montre l'évolution du nombre de cordes mesurées par seconde pour les intervalles de taille [1-30] μm et [30-60] μm. Les deux courbes augmentent très fortement jusqu'à atteindre des valeurs quasiment constante. Si l'augmentation du nombre de cordes mesurées dans l'intervalle [30-60μm] peut être imputée à l'agglomération des particules élémentaires d'hydrates, ce n'est pas le cas de l'augmentation du nombre de cordes des particules entre [1-30] μm. Pour ces dernières, l'augmentation du nombre de cordes mesurées dans l'intervalle [0-30 μm] peut être interprétée par une meilleure détection par la sonde FBRM des particules d'hydrate par rapport aux gouttelettes.

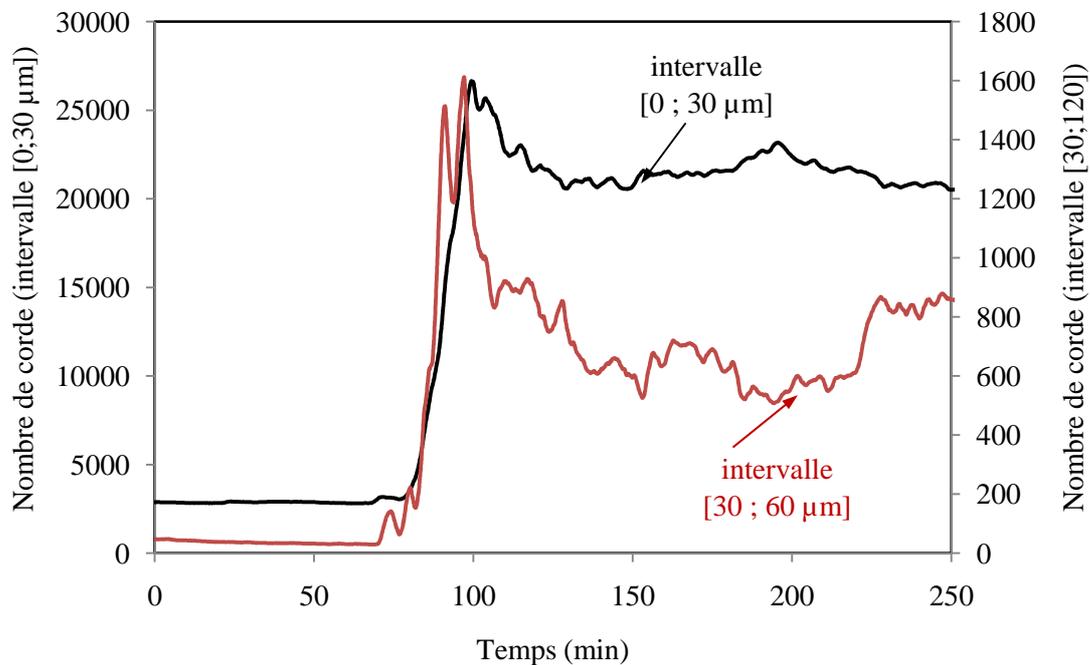


Figure 81 : Evolution du nombre de corde au cours d'un test de formation d'hydrates de méthane (10% d'eau, 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>).

#### 2.4.2. Influence du débit d'écoulement sur la cristallisation d'une émulsion avec 20% vol. d'eau et 0,5% d'additif.

Le Tableau 11 résume les résultats obtenus dans les tests avec une émulsion avec 20 % vol. d'eau.

Tableau 11 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 20% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à 800 g.cm<sup>-3</sup>).

Q (m <sup>3</sup> .h)	Emulsion (4°C; 7,5 MPa)		Suspension en fin de cristallisation (4°C; 7,5 MPa)					L (μm)
	η (mPa.s)	Re	η (mPa.s)	Re	Conv (%)	Φ <sub>eff</sub> /Φ	R <sub>g</sub> (μm)	
1	3.1	1 906	-	-	45	-	-	9
3	3.1	5 684	-	-	50	-	-	10

7	3.1	13 572	90	597	55	2,57	34	8
12	3.1	23 155	70	793	60	2,53	32	8

Le régime d'écoulement avant la formation d'hydrate est probablement turbulent (voir section 1.2.4.). Par contre, pour les suspensions d'hydrates les nombres de Reynolds sont très faibles. Le Tableau 10 montre que l'augmentation du débit augmente le taux de conversion.

Le taux de conversion maximal est égal à environ 60%, par rapport à 100% pour les émulsions avec 10% vol. d'eau. En effet, l'augmentation de la fraction d'eau réduit la surface d'échange disponible pour les transferts de gaz vers la phase huile dans le séparateur : dans la boucle Lyre, les tests ne sont pas réalisés à volume constant de liquide, mais la teneur en eau est ajustée par des ajouts progressifs d'eau. Un remplissage du séparateur gaz/liquide plus élevée limite les effets de vortex observés pour les faibles niveaux de remplissage ce qui limite les transferts de gaz dans l'huile.

Les Tableaux 10 et 11 montrent que pour un même débit imposé pendant la cristallisation de l'eau en hydrates, la viscosité de la suspension en fin de cristallisation augmente avec la diminution de la fraction d'eau : la viscosité obtenue pour l'émulsion avec 10% vol. d'eau est plus élevée que celle de l'émulsion avec 20% vol. d'eau, contrairement à ce qui avait été observé dans les tests dans la boucle Archimède. Ceci peut être expliqué par un effet du cisaillement qui va être plus important pour les grandes teneurs en eau limitant ainsi l'agglomération et l'augmentation de la viscosité. Ceci est confirmé par la mesure de la longueur de corde moyenne qui diminue avec l'augmentation de la fraction d'eau. Ces observations sont soit un effet de l'augmentation de la teneur en eau et de la quantité d'additif puisque la quantité d'additif est calculé constante par rapport à la quantité d'eau et par conséquent, la concentration en additif dans l'huile augmente empêchant l'agglomération.

La deuxième explication pourrait être due à l'augmentation de la fraction d'eau qui a un impact négatif sur les échanges gaz/huile dans le séparateur. Cela se traduit par une limitation sur le taux de conversion. La taille finale d'agglomérats est plus faible parce que même si les ponts capillaires formés sont nombreux, sous forte vitesse de cisaillement, ces ponts capillaires sont facilement cassés.

A même fraction d'eau et d'additif et avec les débits à 7 et 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, il est possible d'observer que la viscosité diminue quand le débit augmente, cet effet n'est pas visible sur la taille moyenne des agrégats à travers de la sonde FBRM vu que la taille reste constante. Ceci peut être expliqué par un effet du cisaillement sur la taille maximale d'agrégat.

Le Tableau 11 montre aussi que le  $R_g$  calculé et la taille moyenne mesurée par la FBRM ne varient pas avec le débit, comme observée pour les tests à 10%.

### *Influence du débit sur les mesures de la sonde FBRM*

La Figure 82 présente les distributions en longueurs de cordes mesurées dans l'émulsion avant la formation d'hydrates. A l'opposé de l'émulsion avec 10% vol. d'eau, pour une teneur en eau plus élevée (20% vol.), l'effet de l'entraînement des bulles de gaz est presque nul. En effet, lorsque la fraction d'eau augmente il y a une augmentation du niveau de liquide dans le séparateur. Ainsi il n'y a pas de formation d'un vortex au pied du séparateur et, par conséquent, il n'y a pas d'entraînement de bulles de gaz dans ces tests.

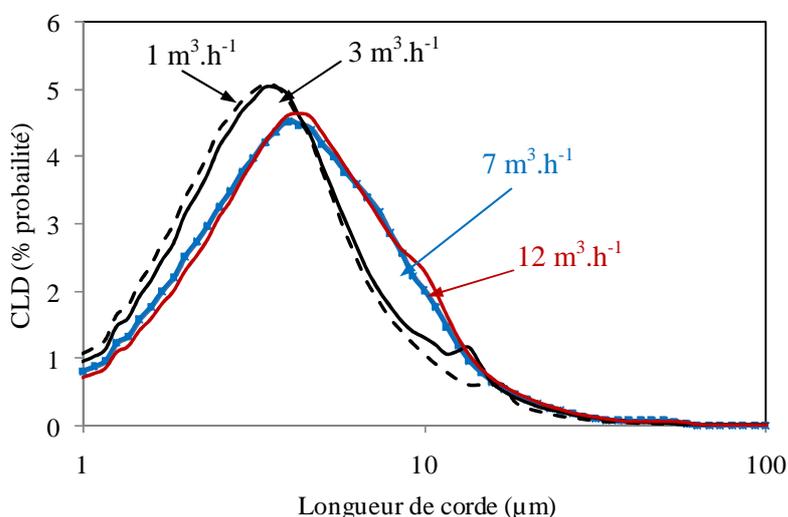


Figure 82 : CLD mesurées sur des émulsions pour différents débits (20% d'eau).

La Figure 83 présente l'évolution des CLD de la suspension d'hydrates en fonction du débit. Quand le débit est faible et égal à 1 et 3  $m^3.h^{-1}$ , la formation d'hydrates conduit à l'apparition de pics secondaires sur la courbe CLD. Ceci met en évidence l'agglomération entre les gouttelettes d'eau et les particules d'hydrate. Cela se retrouve bien entendu sur la détermination de la viscosité de la suspension, qui augmente après la formation d'hydrates. A l'opposé, pour le débit imposé élevé (7 et 12  $m^3.h^{-1}$ ), l'effet de l'agglomération sur la CLD est très faible, voir nul. Il est donc important de comprendre pourquoi la sonde n'a pas détecté les agrégats.

Cela amène à avancer l'hypothèse d'incapacité de la sonde à détecter des agrégats dans une suspension concentrée avec des particules de taille différente.

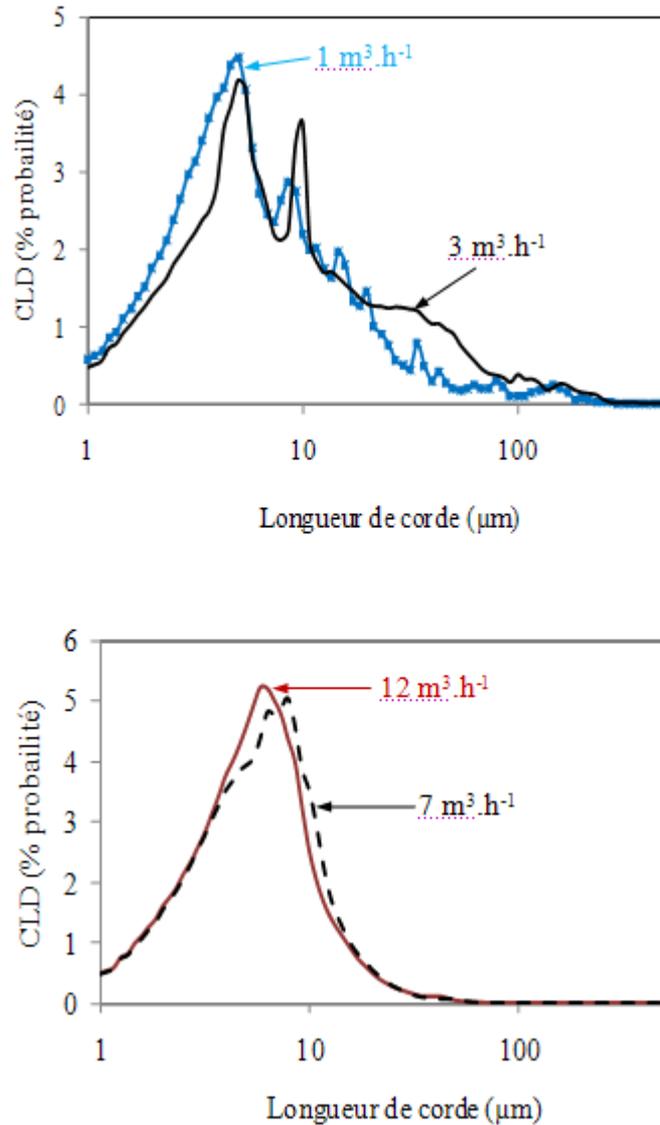


Figure 83 : Evolution de la CLD d'une suspension d'hydrate de méthane en fonction du débit imposé (20% vol. d'eau).

Pour appuyer cette hypothèse des mesures de CLD avec la sonde FBRM ont été réalisés sur un mélange de billes de verre de deux populations de tailles moyennes de particules différentes: les plus petites étaient de taille moyenne de 10  $\mu\text{m}$  et les plus grandes de taille moyenne de 100  $\mu\text{m}$ . L'objectif de ces mesures est de connaître le signal fourni par la sonde pour chaque population de particules et ainsi déterminer la capacité de la sonde à détecter la présence d'une faible quantité de grandes particules dans une suspension de petites particules comme au début de l'agglomération des hydrates de gaz dans les tests réalisés.

Deux mélanges de différentes concentrations massiques en petites et grandes particules ont été étudiés. Les compositions de chacun de ces mélanges sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Compositions des mélanges de billes de verre étudiés.

	Sphère creuses de 10 $\mu\text{m}$	Sphère creuses de 100 $\mu\text{m}$	Eau
Mélange 1	4,08 g (2% masse)	4,08 g (2% masse)	200 g (96% masse)
Mélange 2	0,1 g (0,1% masse)	1 g (1% masse)	100 g (98,9% masse)

Les Figure 84 et 85 présentent les CLD obtenues pour chaque population de billes seules, puis pour le mélange.

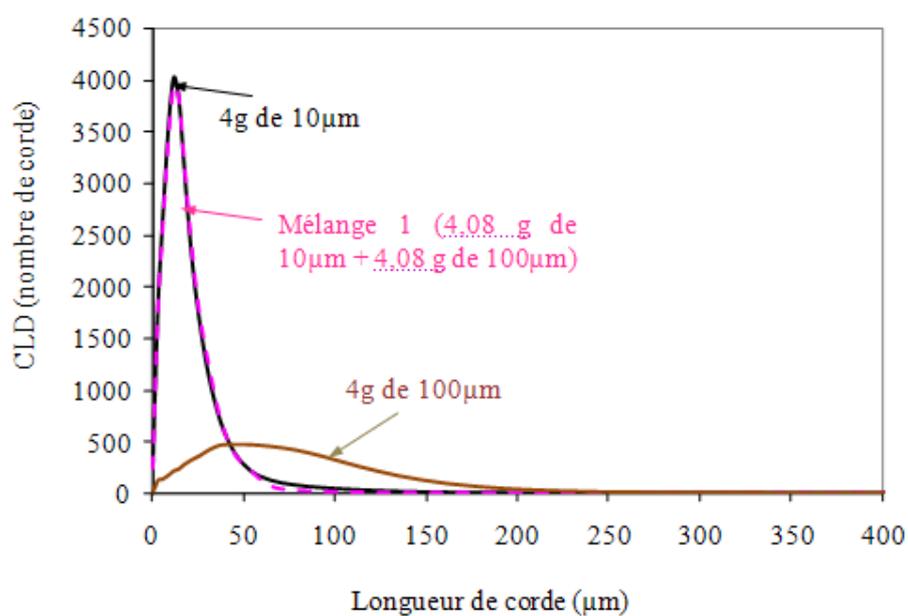


Figure 84 : Evolution de la CLD dans le cas du « Mélange 1 ».

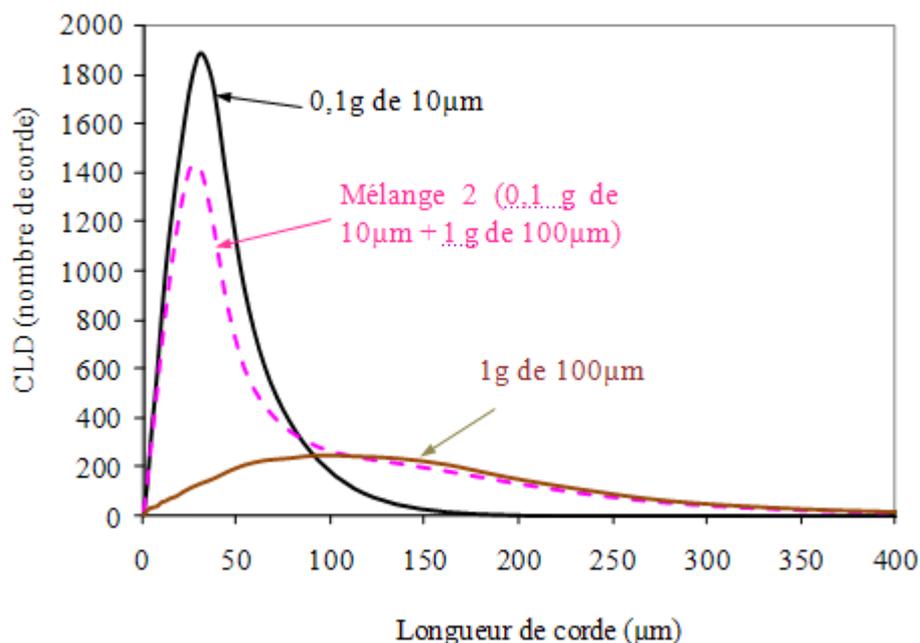


Figure 85 : Evolution de la CLD dans le cas du « Mélange 2 ».

Dans le cas du Mélange 1, la CLD du mélange est superposée avec la CLD des petites particules car la concentration numérique en petite particule est largement supérieure à celle des plus grandes. Ceci explique l'inexistence de pics secondaires dans les CLD de la Figure 82. Ce qui semble montrer que les agglomérats dans cette suspension (20% d'eau) sont moins nombreux que les particules d'hydrate mais suffisamment nombreux pour faire augmenter la viscosité.

Dans le cas du Mélange 2, les deux modes de la CLD du mélange représentent la taille moyenne de chaque population de particules.

Les résultats expérimentaux (Figure 84 et 85) permettent de valider les mesures obtenues avec la sonde FBRM dans le cas de la suspension de l'émulsion avec 20% d'eau sachant que le cas du Mélange 2 est celui qui est le plus proche des mélanges existants dans les suspensions d'hydrates de méthane avec agglomération.

#### 2.4.3. Influence du débit d'écoulement dans la cristallisation d'une émulsion avec 30% vol. d'eau et 0,5% d'additif.

Le Tableau 13 montre un résumé des calculs réalisés à partir des données expérimentales obtenues dans la boucle Lyre pour la cristallisation d'une émulsion contenant 30% vol. d'eau.

Tableau 13 : Résultats des calculs pour les tests de cristallisation d'une émulsion avec 30% vol. d'eau et pour les différents débits (masse volumique égale à 800 g.cm<sup>-3</sup>).

Q (m <sup>3</sup> /h)	Emulsion (4°C)		Suspension en fin de cristallisation (4°C)					
	η (mPa.s)	Re	η (mPa.s)	Re	Conv (%)	Φ <sub>eff</sub> /Φ	L (μm)	R <sub>g</sub> μm
1	5,2	1 164	90	67	20	1,72	10	
3	5,2	4 424	85	214	20	1,71	14	
7	5,2	10 705	90	476	20	1,72	6	15
12	5,2	18 309	80	919	20	1,70	6	14

Les résultats (Tableau 13) montrent que les viscosités des suspensions sont plus importantes que celles des émulsions et que le taux de conversion maximal est limité à environ 20%. Il semblerait que l'augmentation du pourcentage d'eau ralentit la dissolution du gaz dans l'huile d'où la diminution du taux de conversion apparent.

Le R<sub>g</sub> calculé et la taille moyenne mesuré par la FBRM ne varient pas avec le débit, comme observée pour les tests à 10% et 20%.

Pour les débits à 7 et 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> il est possible d'observer que la viscosité diminue quand le débit augmente et la taille moyenne des agrégats reste constante.

#### **Influence du débit sur les mesures de la sonde FBRM**

La Figure 86 présente les résultats des tests réalisés avec 30% vol. d'eau. L'entraînement de bulles de gaz au cours de ces essais n'a pas été observé. Pour les faibles débits (1 et 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), l'apparition de pics secondaires aux grandes longueurs de cordes sur la courbe CLD met en évidence l'agglomération entre les gouttelettes d'eau et les particules d'hydrates. A l'opposé, pour les débits plus élevés (7 et 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), l'effet de l'agglomération sur la CLD est très faible, voire nul.

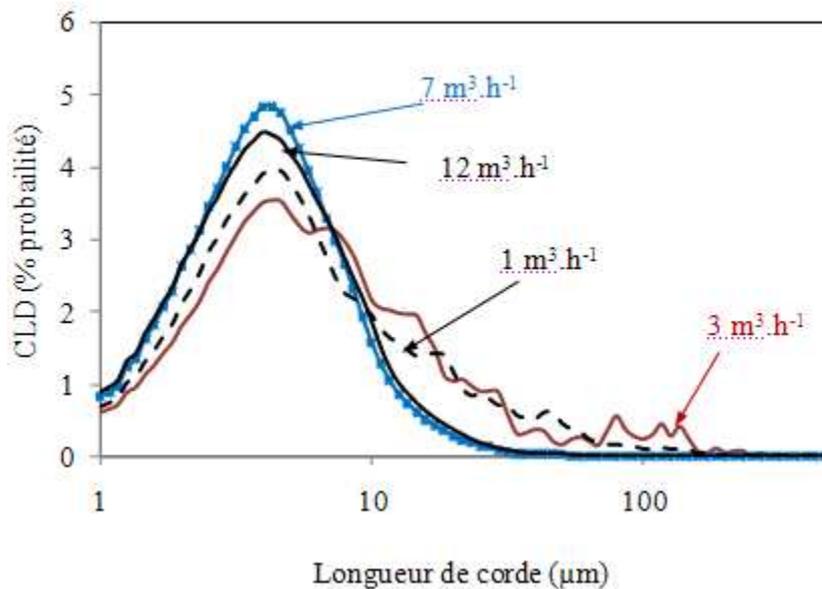


Figure 86 : CLD de suspensions d'hydrate obtenues pour différents débits d'écoulement (30% vol. d'eau).

## 2.5. Conclusion sur la boucle Lyre

Les résultats des tests de formation d'hydrates de gaz naturel dépendent du débit imposé au cours de la formation et de la teneur en eau.

### Influence de la teneur en eau

Il a été observé que quand la teneur en eau augmente la conversion diminue. Ceci est une conséquence de la difficulté de la diffusion du gaz de la phase gaz à la phase huile ainsi que du gaz de la phase huile jusqu'à la gouttelette d'eau.

D'autre part les agglomérats formés lorsque la teneur en eau augmente sont de plus petite taille selon les mesures de la sonde FBRM, observation confirmée par le calcul de  $R_g$  à partir du rapport entre le  $\Phi_{\text{effectif}}/\Phi$  issue de la détermination de la viscosité.

### Influence du débit

L'influence du débit imposé lors de la formation d'hydrate sous écoulement est observée par comparaison du test à  $7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  avec le test à  $12 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  car pour les autres débits les effets de sédimentation ne permettent pas d'estimer la viscosité. Ces deux tests sont réalisés avec une teneur en eau de 10%, 20% et 30%. Il a été observé que l'augmentation du débit entraîne une diminution de la viscosité du probablement à l'augmentation du cisaillement subi par les agrégats. Il semblerait que l'augmentation du débit a un effet sur la viscosité alors que le  $\Phi_{\text{effectif}}$  varie peu et la taille moyenne des agrégats est toujours la même. Malheureusement ces résultats

n'ont pas pu être vérifiés à travers les mesures de CLD vu que la FBRM n'a pas détecté les agrégats et que la taille moyenne est la même pour les débits de 7 et 12 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

# Chapitre 5 : Développement d'un outil numérique d'interprétation des CLD

L'outil numérique décrit dans ce chapitre permet la détermination des grandeurs caractéristiques d'une population de cristaux à partir des distributions en longueurs de cordes (CLD).

La mesure des CLD est effectuée avec la sonde FBRM qui permet d'obtenir un signal même en milieux concentrés. Notons ici que d'autres techniques de caractérisation optiques avaient déjà été testées, puis abandonnées en considération de la faiblesse des signaux récupérés : analyse turbidimétrique et analyse par rétrodiffusion dynamique ([Herri et al. 1999, Sun et al. 2002]). L'intérêt du signal de la sonde FBRM est donc, tout d'abord d'exister, et ensuite de contenir une information qui sera précisée dans la suite du document. Par contre, le désavantage de cette méthode est que le résultat fourni est une distribution en longueurs de cordes (CLD) au lieu d'une distribution en taille de particules (PSD) qui est la plus utilisée dans la modélisation des effets de cristallisation et d'agglomération. La transformation d'une CLD en PSD nécessite le développement d'algorithmes spécifiques, faisant appel à des hypothèses, plus ou moins importantes, et quelquefois non-vérifiables, sinon par le croisement avec d'autres techniques, ce qui pose les problèmes qui ont été énoncés auparavant. C'est pourquoi il a été adopté une stratégie différente de celle de l'inversion de signaux expérimentaux. Celle-ci consiste en un calcul direct de CLD qui devrait être obtenu pour des agrégats de géométrie connue, pour déterminer quels paramètres jouent un rôle sur la forme de la CLD obtenue.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, la relation entre la distribution en tailles de particules et la distribution en longueurs de cordes. Cela inclut la présentation d'un modèle de transformation de la PSD en CLD et d'un modèle de la CLD en PSD pour le cas de suspensions de particules sphériques. Cet algorithme a été développé sur Matlab.

Ensuite, l'algorithme permettant de construire des agrégats aléatoires de dimension fractale connue pour une population de sphères monodisperses, puis de générer leur CLD est présenté. Enfin, il est démontré la nécessité de prendre en compte la polydispersité de l'émulsion pour

mieux représenter la réalité. Il sera présenté alors un algorithme plus complet qui permet de calculer la signature optique d'un agrégat composé de sphères polydisperses. Ce travail montre que la signature optique dépend au premier ordre de la dimension fractale et de la polydispersité des sphères constitutives.

## 1. Relation entre la PSD et la CLD

La relation entre la CLD et la PSD peut être établie à travers la méthode de Li et Wilkinson [Li et Wilkinson, 2005] selon la définition d'une matrice **A** où les entrées sont les probabilités de mesure d'une certaine longueur de corde comprise dans un intervalle spécifique. Cette méthode a été présentée dans le Chapitre 1. Une méthode de calcul différente a été choisie pour le travail présentée ci-dessous.

### 1.1. Calcul de la probabilité des longueurs de corde d'une sphère

La méthode utilisée pour calculer la probabilité de mesure d'une longueur de corde a été développée dans ce travail, et est appelé « Méthode alternative par tracés de corde ». Cette méthode se rapproche conceptuellement de la mesure expérimentale. La méthode commence par le choix d'un cercle de centre (x, y) confondu avec l'origine selon l'équation suivante :

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{Équation 57}$$

Les points d'intersection entre ce cercle et une droite parallèle à l'axe de y (définie par  $x = x_0$ ) sont déterminés à travers la résolution de l'Equation 58 :

$$y^2 = x_0^2 - r^2 \quad \text{Équation 58}$$

L'Equation 58 est du second degré et possède un nombre de racines qui correspondent à une situation géométrique spécifique : racine égale à 0 signifie qu'il n'existe pas d'intersection ; racine égale à 1 (double) signifie qu'il existe un seul point d'intersection; et racine égale à 2 qu'il existe deux points d'intersection  $y^-$  et  $y^+$ , la différence  $l = y^+ - y^-$  est une longueur de corde du cercle.

Pour une particule de diamètre  $\bar{D}_i$ , la probabilité de mesurer (coefficient  $a_{ij}$  dans la matrice **A** dans l'Equation 29) une longueur de corde est :

$$P_{D_i}(L_j, L_{j+1}) = \frac{\sum_{j=L_j}^{L_{j+1}} l_j}{\sum_{j=L_{\min}}^{L_{\max}} l_j} \quad \text{Équation 59}$$

La probabilité de longueur de corde obtenue à travers la méthode décrite ci-dessus est en accord avec la méthode de Li [Li, 2005] (Figure 87).

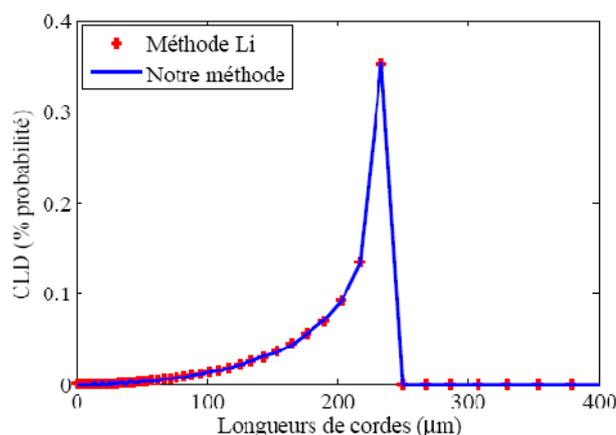


Figure 87 : Exemple de distributions en longueurs de cordes calculées par les deux méthodes (Li [Li et Wilkinson, 2005] et la méthode développée dans ce travail).

Après la détermination de la matrice  $\mathbf{A}$ , la transformation de la PSD en CLD et l'inversion de la CLD en PSD dans le cas particulier de particules sphériques peuvent être réalisées.

## 1.2. Modèle PSD-CLD : problème direct

La transformation de la PSD en CLD peut être réalisée à partir des modèles de distribution granulométrique comme la distribution selon une loi normale ou une loi log-normale. L'objet de départ est donc une distribution en taille de particule d'une population de sphère hypothétique à partir de laquelle la distribution en longueurs de cordes est déduite à travers la méthode utilisée dans la section précédente. Les PSD et CLD obtenues dans le cas de différentes populations de particules sphériques sont représentées respectivement sur les Figures 88 et 89. Toutes ces populations de sphères sont de même diamètre moyen, mais d'écart-types différents

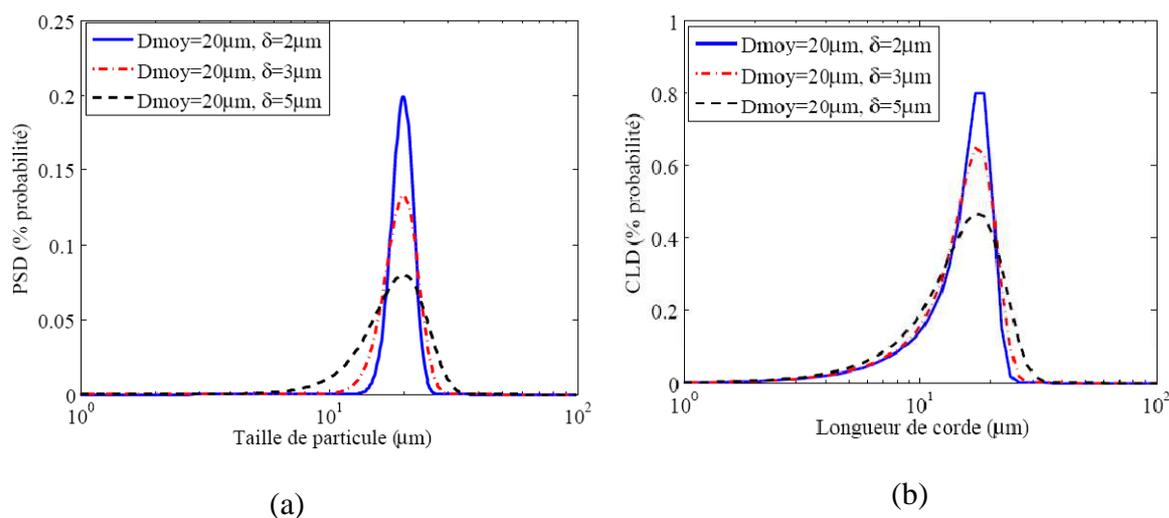


Figure 88 : PSD et CLD selon une loi normale répartie sur 90 intervalles de manière logarithmique; (a) PSD, (b) CLD

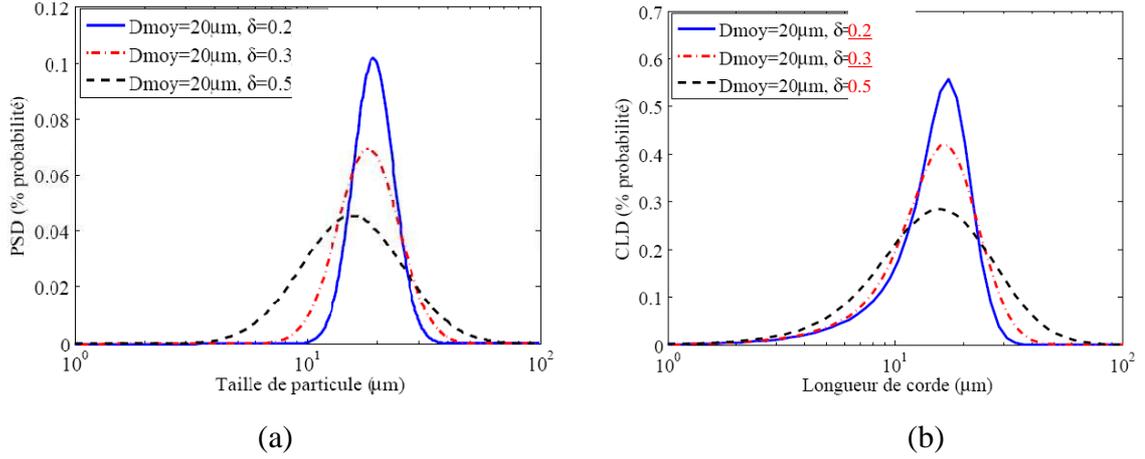


Figure 89 : PSD et CLD selon une loi log-normale répartie sur 90 intervalles de manière logarithmique ; (a) PSD, (b) CLD.

## 2. Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères monodisperses.

Comme discuté dans le Chapitre 2, les agrégats de particules sphériques peuvent être construits à travers deux mécanismes différents : agrégation particule-cluster (PCA) ou cluster-cluster (CCA). Par la suite seront présentés les algorithmes correspondant à ces deux modes d'agglomération. Dans les deux cas, les données d'entrée sont le nombre de particules primaires, le diamètre moyen des particules primaires et la dimension fractale.

### 2.1. Algorithme du mécanisme PCA

Le nombre de particules primaires  $N_p$  constitutives de l'agrégat est fixé au départ ainsi que la valeur du rayon  $r (=D_p/2)$  commun à toutes les sphères et la dimension fractale  $D_f$  de l'agrégat. L'algorithme du mécanisme PCA est le suivant :

- Fixer aléatoirement une position de l'espace  $(x_0, y_0, z_0)$  qui sera le centre de la première sphère.
- Faire un tirage aléatoire de deux angles  $\theta$  et  $\phi$  ( $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2, -\pi \leq \phi \leq \pi$ ) qui fixeront la position d'une nouvelle sphère, collée à la précédente de coordonnées :

$$\begin{aligned} x_i &= x_0 + 2r \cos \theta \sin \phi \\ y_i &= y_0 + 2r \sin \theta \sin \phi \\ z_i &= z_0 + 2r \cos \phi \end{aligned} \quad \text{Équation 60}$$

- Vérifier que la nouvelle sphère n'occupe pas un espace déjà occupé par la première sphère à travers la vérification de :  $\forall ij, \|\overline{O_i O_j}\| \geq 2r$  et vérifier la valeur de la dimension fractale.

d. Choisir au hasard une sphère de l'agrégat qui deviendra le nouveaux centre  $(x_0, y_0, z_0)$  et répéter les étapes b et c.

La procédure est répétée jusqu'à ce que l'agrégat soit constitué de  $N_p$  particules.

La Figure 90 présente un agrégat de 50 particules de dimension fractale  $D_f = 2,5$  généré par un mécanisme de type PCA.

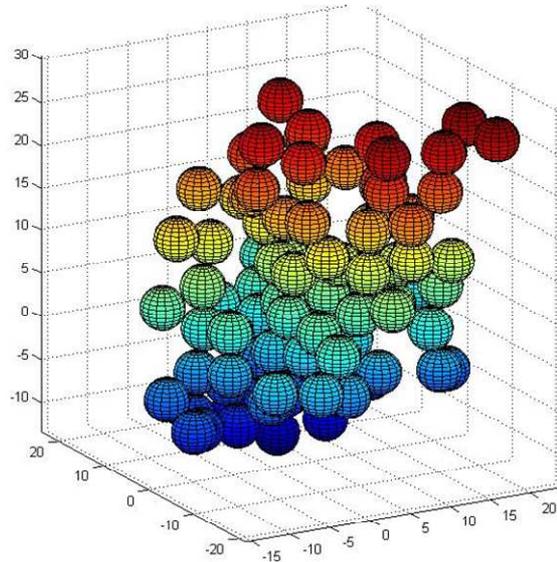


Figure 90 : Un agrégat de 50 particules généré par un mécanisme de type PCA ( $D_f = 2,5$ ).

## 2.2. Algorithme du mécanisme CCA

Comme pour l'algorithme PCA, le nombre de particules  $N_p$  constitutives de l'agrégat est fixé au départ ainsi que le rayon  $r$  et la dimension fractale  $D_f$ . Les étapes de cet algorithme sont les suivantes :

- Construction d'un agrégat à travers l'algorithme du mécanisme PCA pour lequel le nombre de particules  $N_{p1}$  est choisi aléatoirement ( $N_{p1} \leq N_p$ ).
- Choisir au hasard une particule de l'agrégat initial autour de laquelle coller une nouvelle particule. Cette nouvelle particule est alors placée au centre en  $(x_0, y_0, z_0)$  pour poursuivre la construction d'un deuxième agrégat contenant  $N_{p2}$  particules ( $N_{p2} = N_p - N_{p1}$ ) suivant la méthode PCA. Suite à l'ajout de chaque particule il est vérifié qu'elle n'est pas superposée avec une sphère de l'agrégat initial.

La Figure 91 illustre le mécanisme CCA.

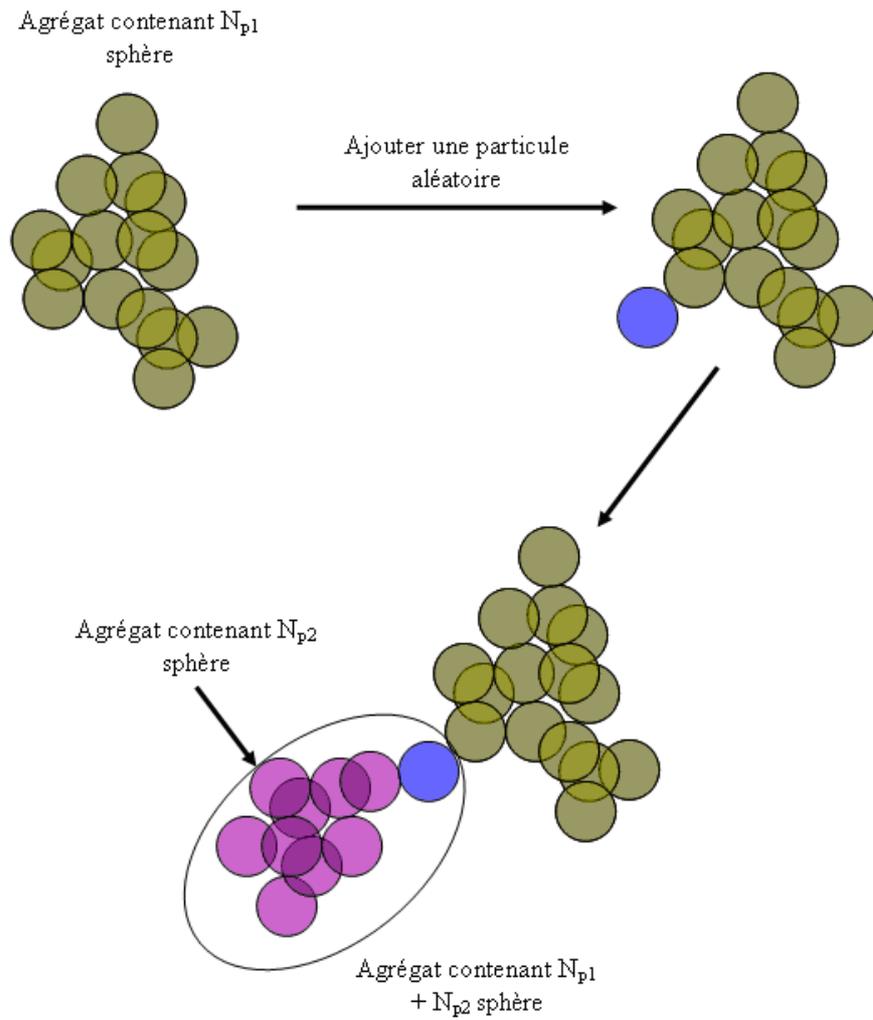


Figure 91 : Principe du mécanisme CCA de construction d'un agrégat.

La Figure 92 représente un agrégat de 50 particules de dimension fractale  $D_f = 2,5$  généré par CCA.

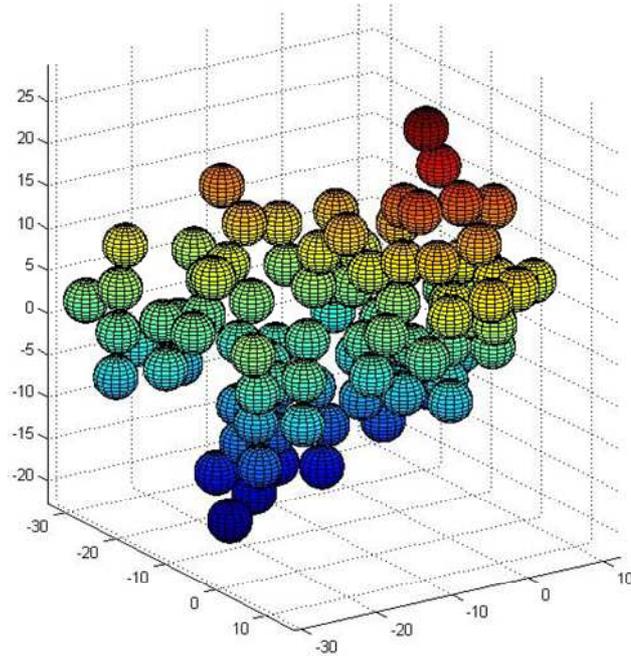


Figure 92 : Un agrégat de 50 particules généré par CCA ( $D_f = 2,5$ ).

### 2.3. Algorithme de calcul de la distribution en longueurs de cordes d'un agrégat 3D

Une fois, l'agrégat étudié construit, il est possible de calculer la CLD qu'il génère. Pour ce faire, le calcul de la distribution en longueurs de cordes d'un agrégat commence par la projection de l'agrégat sur un plan perpendiculaire suivi d'un algorithme qui simule la mesure réalisée par la sonde FBRM. De ce fait, l'agrégat est divisé en tranches et les longueurs de cordes identifiées et organisées dans une CLD.

La CLD est ensuite moyennée en faisant tourner l'agrégat de façon aléatoire, puis en le projetant sur le plan.

#### 2.3.1. Définition de la matrice de rotation : théorème d'Euler

Selon le théorème d'Euler « Une rotation arbitraire peut être décrite par trois paramètres » ces paramètres sont désignés par rapport aux axes ( $x, y, z$ ). La matrice qui représente l'ensemble des rotations s'exprime selon la forme suivante :

$$R_{x,y,z} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ \sin \psi \sin \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \phi & \sin \psi \sin \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi & \cos \theta \sin \psi \\ \cos \psi \sin \theta \cos \phi + \sin \psi \sin \phi & \cos \psi \sin \theta \sin \phi - \sin \psi \cos \phi & \cos \theta \cos \psi \end{pmatrix} \quad \text{Équation 61}$$

Après une rotation, la nouvelle coordonnée ( $x', y', z'$ ) est calculé à partir de l'ancienne selon :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{x,y,z} * \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Équation 62

### 2.3.2. Algorithme de calcul de la CLD d'un agrégat aléatoire

L'algorithme (Figure 93) s'initie par le choix du nombre de rotations de l'agrégat  $P$  et le choix du pas de discrétisation de l'espace qui correspond à la dimension de chaque tranche  $\Delta x$  :

1. Rotation de l'agrégat et projection sur le plan ( $xOy$ )
  - a. Tirage aléatoire de 3 angles de rotation ( $\theta, \phi, \psi$ ). Calcul des nouvelles coordonnées des  $N_p$  particules après rotation (Equation 62).
  - b. Projection de l'agrégat sur le plan ( $xOy$ )
2. Détermination de la CLD
  - a. Détermination de  $x_{min}$  et  $x_{max}$  (voir Figure 94) qui sont les coordonnées limites du domaine de travail selon l'axe  $x$
  - b. Discrétisation du domaine en tranches de taille  $\Delta x$
  - c. Déterminer les coordonnées  $y^+$  et  $y^-$  d'intersection de chaque cercle avec la droite  $x=x_i$  :  $x_i = x_{min} + \frac{x_{max} - x_{min}}{N} * i, i \in [0, N]$ , Équation 63
  - d. Les couples  $y^+$  et  $y^-$  correspondant aux bornes des surfaces interceptées par la droite qui symbolise le passage du laser permettent le calcul des longueurs de cordes. Sur la Figure 93 sont montrés trois exemples de longueurs de cordes  $l_1, l_2$  et  $l_3$  à  $x = x_i$  (remarquer que les cercles peuvent se recouvrir).
3. Revenir à 1 et répéter l'ensemble des étapes précédentes jusqu'à  $P$  projections.

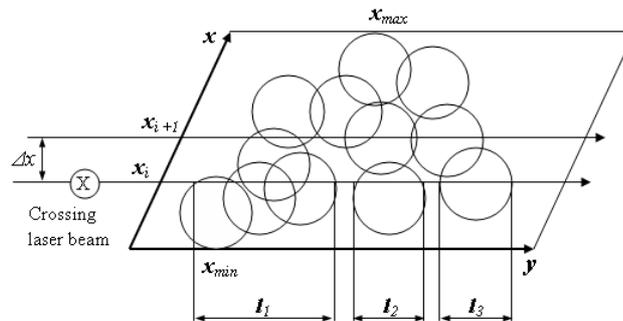


Figure 93 : Projection d'un agrégat sur un plan  $xOy$ .

## 2.4. Etude paramétrique

### 2.4.1. Influence du nombre de rotation sur la CLD

Les Figure 94 présente les CLD obtenues pour un agrégat constitué de 30 particules primaires de diamètre 100  $\mu\text{m}$  en fonction du nombre de rotations/projections. Toutes les CLD obtenues présentent un pic très fin dont le mode est de 100  $\mu\text{m}$ , qui correspond au diamètre des particules primaires. Pour le cas d'une seule projection il y a des pics secondaires correspondants aux longueurs de cordes plus élevés et plus faibles dans l'agrégat ;  $[0 ; D_{\text{max}}]$ . Quand le nombre de projections augmente la courbe correspondante à l'histogramme de longueurs de cordes est lissé (probabilités). Aussi les CLD sont superposées pour des valeurs de  $P$  comprises entre 100 et 200 rotations/projections. Par la suite la valeur de  $P$  sera fixé égale à 200.

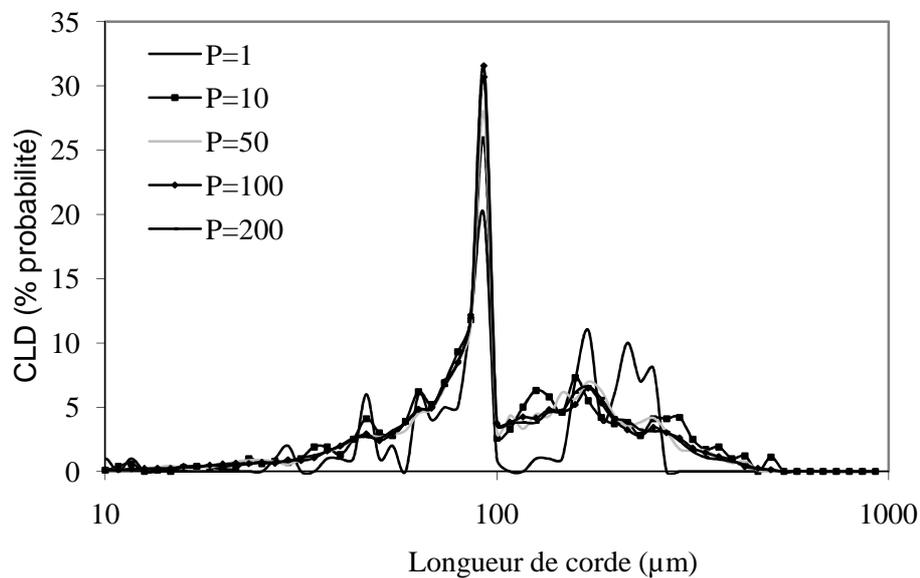


Figure 94 : Effet du nombre de rotations/projections sur la CLD d'un agrégat.

### 2.4.2. Influence de la dimension fractale sur la CLD

Les Figures 95, 96 et 97 montrent les CLD de deux agrégats aléatoires de même dimension fractale construits à partir de 30 particules primaires de diamètre égal à 8  $\mu\text{m}$ . Sur ces figures, les dimensions fractales des agrégats sont respectivement égales à  $\{1,8; 2,2; 2,6\}$ .

Les CLD montrent pour différentes valeurs de  $D_f$ , un pic très fin correspondant au diamètre des particules primaires. D'autre part, deux agrégats de même dimension fractale ont des CLD semblables : un pic principal correspondant aux particules primaires, et ensuite des pics secondaires à plus grandes longueurs de cordes.

Les Figures 95, 96 et 97 montrent que l'augmentation de  $D_f$ , qui correspond à des agrégats de plus en plus compacts, conduit à l'apparition de pics secondaires de plus en plus importants.

Les pics dont le mode est supérieur au diamètre primaire représentent les tailles des agrégats. La densité de probabilité en longueurs de cordes de ce pic secondaire augmente par rapport au pic primaire lorsque  $D_f$  augmente. Ces pics secondaires seront étudiés plus en détail dans la section 2.4.3.

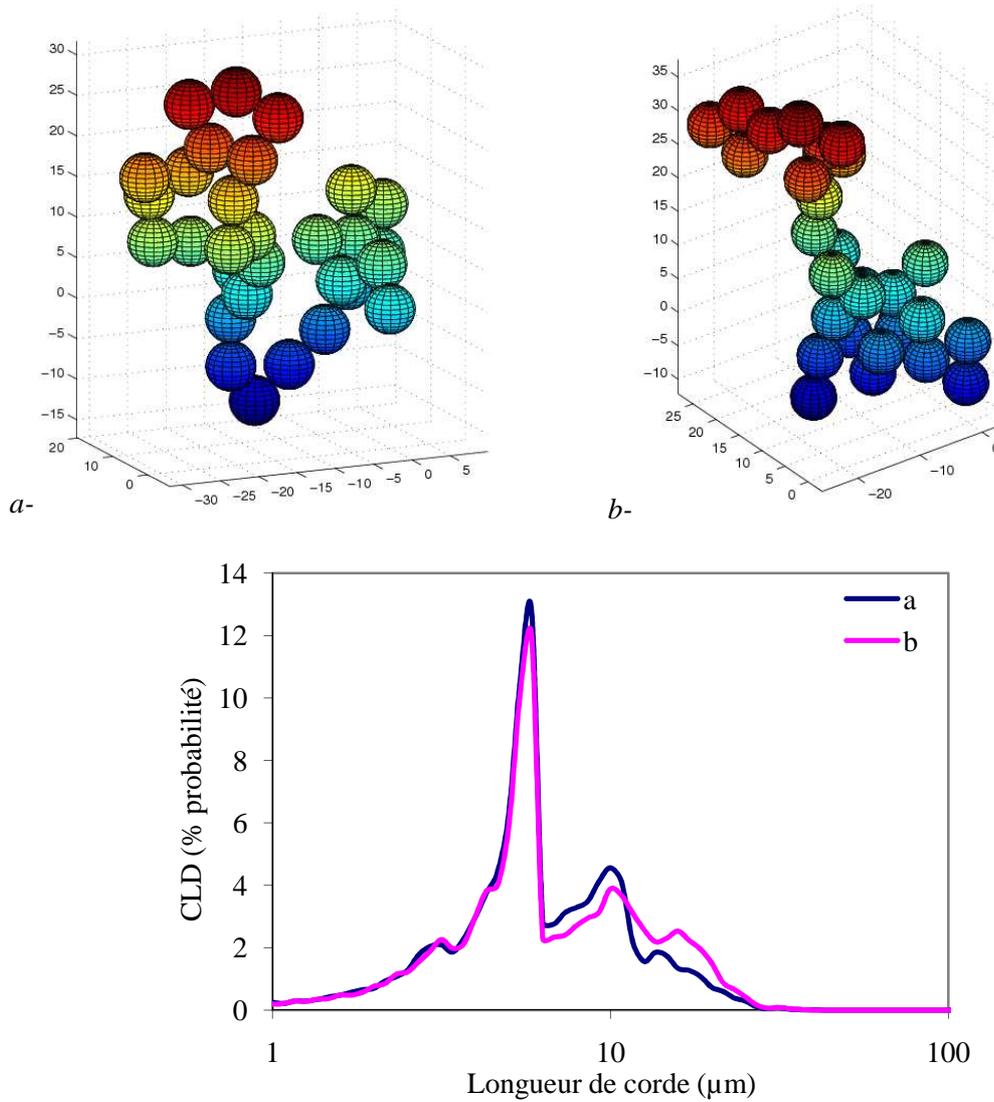


Figure 95 : Agrégats aléatoire générés par CCA ( $N_p=30$ ,  $D_f = 1,8$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan  $(xOy)$  en 100 tranches).

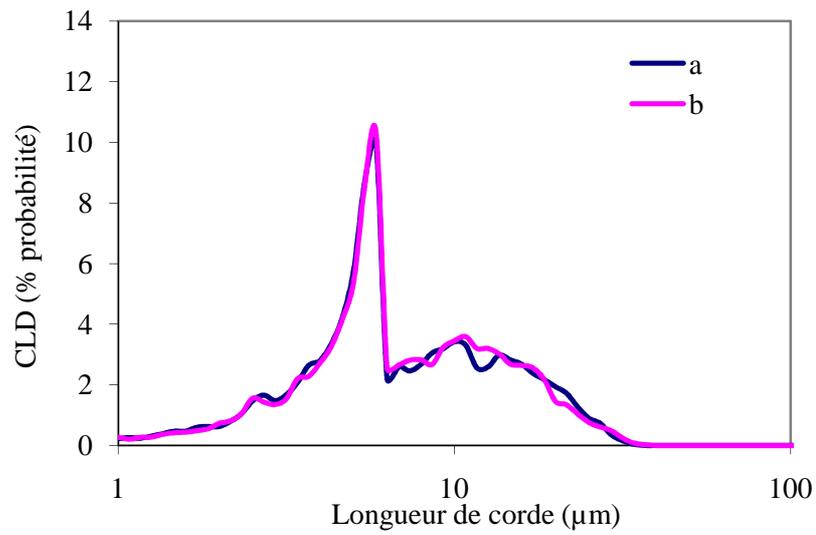
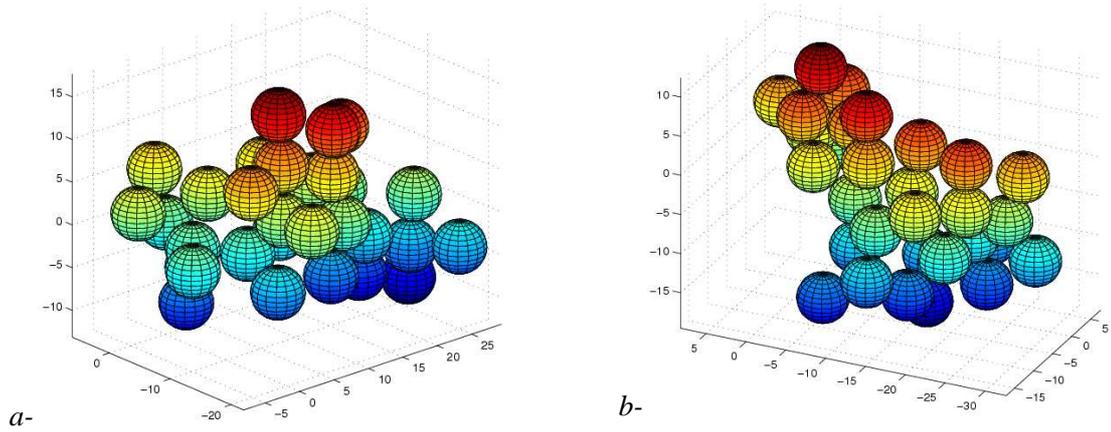
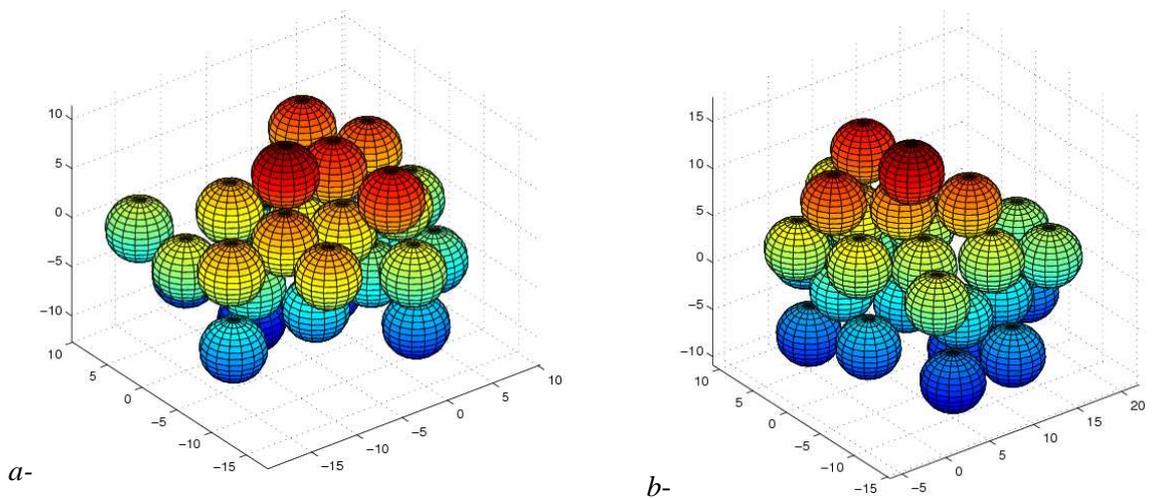


Figure 96 : Agrégats aléatoire généré par CCA ( $N_p = 30$ ,  $D_f = 2,2$ ,  $D_p = 8\mu\text{m}$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan  $(xOy)$  en 100 tranches).



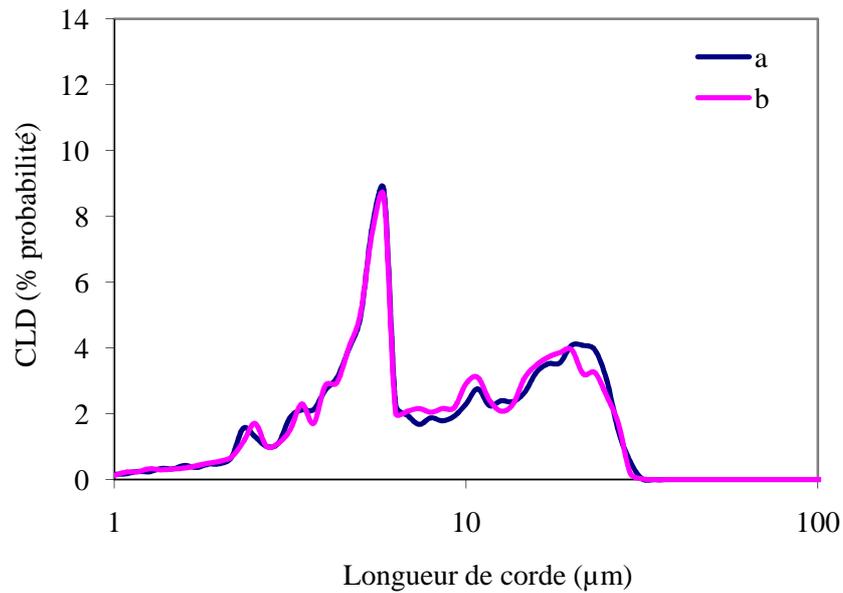


Figure 97 : Agrégats aléatoire générés par CCA ( $N_p=30$ ,  $D_f=2,6$ ) et CLD correspondantes. (CLD calculée après 200 rotations aléatoires, et échantillonnage de l'ombre projetée sur le plan  $(xOy)$  en 100 tranches).

La Figure 98 montre les CLD d'un agrégat avec 30 particules. Le diamètre des particules primaires est égal à  $8 \mu\text{m}$  avec variation de la dimension fractale.

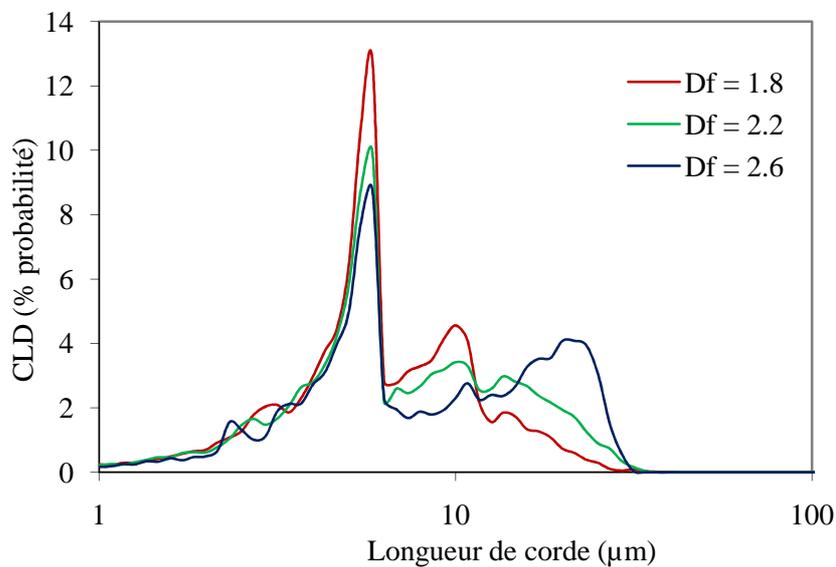


Figure 98 : Influence de la dimension fractale sur l'allure de la CLD.

La Figure 98 montre que l'augmentation de la dimension fractale diminue la probabilité du pic correspondant à la taille des particules primaires et augmente celle des pics secondaires correspondants aux agrégats. En fait, la distribution en longueurs de cordes est une fonction

normée, lors de l'augmentation de la dimension fractale l'agrégat devient plus compact, la probabilité de rencontre des tailles d'agrégat est plus importante.

### 2.4.3. Influence du nombre de particules primaires sur la CLD

Les Figures 99 *a,b,c,d* représentent respectivement les distributions en longueurs de cordes obtenues pour des agrégats aléatoires constitués par 2, 4, 64 et 128 particules primaires de diamètre égal à 8  $\mu\text{m}$ .

Comme observé auparavant, les CLD présentent un pic important avec un mode positionné sur 8  $\mu\text{m}$  correspondant au diamètre des particules primaires. Ensuite pour les longueurs de cordes immédiatement supérieures à celle des particules primaires un pic apparaît correspondant à un doublet (Fig. 99 a). Les pics pour les agrégats avec un nombre de particules primaires supérieur à 2 sont situées à des longueurs de cordes supérieures à  $2D_p$  (Fig.99 b, c et d).

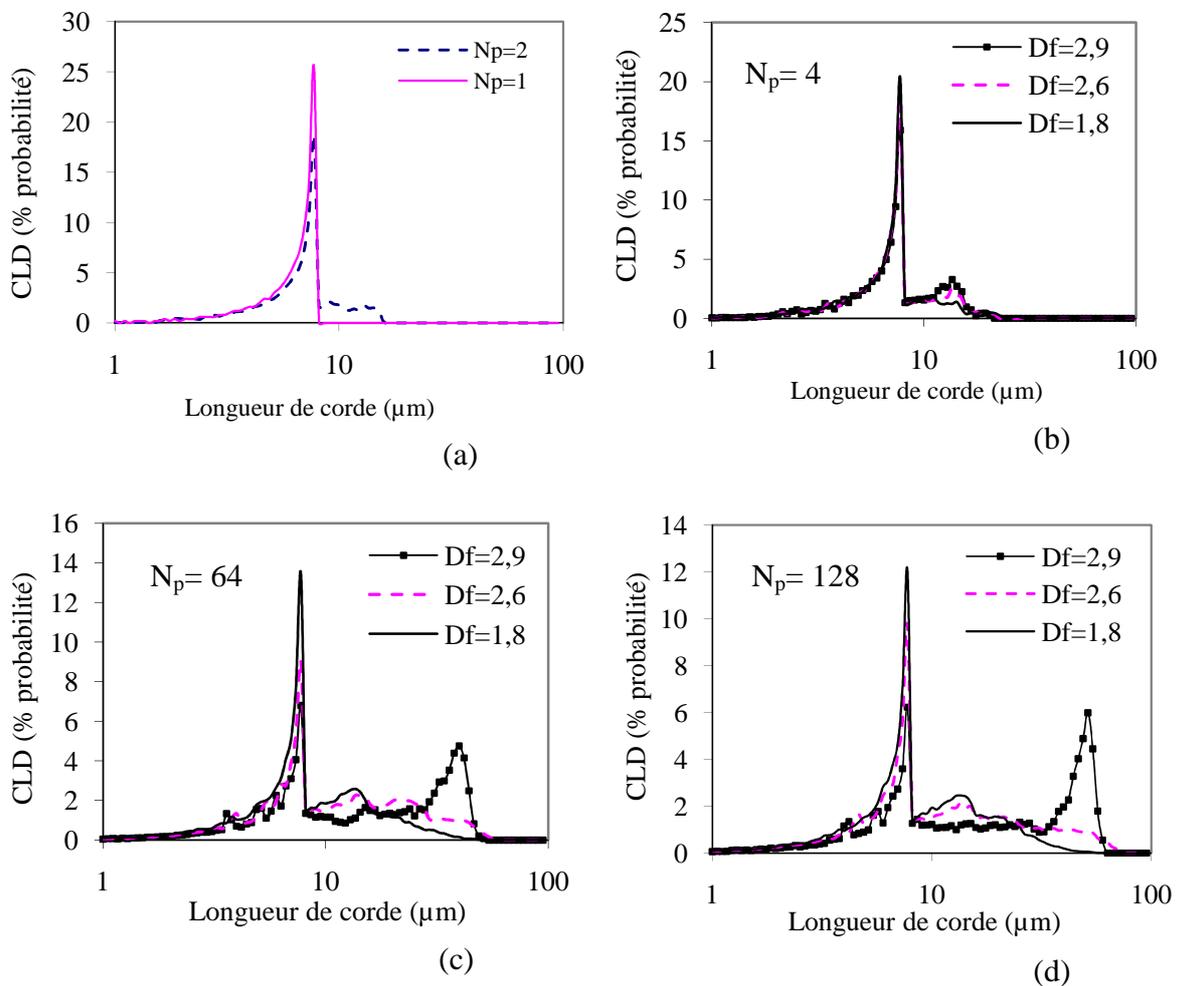


Figure 99 : Evolution de la CLD en fonction du nombre de particule.

En conclusion, la CLD d'un agrégat aléatoire peut être décomposée en différentes parties (Figure 100), où chaque pic est fonction du nombre de particules constitutives de l'agrégat.

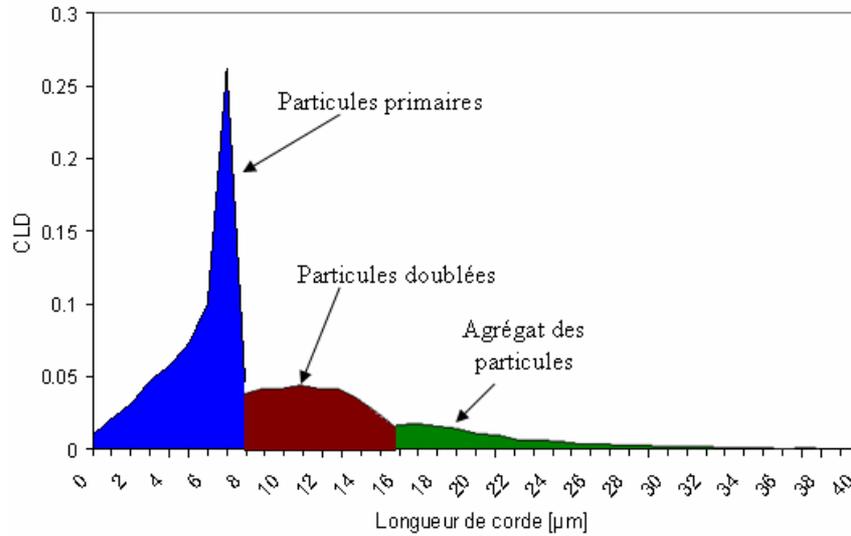


Figure 100 : Décomposition d'une CLD en parties relatives aux particules primaire et agrégats.

## 2.5. Comparaison entre CLD expérimentales et CLD calculées à partir d'une population de sphères monodisperse

Dans cette partie, les CLD obtenues expérimentalement seront comparées avec les CLD obtenues à partir de la simulation d'un agrégat aléatoire. La validité du modèle et des valeurs des paramètres provenant de l'identification sera discuté. Les critères choisis pour l'ajustement de  $N_p$  et  $D_f$  sont : position du premier pic; taille maximale et présence de pics secondaires dans les mêmes positions et avec une intensité égale ou demi de l'expérimentale.

La Figure 101 présente l'algorithme final qui permet de déterminer la dimension fractale et le nombre de particules des agglomérats mesurées expérimentalement. Pour cela à la fin de la construction de l'agrégat et du calcul de sa CLD, celle-ci est comparée avec l'expérience.

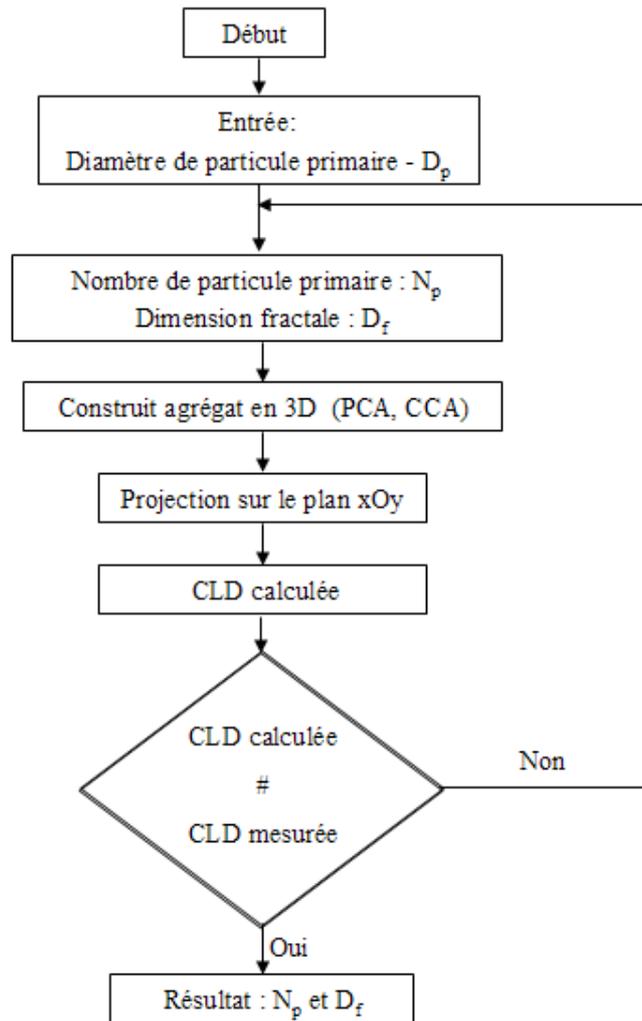


Figure 101 : Algorithme de calcul d'une CLD d'un agrégat de dimension fractale et nombre de particules connues.

Comme montré dans l'étude bibliographique (Chapitre 1), le mécanisme d'agglomération cluster-cluster (CCA) est le mécanisme dominant sous écoulement en cisaillement. Dans la suite de ce travail, la modélisation des agrégats sera effectuée sur ce mécanisme CCA.

Pour comparer les CLD calculées avec les CLD obtenues expérimentalement, certaines hypothèses ont été émises. La première concernant les gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile considérées sphériques et transformées en hydrates en gardant la même taille. La deuxième est que les agglomérats formés à partir des gouttelettes d'eau et des particules d'hydrates sont des objets fractals.

La Figure 102 montre la longueur de corde moyenne non pondérée et la longueur de corde moyenne pondérée au carré obtenues par la sonde FBRM sur la boucle Archimède pour un test avec une émulsion avec 20% d'eau et 2% d'additif.

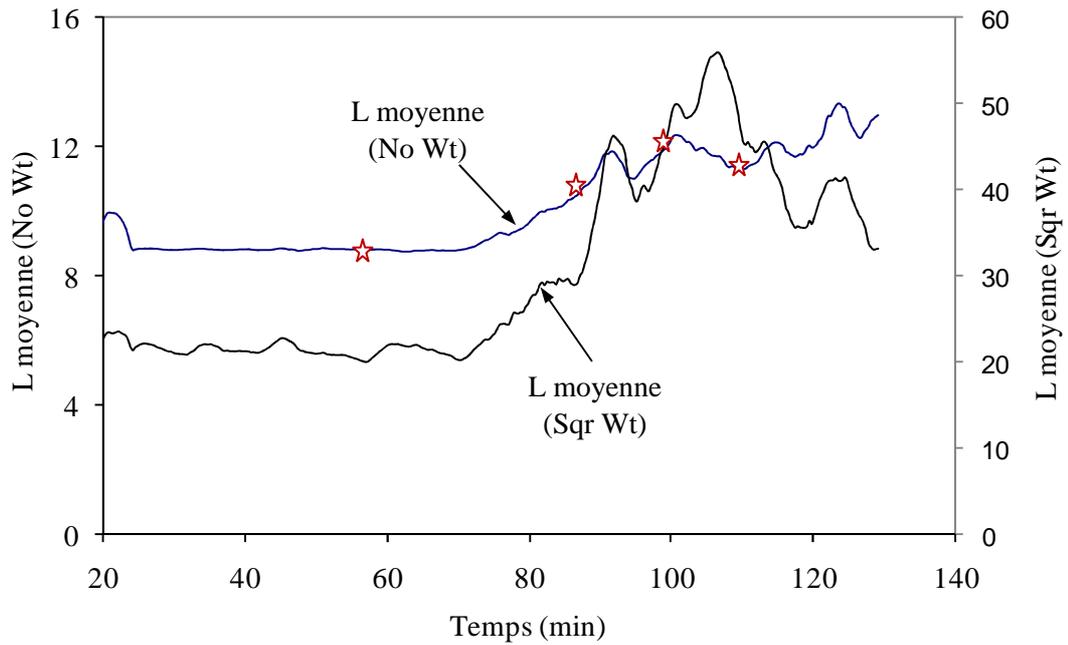


Figure 102 : Evolution des longueurs de corde moyennes non pondérée et pondérée au carré au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

La formation des agrégats est plus visible sur la longueur moyenne pondérée au carré que sur la longueur moyenne simple; conséquence de la formation d'agrégats fractals donc très peu compact mais avec des longueurs de corde plus importantes.

La figure suivante (Figure 103) montre les distributions en longueurs de cordes à quatre instants différents de la cristallisation.

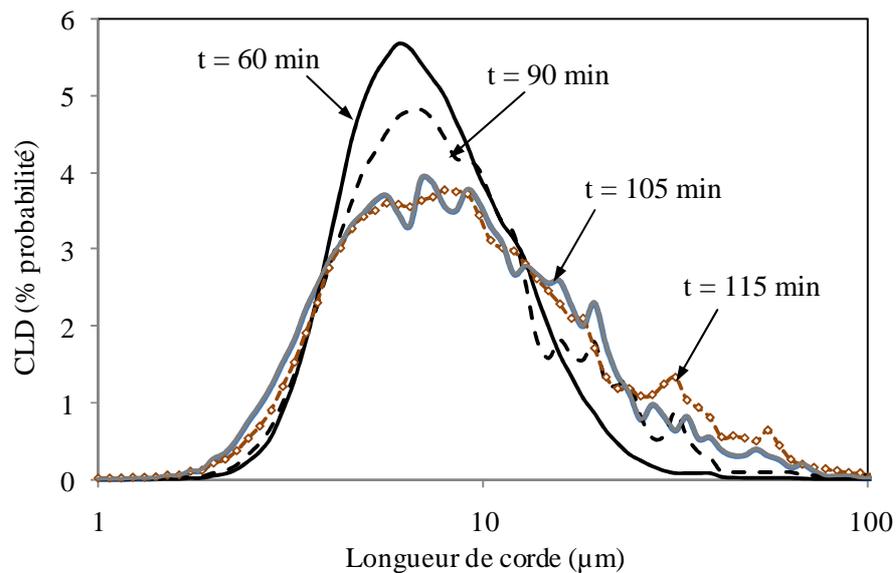


Figure 103 : Evolution des CLD au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

La Fig. 102 montre une taille moyenne constante jusqu'à 70 min correspondant à la longueur de corde moyenne mesurée sur les gouttelettes dans l'émulsion. Ensuite la longueur moyenne augmente jusqu'à 120 min résultat de la formation des agrégats.

De façon à déterminer les propriétés des agglomérats obtenus, des agrégats aléatoires ont été générés par l'algorithme décrit dans la section 2.3 et les CLD correspondantes ont été calculées. La taille des particules primaires a été prise égale à la taille des gouttelettes d'eau obtenue expérimentalement en début de cristallisation égale à 7  $\mu\text{m}$  (mode de la CLD mesurée en présence de l'émulsion initiale). L'ajustement de la CLD calculée à la CLD expérimentale a permis de déterminer le nombre moyen de particules primaires contenues dans chaque agglomérat et la dimension fractale de celui-ci.

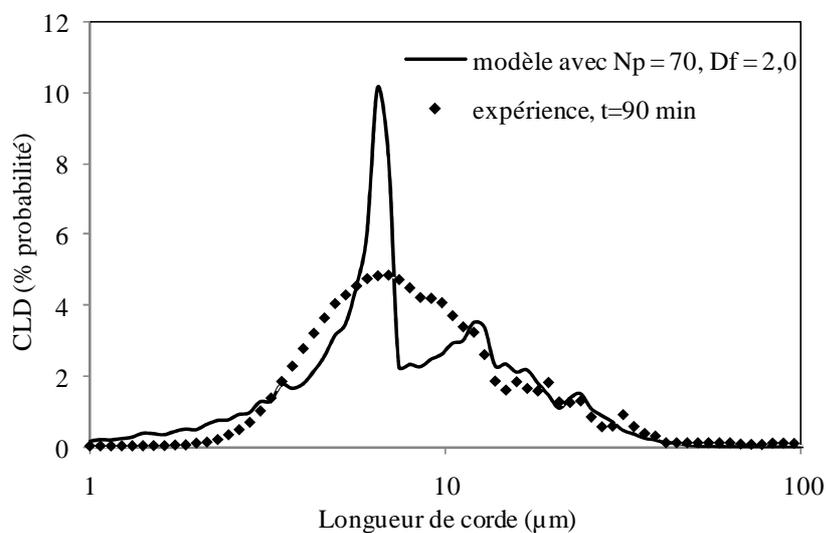


Figure 104 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimentale ( $t = 140 \text{ min}$ ), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

La Fig.104 permet d'observer que le modèle reproduit l'intervalle de longueurs des CLD expérimentales avec deux paramètres ajustables, le nombre de particule  $N_p$  et la dimension fractale  $D_f$ . Le pic principal des deux CLD a le même mode ([5-10 micron]) mais l'intensité différente.

La même procédure a été suivie pour la distribution de longueurs de corde expérimentale à  $t = 105 \text{ min}$ .

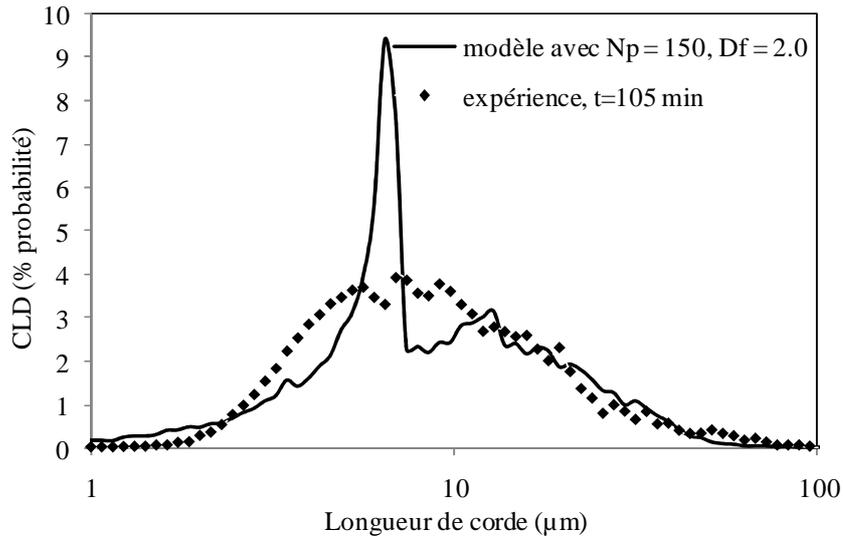


Figure 105 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimental CLD ( $t = 105 \text{ min}$ ) (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

La Fig.105 montre que l'agrégat obtenu a la même dimension fractale à  $t = 90 \text{ min}$ , par contre le nombre de particule augmente ( $N_p = 150$ ). La taille d'agglomérats est de plus en plus grosse au fur et à mesure de la cristallisation/agglomération de particules d'hydrate.

La même procédure a été suivie pour la distribution en longueurs de cordes en fin de cristallisation à  $t = 115 \text{ min}$ .

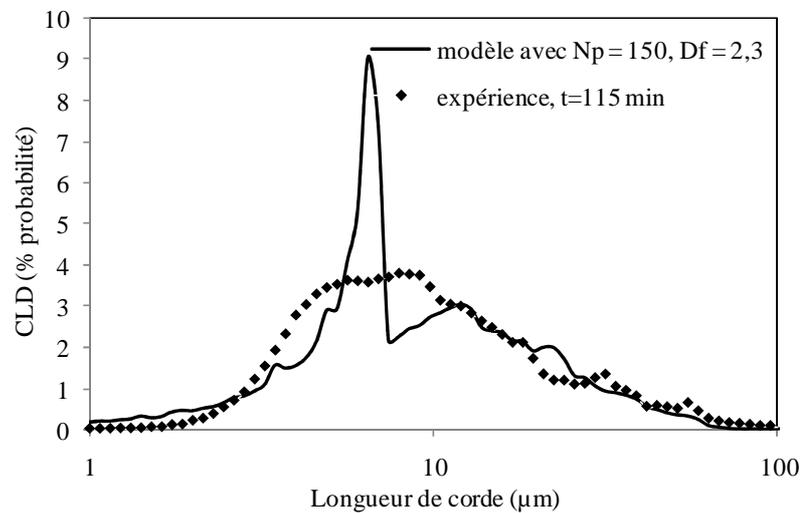


Figure 106 : Comparaison entre les CLD calculée et expérimental CLD ( $t = 115 \text{ min}$ ) (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

La Fig.106 montre la CLD obtenue avec le même nombre de particules primaires que celui utilisé pour la modélisation à 105 min. Par contre, la dimension fractale augmente ( $D_f = 2,3$ ). Ceci confirme une formation d'agrégats plus compacts en fin de cristallisation.

Dans les Figures 104, 105 et 106 les pics principaux des deux CLD (calculée et expérimentale) ont le même mode mais sont d'intensités différentes. En effet, les simulations numériques sont réalisées avec une population monodisperse de particules élémentaires, alors que les CLD expérimentales mettent en évidence une polydispersité de l'émulsion initiale. Cette polydispersité a tendance à élargir le pic correspondant aux particules élémentaires et joue par conséquent un rôle important sur l'allure de la CLD.

Les longueurs de cordes moyennes non pondérée et pondérée au carré sont également calculées pour ces agrégats par les Equation 21 et 22, et sont comparées dans le Tableau 14 aux longueurs moyennes expérimentales.

*Tableau 14 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif).*

	Longueur de corde mesurée ( $\mu\text{m}$ )		Longueur de corde calculée ( $\mu\text{m}$ )	
	No Wt	Sqr Wt	No Wt	Sqr Wt
t = 90 min	10,5	40,0	9,7	32,0
T = 105 min	11,5	44,0	11,2	38,0
T = 115 min	11,3	42,0	11,3	35,0

Le Tableau 14 montre que la longueur de corde moyenne non pondérée calculée est proche de celle mesurée. Par contre il existe une différence d'environ 20% entre les longueurs de cordes moyennes pondérées au carré calculées et mesurées.

La même procédure a été suivie pour la distribution de longueurs de cordes obtenue sur la boucle Lyre. La Fig. 107 montre que les gouttelettes d'eau ont un mode aux environs de  $4 \mu\text{m}$  (Fig.106).

Quelques exemples de confrontations des courbes expérimentales aux modèles sont présentés sur les Figure 107, 108, 109 et 110.

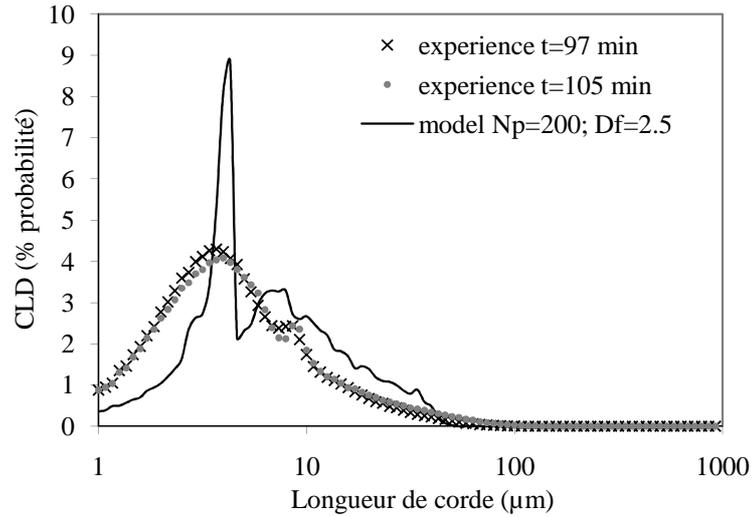


Figure 107 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental ( $t = 97, 105 \text{ min}$ ) (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$ ) - obtenues dans la boucle Lyre.

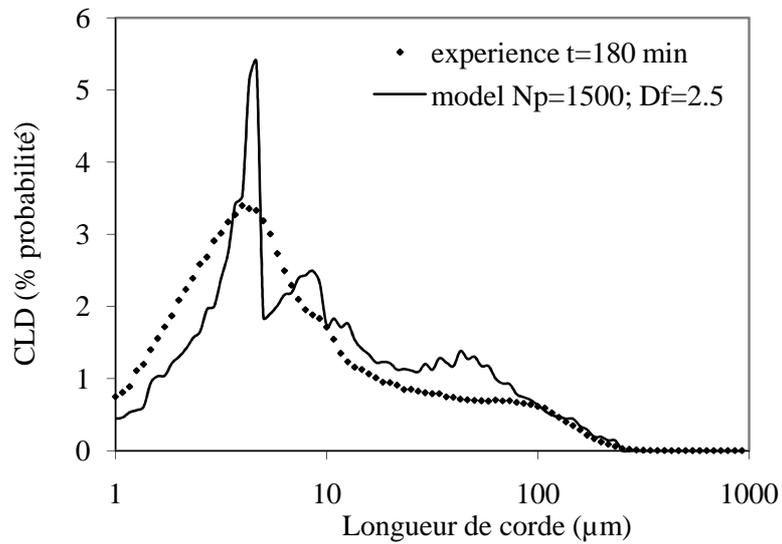


Figure 108 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental ( $t = 180 \text{ min}$ ) (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$ ) - obtenues dans la boucle Lyre.

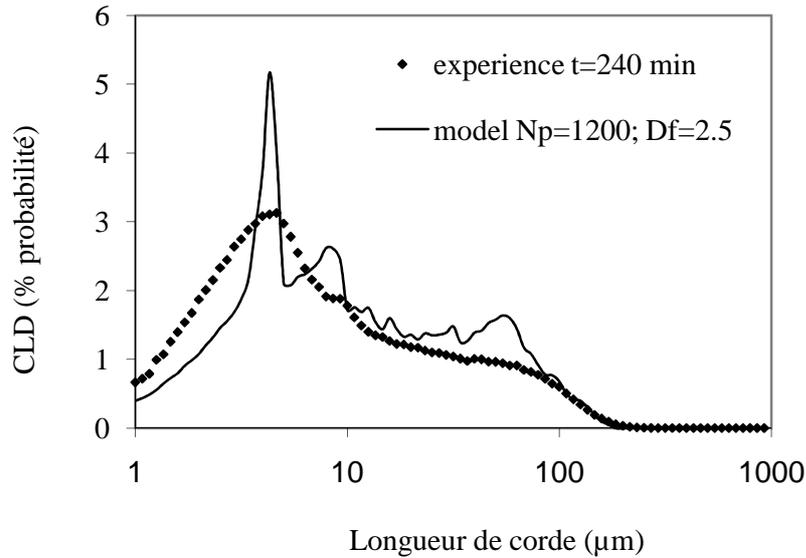


Figure 109 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental ( $t = 240 \text{ min}$ ) (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$ ) - obtenues dans la boucle Lyre.

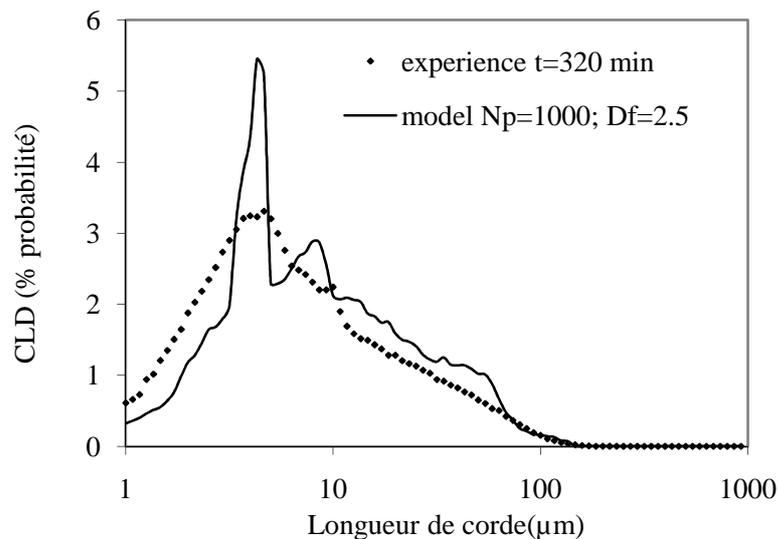


Figure 110 : Comparaison entre les CLD calculée et CLD expérimental ( $t = 320 \text{ min}$ ) (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$ ) - obtenues dans la boucle Lyre.

Les tailles d'agglomérat obtenues par la comparaison entre les CLD calculées et expérimentales sur la boucle Lyre sont beaucoup plus grandes que celles obtenues sur la boucle Archimède. Comme mentionné précédemment, l'écoulement sur la boucle Lyre est maintenu au cours du test du à l'existence d'une pompe volumétrique alors que dans la boucle Archimède, il n'existe pas de pompe donc pas de compensation de l'augmentation de la viscosité et de la perte de charge, et l'écoulement s'arrête quand le riser ne compense plus cette perte. En conséquence l'agglomérat n'atteint pas une taille maximale par rapport à celles obtenus dans la boucle Lyre.

Les longueurs de cordes moyennes non pondérées et pondérées au carré sont également calculées pour ces agrégats par l'Equation 22 et 23 et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 15 suivant.

*Tableau 15 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (30% d'eau, 0,5% d'additif,  $Q = 7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).*

	Longueur de corde mesurée ( $\mu\text{m}$ )		Longueur de corde calculée ( $\mu\text{m}$ )	
	No Wt	Sqr Wt	No Wt	Sqr Wt
T = 105 min	8,1	37,5	8,4	33,0
T = 180 min	17,8	78,4	16,9	72,7
T = 240 min	18,5	74,2	18,3	70,1
T = 320 min	13,5	58,2	14,1	53,6

Le tableau 15 montre que la longueur de corde moyenne non pondérée calculée est proche de celle mesurée. Par contre, une différence d'environ 5 à 10% a été observée sur les longueurs de cordes pondérées au carré.

## **2.6. Conclusion sur la simulation numérique d'une population de sphères monodisperse**

La simulation numérique d'une population de sphères monodisperses permet de reproduire des CLD expérimentales avec deux paramètres ajustables, le nombre de particule  $N_p$  et la dimension fractale  $D_f$ . Les pics principaux des deux CLD (calculée et expérimentale) ont le même mode mais sont d'intensités différentes en raison d'avoir construit les agrégats à partir d'une population monodisperse alors que les CLD expérimentales de l'émulsion montrent qu'il existe une certaine polydispersité de l'émulsion initiale.

Par conséquent, le même travail a été repris en introduisant pour le calcul des agrégats, une population initiale de sphères polydisperses. L'algorithme correspondant et les résultats obtenus sont décrits ci-après.

### 3. Construction d'agrégats aléatoires à partir d'une population de sphères polydispense

#### 3.1. Algorithme de détermination de la PSD d'une émulsion polydispense

La distribution en longueurs de cordes pour la population de sphères monodisperses mentionnée précédemment est rarement observée dans la réalité. Cette partie sera consacrée à la modélisation de la CLD d'un agrégat construit à partir d'une population de sphères polydispenses. Afin de construire un agrégat aléatoire 3D à partir d'une population de sphères polydispense, la distribution en tailles de particules de cette population doit être déterminée. Comme discuté dans le Chapitre 1, la PSD des particules primaires peut être calculée à travers une distribution log-normale dont les paramètres ajustables sont la taille de particule primaires moyenne  $\bar{D}$  et l'écart type  $\delta$  (Eq. 64). Ensuite cette PSD peut être transformée en CLD qui sera comparée avec la CLD de l'émulsion initiale obtenue avec la sonde FBRM de façon à déterminer la taille de particule primaire moyenne et l'écart type de cette émulsion.

$$f(D) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\log(D) - \log(\bar{D})}{\delta}\right)^2\right) \quad \text{Equation 64}$$

La Figure 109 représente l'algorithme de détermination de PSD d'une suspension polydispense.

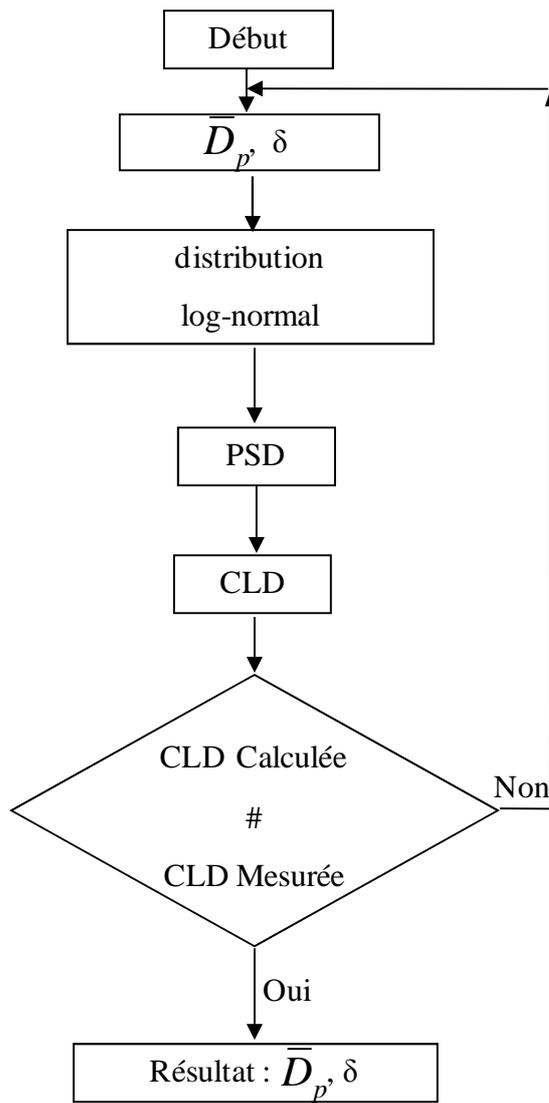


Figure 111 : Algorithme de la détermination de la PSD d'une suspension polydisperse de l'émulsion.

La figure 112 représente la CLD obtenue à partir d'une émulsion caractérisée par  $\bar{D} = 7\mu\text{m}$  et  $\delta = 0.5$ .

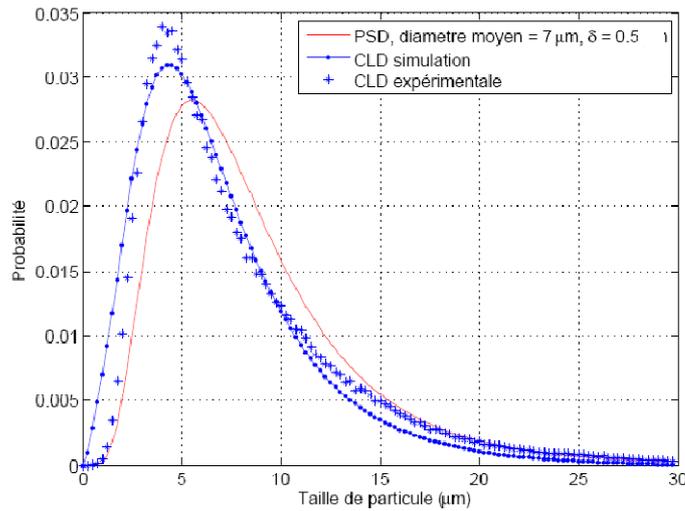


Figure 112 : Comparaison entre la CLD calculée et la CLD expérimentale.

Une hypothèse posée dans le cas de la suspension polydisperse est que toutes les particules dans cette suspension ont la même probabilité de participer à la formation de l'agglomérat vu qu'elles ont des tailles semblables (théorie de l'agglomération – [techniques-ingénieur.fr]).

Après avoir déterminé la PSD de l'émulsion, la construction des agrégats est réalisée selon l'algorithme PCA ou CCA utilisé pour la suspension monodisperse et détaillé dans la section précédente.

La Figure 113 représente deux agrégats de 100 particules et de dimension fractale  $D_f = 2,0$ , générés respectivement par des mécanismes PCA et CCA à partir d'une population de sphères.

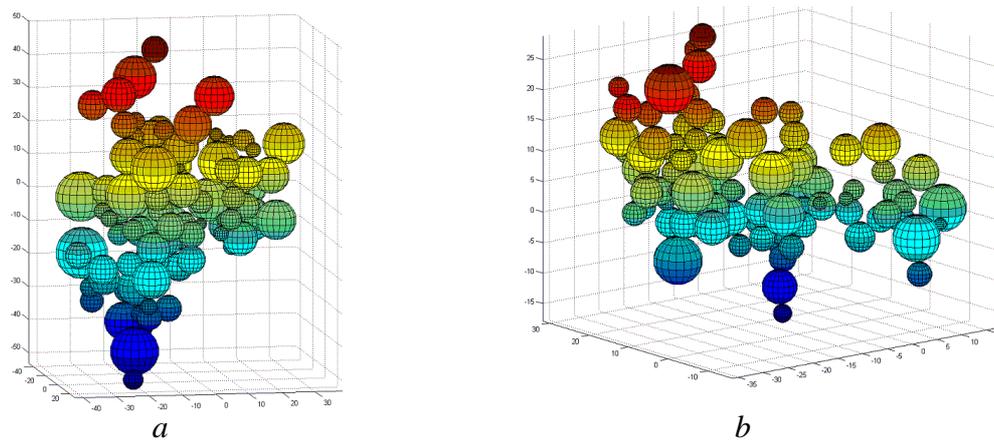


Figure 113 : Agrégat aléatoire de 100 particules construit à partir d'une population de sphères polydisperses avec le diamètre moyen  $\bar{D} = 7\mu\text{m}$  et  $\delta = 0,5$  et dimension fractale  $D_f = 2,0$ . (a) PCA, (b) CCA.

## 3.2. Résultats numériques

### 3.2.1. Influence de l'écart type de la PSD sur la CLD

La Figure 114 présente les CLD obtenues à partir de PSD présentant un même diamètre moyen ( $D = 7\mu\text{m}$ ) et des écart-types différents ( $\delta = 0,1$ ;  $\delta = 0,3$ ;  $\delta = 0,5$ ). La Figure 115 montre que l'augmentation de l'écart-type aboutit à une diminution de l'intensité du pic principal et son élargissement, ce qui est tout à fait compatible avec la polydispersité.

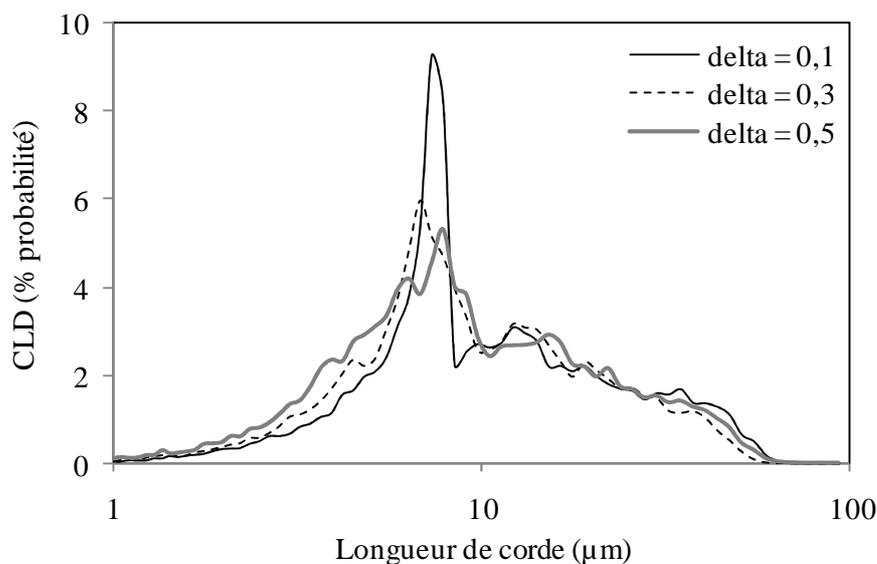


Figure 114 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ ,  $N_p = 100$ ,  $D_f = 2,0$ ).

### 3.2.2. Sensibilité de la CLD à la dimension fractale de l'agrégat

De manière similaire à ce qui a été observé pour le cas monodisperse (Figure 98), la Figure 115 montre que plus l'agrégat est compact, c'est-à-dire plus la dimension fractale est élevée, plus le poids des pics secondaires dans les longueurs de cordes élevées est important. En conclusion, la dimension fractale intervient de façon directe sur la densité de probabilité en longueur de cordes des pics secondaires. L'importance relative de ces pics augmente par rapport à celle du pic principal lorsque  $D_f$  augmente.

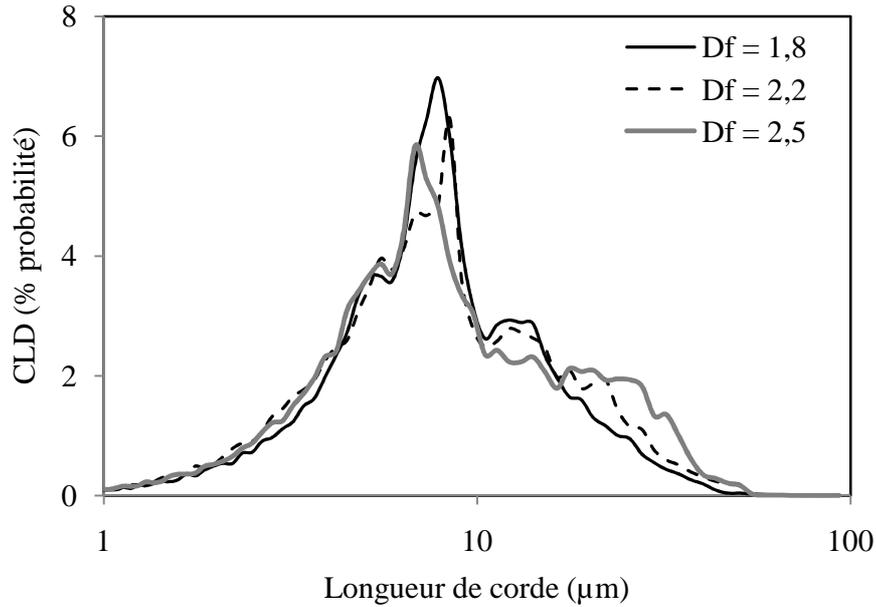


Figure 115 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ ,  $N_p=100$ ,  $\delta = 0,5$ ).

### 3.2.3. Sensibilité de la CLD en fonction du nombre de particules primaires dans l'agrégat

L'influence du nombre de particules  $N_p$  sur la CLD a été étudiée et les résultats sont montrés sur la Figure 116.

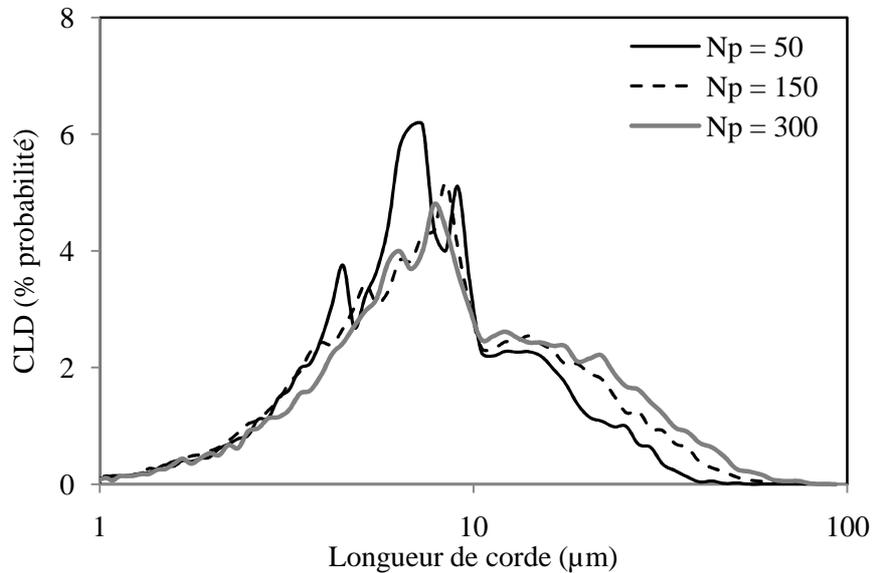


Figure 116 : CLD calculées à partir d'agrégats générés par CCA à partir d'une population de sphères polydisperses ( $\bar{D} = 7\mu\text{m}$ ,  $Df = 2,2$ ,  $\delta = 0,5$ ).

La Figure 116 montre que l'augmentation du nombre de particules primaires entraîne l'augmentation de la longueur de corde maximale de la CLD. En effet, l'augmentation de nombre de particules traduit l'augmentation de la taille de l'agrégat, cela se fait l'augmentation de la longueur de corde maximale.

### **3.3. Comparaison entre CLD expérimentales et CLD calculées à partir d'une population de sphères polydisperses**

Les CLD issues du calcul à partir d'une population de sphères polydisperses ont été confrontées à quelques CLD expérimentales. Les deux critères d'ajuste des paramètres nombre de particules primaires et dimension fractale suivants ont été respectés à travers la comparaison entre le CLD expérimentale et calculée:

- hauteur semblable du pic correspondant aux particules primaires et position de ce pic
- valeur maximale de la longueur de corde et existence de pics secondaires dans les longueurs de cordes plus grandes, d'intensité inférieure ou égale à ceux des CLD expérimentales

#### **3.3.1. CLD obtenue expérimentalement sur la boucle Archimède**

Dans cette partie, les CLD choisies précédemment (partie 2.6.5) seront comparées avec les CLD calculées sur des agrégats formés à partir d'une population de sphères polydisperses.

La PSD de l'émulsion avec 20% d'eau et 2% d'additif avant la formation d'hydrate a été déterminée par l'algorithme décrit dans la partie 3.1. La PSD de l'émulsion est caractérisée par un diamètre moyen égal à 7,5  $\mu\text{m}$  et un écart type égal à 0,5.

Quelques exemples de confrontations entre les CLD expérimentales et les CLD calculées sont présentés sur les Figure 117, 118 et 119.

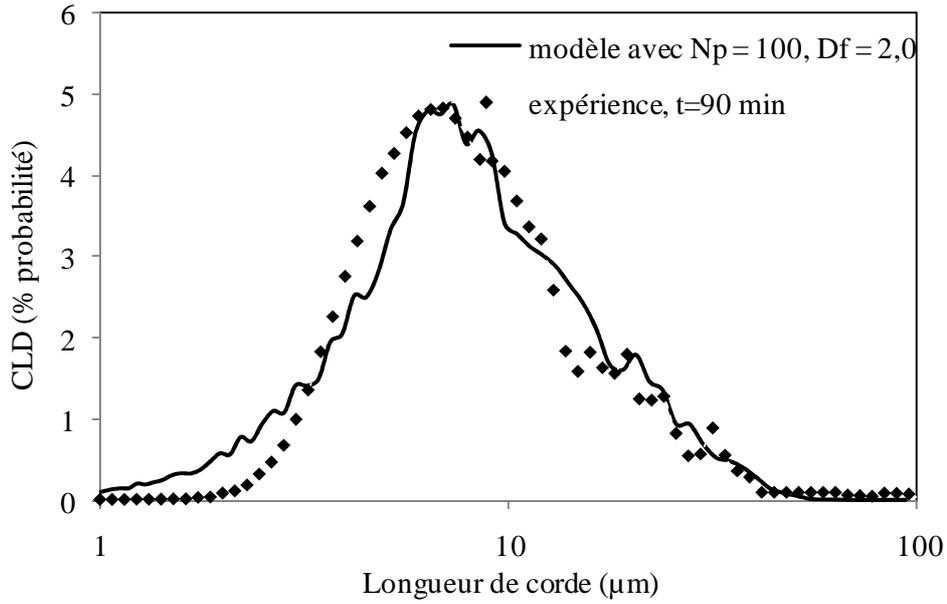


Figure 117 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale ( $t = 90$  min), (20% d'eau, 2% d'additif) – obtenues dans la boucle Archimède.

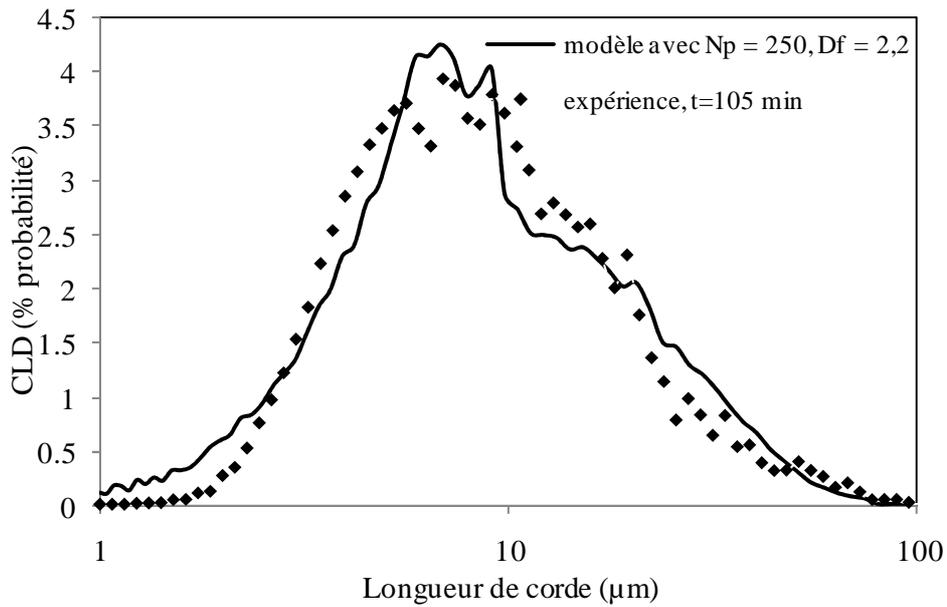


Figure 118 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale ( $t = 105$  min), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

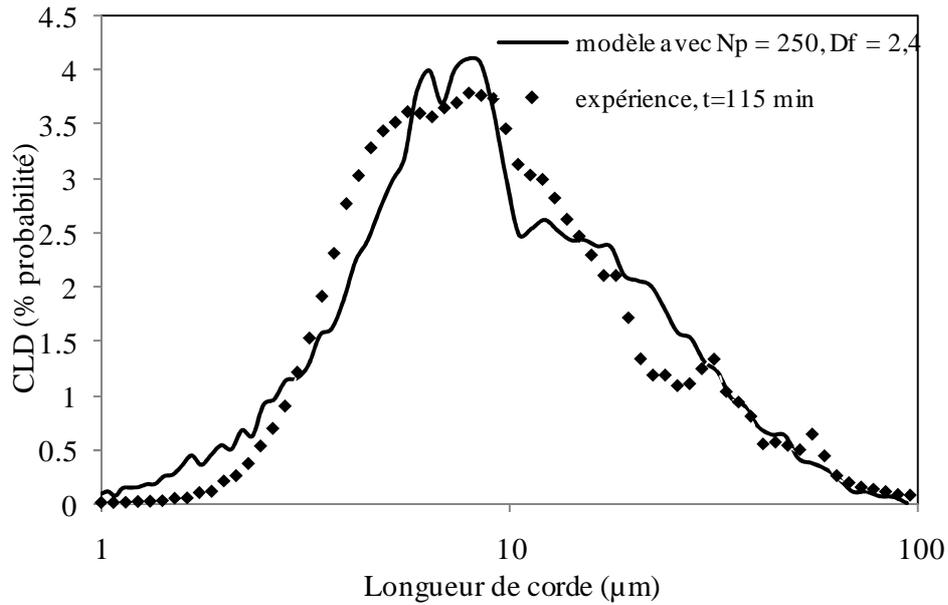


Figure 119 : Comparaison entre la CLD calculée par CCA et la CLD expérimentale ( $t = 115$  min), (20% d'eau, 2% d'additif) - obtenues dans la boucle Archimède.

Les CLD obtenues dans le cas d'une suspension de sphères polydisperses s'ajustent bien aux points expérimentaux. L'intensité du pic correspondant à la taille moyenne des particules primaires est réduite par rapport au cas de l'émulsion monodisperse. Pour une même taille d'agglomérat, le nombre de particules primaires contenues dans l'agglomérat formée à partir de la population polydisperse est supérieur au nombre de particules primaires contenues dans l'agglomérat formé à partir de l'émulsion monodisperse. De manière similaire à ce qui a été observé pour le cas monodisperse, la dimension fractale augmente à la fin de la cristallisation. Ceci confirme une formation d'agrégats plus compacts en fin de cristallisation.

Les longueurs de cordes moyennes non pondérée et pondérée au carrée sont calculées pour ces agrégats par les Equations 21 et 22. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant, et comparés aux résultats expérimentaux.

Tableau 16 : Comparaison les longueurs de cordes moyennes calculées et mesurées au cours d'un test (20% d'eau, 2% d'additif) dans la boucle Achimède.

	Longueur de corde moyenne mesurée ( $\mu\text{m}$ )		Longueur de corde moyenne calculée ( $\mu\text{m}$ )	
	No Wt	Sqr Wt	No Wt	Sqr Wt
t = 90 min	10,5	40,0	10,2	36,0
T = 105 min	11,5	44,0	11,7	42,0
T = 115 min	11,3	42,0	11,1	40,0

Les longueurs de cordes moyennes calculées dans le cas de l'agrégat polydisperse sont plus proches de celles mesurées par la sonde FBRM.

### 3.4. Comparaison entre la fraction volumique effective en agrégat des CLD calculées et la fraction volumique déterminée à partir de la viscosité mesurée sur la suspension

Comme discuté dans le Chapitre 4 « Résultats expérimentaux », l'augmentation de la viscosité de la suspension d'hydrate est interprétée par le phénomène d'agglomération entre les particules d'hydrate qui modifient la fraction volumique effective en phase dispersée.

La fraction volumique effective des agglomérats peut être estimée par les expressions :

- A partir des CLD calculées, par la caractérisation de l'agrégat :

$$\Phi_{eff} = \Phi \left( \frac{R_g}{r} \right)^{3-D_f} \quad \text{Équation 65}$$

- A partir de la mesure de viscosité de la suspension d'hydrates :

$$\eta_r = \frac{(1 - \Phi_{eff})}{(1 - \Phi_{eff} / \Phi_{max})^2} \quad \text{Équation 66}$$

Le tableau 17 présente les valeurs de la fraction volumique effective calculée à partir de l'expérience et du modèle, pour l'expérience  $R_g$  est la taille moyenne mesurée et pour le modèle ceci est calculé une fois l'agrégat construit,  $r$  est celui mesuré pour l'émulsion,  $D_f$  est obtenu par ajustement entre les CLD expérimentales et calculées.

Tableau 17 : Récapitulatif des valeurs de fraction volumique effective d'un test (20% d'eau, 2% d'additif)-dans la boucle Archimède

Expérience			Modèle	
	$\mu$ (mPa.s)	$\Phi_{\text{eff}}$	$D_f$	$\Phi_{\text{eff}}$
t = 90 min	3,1	0,235	2,0	0,251
t = 105 min	4,28	0,297	2,2	0,278
t = 115 min	14,5	0,438	2,4	0,265

Les valeurs de fractions volumiques effectives calculées à l'aide du modèle sont légèrement différentes de celles déterminées à partir de la viscosité mesurée de la suspension surtout pour les temps les plus longs. En effet, les valeurs expérimentales sont calculées à fraction volumique variable par opposition aux valeurs calculées à travers le modèle. De plus les signaux de la sonde FBRM ne permettent pas de discerner la différence entre des objets individuels ou des objets superposés ni la fraction de chacune des populations. Ceci explique que la fraction volumique effective expérimentale soit supérieure à celle du modèle. Il est vérifié que le  $\Phi_{\text{effectif}}$  calculé ne dépasse pas la fraction volumique effective dans l'Equation 66.

### 3.5. Conclusions

L'objectif du travail réalisé était l'interprétation des mesures de CLD fournies par la sonde FBRM. Ceci a conduit au développement d'un algorithme de calcul des CLD d'un agrégat aléatoire construit avec des propriétés géométriques connues à partir d'une population de sphères monodisperses ou d'une population de sphères polydisperses. Il a été observé que les CLD obtenues à partir d'une population polydisperse sont les plus proches des CLD mesurés car les émulsions étudiées sont polydisperses.

Les deux paramètres qui influencent le plus la forme de la CLD pendant la cristallisation sont :

- le nombre de particules primaires, qui intervient sur la valeur de la longueur de corde maximale,
- la dimension fractale, qui intervient dans la hauteur des pics secondaires.

La modélisation développée pendant ce travail permet de déterminer indirectement les paramètres de structure des agglomérats ( $N_p$ ,  $D_f$ ) à partir d'une mesure de CLD et semble

permettre de déduire la viscosité en début de cristallisation, cependant la déduction de la viscosité à temps plus longs n'est pas immédiate.

# Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration avec l'IFP, TOTAL et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Elle fait suite à différents travaux à l'ENSM-SE et à l'IFP portant sur l'étude de la formation et de l'agglomération des particules d'hydrate de gaz en écoulement.

Il a été utilisé une boucle de circulation qui reproduit les conditions des conduites pétrolières sous marines. Cette boucle a été conçue et réalisée dans le cadre de la thèse d'Annie Fidel-Dufour (2000-2004). Une sonde FBRM a été ajoutée depuis (2006) pour estimer la taille de particules au cours de la cristallisation afin de valider les hypothèses qui ont été réalisées précédemment sur les phénomènes d'agglomération des particules d'hydrate en écoulement.

Des essais expérimentaux complémentaires ont été réalisés sur la boucle Lyre de l'IFP-Lyon qui est également équipée d'une sonde FBRM. Les principaux intérêts de ce dispositif expérimental sont de pouvoir travailler avec une vitesse d'écoulement maintenue constante pendant l'ensemble du test, de pouvoir atteindre un régime d'écoulement turbulent ainsi que de pouvoir travailler à pression constante.

Dans un premier temps, il a été mis au point un protocole opératoire basé sur l'analyse des signaux obtenus par la sonde FBRM. Cette étude a notamment montré que la sonde FBRM est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude de la formation d'hydrates en systèmes dispersés.

Au cours de ce travail, les études expérimentales de la cristallisation ont été réalisées avec des émulsions d'eau dans une huile modèle. Il a été évalué l'influence de différentes fractions volumiques de la phase aqueuse, du débit imposé ainsi que la teneur en additif sur la formation et agglomération des hydrates de gaz.

Les mesures de longueurs de corde des émulsions ont montré que la taille des gouttelettes d'eau formées en l'écoulement ou par l'Utraturrax sont indépendantes de la fraction volumique d'eau et que les émulsions formés sont stables.

Lors des tests réalisés dans la boucle Archimède, les résultats ont montré que la formation d'hydrate entraîne une augmentation de la viscosité apparente et par conséquent une diminution du débit qui entraîné l'arrêt de l'écoulement, à l'exception du test qui a été réalisé à faible fraction volumique d'eau et grande teneur en additif (10% d'eau et 2% d'additif).

Lors des tests réalisés dans la boucle Archimède, les résultats ont montré que l'augmentation de la fraction d'eau augmente la viscosité et diminue la conversion car l'augmentation de la viscosité apparente entraîne l'arrêt de l'écoulement.

Lorsque la teneur en additif est suffisante ( $> 0,5\%$  par rapport à l'eau) et la fraction d'eau aussi ( $> 10\%$ ), l'augmentation de la fraction d'eau augmente le cisaillement et les longueurs de corde moyennes mesurées sont plus petites.

L'augmentation de la teneur en additif retarde la perte de débit parce que l'agglomération diminue permettant ainsi l'obtention de taux de conversion plus importants.

Lors des tests réalisés à l'aide de la boucle Lyre, les résultats ont montré qu'à faible débit, les gouttelettes d'eau et les particules d'hydrate ont tendance à sédimenter sur le bas de la conduite. Les tests exploités sont ceux aux plus forts débits pour lesquels ces effets de sédimentation ne sont plus présents. Dans ces cas il est observé une cohérence entre les mesures effectuées par la sonde FBRM et les calculs effectués à partir de la viscosité calculée.

La quantité d'eau a un effet important sur la taille des agrégats formés, celle-ci diminuant avec l'augmentation de la quantité d'eau initiale. L'effet du débit sur la taille d'agglomérats est moins évident probablement parce que le cisaillement entre  $7$  et  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  n'est pas suffisamment différent.

En vue de l'interprétation des CLD (Distribution en longueurs de cordes) expérimentales un algorithme a été construit permettant de comparer les CLD expérimentales et calculées à partir d'un agrégat aléatoire de paramètres géométriques connus. Les agrégats aléatoires ont été construits à partir d'une suspension monodisperse ou polydisperse. Cette modélisation a permis de déterminer indirectement les paramètres géométriques des agrégats présents dans la suspension d'hydrate à partir d'une suspension polydisperse.

Une étude paramétrique a permis de voir l'influence des paramètres dimension fractale et nombre de particules dans les CLD. Ces deux paramètres ne peuvent pas pour l'instant être reliés aux mesures de viscosité des suspensions d'hydrates, ceci pourra être l'objet d'un travail complémentaire.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, elles résident dans un premier temps en l'amélioration de la boucle Archimède par la mise en place d'une pompe Moineau permettant de travailler en régime turbulent; l'introduction d'un système de ballasts permettant de maintenir une pression constante au cours des tests, et l'installation d'un microscope optique en ligne permettant la mesure de la PSD à travers traitement d'image, et enfin l'installation d'une sonde ATR

permettant de mesurer la concentration en gaz dissous dans l'huile et d'affiner les calculs du taux de conversion de l'eau en hydrates.

La mise en place d'une microscopie optique en ligne permettra de valider l'interprétation des CLD à travers le modèle développé dans ce travail.

Il serait intéressant que les CLD correspondantes aux agrégats modélisés aient ensuite été utilisées dans les phases d'apprentissage et de validation de la construction d'un réseau de neurones. Ce réseau a pour objectif la détermination des paramètres géométriques des agrégats à partir des CLD expérimentales mesurées par la sonde FBRM.

Finalement l'obtention des PSD pendant la cristallisation pourra être utilisé pour valider et compléter un modèle de cristallisation en écoulement basé sur des bilans de population, qui a déjà été en partie développé au cours de précédents travaux.



# Références bibliographiques

BALLARD A.L., 2002

A non-ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program.  
*Thèse de doctorat, Colorado School of mines.*

BARNES H. A., 1994

Rheology of emulsions – a review.  
*Colloids surface. A91*, 89-95.

BUSHELL G., AND AMAL, R., 1998

Fractal Aggregates of Polydisperse Particles.  
*J. Coll. Interface Sci.* 205:459–469.

BRAKALOV L.B., 1987

A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size.  
*Chemical Engineering Science, vol 42*, 2373-2383.

BRUINSMA, D.F.M., NOLTZ, P.K., DESENS, J.T. AND SLOAN, E.D., 2003

Methanol Losses to the Hydrocarbon Phases in Offshore Pipelines and its Effect on Economics.  
*Paper SPE 84040* presented at the *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Denver, Colorado, 5-8 october 2003.

CAMARGO R., 2001

Propriétés rhéologiques de suspensions d'hydrate dans des bruts asphalténiques.  
*Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.*

CLARKE M.A., BISHNOI P.R., 2005

Determination of the intrinsic rate constant and activation energy using in situ particle size analysis.  
*Chem. Eng. Sci* 59, 2983-2993.

CLARKE M.A., BISHNOI P.R., 2005

Determination of the intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrates formation using in situ particle size analysis.  
*Chem. Eng. Sci* 60, 695-709.

COLEBROOK CF., 1939

Turbulent Flow in Pipes, with particular reference to the Transition Region between the Smooth and Rough Pipe Laws.  
*J. Inst. Civ. Eng. Lond. Vol. 11*, pp 133-156.

COLOMBEL E., 2008

Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de Fréon dans une émulsion eau dans huile : Etude expérimentale et modélisation,  
*Thèse de doctorat, Ecole des mines de Saint-Etienne.*

DARBOURET M., 2006

Interprétation du signal fourni par une sonde granulométrique FBRM. Etat de l'art, simulations et premiers résultats expérimentaux.

- Rapport sous référence IFP 59449, Octobre 2006*
- EINSTEIN A., 1906  
Eine neue Bestimmung der Molekuldimension,  
*Ann. Physik*, **4** (19), 289-306 (1906) in : Barnes H., Hutton J. et Walters K. : « An introduction to rheology », *Rheology series vol. 3, Elsevier Science Publ., Amsterdam - The Netherlands* (1989).
- FIDEL-DUFOUR A., 2004  
Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'agrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane dans des émulsions eau/dodécane.  
*Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*
- GREAVES D., BOXALL J., MULLIGAN J., MONTESI A., CREEK J., SLOAN E.D., KOH C.A., 2008  
Measuring the particle size of aknowndistributionusing the focusedbeamreflectance measurement technique.  
*Chemical Engineering Science* **63** (2008) 5410 -- 5419
- GREGORY J., ELIMELECH M., 1995  
Particle deposition and aggregation  
*Butterworth-Heinemann, Oxford.*
- HAMMERSCHMIDT E.G., 1934  
Formation of gas hydrates in natural gas transportation lines,  
*Ind. Eng. Chem. Vol 26, 851-855*
- HARUN A.F., 2008  
Experience in AA-LDHI Usage for a deepwater Gulf of Mexico Dry-Tree Oil Well: Pushing the technology Limit.  
February 2008 SPE production and Operartion,
- HANSON B.J., 1974  
Solving least squares problems,  
*Prentice-Hall, Englewood Cli\_s, NewJersey.*
- HEATH A ;R., FAWELL P.D., BAHRI P.A., SWIFT J.D., 2002  
Estimating average particle size by focused beam reflectance measurement (FBRM).  
*Part. Syst. Charact.* **19**, 84-95
- HERRI J.M., 1996  
Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ.  
*Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.*
- HERRI, J.-M., PIC, J. S., GRUY, F. and COURNIL, M., 1999  
Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing.  
*AIChE Journal*, **45** (3), pp. 590-602.
- HEFFELS S.K., DE JONG E.J., 1991  
New perspectives for the on-line monitoring of pharmaceutical crystallization processes using in situ infrared spectroscopy  
*AIChE Symp. Series*, **87** (284), 170-181.
- HOEDEMAKERS G.F.M., THOENES D., DE BOER G.B.J., 1992

- Coagulation in turbulent flow.  
*Chem. Engng. Res. Des.* 67, 301–307
- JULLIEN R., BOTET R., KOLB M., 1984  
 Aggregation by kinetic clustering of clusters in dimensions  $d > 2$ .  
*J. Phys. Letters*, vol. 45, 211-216.
- JULLIEN R., BOTET R., 1987  
 Aggregation and fractal aggregates.  
*World Scientific, Singapore*
- KHARRAT M., 2004  
 Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides de forage.  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.*
- LANGSTON L.P.A., BURBIDGE A.S., JONES T.F., SIMMONS M.J.H., 2001.  
 Particle and droplet size analysis from chord measurements using Bayes' theorem.  
*Powder Technology* 116, 33–42.
- LANGSTON, P.A., 2002.  
 Comparison of least-squares method and Bayes' theorem for deconvolution of mixture composition.  
*Chemical Engineering Science* 57, 2371–2379.
- LANGSTON, P.A., JONES, T.F., 2001.  
 Non-spherical 2-dimensional particle size analysis from chord measurements using Bayes' theorem.  
*Particle and Particle Systems Characterization* 18, 12–21.
- LAWSON C.L., HANSON R.J., 1974.  
 Solving Least Squares Problems.  
*Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.*
- LI M., and WILKINSON D., 2005a  
 Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 1. Theoretical analysis.  
*Chemical Engineering Science.* , vol. 60, 3251-3265.
- LI M., WILKINSON D., PATCHIGOLLA K., 2005b  
 Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 2. Experimental validation.  
*Chemical Engineering Science.* , vol. 60, 4992-5003.
- LIU W., CLARK N.N., 1995.  
 Relationships between distributions of chord lengths and distributions of bubble sizes including their statistical parameters.  
*International Journal of Multiphase Flow* 21, 1073–1089.
- LIU W., CLARK N.N., KARAMAVRUC A.I., 1997.  
 Relationship between bubble size distributions and chord-length distribution in heterogeneously bubbling systems.  
*Chemical Engineering Science* 53, 1267–1276.

- MIDOUX N., 1993  
 Mécanique et rhéologie des fluids en genie chimique.  
 Edition Lavoisier, ISBN : 2-85206-928-8
- MONNIER O., KLEIN J.P., HOFF C., RATSIMBA B., 1996  
 Particle size determination by laser reflection: methodology and problems.  
*Part. Part. Syst. Charact.* 13, 10-17.
- PALERMO T., ARLA D., BORREGALES M., DALMAZZONE C., ROUSSEAU L., 2005  
 Study of the agglomeration between hydrate particles oil using Differential Scanning Calorimetry (DSC),  
*Proceedings 5<sup>th</sup> International. Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 13-15 Juin 2005, 332-339*
- PAUCHARD V., DARBOURET M., PALERMO T., 2007  
 Gas hydrates slurry flow in a black oil. Prediction of gas hydrates particles agglomeration and linear pressure drop.  
*Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Multiphase Production Technology, 13-15 Juin 2007, Edinburgh, UK, 343-355.*
- PONS, M.N., VIVIER H., MEKKI-BERRADA M.K., MILFERSTEDT K., MORGENROTH E., 2004  
 Modélisation de la réponse d'une sonde FBRM dans le cas de particules de forme quelconque.  
*Cristal 3, Saint-Etienne.*
- POTANIN A.A., 1991  
 On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspension.  
*Journal of Colloid and Interface Science, vol 145, 140-157*
- RUAN J.Z., LITT M.H., KRIEGER I.M., 1988.  
 Pore size distributions of foams from chord distributions of random lines: mathematical inversion and computer simulation.  
*J. Colloid and Interface Sci.* 126-1, 93-100
- RICHMOND W.R., JONES R.L., FARWELL P.D, 1998  
 The relationship between particle aggregation and rheology in mixed silica-titania suspensions.  
*Chem. Eng Journal.* 71, 67-75.
- ROGAK S.N., et FLAGAN R.C., 1990  
 Stokes drag on self-similar cluster of spheres.  
*J. Colloid Interface Science, vol 134, 206-218.*
- RUF A., WORLITSCHKE J., MAZZOTTI M., 2000  
 Modeling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM.  
*Particle and Particle Systems Characterization* 17, 167-179.
- SIMMONS M.J.H., LANGSTON P.A., BURDIGE A.S., 1999  
 Particle and droplet size analysis from chord distributions.  
*Powder Tecnology* 102 75-83.
- SINQUIN A., PALERMO T., PEYSSON Y., 2004

Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions.  
*Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 59 (2004), No. 1, pp. 41-57*

SLOAN E.D., 1990

Clathrate hydrates of natural gases.  
*Marcel Dekker, New York.*  
ISBN 0-8247-9937-2

SNABRE P., MILLS P., 1999

Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles.  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol 152, 79-88.*

SUGIER A., BOURGMAYER P., BEHAR E. ET FREUND E., 1987

Procédé de transport d'un fluide formant des hydrates.  
*Brevet français 2.625.527*

SUN, C.-Y., CHEN, G.-J. and GUO, T.-M., 2002

A study on the kinetic behavior of R12 hydrate formation in a circulating flow system using laser light scattering technique,  
*Proc. of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, pp. 469-473.*

TADAYYON A., ROHANI B., 1998.

Determination of particle size distribution by Par-Tec\_ 100: modeling and experimental results.  
*Particle and Particle Systems Characterization 15, 127–135.*

THOUY R., et JULLIEN R., 1997

Geometrical properties of aggregates with tunable fractal dimension  
*J.Phys. A: Math. Gen. vol 30, 19, 6725-6735.*

TURNER D., KLEEHAMMER D.M., MILLER K.T., SLOAN D., 2005

Formation of hydrate obstructions in pipelines: hydrate particle development and slurry flow.

*Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates, 13-16 Juin 2005, Trondheim, Norvège, 1116-1125.*

WORLITSCHKE J., 2003

Monitoring, modeling and optimization of batch cooling crystallization.  
*PhD Thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.*

WYNN E.J.W., 2003.

Relationship between particle-size and chord-length distributions in focused beam reflectance measurement: stability of direct inversion and weighting.  
*Powder Technology 133, 125–133.*



# Annexe : Liste des publications

## Revue à comité de lecture :

LEBA H., DARBOURET M., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLÉNAT P., HERRI J.M., *Chord Length Distributions measurements during crystallization and agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion: Simulation and Experimentation*, Chemical Engineering Science, 2009.

## Conférences avec actes :

LEBA H., DARBOURET M., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLÉNAT P., HERRI J.M., *Cristallisation d'hydrates de gaz à partir d'une emulsion d'eau dans huile : comparaison entre les distributions de longueurs de corde simulées et expérimentales*, Cristal 5, Lyon, 22-23 mai 2008, Récent progrès en Génie des Procédés, no. 97, Ed.SFGP, p. 49-56.

LEBA H., DARBOURET M., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLENAT P., HERRI J.M., *Chord Length Distribution measurements during agglomeration of gas hydrates from a water in oil emulsion under laminar flowing: Simulation and Experimentation*, 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, British Columbia, Canada, 6-10 July 2008.

DARBOURET M., LEBA H., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLÉNAT P., HERRI J.M., *Lab Scale and Pilot Scale Comparison of Crystallization of Hydrate Slurries from a Water-in-Oil Emulsion using Chord Length Measurements*, 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, British Columbia, Canada, 6-10 July 2008. Oral Communication.

LEBA H., DARBOURET M., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLENAT P., HERRI J.M.,  
The use of FBRM probe during hydrate particles agglomeration.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98 – 2009 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Marseille, France.

## Conférences sans actes :

LEBA H., DARBOURET M., CAMEIRAO A., PEYTAVY J.L., GLENAT P., HERRI J.M., *Interpretation and modeling of chord length distribution from FBRM results during gas hydrate formation and agglomeration from water-in-oil emulsion*, Gas Hydrates Symposium, Salt Lake City, 22-26 March 2009. Oral Communication.



**École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 557 GP

**Hung LEBA**

**Crystallization and agglomeration of gas hydrate particles in a water in oil emulsion: experimental study and modeling**

Speciality: Process Engineering

Keywords : Crystallization, Gas hydrates, Agglomeration, CLD (Chord Length Distribution), FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement)

Abstract:

Gas hydrates are solid compounds composed of water molecules under a crystalline structure that traps a gas molecule. These hydrates are stable under conditions of high pressure and low temperature. In petroleum pipelines gas hydrates can form and plug the pipe or valves. In a way to prevent their crystallization several solutions exist: isolating pipeline, insulation heating, or by using kinetic or thermodynamic additives.

Another solution is by using anti-agglomeration additives. These are surfactants that promote the formation of a water in oil emulsion and latter the agglomeration between crystallized droplets is prevented. The size of the droplets is controlled and agglomeration is prevented. This method was tested in the works of Camargo (2001) at IFP and Fidel-Dufour (2004) at ENSM de Saint-Etienne.

This work deals with the characterization and modeling of the coupling between the gas hydrates crystallization and the rheology of biphasic (emulsion of water in oil) turbulent and laminar flows. To validate the model, chord length distributions have been measured by in situ FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*).

The gas hydrates formation under flow was studied in two experimental devices: the Archimede flow loop at ENSM-SE and the Lyre flow loop at IFP Lyon. The results obtained in both devices were compared.

The major part of this work deals with the interpretation of the FBRM chord length distribution results. A model was developed. This model constructs aggregates with known geometrical properties and calculates their CLD. By comparing this CLD with CLD from experiments, agglomerates can be characterized and their size and fractal dimensions is coupled with the rheological properties of the flow, both in laminar conditions (Archimede flow loop) and turbulent (Lyre flow loop).

# École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

N° d'ordre : 557 GP

**Hung LEBA**

## **Formation et agglomération de particules d'hydrate de gaz dans une émulsion eau dans huile : étude expérimentale et modélisation**

**Spécialité: Génie Procédés**

Mots clefs : *Hydrates de gaz, Sonde granulométrique FBRM, Rhéologie, Distributions en longueurs de cordes, Cristallisation.*

Résumé :

Les hydrates de gaz sont des composés solides formés à partir de molécules de gaz emprisonnées dans des structures cristallines formées par des molécules d'eau reliées par liaisons hydrogène. Ils sont stables sous des conditions de haute pression et de basse température. Dans les conduites pétrolières, la formation d'hydrate de gaz peut être responsable du colmatage des conduites et du blocage des vannes. Pour éviter leur cristallisation, il existe plusieurs solutions : l'isolation ou le réchauffage de la conduite pétrolière ainsi que l'injection d'additifs cinétiques ou thermodynamiques.

Une autre solution envisagée est l'utilisation d'additifs anti-agglomérants. Il s'agit d'agents tensio-actifs qui favorisent d'abord la formation d'une émulsion eau dans huile et ensuite limitent l'agglomération entre les cristaux une fois formés. De cette façon, la taille des particules d'hydrates serait limitée par la taille des gouttelettes d'eau dans l'émulsion. Cette méthode a été utilisée dans les travaux de Camargo (2001) à l'IFP et puis de Fidel-Dufour (2004) à l'ENSM de Saint-Etienne.

Cette thèse est une étude consacrée à la caractérisation du couplage entre la cristallisation des hydrates et la rhéologie des écoulements pétroliers diphasiques (émulsion eau dans huile) laminaires ou turbulents dont l'objectif final est la production d'un modèle de cristallisation en écoulement. Elle s'appuie sur les mesures réalisées à l'aide de la sonde FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) qui permet des mesures en longueurs de cordes (CLD) *in-situ* lors de la formation d'hydrates en systèmes dispersés.

La formation des hydrates de gaz en écoulement est étudiée de manière expérimentale sur deux dispositifs : une boucle de circulation Archimède située à l'ENSM-SE et une boucle de circulation Lyre à l'IFP Lyon. Les résultats obtenus avec les deux dispositifs sont comparés.

La plus grande partie de ce travail a porté sur l'interprétation des mesures de longueurs de corde de la FBRM.

Une série d'algorithmes permettant de générer des agrégats aléatoires ont été élaborés, suivis du calcul de leurs CLD. Ces CLD sont comparées avec les CLD obtenues expérimentalement permettant ainsi le suivi de l'agglomération pendant la cristallisation en écoulement.