



**HAL**  
open science

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

Annie Fidel-Dufour, Jean-Michel Herri, Frédéric Gruy

► **To cite this version:**

Annie Fidel-Dufour, Jean-Michel Herri, Frédéric Gruy. Influence d'additifs anti-agglomérants sur les propriétés de transport des hydrates de méthane dans des émulsions eau/dodécane. 9e congrès de la SFGP. "Du rayonnement scientifique à la diffusion des technologies", Sep 2003, Saint-Nazaire, France. C7 pp. 65-72. hal-00839909

**HAL Id: hal-00839909**

**<https://hal.science/hal-00839909>**

Submitted on 27 Sep 2013

**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.

# INFLUENCE D'ADDITIFS ANTI-AGGLOMERANT SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES HYDRATES DE METHANE DANS DES EMULSIONS EAU/DODECANE

Annie Fidel-Dufour, Jean-Michel Herri\* et Frédéric Gruy

Centre SPIN, URA CNRS 2021

\* [herri@emse.fr](mailto:herri@emse.fr)

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel,  
42023 Saint Etienne

**Résumé.** Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à partir d'un nouveau dispositif expérimental représentant une conduite pétrolière sous-marine dans laquelle des particules d'hydrate de méthane sont cristallisées à partir d'une émulsion eau dans huile. Le comportement rhéologique de l'émulsion puis de la dispersion a été étudié. Ce dispositif nous a permis aussi d'examiner l'influence de dispersants et/ou d'additifs cinétiques (PVP) permettant d'éviter l'agglomération puis le bouchage des conduites.

## INTRODUCTION

Les particules d'hydrate de gaz sont des cristaux qui peuvent se former à partir de gaz, d'eau et d'hydrocarbures sous pression. Les conditions de formation sont généralement réunies pendant le transport d'hydrocarbures dans les canalisations submersibles entre la tête de puits et la plate-forme de production. Une telle cristallisation doit absolument être évitée en raison du risque d'obstruction des canalisations.

La solution peut résider dans l'utilisation d'inhibiteurs disponibles en faible quantité (Bloys et al, 1995 ; Lederhos et al, 1996 ; Urdahl et al, 1995 ; Lund et al, 1996 ; Larsen et al, 1998, Kelland et al, 2000, Palermo et Goodwin, 2000, Palermo et al, 2000). Les premiers sont des anti-agglomérants, c'est-à-dire des composés tensio-actifs, qui émulsionnent l'eau et permettent à la suspension d'hydrates d'être transportée. Les seconds se composent d'inhibiteurs cinétiques, qui empêchent la nucléation de cristaux ou retarder la croissance pendant un temps suffisamment long comparé au temps de séjour dans la canalisation. L'avantage de cette approche est la faible quantité d'additif nécessaire: 1% de la phase huile. L'efficacité de certains de ces additifs a été clairement prouvée. Cependant, le mécanisme d'action de l'additif est mal compris, la plupart du temps en raison du manque de résultats expérimentaux au sujet de la nucléation-croissance des hydrates. Les inhibiteurs cinétiques peuvent avoir une influence à différentes étapes de la cristallisation. Ils peuvent agir sur l'étape de germination en rallongeant la période d'induction et en réduisant le nombre de germes, et ainsi le nombre de cristaux d'hydrates. Ils peuvent également ralentir ou même bloquer la croissance des cristaux ainsi qu'empêcher les cristaux de s'agglomérer. Le but de ce travail est d'étendre les résultats précédents obtenus lors de la cristallisation d'hydrate de méthane dans l'eau dans un réacteur fermé (Herri et al, 1999a) en présence d'un additif de référence : la polyvinylpyrrolidone (PVP). Nous avons développé un modèle complet de cristallisation dans l'eau pure (Herri et al, 1999b) qui a été adapté à la quantification de l'influence des inhibiteurs cinétiques dans ce milieu (Pic et al, 2000, 2001). Dans ce travail, nous présentons des résultats préliminaires sur la cristallisation d'hydrates de méthane dans l'émulsion eau/dodécane dans un réacteur représentant une boucle d'écoulement conçue pour cette étude.

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL

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

La figure 1 représente les différentes parties de cet appareillage :

➤ La boucle de circulation est un serpentin s'enroulant sur 3 niveaux, de longueur totale 36.12 m et de diamètre interne 1.09 cm.

Chaque niveau du serpentin est composé de 2 longues sections droites diamétralement opposées et de 2 sections droites courtes diamétralement opposées. Les sections droites sont reliées entre elles par des coudes. La boucle de circulation est équipée de 9 refroidisseurs à double enveloppe permettant le contrôle de la température du fluide. La température dans l'écoulement est mesurée en permanence par 7 sondes de type PT100. La pression statique maximale de fonctionnement de cet appareillage est de 80 bars. Pour mesurer la pression absolue de l'installation, la boucle de circulation est équipée de deux capteurs de pression de marque Keller.

➤ Le tube montant, plus souvent désigné dans sa terminologie anglosaxone par « riser ». A la base de ce tube est injecté du méthane de façon à alléger la colonne de fluide pour créer un effet ascenseur (terminologie anglosaxone « gaslift »). Cet effet gaslift est à l'origine de la circulation dans la boucle liquide grâce à la création d'une pression statique différentielle entre le bas du riser (eau, huile, gaz) et le bas du tube descendant (eau, huile). Ce riser mesure 10 mètres de haut et est réalisé en tube inox de diamètre interne 1,73 cm. Ce matériel permet l'injection de méthane au point le plus bas du riser. Ce montage équivaut à faire buller du méthane dans l'émulsion. Il est donc conçu pour saturer en gaz l'huile. Ce riser transporte, jusqu'au séparateur (décrit ci-dessous) un système polyphasique composé de plusieurs phases (jusqu'à 4) : l'huile et l'eau sous forme d'émulsion, le méthane gaz et les hydrates.

De plus, l'injection de gaz permet d'alléger la colonne de fluide. Cette partie du dispositif est, elle aussi, équipée de doubles enveloppes permettant le refroidissement.

➤ Le séparateur situé au sommet du riser va séparer par gravité la partie gaz, de la partie condensée (eau, huile et hydrates) qui redescendra dans un tube parallèle au riser vers la boucle de circulation. Il est localisé au sommet du dispositif et accueille le fluide polyphasique (gaz, liquide, solide) sursaturé en gaz. Le séparateur est constitué d'un cylindre de diamètre externe 5cm et de 220 cm de hauteur. Le fluide polyphasique arrive dans le séparateur par le riser qui pénètre à l'intérieur du séparateur sur une hauteur de 1,7 mètres. Ce tube remontant dans le séparateur est surplombé d'une pièce de « teflon » permettant de briser le jet de liquide. A l'extrémité inférieure du séparateur, se situe un tube de diamètre 1.73cm ramenant le fluide dans la boucle de circulation

➤ Le système de recompression du gaz qui récupère le gaz du séparateur pour le réinjecter au bas du riser après l'avoir recomprimé. Pour cela, nous disposons de deux ballasts contenant de l'eau liquide, dans la partie inférieure, et du méthane gazeux au-dessus. Grâce à la pompe, l'eau contenue dans un des ballasts est injectée dans le second. Ceci a pour effet de comprimer le gaz surplombant l'eau dans le second, et de l'injecter au bas du « riser ».

➤ Le cristalliseur est une section de conduite placée en parallèle de la boucle. Ce cristalliseur a été installé de manière à abaisser très localement la température du fluide pour avoir un point suffisamment froid et initier rapidement la cristallisation. Pour éviter de boucher la section de conduite au niveau du point froid, nous avons décidé de placer ce système sur une petite section parallèle à la boucle.

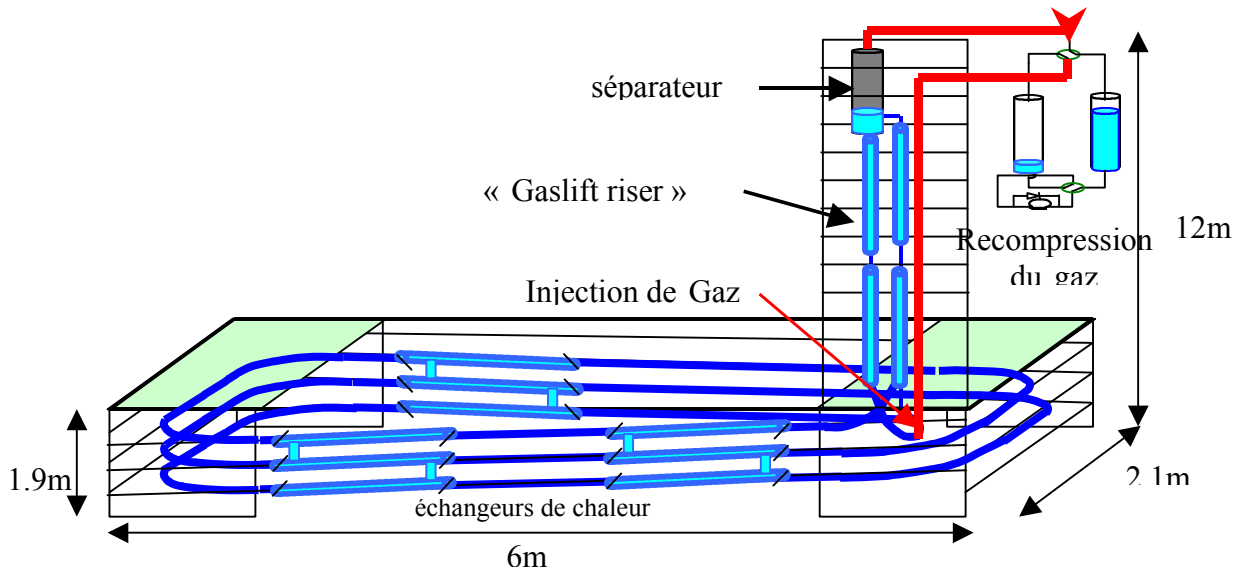


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental.

## PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

L'étude rhéologique des diverses dispersions consiste à étudier le comportement du fluide en circulation dans la conduite, avant et après formation des hydrates.

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

### 1 Etalonnage de l'appareillage

Pour calculer la longueur effective de la boucle de circulation, nous avons procédé à un étalonnage consistant à faire circuler des liquides de viscosité connue à divers températures. Les résultats obtenus ont permis de calculer une longueur effective de boucle de 38.50 mètres sachant que la longueur réelle est de 36.12 mètres. Cette longueur effective considère les pertes de charges dues à la géométrie du système.

### 2 Préparation de l'émulsion

Le volume d'émulsion est de 7.9 litres. Les fractions massiques d'eau dans le dodécane varient de 5 à 30%. Les additifs sont le E102b et l'IPE 202 ; ils nous sont fournis par l'Institut Français du Pétrole. La fraction massique d'additif est calculée par rapport à la masse de dodécane présente dans l'émulsion. L'eau et le dodécane sont introduits dans le mélangeur se situant en haut de la boucle de circulation. L'additif est ensuite incorporé dans l'émulsion. Après une dizaine de minutes de mélange, la boucle est remplie à pression atmosphérique par gravité.

### 3 Etude rhéologique des émulsions eau dans huile

Lorsque la boucle est remplie, de l'air comprimé est injecté en bas du riser pour mettre en circulation le fluide, à pression atmosphérique. Une fois que la température de la boucle est stabilisée, l'étude rhéologique peut être réalisée en faisant varier le débit d'air comprimé pour faire varier le débit de fluide dans la boucle. Cette étude est réalisée systématiquement avant chaque étude de cristallisation. Le débit de fluide étant compris entre 0 et 220L/h l'écoulement reste laminaire tout au long de l'étude.

A chaque changement de débit, un prélèvement de 25 mL d'émulsion est effectué afin de mesurer la taille des gouttes d'eau dans l'émulsion à l'aide d'un turbidimètre de type AELLO.

#### 4 Etude de la formation d'hydrates de méthane

Après l'étude rhéologique à pression atmosphérique, qui sert à caractériser l'émulsion, il est procédé à l'arrêt de la circulation de la boucle par l'air comprimé de façon à connecter le système de compression du méthane. Pour ce faire, nous mettons préalablement en contact le système de recompression et la boucle. Les ballasts étant déjà sous pression, une pressurisation préalable de la boucle à partir des ballasts est effectuée. Le système complet (boucle de circulation et système de recompression) est ensuite pressurisé jusqu'à 7 MPa. Le système est alors remis en circulation par injection du méthane au bas du « riser ». On observe alors une baisse de la pression correspondant à la solubilisation du méthane. Lorsque le débit, la pression et la température de l'émulsion sont stabilisés, le système est repressurisé une seconde fois jusqu'à 7 MPa. On observe à nouveau une baisse de pression correspondant à la solubilisation du méthane, mais moins importante que la première. Avec ce protocole opératoire, la pression finale atteinte est d'environ 6,5 MPa. Ensuite, le cryothermostat du point froid est mis en fonctionnement jusqu'à l'apparition des premiers cristaux. La cristallisation apparaît sur la figure 2 par un pic de température et une baisse de pression statique dans la boucle. Ensuite, le système est laissé évoluer librement dans la conduite.

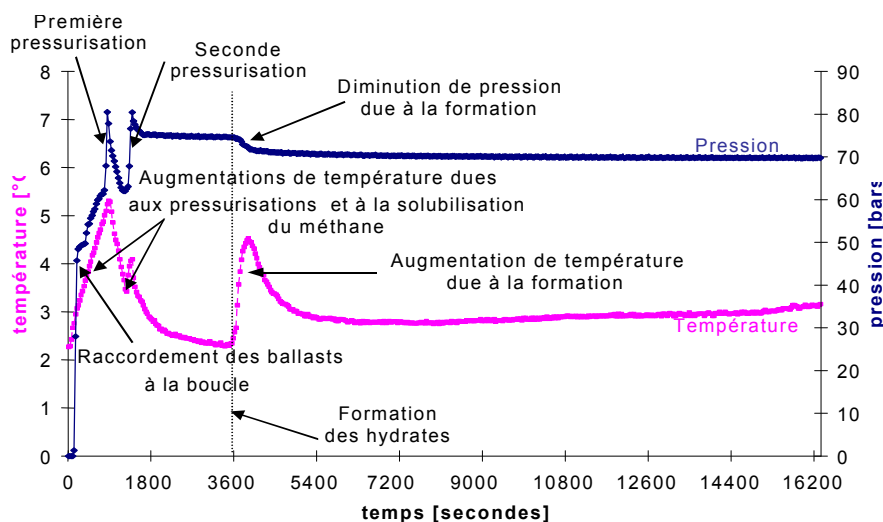


Figure 2 : évolution de la pression et de la température lors de l'étude de la formation d'hydrate

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux présentés dans cet article concernent l'influence des additifs sur la rhéologie de la suspension. L'étude expérimentale est divisée en différentes parties :

#### 1 Caractérisation rhéologique de l'émulsion.

Nous utilisons l'équation de Hagen-Poiseuille, valable pour un fluide newtonien, sera utilisée pour la détermination de viscosité ( $\mu$ ) à partir du débit ( $Q$ ) et des pertes charges linéaires ( $\Delta P/L$ ) engendrées par l'écoulement :

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

Comme le montre les figures 3a et 4a, la viscosité des émulsions reste inchangée quand le débit est supérieur à 80L/h. L'augmentation de la viscosité pour des débits inférieurs est

certainement due à la décantation rapide de l'émulsion. Nous considérons donc que les émulsions sont newtoniennes pour des débits supérieurs à 80L/h. La teneur de l'huile en additif IPE 202 n'a pas d'influence sur la valeur de la viscosité (cf, figure 3a). Effectivement, pour une teneur en eau donnée, la taille des gouttes formées par cisaillement ne dépend pas de la teneur en IPE 202 (cf, figure 3b).

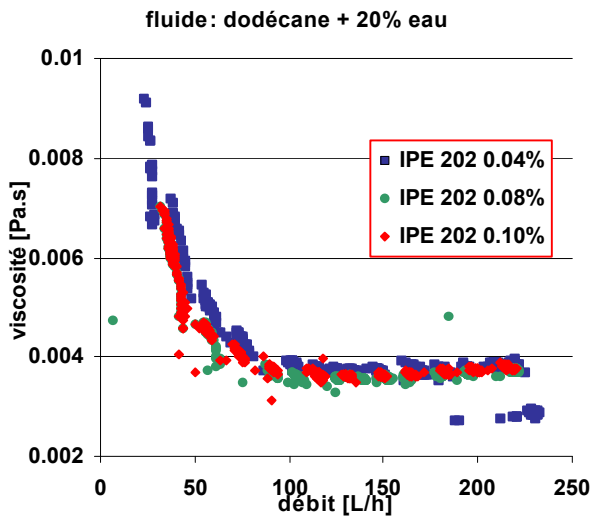


Figure 3a: Effet de l'additif IPE 202 sur la rhéologie des émulsions

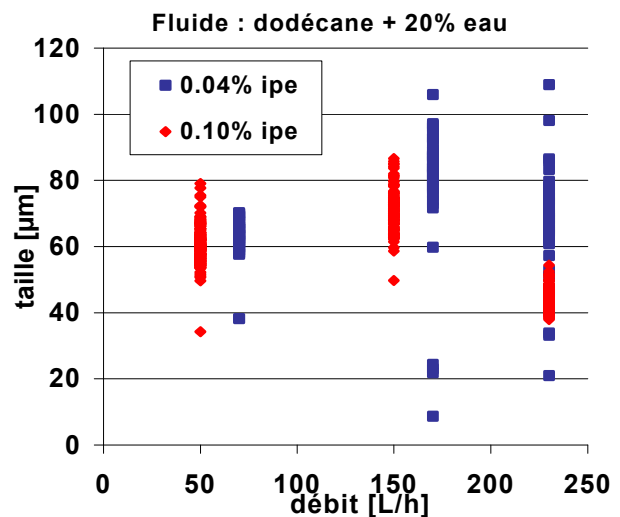


Figure 3b: Effet de l'additif IPE 202 sur la taille des gouttes

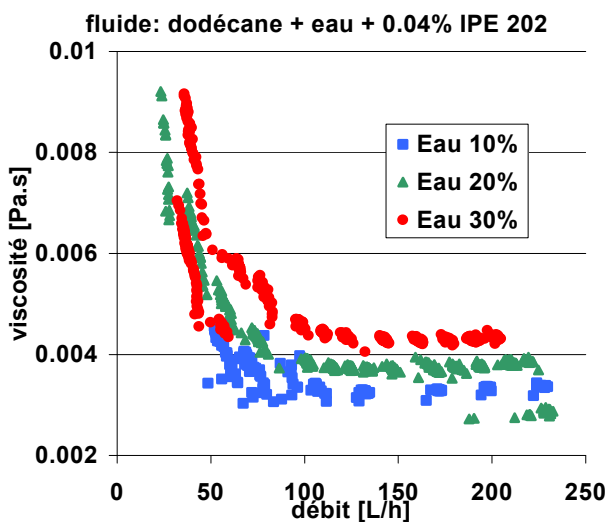


Figure 4a: Effet de la teneur en eau sur la rhéologie des émulsions

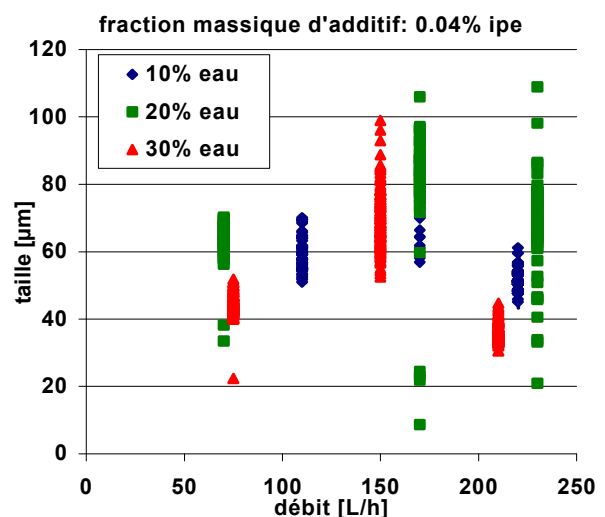


Figure 4b: Effet de la teneur en eau sur la taille des gouttes dans les émulsions

Par contre, l'augmentation de la teneur en eau de l'émulsion crée une augmentation de sa viscosité qui est essentiellement due à la concentration en particule et non pas à la taille des gouttes qui elle est sensiblement constante (cf figure 4b).

La formation des hydrates engendre une chute de pression, une augmentation des pertes de charges et une diminution du débit. La chute de pression et la mesure de  $\Delta P$  dans la conduite de longueur  $L$  et diamètre  $D$  sont enregistrées sans interruption ce qui nous permet de calculer la contrainte de cisaillement à la paroi et la vitesse de cisaillement à la paroi et ensuite de calculer la viscosité apparente de la suspension. Les viscosités apparentes avant et après cristallisation des hydrates sont comparées sur la figure 6.

L'additif est ici un dispersant (E102B) qui agit en tant qu'émulsifiant des gouttelettes d'eau avant la cristallisation d'hydrate de gaz, et en tant qu'anti-agglomérant des particules après l'apparition des premiers cristaux. Ce comportement a été précédemment identifié pour le même système dans un réacteur fermé (Fidel-Dufour et Herri, 2001) et est ici vérifié en conditions réelles dans la boucle d'écoulement.

La figure 6 montre qu'il existe une valeur optimale de la concentration en additif pour laquelle la viscosité apparente de l'émulsion est la moins perturbée par la formation d'hydrates. Pour une teneur en eau de 10% massique par rapport à la masse en huile, la teneur optimale d'additif est de 0.3% massique par rapport à la masse en huile. En effet, avec cette teneur en E102B, la viscosité apparente est de 2.2 mPa.s pour l'émulsion et augmente jusqu'à 2.6 mPa.s lors de la cristallisation. Alors que pour une teneur de 0.1% la viscosité augmente jusqu'à 3.7 mPa.s lors de la formation des hydrates. Ce pourcentage optimal d'additif évolue avec la teneur en eau. Lorsque l'émulsion est composée de 20% d'eau, la quantité d'additif nécessaire, pour ne pas obstruer la conduite (viscosité apparente très grande), est supérieure à 0.5%.

Le taux de conversion est calculé avec la diminution de pression de méthane due à la cristallisation. En faisant l'hypothèse que tous les cristaux formés ont la même stœchiométrie, c'est-à-dire 1 mole de gaz pour 5.75 moles d'eau, nous pouvons calculer le taux de conversion d'eau en hydrates de méthane. Les études expérimentales réalisées sur des émulsions contenant 15% d'eau ont montré que plus la quantité d'additif incorporée à l'émulsion augmente et plus le taux de conversion diminue (voir figure 5). De plus, il est intéressant de noter que seulement 40% de l'eau est convertie en hydrate. Cela signifie que les hydrates, en se formant à la périphérie des gouttelettes, stoppent ensuite la croissance des cristaux par blocage de la diffusion de méthane vers le cœur de la goutte. Cette eau peut être à l'origine des phénomènes de « gélification ou prise en masse » observés lorsque l'on augmente brutalement la turbulence comme nous avons pu le faire par exemple en réacteur fermé.

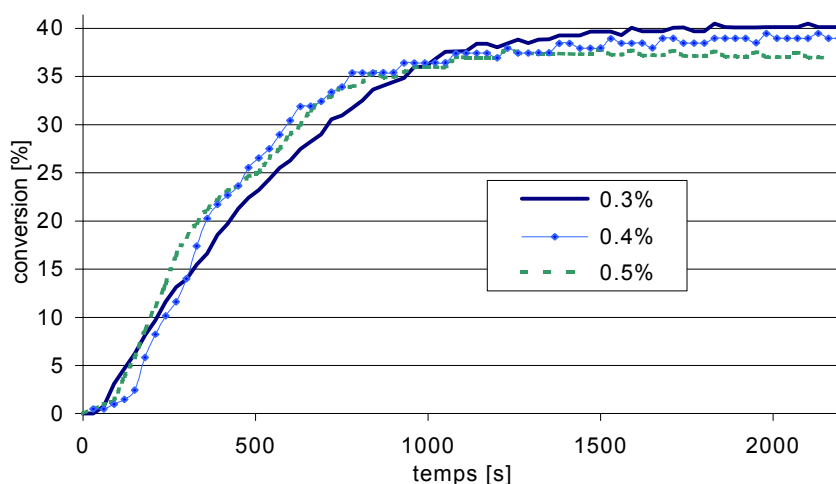


Figure5 : effet de la teneur en additif E102b sur le taux de conversion en hydrates.



### Emulsion : 15% eau/dodécane

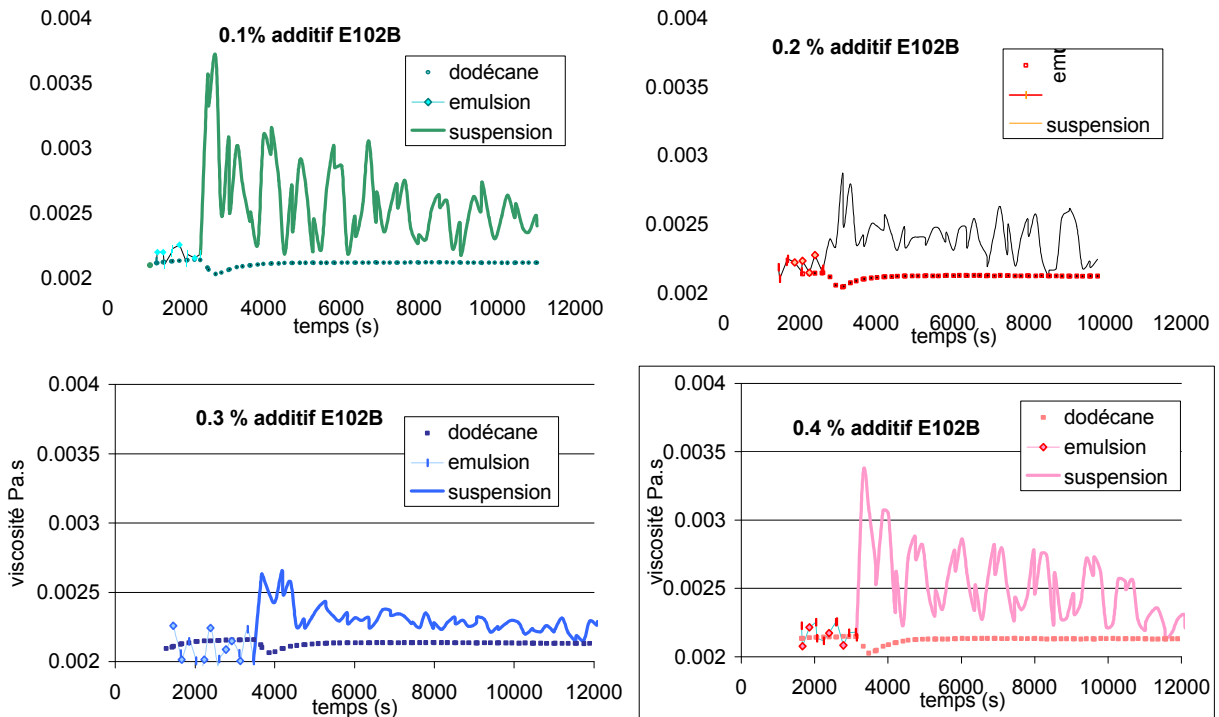


Figure 6 : effet de la teneur en additif E102b sur la viscosité des dispersions :10% eau/dodécane

## CONCLUSIONS

Les études réalisées sur les émulsions ont montré que la taille des gouttes formées varie peu avec la teneur en additif et que l'augmentation de la teneur en phase dispersée (eau) augmente la viscosité apparente de l'émulsion.

De même que précédemment, l'incorporation de particules solides au sein d'une émulsion augmente sa viscosité ce qui est perceptible avec la formation d'hydrate dans notre système. L'effet d'un des additifs sur la cristallisation et l'éventuel bouchage de la conduite a été étudié. Il a été observé une teneur optimale pour fluidifier la suspension. L'interprétation de ces résultats, reposant sur la solubilité de l'additif est en cours.

## REFERENCES

- Anderson, V. and J.S. Gudmundson, Flow Properties of Hydrate-in-slurries, in "Gas hydrate, Challenges for the future" pp. 322-329, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021
- Bloys, B., C. Lacey and P. Lynch, "Laboratory Testing and Field Trial of a New Kinetic Hydrate Inhibitor" in "Proc. 27<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference" Houston TX, USA (1995), OTC 7772, pp 691-700, May 1-4 (1995)
- Camargo, R., Palermo, T., Sinquin, A. and P. Glenat, Rheological Characterization of Hydrate Suspensions in oil dominated systems, in "Gas hydrate, Challenges for the future" pp. 906-916, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021
- Cents, A.H.G., Brillman, D.W.F. and G.F. Versteeg, Gas Absorption in an agitated gas-liquid-liquid system, Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp. 1075-1083 (2001)



Fidel-Dufour, A. and J.-M. Herri, Formation and Dissociation of hydrate plugs in a water in oil emulsion, submitted to the 4th international conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 2002

Herri, J.-M., F. Gruy, J.-S. Pic, M. Cournil, B. Cingotti, and A. Sinquin « Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization. Application to the study of kinetic inhibitors », *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, No. 12, pp. 1849-1858 (1999a)

Herri, J.-M., F. Gruy, J.-S. Pic and M. Cournil, «Methane Hydrate Crystallization Mechanism from in-situ Particle Sizing» *AIChE. J.* 45 (3), pp. 590-602 (1999b)

Kelland, M.A., Svartaas, T.M., Ovsthus, J. and T. Namba, A new Class of Kinetic inhibitor, in «Gas hydrate, Challenges for the future» pp. 281-293, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021

Larsen, R., C.A. Knight and E.D. Sloan, «Clathrate Hydrate Growth and Inhibition» *Fluid Phase Equilibria* 150-151, pp.353-360 (1998).

Linek, V. and P. Benes, A study of the mechanism of gas absorption into oil-water emulsions, *Chemical Engineering Science*, Vol. 31, pp. 1037-1046 (1976)

Lederhos, J.P., Long, J.P., Sum, A., Christiansen R.L. and E.D. Sloan, Effective Kinetic inhibitors for Natural Gas Hydrates, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 8, pp. 1221-1229 (1996)

Lund, A., O. Urdahl and S.S. Kirkhorn, «Inhibition of Gas Hydrate Formation by Means of Chemical Additives-II : An Evaluation of the Screening Method.» *Chem. Eng. Sci.* 51 (13), pp. 3449-3458 (1996).

Matthews, P.N., Notz, P.K., Widener, M.W. and G. Prukop, Flow Loop Experiments Determine Hydrate Plugging Tendencies in the Field, in «Gas hydrate, Challenges for the future» pp. 330-338, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021

Palermo, T. and S.P. Goodwin, Pilot Loop Tests of a Threshold Hydrate Inhibitor, in «Gas hydrate, Challenges for the future» pp. 339-249, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021

Palermo, T., Argo, C.B., Goodwin, S.P. and A. Henderson, Flow loop Tests on a novel Hydrate inhibitor to be deployed in the North Sea ETAP Field, in «Gas hydrate, Challenges for the future» pp. 355-265, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021

Pic, J.-S., Herri, J.M, and M. Cournil, Mechanisms of Methane Hydrate Crystallization in a Semi-batch Reactor : Influence of a Kinetic Inhibitor (Polyvinylpyrrolidone), *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol 912, p. 564-575, 2000

Pic, J.-S., Herri, J.M, and M. Cournil, Experimental influence of kinetic inhibitors on methane hydrate particle size distribution during batch crystallization, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, June 2001

Talley, L.D., Mitchell. G.F. and R.H. Oelfke, Comparison of Laboratory Results on Hydrate Induction Rates in a THF Ring, High Pressure Rocking Cell, Miniloop and Large Flowloop, in «Gas hydrate, Challenges for the future» pp. 314-321, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912 (2000) New York Academy of Sciences, New York 10021

Urdahl, O., A. Lund, P. Mork and T.N. Nilsen, «Inhibition of Gas Hydrate Formation by Means of Chemical Additives»I. Development of an Experimental Set-up for Characterization of Gas Hydrate Inhibitor Efficiency with Respect to Flow Properties and Deposition» *Chem. Eng. Sci.* 50, pp. 863-870 (1995).