



HAL
open science

Influence des cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux

Olivier Bonnefoy

► **To cite this version:**

Olivier Bonnefoy. Influence des cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux. Energie électrique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT: . tel-00009658

HAL Id: tel-00009658

<https://theses.hal.science/tel-00009658>

Submitted on 4 Jul 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »



THESE DE DOCTORAT
Spécialité : **Génie des Procédés**

présentée par

Olivier BONNEFOY

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

Sujet de la thèse :

**INFLUENCE DE CRISTAUX D'HYDRATES DE GAZ OU DE GLACE
SUR LA PERMEABILITE D'UN MILIEU POREUX**

Soutenue le 8 mars 2005 devant le jury composé de :

MM.	HENRY, Pierre	Président	Directeur de recherche CNRS, Collège de France
	KUHS, Werner	Rapporteur	Professeur, Université de Göttingen
	ABLITZER, Denis	Rapporteur	Professeur, Ecole des Mines de Nancy
	HERRI, Jean-Michel	Examineur	Maître-assistant, Ecole des Mines de Saint-Etienne
	GRUY, Frédéric	Examineur	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
	COURNIL, Michel	Examineur	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
	GRAULS, Dominique	Invité	Ingénieur, Total
	JEANNIN, Laurent	Invité	Ingénieur, Institut Français du Pétrole

à la mémoire de Mathieu

Remerciements

Lorsqu'au printemps 2000, j'ai décidé de quitter l'industrie pour faire un bout de chemin dans l'enseignement et la recherche, l'idée s'est rapidement imposée de reprendre contact avec Michel Cournil, mon ancien professeur de l'EMSE, pour lui demander des conseils et choisir un laboratoire où je pourrais faire une thèse. A ma grande surprise, ce choix s'est avéré très rapide puisqu'il m'a invité à poser ma candidature dans le laboratoire qu'il allait diriger bientôt, au centre SPIN même. Pour ce geste et pour le caractère généreux et bienveillant de son accueil, ...

Il s'est ensuivi quelques années de travail, pendant lesquelles mes deux maîtres – Jean-Michel Herri dans le rôle de directeur de thèse, secondé de Frédéric Gruy au poste de co-directeur – m'ont initié à l'art de la recherche. Jour après jour, ils m'ont montré certaines des qualités qui font, d'un chercheur, un scientifique qui trouve : l'innovation et la rigueur, l'esprit d'équipe et de réseau, la persévérance et l'étonnement. Pour ces exemples qu'ils m'ont donnés, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et aussi pour l'ambiance conviviale et fraternelle qu'ils s'attachent à créer, ...

Certaines personnes ne feront que parcourir ce manuscrit pour en extraire une information bien précise. D'autres ont eu le courage de le lire intégralement, ligne après ligne. En premier lieu, il s'agit de mes deux rapporteurs, Werner Kuhs et Denis Ablitzer, ainsi que mes deux directeurs de thèse. Les autres membres du jury (Pierre Henry, Michel Cournil, Dominique Grauls et Laurent Jeannin) l'ont également lu avec attention. Pour le temps qu'ils ont investi dans la lecture et l'honneur qu'ils m'ont fait d'être membres du jury, ...

L'environnement dans lequel ma thèse s'est déroulée est tout aussi décisif. J'ai ainsi pu apprécier la qualité des relations inter-personnelles dans le centre SPIN et bénéficier de l'aide et des conseils de nombreux collègues, dont Joëlle Verney, Solange Micol, Jean-Pierre Bigot, Philippe Breuil, Daniel Garcia et Marc Dumas. Pour le temps qu'ils m'ont généreusement accordé, ...

Quatre entreprises ont accompagné cette thèse dans le cadre du projet ForDiMHyS : Total, Gaz de France, l'Institut Français du Pétrole et le CNRS. Elle ont joué un rôle crucial, tant pour le financement du matériel expérimental que pour l'orientation des recherches et l'analyse critique des résultats scientifiques. Au fil des réunions, nos relations se sont enrichies et j'ai maintenant le plaisir d'entretenir des liens amicaux avec Pierre Henry (CNRS), Laurent Jeannin, Anne Sinquin, Gérard Renard, Thierry Palermo, Patrick Egermann et Roland Vially (IFP), Jean-Louis Peytavy et Dominique Grauls (Total), Béatriz Pedrera, Laurent Nicolas, Laurent Dordain et Nicolas Henn (GDF) et Jean-Pierre Montfort (ENSIACET). Pour leur soutien et leur confiance, ...

Les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ne sont pas tombés du ciel, loin s'en faut. Ils sont le fruit d'un long et patient travail mené par une équipe de choc, composée de Fabien Chauvy, Richard Drogo et Alain Lallemand. Pour chacun des dispositifs expérimentaux que j'ai utilisé (et il y en a eu!), il a fallu rassembler les bonnes idées, tracer les premières ébauches au tableau noir, réaliser des prototypes et les améliorer, encore et encore, jusqu'à ce qu'ils permettent d'atteindre l'objectif fixé. Pour leur esprit de solidarité, leur disponibilité et leurs compétences qu'ils ont à coeur de développer, ...

Remerciements

Parallèlement, l'état de l'art dans le domaine des hydrates n'a pu être dressé que grâce à l'aide de la maîtresse des bibliothèques, la patronne des écritures. En un mot comme en mille, grâce à Andrée-Aimée Toucas, documentaliste attitrée du centre SPIN. Pour son entrain et son professionnalisme, ...

Ces années n'ont pas été faites de labeur uniquement, mais aussi d'instant de détente, avec mes deux collocataires successifs, Annie Fidel-Dufour et Nicolas Tonnet, et avec mes collègues de l'École des Mines : Eric Novat, Patrick Cugniet, Duc N'Guyen Hong, Myriam Darbouret, Sandra Jacquier, Kamal Berrada, Assane Thiam, Ana Cameirão, Luc Véchet, Marie-Line Zanota, Mylène Lubert, Ryo Ohmura, Brice Kamga, Abdellah Touil, Marc Kamionka. Pour les galères partagées et les moments agréables passés en leur compagnie, ...

Le destin et moi-même avons sans doute notre part de responsabilité dans la décision de faire une thèse et de s'engager dans l'enseignement et la recherche. Néanmoins, les encouragements sans faille prodigués par mes parents m'ont beaucoup aidé à concrétiser cette aventure, qui marque de manière solennelle la fin de ma période d'apprentissage. L'intérêt constant qu'ont témoigné ma soeur Fabienne et mon beau-frère Mathieu ainsi que les larges sourires de leurs enfants Jérémie et Maïtena m'ont également donné du coeur à l'ouvrage pendant toutes ces années. Enfin, de nombreux amis et amies m'ont encouragé et inspiré, chacun à sa manière : Dôme, Heidi, Guillaume, Saft, Marco, Caro, Sébastien, Laetitia, Aga, Marc, Franck, Véronique et une paire d'autres encore. Pour ces moments précieux passés en leur compagnie, ...

... je tiens à vous remercier très chaleureusement.

Résumé

La première partie est une étude bibliographique. Nous étudions les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates dans un milieu bulk et la composition des phases solide et liquide. Nous décrivons ensuite les écoulements dans les milieux poreux. Enfin, nous fusionnons les deux approches en étudiant l'influence du confinement sur la stabilité des hydrates. Un champ offshore (Blake Ridge) et un champ on-shore (Mallik) sont décrits dans le détail. Ce dernier servira de base aux simulations numériques ultérieures.

La deuxième partie est consacrée aux expériences. Leur but est de mesurer la perméabilité d'un sédiment contenant des cristaux. Pour nous rapprocher des conditions géologiques naturelles, les cristaux sont réalisés en l'absence de phase gazeuse. Il s'avère que les hydrates se forment de manière très hétérogène dans le milieu poreux et ceci rend les mesures non représentatives. Nous pensons que ce résultat est général et qu'à l'échelle de temps du laboratoire, la formation d'hydrates de gaz répartis uniformément dans un milieu poreux est très difficile. Pour contourner cette difficulté, nous montrons de manière théorique que les cristaux de glace ont un comportement analogue aux cristaux d'hydrate (du point de vue des forces de Van der Waals qui gouvernent l'agglomération). Ceci nous permet de calculer la constante de Hamaker des hydrates. La deuxième série d'expériences s'intéresse donc à la perméabilité d'un milieu poreux non consolidé et sous contrainte dont les pores sont occupés par des cristaux de glace. Deux populations de grains de silice sont utilisées pour former le milieu poreux : 3 mm et 200 μm . Avec les gros grains, les résultats font apparaître deux seuils : pour des saturations plus faibles que le seuil inférieur, la présence des cristaux n'affecte pas la perméabilité. Pour des saturations plus grandes que le seuil supérieur, la perméabilité est quasiment nulle (phénomène de percolation). Entre les deux, la perméabilité décroît exponentiellement en fonction de la saturation. Avec les grains fins, la perméabilité décroît avec la même vitesse.

La dernière partie est une étude numérique sur le champ Mallik. Après avoir posé les équations décrivant les transferts massiques et de chaleur dans l'espace et au cours du temps, nous étudions un cas limite unidimensionnel. Ceci nous permet de voir l'influence de la courbe "Perméabilité = f(saturation)" obtenue expérimentalement sur la quantité de gaz produite. Le code proposé permet également d'évaluer différents scénarios de production, dont la dépressurisation assistée par formation de glace.

Abstract

The first part is a bibliographic study. We study the conditions for thermodynamic equilibrium of the hydrates as a bulk medium and the composition of the liquid and solid phases. We then describe the basics of fluid dynamics in a porous medium. Eventually, we merge the two approaches and study the influence of the porous medium on the hydrate stability. An off-shore hydrate field (Blake Ridge) and an on-shore field (Mallik) are precisely described. The latter will be used as a reference case for subsequent numerical simulations.

The second part is devoted to the experiments. Their goal is to measure the permeability of a sediment containing crystals. To get closer to natural geologic conditions, crystals are synthesized in absence of free gas. It turns out that hydrates form in a very heterogeneous way in the porous medium, which makes the measurements non representative. We believe that this result has a general character and that, at the laboratory time-scale, it is difficult, to say the least to achieve a uniform distribution of gas hydrates grown from dissolved gas. To circumvent this difficulty, we show, with a theoretical approach, that ice crystals behave much the same way as the hydrate crystals, concerning the Van der Waals forces that govern the agglomeration. This allows us to calculate the Hamaker constant of the hydrates. The second serie of experiments focuses on the permeability of a non consolidated porous medium under mechanical stress, where the pores are filled with ice crystals. Two silica beads populations are used to form a porous medium : 3 mm and 200 μm . With the large grains, results show two thresholds : for saturations below the lower threshold, the presence of crystals does not modify the permeability. For saturations above the upper threshold, the permeability vanishes almost completely (percolation phenomenon). Between these two limits, the permeability decreases exponentially with the saturation. With the fine grains, the permeability decreases with the same rate.

The last part concerns the numerical study of the Mallik field. We write the equations describing the heat and mass transfers as a function of space and time. Then, we study a one-dimensional limiting case. This allows us to evaluate the influence of the experimentally obtained “Permeability = f(saturation)” curve on the amount of produced gas. The proposed code gives a way to assess different production scenario, as the pressure reduction enhanced by ice formation.

Introduction

L'hydrate de méthane est un solide cristallin blanc, constitué d'eau et de méthane (≈ 13 % en masse). Sa densité est proche de la glace d'eau et il est thermodynamiquement stable à faible température (typiquement inférieure à $20-30^\circ\text{C}$) et forte pression (de quelques dizaines à plus d'une centaine de bars). A l'état naturel, ces conditions se rencontrent dans les pores des roches sédimentaires gisant sous les océans ainsi que sous les sols constamment gelés de Sibérie ou du Canada. Qu'elles soient *off-shore* ou *on-shore*, ces accumulations se forment sur plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'années, par combinaison entre l'eau et le méthane. Ce dernier peut être produit localement par réduction bactérienne du dioxyde de carbone, dérivé de la matière organique enfouie. Il peut aussi être d'origine thermogénique, c'est-à-dire résulter de la scission d'hydrocarbures puis avoir migré depuis les couches profondes où la température dépasse les 150°C jusqu'à un piège formé par une couche argileuse par exemple. Chacune des ces accumulations peut s'étendre sur plusieurs dizaines de kilomètres carrés et quelques dizaines de mètres d'épaisseur.

Les réserves d'énergie que représentent l'ensemble des gisements d'hydrates de méthane sont considérables. Plusieurs études ont tenté d'estimer la quantité de carbone que renferment les hydrates naturels et les chiffres proposés s'affinent au fur et à mesure que se développent les techniques utilisées et se confirment les hypothèses sous-jacentes. Après une baisse des estimations au cours des vingt dernières années, les estimations semblent se stabiliser dans une fourchette de 500 à 2500 Gt [1] pour les hydrates *off-shore*, soit environ un ordre de grandeur de moins que la célèbre "valeur consensus" proposée par Kvenvolden en 1988 [2]. Pour les hydrates *on-shore*, des estimations récentes font état de réserves de l'ordre de 1 Gt. En l'état actuel, ces valeurs représentent deux à dix fois le volume de gaz naturel recensé et ceci explique l'intérêt attentif de l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que des différents Etats.

Les applications technologiques des hydrates ne sont pas non plus à négliger. Citons-en trois à titre d'exemples. La première est le stockage et le transport de gaz sous forme d'hydrates. Dans certains cas, cette option peut être économiquement compétitive si l'on considère qu'un kilogramme de méthane occupe un volume de 339 litres lorsqu'il est sous forme de gaz libre (4 bars à -9°C), un volume de 2,5 litres lorsqu'il est liquéfié (4 bars à -142°C) et 8,3 litres lorsqu'il est piégé dans les hydrates (4 bars à -10°C). La deuxième application est le stockage d'énergie. Cette idée repose sur le fait que la cristallisation des hydrates s'accompagne d'une libération d'énergie vers le milieu environnant et, à l'inverse, leur dissociation se produit en prélevant de l'énergie au milieu environnant. A titre de comparaison, la chaleur latente de changement de phase est de 423 kJ.kg^{-1} pour la dissociation des hydrates, de 334 kJ.kg^{-1} pour la fusion de la glace et de 2263 kJ.kg^{-1} pour la vaporisation de l'eau. La troisième application concerne la purification des gaz. En présence d'un mélange gazeux, la proportion d'un constituant dans la phase hydrate diffère, en principe, de celle dans la phase gazeuse et le procédé de cristallisation fractionnée peut alors être mis à profit pour séparer les gaz.

L'impact environnemental d'une exploitation industrielle des gisements d'hydrates est une question majeure qu'il convient de traiter avec conscience. Sur le court terme et au niveau local, tout d'abord, le forage d'un champ *off-shore* n'est pas sans risques. En effet, les hydrates jouent parfois un rôle de ciment entre les grains d'une couche sédimentaire et leur dissociation peut conduire à un effondrement du sous-sol marin, et des éventuelles plate-formes qu'il supporte. Ce phénomène de déstabilisation des couches sédimentaires a déjà été observé dans le passé, indépendamment de la présence de l'Homme. Ainsi, la dissociation rapide et massive d'hydrates au large des côtes de la Norvège aurait provoqué, il y a 7000 ans, un glissement de

terrain sous-marin à l'origine d'un tsunami qui inonda les côtes Islandaises jusqu'à une altitude de vingt mètres. Par ailleurs, les inévitables relargages de méthane gazeux associés à ces événements créent une atmosphère explosive et irrespirable, que certains auteurs tiennent pour responsable des événements tragiques s'étant déroulées dans le triangle des Bermudes. Sur le long terme, l'exploitation des gisements d'hydrates est de nature à aggraver l'effet de serre. En effet, sans parler du méthane dont le coefficient de nuisance est vingt fois plus élevé que le dioxyde de carbone, la combustion du méthane récupéré libère du dioxyde de carbone en quantités égales et contribue ainsi activement au réchauffement du climat. La question de savoir si la présence de gisements d'hydrates peut lui donner un caractère "explosif" n'est pas encore tranchée. Une possibilité consiste à dire que l'augmentation de température va provoquer la dissociation de davantage d'hydrates et alimenter un cercle vicieux qui nous serait fatal; une autre que la fonte des glaces va provoquer une augmentation du niveau de la mer et donc de la pression dans les champs d'hydrates et finalement empêcher leur dissociation ultérieure, ce qui dégagerait de toute responsabilité les accumulations d'hydrates non exploitées. Sans permettre de trancher ce débat définitivement, il faut tout de même noter que les préhistoriens [3] attribuent maintenant l'extinction massive de vie du Jurassique, il y a 183 millions d'années, à la dissociation rapide et massive d'hydrates de méthane. Par *rapide et massive*, il faut entendre que l'équivalent de 20% des hydrates de gaz actuellement recensés sur terre se seraient dissociés au cours de 5000 ans environ.

Le piégeage du dioxyde de carbone sous forme d'hydrates représente une perspective attrayante pour juguler l'augmentation de sa teneur dans l'atmosphère. Le simple dépôt d'hydrates de dioxyde de carbone dans les fosses abyssales a été interdit en 1996 dans le protocole de la Convention de Londres, au motif que l'acidification résultante de l'eau perturberait le biotope dans des proportions inacceptables et que rien ne garantit à coup sûr l'absence de fuites vers l'atmosphère. Le piégeage consiste donc à injecter du dioxyde de carbone à l'état super-critique dans des réservoirs aquifères où les conditions de pression et température sont telles que les hydrates peuvent cristalliser et piéger de manière durable le gaz honni. A ce jour, cette solution ne semble pas avoir été mise en oeuvre. En revanche, l'injection de dioxyde de carbone dans une formation sableuse surmontée d'une couche quasi-imperméable est opérationnelle depuis 1996 en mer du Nord (plate-forme de Sleipner). Deux études, menées en 1999 et 2001 ont permis d'observer les mouvements du CO₂ supercritique dont la densité est inférieure à celle de l'eau. Les résultats parus en 2004 font état d'un comportement globalement satisfaisant. Le phénomène de dissolution des roches constituant le toit de ce piège est en cours d'investigation mais ne semble pas entamer la confiance des dirigeants de la société Norvégienne Statoil qui poursuit l'injection au rythme de 1 Mt/an.

La production d'un réservoir d'hydrates de gaz peut se faire de différentes manières. Actuellement, les trois scénarios les plus couramment étudiés sont la dépressurisation, la stimulation thermique ou l'injection d'un additif.

- la dépressurisation est le mode de production le plus intuitif. Il consiste à forer un puits et, à l'aide de pompes aspirantes, à faire chuter la pression dans le réservoir au point que les hydrates deviennent thermodynamiquement instables et se dissocient en eau liquide et en gaz libre. Ces deux fluides migrent alors dans des proportions variables *via* le puits vers la surface où ils seront séparés.
- la stimulation thermique aboutit à la dissociation des hydrates par élévation de température. Pour la mettre en oeuvre, cette méthode requiert le forage d'un puits où de la vapeur d'eau ou de l'eau chaude est injectée et d'un second puits où l'eau et le gaz sont soutirés.
- l'injection d'additif utilise le même dispositif que la stimulation thermique. Cependant, au lieu de modifier les conditions de pression et température pour provoquer la dissociation des hydrates, l'additif déplace la frontière du domaine de stabilité des hydrates et, de fait, les place dans des conditions de dissociation.

Les coûts d'exploration et de production se chiffrant à plusieurs centaines de millions de dollars, il importe de réaliser des études préalables les plus exhaustives et précises possibles.

La perméabilité d'un réservoir contenant des cristaux d'hydrates est à ce titre un paramètre clé dans l'évaluation de la faisabilité technique et de la rentabilité économique de l'exploitation d'un gisement d'hydrates. En effet, c'est un exemple parmi tant d'autres, il est facile d'imaginer que les hydrates peuvent, au-delà

d'une certaine proportion dans l'espace poreux, non seulement réduire la mobilité des fluides à extraire mais l'annuler purement et simplement. Nous avons donc investigué cet aspect en fournissant des efforts appuyés pour obtenir des valeurs expérimentales de la perméabilité. Nous avons choisi de mesurer cette dernière dans le cas où les cristaux se sont formés en l'absence de gaz libre, afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions de formation de la majorité des accumulations *off-shore*. Cette contrainte s'est avérée assez forte et, après quelques expériences instructives menées avec des hydrates de gaz, nous avons cherché un analogue. Pour cela, nous avons conduit une réflexion théorique [4] sur les forces d'attraction entre les cristaux d'hydrates et la surface des grains de sédiment. Elle nous a montré que la glace d'eau présente un comportement très similaire à celui des hydrates et constitue ainsi un candidat analogue idéal¹. Une deuxième série d'expériences, réalisées avec des cristaux de glace, nous a alors permis d'atteindre le résultat visé, à savoir mesurer expérimentalement la dépendance de la perméabilité d'un milieu poreux vis-à-vis de sa teneur en cristaux. Une dernière partie présente les bases nécessaires à une modélisation numérique de l'influence de la loi de perméabilité sur le potentiel de production d'un gisement modèle inspiré du réservoir Mallik 2L-38 au Canada. Ce manuscrit résume les principaux résultats de ces expériences et considérations théoriques. L'annexe contient également une courte étude permettant de calculer l'indice de réfraction des hydrates de gaz [5].

Ce travail se place dans le cadre du projet ForDiMHyS (**F**ormation and **D**issociation of **M**ethane **H**yrates in **S**ediments) qui a lié l'Ecole des Mines de Saint-Etienne à trois sociétés industrielles (Total, Gaz de France et l'Institut Français du Pétrole). Ce projet, en collaboration avec le CNRS, avait pour objectif initial d'étudier la formation d'hydrates de méthane ainsi que leur dissociation dans des milieux poreux sédimentaires. Il ambitionnait de mesurer, en fonction de la teneur en hydrates des sédiments, la perméabilité hydraulique, la résistivité électrique, la conductivité thermique ainsi que la vitesse de propagation d'ondes sismiques mais des difficultés expérimentales ont amené les différents partenaires à redéfinir l'objectif et à se focaliser sur la mesure de la perméabilité, ainsi que l'illustre ce manuscrit. Ces travaux ont donné lieu à la publication de deux articles dans des revues à comité de lecture (voir l'annexe) et, à l'heure où ces lignes sont écrites, un troisième article est soumis à la critique.

Nous vous souhaitons une lecture agréable.

¹Disons en passant que cette étude théorique peut s'avérer un point de départ intéressant pour étudier les phénomènes d'agglomération des cristaux d'hydrates en suspension.

Table des matières

I	Etude bibliographique	1
1	Les hydrates de gaz	3
1.1	Définitions	3
1.2	Aspects structuraux	3
1.2.1	Echelle moléculaire	4
1.2.2	Echelle macroscopique	5
1.2.3	Analogie avec la glace	6
1.3	Aspects thermodynamiques	6
1.3.1	Introduction	6
1.3.2	Diagrammes de phase	7
1.3.2.1	Description qualitative	7
1.3.2.2	Description quantitative	8
1.3.3	Analogie entre l'adsorption et la formation d'hydrate	10
1.3.3.1	Analogie	10
1.3.3.2	Définition de la constante de Langmuir	12
1.3.4	Composition de l'hydrate	12
1.3.4.1	Hydrate stoechiométrique	12
1.3.4.2	Hydrate réel	13
1.3.5	Masse volumique de l'hydrate	13
1.3.6	Calcul de la constante de Langmuir à partir de la courbe d'équilibre HLV	14
1.3.6.1	Introduction	14
1.3.6.2	Expression de la condition d'équilibre HLV	14
1.3.6.3	Calcul du terme $\mu_{eau}^H - \mu_{eau}^\beta$	14
1.3.6.4	Calcul du terme $\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0$	15
1.3.6.5	Calcul du terme $\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^0$	15
1.3.6.6	Expression finale	16
1.3.7	Calcul du potentiel d'interaction	16
1.3.7.1	Méthode de Van der Waals & Platteeuw	17
1.3.7.2	Méthode de Parrish & Prausnitz	17
1.3.7.3	Méthode utilisant le potentiel de Kihara	18
1.3.7.4	Méthode pour grosses molécules	18
1.3.7.5	Compléments	18
1.3.8	Fugacité du gaz	19
1.3.8.1	Définitions	19
1.3.8.2	Simplifications	20
1.3.8.3	Calcul direct	20
1.3.8.4	Calcul par une équation d'état	20
1.3.9	Solubilité du gaz dissous en présence de gaz libre	22
1.3.9.1	Cas des gaz fortement solubles	22
1.3.9.2	Cas des gaz faiblement solubles	24
1.3.10	Solubilité du gaz dissous en l'absence de gaz libre	26
1.3.10.1	Données expérimentales	27

Table des matières

1.3.10.2	Modèles	27
1.3.11	Solubilité sur le domaine entier	28
1.4	Aspects cinétiques	28
1.4.1	Description de la germination	30
1.4.2	Application aux hydrates de méthane et de dioxyde de carbone	30
1.5	Aspects expérimentaux	31
1.5.1	Principes généraux	31
1.5.1.1	Paramètres influençant le temps de germination	31
1.5.1.2	Paramètres influençant le temps de croissance	31
1.5.2	Protocoles de formation des hydrates	32
1.5.2.1	Voie sèche	32
1.5.2.2	Voie semi-sèche et semi-humide	33
1.5.2.3	Voie humide	33
1.5.3	Appareillages et instrumentation	33
1.5.4	Littérature	34
2	Les milieux poreux	35
2.1	Caractérisation du milieu poreux	35
2.1.1	Morphologie	35
2.1.1.1	Forme des grains et des pores	35
2.1.1.2	Tailles absolues des grains et des pores	35
2.1.1.3	Tailles relatives des grains et des pores	37
2.1.2	Topologie	38
2.1.3	Saturations	38
2.2	Écoulements monophasiques dans les milieux poreux	38
2.2.1	Phénoménologie de l'écoulement	38
2.2.1.1	Régimes d'écoulement	39
2.2.1.2	Régimes laminaire et turbulent	39
2.2.2	Écoulement en régime laminaire	39
2.2.2.1	Domaine linéaire	39
2.2.2.2	Domaine non-linéaire	40
2.2.3	Modèles de perméabilité	40
2.2.3.1	Modèle des tubes capillaires	41
2.2.3.2	Modèle des fissures	41
2.2.3.3	Modèle de Carman-Kozeny	41
2.2.3.4	Corrélation pour un empilement de sphères	41
2.2.3.5	Cas non linéaire	42
2.3	Écoulements biphasiques dans les milieux poreux	43
2.4	Méthodes expérimentales de mesure de la perméabilité	43
2.4.1	Effet d'échelle	43
2.4.2	Effet des pressions sur la perméabilité	45
2.4.3	Méthode par écoulement stationnaire	45
2.4.4	Méthode par écoulement quasi-stationnaire	45
2.4.5	Méthode de l'impulsion de pression	46
2.4.6	Méthode par écoulement alternatif sinusoïdal	46
3	Les hydrates dans les milieux poreux	47
3.1	Enjeux énergétiques et climatiques	47
3.1.1	Estimation des quantités d'hydrates sur terre	47
3.1.2	Enjeux énergétiques et exploitation industrielle des champs hydratifères	48
3.1.3	Enjeux environnementaux et climatiques	48
3.2	Rudiments de sédimentologie	49
3.2.1	Les temps géologiques	49
3.2.2	Les roches sédimentaires	50

3.2.3	Les paysages sous-marins	50
3.2.4	Dans les pores des roches sédimentaires	51
3.2.5	Le méthane dans les sédiments	52
3.2.6	Les moyens d'investigation de la géophysique	52
3.3	Influence du confinement sur la glace et les hydrates	53
3.3.1	Echelle du pore	53
3.3.1.1	Influence des forces capillaires sur les conditions de formation de la glace	53
3.3.1.2	Influence des forces capillaires sur les conditions de formation des hydrates	54
3.3.1.3	Influence des forces capillaires sur l'enthalpie de fusion des hydrates	56
3.3.1.4	Fusion de surface de la glace et de l'hydrate	57
3.3.2	Echelle centimétrique	57
3.3.2.1	Intégrité du milieu poreux	57
3.3.2.2	Connectivité de la phase non mouillante	58
3.3.2.3	Synthèse graphique	58
3.4	Etude d'un gisement on-shore : Mallik 2L-38	59
3.4.1	Analogie avec le permafrost	59
3.4.2	Description générale du champ Mallik 2L-38	59
3.4.3	Géologie et biostratigraphie	60
3.4.4	Propriétés physiques des sédiments	60
3.4.5	Géochimie de l'eau et des gaz	61
3.4.6	Caractérisation des hydrates	61
3.4.7	Conductivités hydrauliques	62
3.5	Etude d'un gisement off-shore : Blake Ridge	62
3.5.1	Contexte géologique	62
3.5.2	Le méthane	62
3.5.3	Les hydrates	62
3.5.4	Transport du méthane	63
3.5.5	Etude succincte du champ d'Hydrate Ridge	63
 II Expériences de mesure de perméabilité		65
4	Perméabilité d'un milieu poreux contenant des hydrates de gaz	69
4.1	Principe de la mesure expérimentale	69
4.2	Dispositif expérimental n°1	70
4.2.1	Saturateur	70
4.2.2	Pompe	70
4.2.3	Réacteur à piston	70
4.2.4	Cryothermostats	72
4.2.5	Instrumentation	72
4.3	Résultats obtenus avec le dispositif n°1	73
4.3.1	Conditions expérimentales	73
4.3.2	Résultats en l'absence d'un gradient de température	73
4.3.3	Résultats en présence d'un gradient de température	74
4.3.4	Conclusion partielle	75
4.4	Dispositif expérimental n°2	75
4.4.1	Pompe à double-piston	75
4.4.2	Réacteur tubulaire	76
4.5	Résultats obtenus avec le dispositif n°2	77
4.5.1	Protocole	77
4.5.2	Méthode d'analyse des résultats	77
4.5.2.1	Calcul de la perméabilité moyenne	78
4.5.2.2	Calcul de la saturation moyenne	78
4.5.3	Résultat	78

4.6	Synthèse des résultats obtenus avec les hydrates de gaz	78
4.6.1	Résultats	78
4.6.2	Explication	79
5	La glace, un analogue des hydrates	83
5.1	Introduction	83
5.2	Interactions entre molécules	83
5.2.1	Nature des forces en présence	83
5.2.1.1	Interaction d'orientation	84
5.2.1.2	Interaction d'induction	84
5.2.1.3	Interaction de dispersion	84
5.2.2	Effet de retard	84
5.2.3	Théorie de London	84
5.3	Interactions entre corps macroscopiques - Approche microscopique, dite de Hamaker	85
5.3.1	Méthode générale	85
5.3.2	Expressions du potentiel d'interaction	85
5.3.3	Calcul de la constante de Hamaker	86
5.4	Comportement diélectrique de l'hydrate	89
5.4.1	Calcul de la fonction de réponse diélectrique de l'eau liquide	90
5.4.2	Calcul de la fonction de réponse diélectrique de la glace	91
5.4.2.1	Méthode paramétrique	91
5.4.2.2	Calcul direct	91
5.4.3	Calcul de la fonction de réponse diélectrique du gaz libre	93
5.4.4	Calcul de la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate	94
5.4.4.1	Constantes diélectriques statiques	94
5.4.4.2	Cas général	95
5.4.5	Calcul de la fonction de réponse diélectrique d'autres corps	95
5.4.6	Résumé des fonctions de réponse diélectrique	95
5.5	Calcul de la constante de Hamaker - méthode de Lifshitz	96
5.6	Calcul du potentiel d'interaction	97
5.6.1	Philosophie générale	97
5.6.2	Prise en compte de l'effet de retard	98
5.6.2.1	Deux plaques parallèles semi-infinies	98
5.6.2.2	Une sphère et une plaque parallèle semi-infinie	98
5.6.2.3	Deux sphères	99
5.6.3	Application à deux sphères	99
5.7	Conclusions	99
5.7.1	Commentaires préliminaires	99
5.7.2	Conclusion : la glace comme analogue des hydrates	102
6	Perméabilité d'un milieu poreux contenant de la glace	103
6.1	Principe général	103
6.1.1	La glace comme analogue des hydrates	103
6.1.2	Méthode de la cristallisation fractionnée	103
6.2	Matériel expérimental	104
6.2.1	Billes de silice	104
6.2.2	Mélange eau + éthanol	105
6.2.2.1	Conversion masse-volume	105
6.2.2.2	Température de congélation	105
6.2.2.3	Viscosité	105
6.2.2.4	Masse volumique	106
6.2.3	Schéma du montage	108
6.2.3.1	Réacteur n°1	108
6.2.3.2	Réacteur n°2	108

6.2.3.3	Réservoir	109
6.2.3.4	Balance	109
6.2.3.5	Pompe	109
6.2.3.6	Cryothermostats	109
6.3	Protocole opératoire	109
6.3.1	Elaboration du protocole	109
6.3.1.1	Principes sous-jacents à la définition du protocole	109
6.3.1.2	Description du protocole pour le réacteur n°1	111
6.3.1.3	Description du protocole pour le réacteur n°2	112
6.3.2	Méthode d'analyse des mesures	112
6.3.2.1	Détermination du régime d'écoulement	112
6.3.2.2	Estimation de la saturation en glace, du débit et du gradient de pression	113
6.3.2.3	Calcul de la perméabilité	113
6.3.3	Validation du protocole	114
6.3.3.1	Reproductibilité	114
6.3.3.2	Influence de la viscosité	115
6.3.3.3	Influence de la vitesse de refroidissement	115
6.3.3.4	Influence de la concentration du fluide entrant	116
6.4	Résultats expérimentaux pour des billes de 3 mm	116
6.4.1	Perméabilité intrinsèque	116
6.4.2	Analyse d'une expérience typique	118
6.4.3	Résultats expérimentaux	119
6.5	Résultats expérimentaux pour des billes de 200 μm	122
6.6	Synthèse des résultats expérimentaux	122
6.7	Transposition aux hydrates	122

III Modélisation

125

7 Modélisation de la production d'un champ d'hydrates on-shore

127

7.1	Etude bibliographique des modèles de production	127
7.1.1	Thermodynamique des hydrates	127
7.1.1.1	Conditions de stabilité des hydrates	128
7.1.1.2	Solubilité du gaz dissous dans l'eau	128
7.1.1.3	Stoechiométrie de l'hydrate	128
7.1.2	Écoulement des fluides dans le milieu poreux	129
7.1.3	Conservation de la matière dans le milieu poreux	130
7.1.3.1	Conservation du méthane	130
7.1.3.2	Conservation de l'eau	131
7.1.4	Conservation de l'énergie dans le milieu poreux	132
7.1.4.1	Capacités calorifiques, coefficients adiabatique et de Joule-Thomson	132
7.1.4.2	Bilan énergétique	133
7.2	Etude qualitative de la production du champ de Mallik 2L-38	135
7.2.1	Influence de la cinétique de la réaction de dissociation	135
7.2.1.1	Remarques sur les travaux de Kim <i>et al.</i>	135
7.2.1.2	Analogie entre bouchons d'hydrate et milieux poreux hydratés	135
7.2.2	Trois scénarios de production	137
7.2.2.1	Production par dépressurisation classique	137
7.2.2.2	Production par dépressurisation assistée par la glace	138
7.2.2.3	Production par injection d'eau chaude	138
7.2.3	Synthèse	139
7.3	Etude quantitative de la production du champ de Mallik 2L-38	139
7.3.1	Pression, température et stabilité des hydrates	139
7.3.2	Conservation de la masse	139

Table des matières

7.3.2.1	Densités de l'hydrate et du gaz	139
7.3.2.2	Conservation du méthane	140
7.3.2.3	Conservation de l'eau	140
7.3.3	Conservation de la quantité de mouvement	140
7.3.3.1	Perméabilités absolue et relatives	140
7.3.3.2	Pression capillaire	140
7.3.3.3	Viscosité de l'eau	141
7.3.3.4	Viscosité du méthane	141
7.3.4	Conservation de l'énergie	142
7.3.5	Conditions initiales et aux limites	142
7.3.5.1	Conditions initiales	142
7.3.5.2	Conditions aux limites	142
7.3.5.3	Gestion du puits de soutirage	143
7.4	Résolution numérique	143
7.4.1	Transformation des équations de conservation	143
7.4.1.1	Equation de conservation du méthane	143
7.4.1.2	Equation de conservation de l'eau	144
7.4.1.3	Equation de conservation de l'énergie	144
7.4.2	Système d'équations à résoudre dans le champ étudié	144
7.4.2.1	Phases présentes : HL	144
7.4.2.2	Phases présentes : HLV	145
7.4.2.3	Phases présentes : HILV	145
7.4.2.4	Phases présentes : HIV	145
7.4.2.5	Phases présentes : LV	145
7.4.2.6	Phases présentes : ILV	145
7.4.2.7	Phases présentes : IV	146
7.4.3	Système d'équations à résoudre en dehors du champ étudié	146
7.4.4	Discrétisation	146
7.4.4.1	Expression des coefficients a_i	148
7.4.4.2	Expression des coefficients b_i	150
7.4.4.3	Transformation des équations	150
7.4.4.4	Expression des coefficients c_i	151
7.4.5	Synthèse	152
7.5	Résultats préliminaires	154
8	Conclusion	157
8.1	Résumé	157
8.2	Perspectives	159
IV	Annexes	163
A	Equations d'état des gaz formant les hydrates	165
B	Equation d'état du dioxyde de carbone	171
C	Données récapitulatives pour l'hydrate de méthane	173
D	Données récapitulatives pour le dioxyde de carbone	175
E	Formule de la perméabilité pour un perméamètre à drain	177
F	Tableau récapitulatif quelques propriétés du mélange eau + éthanol	181
G	Equation de conservation de l'énergie dans un milieu poreux	183

H	Calcul de l'indice de réfraction de quelques hydrates de gaz	185
I	Calcul de la constante de Hamaker dans quelques systèmes contenant des hydrates	195

Liste des tableaux

1.1	Géométrie et taille des cages [6]	4
1.2	Description cristallographique des hydrates de gaz [6]	4
1.3	Propriétés physiques des hydrates	5
1.4	Enthalpie de dissociation des hydrates	5
1.5	Capacité calorifique des hydrates à 0°C [J/K/mole de gaz]	6
1.6	Similarités entre la glace et les hydrates [6]	7
1.7	Coordonnées des points quadruples Q_1 et Q_2 [6]	8
1.8	Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV selon Kamath	9
1.9	Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV selon cette étude	10
1.10	Paramètres nécessaires au calcul de la densité d'un hydrate	14
1.11	Masse de quelques molécules et atomes entrant dans la composition des hydrates	14
1.12	Constantes physiques pour l'évaluation de l'équation 1.7	16
1.13	Paramètres pour le calcul des constantes de Langmuir selon Munck <i>et al.</i> [7]	17
1.14	Paramètres du potentiel de Kihara pour quelques couples (eau/molécule) [6]	18
1.15	Paramètres pour le calcul des constantes de Langmuir selon Makogon [8]	19
1.16	Constantes nécessaires au calcul de la fugacité	21
1.17	Paramètres nécessaires au calcul de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau	23
1.18	Paramètres pour calculer la constante de Henry avec la corrélation de Holder	26
1.19	Paramètres pour calculer la constante de Henry avec la corrélation de Sloan	26
1.20	Force motrice $\Delta\mu$ pour la cristallisation des hydrates de CH_4 et de CO_2 [kJ/mole]	31
2.1	Diamètres équivalents usuels	36
2.2	Classification des sols selon la taille des grains en millimètres	36
2.3	Appellation des grains en fonction de leur taille exprimée en unités Phi	37
2.4	Porosité de quelques matériaux sédimentaires [%]	37
2.5	Porosité d'empilements de sphères [%]	37
2.6	Perméabilités typiques de quelques matériaux [m^2]	40
2.7	Coefficients permettant de calculer la constante de Kozeny pour un empilement de sphères	42
5.1	Contributions des interactions d'induction, d'orientation et de dispersion (10^{-79}J.m^6) [9]	85
5.2	Fonctions géométriques $f_{(d,geometrie)}$ [10]	86
5.3	Constante de Hamaker pour l'eau et les hydrocarbures placés dans le vide	87
5.4	Sensibilité S_i du résultat final à chacun des paramètres initiaux	89
5.5	Paramètres de la représentation diélectrique de l'eau liquide	90
5.6	Paramètres de la représentation diélectrique de la glace	91
5.7	Coefficients du polynôme interpolant la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate	95
5.8	Paramètres de la représentation diélectrique du quartz et du dodécane. Les pulsations ω_{IR} et ω_{UV} sont données en rad/s.	95
5.9	Constante de Hamaker pour différents systèmes incluant des hydrates ($\times 10^{-21} \text{J}$)	101
6.1	Paramètres pour calculer la fraction massique d'éthanol	105
6.2	Paramètres pour calculer la température de congélation d'un mélange d'eau et d'éthanol	106
6.3	Paramètres pour calculer la masse volumique de l'eau	107

Liste des tableaux

6.4	Paramètres pour calculer la masse volumique et la viscosité d'un mélange eau+éthanol	107
6.5	Influence de la concentration du fluide entrant	117
6.6	Résultats expérimentaux obtenus avec des billes de 3 mm	120
6.7	Résultats expérimentaux obtenus avec des billes de 200 μm	121
7.1	Contenu d'un mètre cube de sédiment	130
7.2	Différence entre les capacités calorifiques massiques à P et V constants pour $T=0^\circ\text{C}$	133
7.3	Constantes pour calculer l'enthalpie et l'énergie interne à $T=0^\circ\text{C}$ et $P=100$ bars	133
7.4	Données du champs Mallik 2L-38	136
B.1	Paramètres pour l'équation d'état du dioxyde de carbone	172
C.1	Paramètres clés de l'hydrate de méthane en fonction de la température et de la pression (Z , ϕ , n , x)	174
D.1	Paramètres clés de l'hydrate de dioxyde de carbone en fonction de la température et de la pression (Z , ϕ , n , x)	176
F.1	Propriétés physiques des mélanges eau+éthanol [11]	182

Table des figures

1.1	Diagramme de phase pour les composés non condensables	8
1.2	Diagramme de phase pour les composés condensables	9
1.3	Diagramme de phase de l'hydrate de méthane	10
1.4	Diagramme de phase de l'hydrate de méthane - Zoom aux alentours de 0°C	11
1.5	Diagramme de phase de l'hydrate de dioxyde de carbone	11
1.6	Diagramme de phase de l'hydrate de dioxyde de carbone - Zoom aux alentours de 0°C	12
1.7	Représentation schématique de l'évolution de la solubilité en fonction de la pression	27
1.8	Lignes iso-solubilité pour l'hydrate de méthane ($\times 1000$)	29
1.9	Lignes iso-solubilité pour l'hydrate de dioxyde de carbone ($\times 1000$)	29
1.10	Protocoles pour synthétiser des hydrates	32
2.1	Fonction de Leverett pour des sables [12]	44
2.2	Allure des perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau	44
3.1	Phénomène de sursaturation capillaire	55
3.2	Phénomène de ségrégation des hydrates	58
3.3	Localisation des hydrates (à gauche) et mode de transport du gaz (à droite)	59
4.1	Vue d'ensemble du dispositif expérimental	69
4.2	Schéma de principe du réacteur à piston	71
4.3	Profil gravé des diffuseurs	72
4.4	Schéma de principe du double-piston	75
4.5	Réacteur tubulaire	76
4.6	Zoom sur le haut du réacteur tubulaire	77
4.7	Relation entre la perméabilité moyenne et la saturation moyenne en hydrate de CO ₂	79
4.8	Concentrations en gaz dissous réelle et à l'équilibre	80
5.1	Constante de Van der Waals entre deux molécules d'hydrates	88
5.2	Constante de Van der Waals entre une molécule d'hydrate et une molécule d'eau	88
5.3	Résidu $R_{(\omega)}$ permettant de calculer la fonction de réponse diélectrique de la glace	93
5.4	Fonctions de réponse diélectrique de la glace (origine : Seki et ce travail)	94
5.5	Résumé des fonctions de réponse diélectrique de l'eau liquide, de la glace et de l'hydrate	96
5.6	Potentiel d'interaction entre deux sphères d'hydrates	100
5.7	Force attractive entre deux sphères d'hydrates	100
6.1	Cellule de mesure de faibles perméabilités	108
6.2	Saturation en glace d'un mélange eau+éthanol en fonction de la température	113
6.3	Profils de descente en température	115
6.4	Influence de la vitesse de descente en température sur la perméabilité	116
6.5	Evolution des paramètres pendant une expérience classique	118
6.6	Evolution des paramètres aux premiers instants	119
6.7	Perméabilités absolue et relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace. Taille des billes : 3 mm	120

Table des figures

6.8	Perméabilités absolue et relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace. Taille des billes : $200 \mu\text{m}$	121
6.9	Perméabilité relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace	123
7.1	Représentation graphique de la discrétisation du champ d'hydrates	147
E.1	Schéma de principe du perméamètre à drain	178

Nomenclature

Caractères latins

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
a	Paramètre de maille	L	m
	Paramètre du potentiel de Kihara	L	m
a_k	Activité du constituant k	-	-
A	Constante de Hamaker	M.L ² .T ⁻²	J, kT
c	Paramètre de maille	L	m
	Vitesse de la lumière ($2,99776 \times 10^8$)	L.T ⁻¹	m.s ⁻¹
	Concentration	-	mol.m ⁻³
	Fraction massique dans la phase liquide	-	-
c_0	Constante de Kozeny	-	-
C	Constante de Van der Waals	M.L ⁸ .T ⁻²	J.m ⁶
C_n	N-alcane	-	-
C^i	Cavité de type i	-	-
C_k^i	Constante de Langmuir d'une molécule k dans une cavité C^i	M ⁻¹ .L.T ²	Pa ⁻¹ , bar ⁻¹ , atm ⁻¹
C_P	Capacité calorifique massique	L ² .T ⁻² . θ ⁻¹	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
d	Diamètre des grains	L	m
	Dimension caractéristique du milieu poreux	L	m
	Distance de séparation	L	m
	Force de l'oscillateur	-	-
e	Épaisseur du film d'eau à la surface	L	m
f_k	Fugacité du composant k en mélange	M.L ⁻¹ .T ⁻²	Pa, bar, atm
f_j	Force de l'oscillateur	-	-
\vec{F}	Force	M.L.T ⁻²	N
g	Accélération de la pesanteur (9,80665)	L.T ⁻²	m.s ⁻²
g_j	Largeur de bande de l'oscillateur	T	s
G	Enthalpie libre, énergie de Gibbs	M.L ² .T ⁻²	J
h	Constante de Planck ($6,626069 \times 10^{-34}$)	M.L ² .T ⁻¹	J.s
\hbar	Constante de Planck réduite ($1,054572 \times 10^{-34}$)	M.L ² .T ⁻¹	J.s
h_B	Constante de Nurke & Plummer	-	-
h_k	Enthalpie molaire partielle du composé k	-	J.mol ⁻¹
H	Relatif à la phase hydrate	-	-
	Coefficient de Henry	M.L ⁻¹ .T ⁻²	Pa, bar, atm
ΔH	Différence d'enthalpie, enthalpie de dissociation/formation	M.L ² .T ⁻²	J
J	Taux de germination	L ⁻³ .T ⁻¹	m ⁻³ .s ⁻¹
	Fonction normalisatrice de Leverett	-	-
k	Constante de Boltzmann ($1,38048 \times 10^{-23}$)	M.L ² .T ⁻² . θ ⁻¹	J.K ⁻¹
	Perméabilité	L ²	m ² , darcy

Suite page suivante ...

Nomenclature

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
	Coefficient d'absorption	-	-
k_0	Perméabilité en l'absence de cristaux	L^2	m^2 , darcy
k_{rg}	Perméabilité relative du gaz	-	-
k_{rl}	Perméabilité relative du liquide	-	-
K	Perméabilité	L^2	m^2 , darcy
	Conductivité hydraulique	$L.T^{-1}$	$m.s^{-1}$
L	Relatif à la phase liquide	-	-
m	Molalité	-	$mol.kg^{-1}$
	Masse	M	kg
M_e	Masse d'une molécule d'eau	M	kg
M_k	Masse d'une molécule de gaz k	M	kg
	Masse molaire du composé k	-	$kg.mol^{-1}$
n	Nombre d'hydratation	-	-
	Indice de réfraction	-	-
	Fraction massique de gaz ou d'eau dans l'hydrate	-	-
n_e	Nombre de molécules d'eau dans une maille	-	-
n_k	Nombre de molécules de gaz k dans une maille	-	-
N	Indice de réfraction complexe	-	-
N_A	Nombre d'Avogadro ($6,02283 \times 10^{23}$)	-	-
N_h	Nombre d'hydratation	-	-
N_i	Nombre de cavités de type i dans une maille	-	-
P	Pression	$M.L^{-1}.T^{-2}$	Pa, bar, atm
P_k	Pression partielle du gaz k en mélange	$M.L^{-1}.T^{-2}$	Pa, bar, atm
Q	Point quadruple	-	-
	Débit volumique	$L^3.T^{-1}$	$m^3.s^{-1}$
Q_m	Débit massique	$M.T^{-1}$	$kg.s^{-1}$
r	Distance, distance au centre, à l'axe, rayon	L	m
R	Rayon d'une cavité de l'hydrate	L	m
	Rayon d'un tube capillaire	L	m
	Constante des gaz parfaits ($8,31439$)	-	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-	-
R_h	Rayon hydraulique	L	m
S	Saturation (fraction volumique)	-	-
	Surface	L^2	m^2
S_{li}	Saturation irréductible en liquide	-	-
S_{gr}	Saturation en gaz résiduelle	-	-
S_v	Surface spécifique	L^{-1}	m^{-1}
T	Température	θ	K, °C
\bar{u}	Vitesse de Darcy (= en fût vide)	$L.T^{-1}$	$m.s^{-1}$
u	Potentiel d'interaction	$M.L^2.T^{-2}$	J
U	Potentiel d'interaction	$M.L^2.T^{-2}$	J
\bar{v}	Vitesse moyenne d'un fluide	$L.T^{-1}$	$m.s^{-1}$
\vec{v}	Vitesse réelle d'un fluide dans le milieu poreux	$L.T^{-1}$	$m.s^{-1}$
v_k	Volume molaire partiel du composé k	-	$m^3.mol^{-1}$
V	Relatif à la phase vapeur	-	-
	Volume d'une maille	L^3	m^3
	Volume d'une molécule	L^3	m^3
\bar{V}	Volume molaire du gaz pur réel	-	$m^3.mol^{-1}$
\bar{V}_{GP}	Volume molaire du gaz pur parfait	-	$m^3.mol^{-1}$
w	Potentiel d'interaction entre une molécule incluse et sa cavité	$M.L^2.T^{-2}$	J

Suite page suivante ...

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
x_k	Fraction molaire ou massique du constituant k dans un mélange liquide	-	-
y_k	Fraction molaire du constituant k dans un mélange gazeux	-	-
Y_k^i	Taux d'occupation d'une cavité C^i par une molécule k	-	-
z	Nombre de coordination	-	-
Z	Altitude, profondeur	L	m
Z	Facteur de compressibilité	-	-
\bar{Z}_k	Facteur de compressibilité partielle du gaz k	-	-

Caractères grecs

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
α	Relatif à la phase glace	-	-
	Polarisabilité	L^3	m^3
Δ	Opérateur "différence"	-	-
ϵ	Paramètre des potentiels de Lennard-Jones et Kihara	$M.L^2.T^{-2}$	J
	Constante diélectrique complexe	-	-
ϵ'	Partie réelle de la constante diélectrique complexe	-	-
ϵ''	Partie imaginaire de la constante diélectrique complexe	-	-
ϵ_0	Permittivité absolue du vide ($8,854 \times 10^{-12}$)	$I^2.M^{-1}.L^{-3}.T^4$	$C^2.J^{-1}.m^{-1}$
η	Viscosité dynamique	$M.L^{-1}.T^{-1}$	Pa.s
γ_k	Coefficient d'activité du constituant k en mélange	-	-
γ_{xy}	Energie de surface du couple (x,y)	$M.T^{-2}$	$J.m^{-2}$
Γ	Fonction de retard	-	-
λ	Longueur d'onde	L	m
μ	Potentiel chimique	-	$J.mol^{-1}$
	Moment dipolaire	$I.L.T$	C.m, D
ν	Viscosité cinématique	$L^2.T^{-1}$	$m^2.s^{-1}$
	Fréquence	T^{-1}	Hz
	Fréquence de 1 ^{ere} ionisation	T^{-1}	Hz
ν_i	Nombre de cavités de type i par molécule d'eau	-	-
ω	Pulsation	T^{-1}	$rad.s^{-1}$
ω_j	Pulsation de résonance de l'oscillateur	T^{-1}	$rad.s^{-1}$
ϕ	Potentiel d'interaction	$M.L^2.T^{-2}$	J
Φ	Taille des grains	-	-
	Porosité	-	-
Φ_0	Porosité	-	-
Φ_k	Coefficient de fugacité du gaz k en mélange	-	-
ρ	Masse volumique	$M.L^{-3}$	$kg.m^{-3}$
	Densité moléculaire	-	$molec.m^{-3}$
σ	Paramètre des potentiels de Lennard-Jones et Kihara	L	m
	Energie de surface	$M.T^{-2}$	$J.m^{-2}$
Σ	Section totale du milieu poreux	L^2	m^2
τ	Temps de relaxation	T	s
θ_k^i	Voir Y_k^i	-	-
Θ	Angle de mouillage	-	-

Exposants

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
H	Relatif à la phase hydrate	-	-
	Au sens de Hamaker	-	-
L	Relatif à la phase liquide	-	-
	Au sens de Lifshitz	-	-
V	Relatif à la phase gazeuse	-	-
β	Relatif à l'hypothétique phase hydrate dont les cavités sont vides	-	-
0	Relatif à l'eau pure	-	-
	Non retardé	-	-

Indices

Symbole	Désignation	Dimension	Unité
1	Relatif à l'hydrate	-	-
3	Relatif à l'eau liquide	-	-
<i>c</i>	Capillaire	-	-
<i>C</i>	Relatif à l'état critique	-	-
<i>e</i>	Relatif à l'eau	-	-
<i>eq</i>	A l'équilibre thermodynamique	-	-
<i>f</i>	Fusion	-	-
	Relatif au gaz libre	-	-
<i>g</i>	Relatif à la phase gazeuse	-	-
	Relatif à la molécule incluse	-	-
<i>h</i>	Relatif à la phase hydrate	-	-
<i>i</i>	Relatif à la phase glace	-	-
<i>l</i>	Relatif à la phase liquide	-	-
<i>m</i>	Relatif à la phase matrice rocheuse	-	-
	Grandeur moyenne	-	-
<i>r</i>	Grandeur réduite	-	-
<i>s</i>	Relatif aux phases solides	-	-
<i>w</i>	Relatif à l'eau	-	-

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Les hydrates de gaz

Concernant l'aspect historique du développement des connaissances dans le domaine des hydrates, nous renvoyons le lecteur curieux vers deux ouvrages de référence, celui de E.D. Sloan [6] et celui de Y.F. Makogon [8], tous deux parus en 1997. Par défaut, lorsque la source n'est pas précisée, les données proviennent de ces deux ouvrages.

1.1 Définitions

Pour fixer l'objet du débat, voici une petite mise au point sémantique. Le Journal Officiel du 8 octobre 2003 [13] donne les deux premières définitions et Le Petit Robert [14] propose la troisième :

Composé d'inclusion *n.m.* Composé dont l'un des composants forme une cavité de taille limitée ou un réseau cristallin dans lesquels sont logées la ou les entités moléculaires d'une seconde espèce chimique.

Note : L'attraction entre l'hôte et la ou les molécules incluses étant due à des forces de Van der Waals, il n'y a pas de liaisons chimiques fortes entre ces espèces.

Clathrate *n.m.*, du grec *klathron*, "fermeture". Composé d'inclusion dans lequel la molécule incluse est enfermée dans une cage formée par la molécule hôte ou par un réseau de molécules hôtes.

Hydrate *n.m.*, 1802, de *hydr-* et *-ate*. Composé contenant de l'eau.

Dans la suite du manuscrit, nous emploierons le terme "hydrate de gaz" défini par :

Hydrate de gaz *n.m.* Composé à base d'eau et de gaz. Les molécules de gaz (molécules incluses) sont enfermées dans des cages (ou cavités) formées par un réseau cristallin de molécules d'eau (molécules hôtes).

1.2 Aspects structuraux

Nous donnons ici quelques éléments sur la structure des hydrates et leurs propriétés. Les moyens d'investigation ayant permis de découvrir ces aspects physico-chimiques sont nombreux et complémentaires. Citons, entre autres, la spectroscopie Raman, la diffraction sur poudres de neutrons ou de rayon X, l'analyse isotopique, la microscopie et la diffusion optiques, la calorimétrie (DSC), la propagation d'ondes de compression et de cisaillement, la résonance magnétique nucléaire (protons ou neutrons), la pesée sur microbalance à cristal de quartz, la mesure de propriétés diélectriques, la micro-imagerie par résonance magnétique ou encore la diffusion inélastique incohérente des neutrons.

Cage	Géométrie	Diamètre moyen [nm]
C ¹	5 ¹²	0,786
C ²	5 ¹² 6 ²	0,866
C ³	5 ¹² 6 ⁴	0,946
C ⁴	5 ¹² 6 ⁸	1,142
C ⁵	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	0,812

TAB. 1.1 – Géométrie et taille des cages [6]

Structure	I	II	H
Système cristallographique	Cubique centré	Cubique diamant	Hexagonal
Groupe	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Paramètres de maille [nm]	a=1,203	a=1,731	a=1,226 c=1,017
Cavités	2C ¹ ,6C ²	16C ¹ ,8C ³	3C ¹ ,1C ⁴ ,2C ⁵
Nombre total de cavités	8	24	6
Molécules d'eau	46	136	34

TAB. 1.2 – Description cristallographique des hydrates de gaz [6]

1.2.1 Echelle moléculaire

D'un point de vue expérimental, la nature cristalline des hydrates de gaz et leur structure de clathrate ont été mises en évidence par des études de diffraction de rayons X [15, 16, 17, 18]. Aujourd'hui, trois structures sont connues : les structures I et II (seules observées dans les conditions de pression et température régnant naturellement sur terre) et la structure H.

Ces trois structures peuvent être considérées comme l'assemblage de cages élémentaires formées de molécules d'eau. Grâce à des expériences de résonance magnétique nucléaire et de relaxation diélectrique, il a été montré que les molécules d'eau sont solidement liées entre elles par des liaisons hydrogène tandis que les molécules de gaz sont dans un état proche de l'état gazeux puisqu'elles conservent leur liberté de rotation et de vibration [19, 20]; leur liberté de translation est, quant à elle, presque réduite à néant. Cinq cages élémentaires ont été recensées et leur dénomination traduisent la forme et le nombre de leurs faces. Ainsi, une cage A^aB^b contient a faces de A côtés et b faces de B côtés. Le tableau 1.1 donne la géométrie des cinq cages ainsi que leur diamètre. Il s'agit du diamètre moyen car en réalité, l'inclusion de molécules provoque une distorsion de la taille des cages pouvant atteindre 15%. Le tableau 1.2 donne les paramètres cristallographiques des trois structures d'hydrate. Il permet de définir la notion de "molécule" d'hydrate. Il s'agit de l'ensemble des molécules contenues dans une maille élémentaire. A titre d'exemple, une molécule d'hydrate de structure sI est composée de 46 molécules d'eau et 8 molécules de gaz. Nous voyons dans le tableau 1.1 que le diamètre des cavités varie entre 0,78 et 1,14 nm. Cette dimension conditionne la taille des molécules incluses. Il existe des critères supplémentaires pour identifier les molécules susceptibles de former des hydrates. Selon Jeffrey & McMullan [21], les molécules doivent entrer dans l'un des quatre groupes suivants : composés hydrophobes, gaz acides solubles dans l'eau, composés polaires solubles dans l'eau ou bien sels d'alkylammonium ternaire ou quaternaire solubles dans l'eau.

Selon la composition de la phase gazeuse, différents types d'hydrates peuvent se former :

- Les hydrates simples, dans lesquels une seule espèce est susceptible d'occuper les cages. Dans les conditions de pression régnant sur terre, une cavité est occupée par une molécule au maximum. Cependant, en laboratoire, pour des pressions supérieures à 1000 bars, il a été observé des hydrates d'azote où deux molécules cohabitaient dans une même cavité.
- Les hydrates doubles où les petites cavités sont occupées par une espèce et les grandes par une autre espèce. Dans le cas où l'une des deux espèces est le dihydrogène, une cavité peut être remplie par deux molécules H₂.
- Les hydrates mixtes où les cavités accueillent indifféremment l'une ou l'autre espèce.

Propriété	Conditions	Valeur	Unité	Source
Masse volumique	273K	900-1100	kg.m ⁻³	
Constante diélectrique	273K	≈ 58	-	Makogon [8]
	273K	≈ 18	-	Bonnefoy et al. [22]
Coeff. lin. de dilatation therm.	200K	52-76.10 ⁻⁶	K ⁻¹	Sloan [6]
Compressibilité adiabatique	273K	14.10 ⁻¹¹	Pa	Sloan [6]
Indice de réfraction	632,8 nm, -3°C	≈ 1,34	-	Bonnefoy et al. [22]
Conductivité thermique	263K	≈ 0,5	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Sloan [6]

TAB. 1.3 – Propriétés physiques des hydrates

Gaz	a [J/mole de gaz]	b [J/K/mole de gaz]	Domaine [°C]
CH ₄	13590	-50,16	-25 < T < 0
	51860	-16,72	0 < T < 25
C ₂ H ₆	24400	-40,13	-25 < T < 0
	72720	62,70	0 < T < 14
C ₃ H ₈	26170	-20,48	-25 < T < 0
	-127800	-1045	0 < T < 5
N ₂	196000	-37,62	-25 < T < 0
	46880	76,91	0 < T < 11
CO ₂	24100	-53,92	-25 < T < 0
	63130	-62,70	0 < T < 25
H ₂ S	26580	-32,60	-25 < T < 0
	64310	131,7	0 < T < 25

TAB. 1.4 – Enthalpie de dissociation des hydrates

Un nombre grandissant de travaux théoriques proposent d'utiliser les ordinateurs pour calculer certaines propriétés des hydrates *a priori*. Trois techniques principales de simulation sont employées : la dynamique moléculaire (Molecular Dynamics), les méthodes statistiques de Monte Carlo et la dynamique des réseaux (Lattice Dynamics). Malgré l'intérêt intellectuel qu'elles suscitent, nous ne les détaillerons pas davantage pour deux raisons. Premièrement parce qu'elles ne sont pas adaptées à l'échelle de temps de notre étude. En effet, ces techniques requièrent des capacités de calcul telles que la durée des événements simulés est de l'ordre de 10⁻¹⁰ seconde, à comparer aux temps géologiques nécessaires pour former une accumulation d'hydrates sédimentaires et aux années d'exploitation d'un champ hydratifère. Deuxièmement parce que la multitude des hypothèses nécessaires à la construction de ces modèles rend inévitable la confrontation avec des données expérimentales.

1.2.2 Echelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, on peut mesurer différentes propriétés dont le tableau 1.3 donne un aperçu. Le tableau 1.4 donne la valeur des coefficients permettant de calculer l'enthalpie de dissociation ΔH des hydrates en liquide et gaz libre en fonction de la température T exprimée en degrés Celsius. L'enthalpie s'exprime en Joule par mole de gaz et est calculée avec l'équation de Clapeyron à partir de la courbe d'équilibre triphasique : $1 \text{ Hydrate}_{(s)} \rightleftharpoons 1 \text{ Gaz}_{(g)} + n \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Pour exprimer ces valeurs par mole d'eau, il faut les diviser par le nombre d'hydratation n , théoriquement égal à 5,75 pour les trois hydrates cités. Pour exprimer ces valeurs par mole d'hydrate, il faut les multiplier par le nombre de molécules de gaz incluses dans une molécule d'hydrate, soit 8 lorsque la composition est stoechiométrique. La corrélation a la forme suivante :

$$\Delta H = a + b.T$$

A titre d'exemple, l'enthalpie de dissociation d'un hydrate de méthane dont le nombre d'hydratation est

Gaz	C_P
CH ₄	230
C ₂ H ₆	279
C ₃ H ₈	612

TAB. 1.5 – Capacité calorifique des hydrates à 0°C [J/K/mole de gaz]

5,89 est égale à 423,2 kJ.kg⁻¹ à 10°C. Les coefficients pour l'azote et pour le propane sont à considérer avec beaucoup de précaution car les valeurs de l'enthalpie de dissociation prend des valeurs aberrantes.

Notons que l'enthalpie dont il est question ici correspond à la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz libre et qu'elle diffère de celle de la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz dissous. En effet, la différence entre ces deux grandeurs est égale à l'enthalpie de solvation du gaz. D'après Gallicchio *et al.* [23], l'enthalpie de solvation du méthane dans l'eau est égale à -717,3 kJ.kg⁻¹. D'après Mills & Urey [24], celle du dioxyde de carbone est de -1680 kJ.kg⁻¹. Pour un hydrate de méthane, la fraction massique de gaz dans l'hydrate est de l'ordre de 13%, l'enthalpie de solvation du méthane contenu dans un kilogramme d'hydrate est -93,2 kJ, ce qui représente 22,0% de l'enthalpie de dissociation des hydrates en eau liquide et gaz dissous. Nous voyons que ce terme est relativement important et qu'il faudrait en tenir compte dans certaines configurations où le gaz libre est absent, comme la formation des hydrates à partir d'eau sur-saturée ou bien leur dissociation au contact d'eau sous-saturée.

Le tableau 1.5 donne la valeur à 273,15 K de la capacité calorifique des hydrates en J.mol⁻¹.K⁻¹ [25]. Là encore, il s'agit de moles de gaz. Pour finir, notons la corrélation que Selim & Sloan [26] proposent pour calculer la capacité calorifique massique du méthane, en J.kg⁻¹.K⁻¹, en fonction de la température T en Kelvin :

$$C_P = 1,23879 \times 10^3 + 3,1303.T + 7,905 \times 10^{-4}.T^2 - 6,858 \times 10^{-7}.T^3$$

1.2.3 Analogie avec la glace

Les hydrates sont des solides cristallins et possèdent une fraction molaire en eau supérieure à 85%. Par ailleurs, au niveau microscopique, la longueur des liaisons O-O dans l'hydrate est seulement 1% plus grande que dans la glace et l'angle O-O-O ne diffère pas de plus de 2,5° (pour la structure I) par rapport à la glace. Pour ces raisons, il est légitime de comparer les hydrates et la glace d'eau. Le tableau 1.6 permet de quantifier les similarités.

1.3 Aspects thermodynamiques

1.3.1 Introduction

Il existe essentiellement deux raisons pour justifier le recours à un modèle thermodynamique prédictif dans le cas des hydrates :

1. Dans le cas d'un gaz simple, l'expérience donne facilement accès au diagramme de phase. Cependant, la composition de l'hydrate n'est pas aisée à mesurer (résonance magnétique nucléaire du ¹³C) ainsi que la fraction molaire de gaz dissous dans la phase liquide (mesure de la pression et de la température dans un réacteur fermé). Pour ces raisons, une approche théorique se révèle très utile.
2. Dans le cas d'un mélange de gaz, il n'est évidemment pas possible de mesurer les courbes d'équilibre pour toutes les compositions. Là aussi, un modèle est nécessaire.

S'appuyant sur les travaux de Barrer & Stuart [27], Van der Waals & Platteeuw [28] ont été les premiers à poser les bases de la thermodynamique des hydrates. Dans leur article, qui fait toujours autorité aujourd'hui, ils utilisent la thermodynamique statistique pour prédire les conditions de stabilité des hydrates ainsi que quelques propriétés physico-chimiques. Le lecteur curieux de détails se référera à leur article *in extenso* ou bien aux résumés qu'en fait Sloan [6].

Propriété	Glace	Structure I	Structure II
Propriétés Spectroscopiques			
Paramètre de maille à 273 K	a=4,52 c=7,36	12,0	17,3
Constante diélectrique à 273 K	94	≈58	≈58
Propriétés mécaniques			
Module de Young à 268K	$9,5 \times 10^9$	$8,4 \times 10^9$	$8,2 \times 10^9$
Facteur de Poisson	0,33	≈0,33	≈0,33
Module Bulk à 272 K	8,8	5,6	-
Module de cisaillement à 272K	3,9	2,4	-
Ratio V_P/V_S à 272 K	1,88	1,95	-
Propriétés thermodynamiques			
Coeff. linéaire de dilatation therm. à 200K	56×10^{-6}	77×10^{-6}	52×10^{-6}
Compressibilité adiabatique bulk à 273K	12×10^{-11}	14×10^{-11}	14×10^{-11}
Vitesse longitudinale du son à 273K	3800	3300	3600
Indice de réfraction à 632,8nm et -3°C	1,3082	-	1,34853
Masse volumique	917	-	-
Propriétés de transport			
Conductivité thermique à 263 K	2,23	$0,49 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$

TAB. 1.6 – Similarités entre la glace et les hydrates [6]

Cette section s'intéresse aux hydrates de gaz simples. Elle poursuit un objectif simple et pragmatique : connaissant la pression et la température, nous cherchons à répondre aux trois questions suivantes :

- La phase hydrate est-elle stable ? (section 1.3.2)
- Quelle est la composition de la phase hydrate ? (section 1.3.4). Pour répondre à cette question, il faut connaître la fugacité du gaz (section 1.3.8), définir les constantes de Langmuir (section 1.3.3) et les calculer à partir de données expérimentales (sections 1.3.6 et 1.3.7).
- Quelle est la composition de la phase liquide ? (sections 1.3.9 et 1.3.10).

Ces informations sont présentées dans un ordre que nous souhaitons résolument pédagogique et pratique. Cet ordre ne correspond donc pas à la chronologie des événements ni à l'enchaînement des démonstrations rigoureuses proposées par Van der Waals & Platteeuw. Cependant, il met bien en valeur l'importance des différents paramètres, la manière de les utiliser et les zones où un travail scientifique peut être poursuivi. Dans l'annexe C en page 173 et l'annexe D en page 175, le lecteur trouvera sous forme de tableaux, la réponse à ces questions pour les hydrates de méthane et de dioxyde de carbone.

1.3.2 Diagrammes de phase

1.3.2.1 Description qualitative

L'allure du diagramme de phases est différente selon que le gaz formant l'hydrate peut être liquéfié ou non dans la gamme de température d'intérêt ($T > -40$ °C). Les gaz supercritiques tels le méthane et l'azote (température critique de 191 et 126 K respectivement) donnent un diagramme avec un seul point quadruple tandis que les gaz condensables donnent un diagramme avec deux points quadruples. Sur ces diagrammes, nous désignons la phase hydrate par H, la phase liquide par L, la phase gazeuse par V et la phase glace par α . Sur les graphiques suivants, on considère que le gaz est en excès. Pour une description plus complète des diagrammes de phases, se référer à l'ouvrage de Mooijer-van den Heuvel [29].

Cas des systèmes avec un point quadruple Sur le graphique 1.1, nous distinguons quatre zones, quatre courbes d'équilibre et un point quadruple Q_1 où les quatre phases HLV α coexistent. La courbe α HV a une pente plus faible que la courbe HL V . La courbe α LH est décroissante mais presque verticale (quasi-incompressibilité des phases condensées). La courbe α LV connecte le point quadruple Q_1 au point triple de l'eau ($P=620$ Pa; $T=273,16$ K); elle est également presque verticale. Pour les gaz non condensables, les lignes

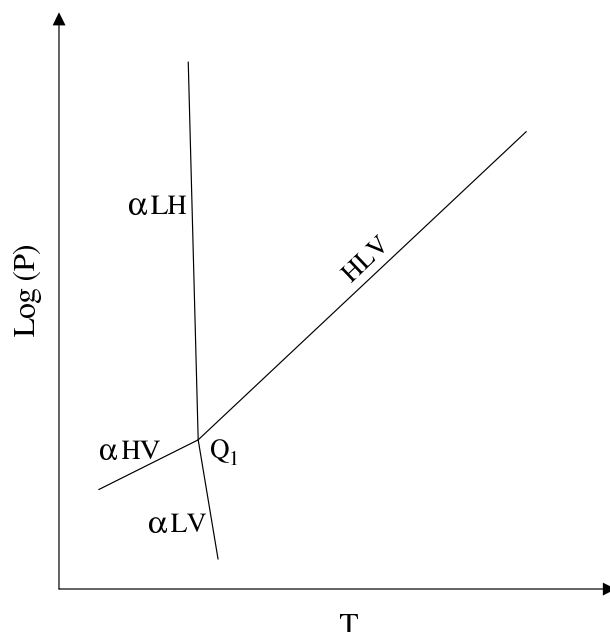


FIG. 1.1 – Diagramme de phase pour les composés non condensables

Composé	\$T_1\$ [K]	\$P_1\$ [MPa]	\$T_2\$ [K]	\$P_2\$ [MPa]
CH ₄	272,9	2,563	-	-
C ₂ H ₆	273,1	0,530	287,8	3,39
C ₃ H ₈	273,1	0,172	278,8	0,556
N ₂	271,9	14,338	-	-
CO ₂	273,1	1,256	283,0	4,499
H ₂ S	272,8	0,093	302,7	2,239

TAB. 1.7 – Coordonnées des points quadruples \$Q_1\$ et \$Q_2\$ [6]

\$\alpha LH\$ et \$HLV\$ sont semi-infinies. Les zones délimitées par les courbes d'équilibre triphasiques contiennent deux phases uniquement. Ainsi, en haut de la courbe \$HLV\$, l'hydrate coexiste avec le liquide *ou* le gaz. L'hydrate n'existe qu'en haut des deux courbes \$\alpha HV\$ et \$HLV\$. La glace n'est stable qu'à gauche des courbes \$\alpha LV\$ et \$\alpha LH\$. Par conséquent, la seule zone où il n'y a pas de solide stable est le quadrant inférieur droit.

Cas des systèmes avec deux points quadruples Sur le graphique 1.2, nous pouvons voir que la liquéfaction du gaz formant l'hydrate conduit à un deuxième point quadruple \$Q_2\$ où coexistent l'hydrate H, une phase gazeuse V, une phase aqueuse L et une deuxième phase liquide L' riche en espèce formant l'hydrate. La courbe \$LHL'\$ est quasiment verticale puisque les phases en équilibre sont toutes condensées. En pratique, nous pouvons dire que, quelle que soit la pression, les hydrates n'existent pas pour des températures supérieures à celle du deuxième point quadruple.

1.3.2.2 Description quantitative

Les coordonnées des points quadruples sont données dans le tableau 1.7. Concernant les courbes d'équilibre \$HLV\$, Kamath [30] propose de les modéliser par la relation

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right)$$

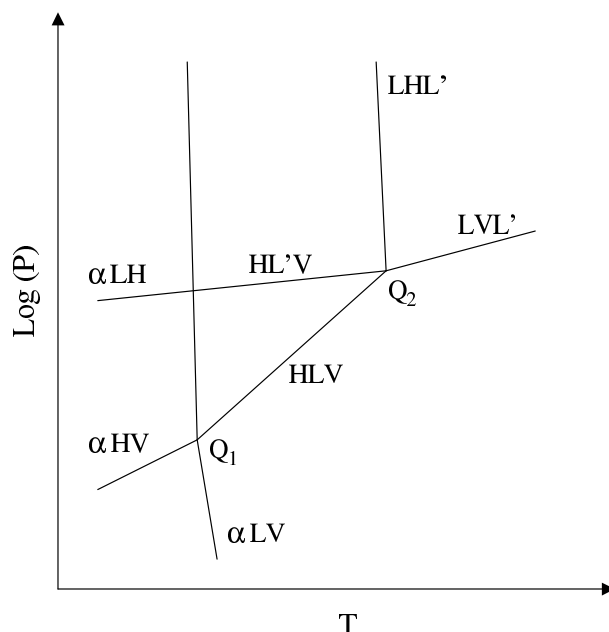


FIG. 1.2 – Diagramme de phase pour les composés condensables

où la pression P est en kPa et la température T en Kelvins. Les paramètres a et b sont donnés dans le tableau 1.8 où est indiqué le domaine de température (en Kelvins) où les relations sont valables. La constante a est sans dimension tandis que la constante b est homogène à une température. Dans le cas particulier des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone, nous proposons une corrélation plus précise tenant compte des données récemment parues dans la littérature. Les équations sont de la forme

$$P = \exp(a + bT + cT^2) \quad (1.1)$$

et les paramètres sont donnés dans le tableau 1.9. La température est exprimée en Kelvin et la pression en MPa. Notons que l'écart entre les deux formules n'est pas négligeable. Pour $T=280$ K, la formule avec les paramètres de Kamath prévoit une formation des hydrates de méthane pour $P=49,27$ bars alors que notre formule prévoit 52,37 bars soit une différence de 3,1 bars!

La courbe d'équilibre L'HV de l'hydrate de dioxyde de carbone peut être approchée par la relation

Gaz	a	b	Domaine
CH ₄	14,7170	-1886,79	248-273
	38,9803	-8533,80	273-298
C ₂ H ₆	17,5110	-3104,535	248-273
	44,2728	-10424,248	273-287
C ₃ H ₈	17,1560	-3269,6455	248-273
	67,1301	-16921,84	273-278
N ₂	15,1289	-1504,276	248-273
	37,8079	-7688,6255	273-298
CO ₂	18,5939	-3161,41	248-273
	44,5776	-10245,01	273-284
H ₂ S	16,5597	-3270,409	248-273
	34,8278	-8266,1023	273-298

TAB. 1.8 – Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV selon Kamath

Gaz	a	b	c	Domaine
CH ₄	-8,6477	0,035177	0	260-273
	-27,215	0,10311	0	273-285
CO ₂	-11,73789	0,04336	0	260-273
	108,5185	-0,904202	0,00185853	273-283

TAB. 1.9 – Paramètres pour les corrélations des courbes d'équilibre HLV selon cette étude

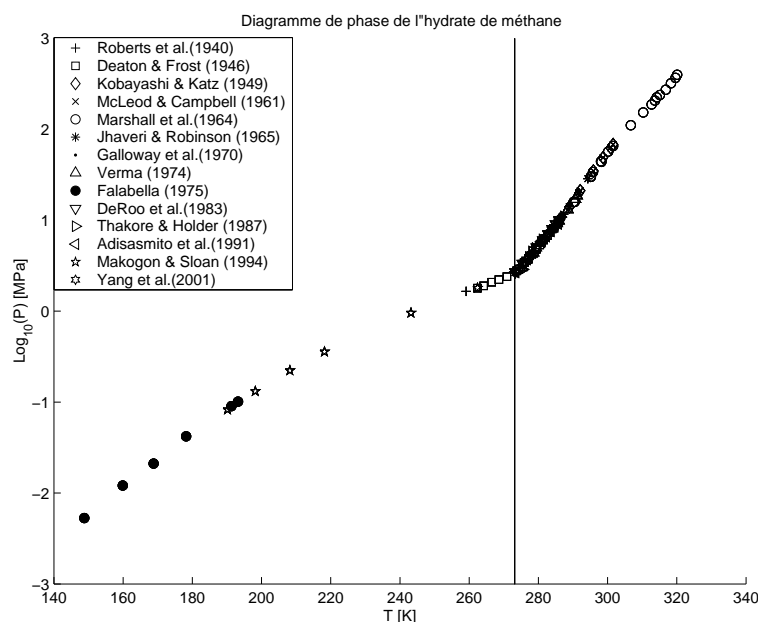


FIG. 1.3 – Diagramme de phase de l'hydrate de méthane

$$P = 8,445 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 0,39064T + 44,197$$

où la température T , en Kelvin, est comprise entre 260 et 290K et où P est la pression d'équilibre en MPa. Pour l'hydrate de méthane, se reporter aux figures 1.3 et 1.4. Les données sont prises dans Sloan [6] à l'exception des plus récentes qui sont de Yang et *al.* [31]. Pour l'hydrate de dioxyde de carbone, se reporter aux figures 1.5 et 1.6. Les données sont toutes prises dans Sloan [6].

1.3.3 Analogie entre l'adsorption et la formation d'hydrate

1.3.3.1 Analogie

L'analogie qui existe entre l'adsorption de Langmuir et le processus d'encapsulation d'une molécule de gaz dans une cavité est très forte. Pour s'en convaincre, il suffit, comme le suggère Sloan [6], de remplacer les mots "adsorption", "désorption", "site" et "surface" par "enclathration", "déclathration", "cavité" et "maille cristalline élémentaire" respectivement. A titre d'exercice, rappelons les hypothèses émises par Langmuir pour modéliser l'adsorption physique :

- L'adsorption de molécules de gaz a lieu sur des sites discrets de la surface.
- L'énergie d'adsorption sur la surface est indépendante de la présence des autres molécules adsorbées.
- Il y a, au maximum, une molécule adsorbée par site.
- L'adsorption est localisée et se produit par collision entre les molécules de la phase gazeuse et les sites vacants.
- Le taux de désorption ne dépend que de la température et de la quantité de matière adsorbée sur la surface.

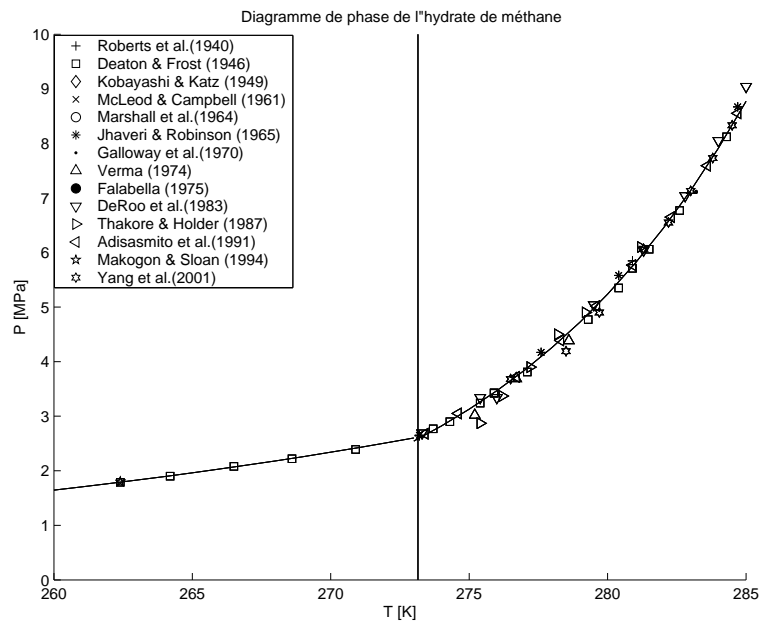


FIG. 1.4 – Diagramme de phase de l'hydrate de méthane - Zoom aux alentours de 0°C

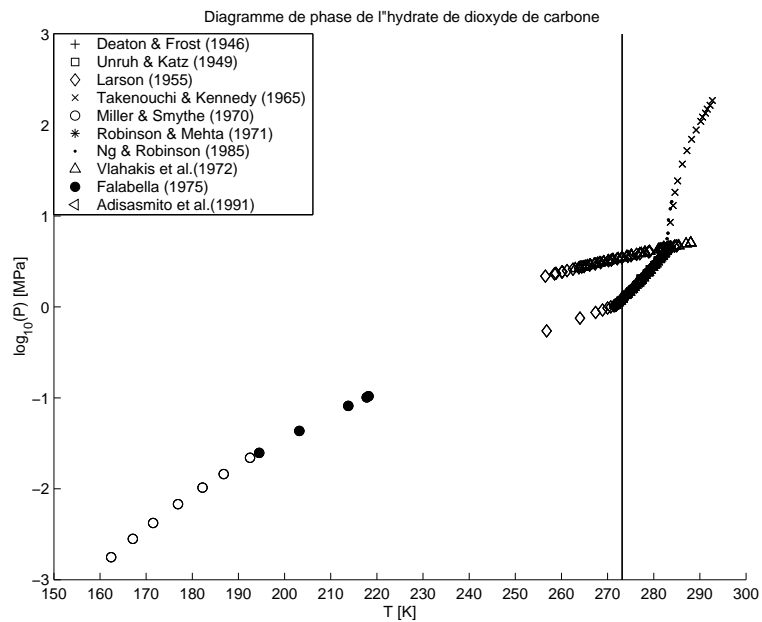


FIG. 1.5 – Diagramme de phase de l'hydrate de dioxyde de carbone

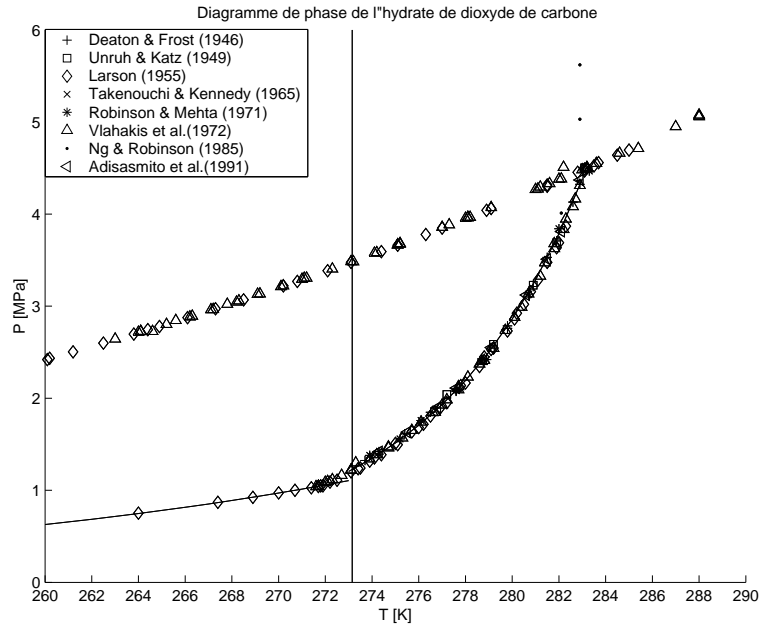


FIG. 1.6 – Diagramme de phase de l'hydrate de dioxyde de carbone - Zoom aux alentours de 0°C

1.3.3.2 Définition de la constante de Langmuir

Nous pressentons donc que les conditions de stabilité des hydrates sont étroitement liées à l'attractivité d'une molécule de gaz k pour chaque type de cavités i . Van der Waals & Platteeuw ont développé un modèle thermodynamique en considérant que :

- Les molécules incluses conservent la même liberté de rotation que lorsqu'elles sont à l'état de gaz libre.
- L'énergie potentielle d'une molécule incluse à la distance r du centre de sa cage est donné par le potentiel à symétrie sphérique $w_{(r)}$ proposé par Lennard-Jones & Devonshire [32, 33]

Avec ces hypothèses, ils vont définir une constante pour chaque couple (k, i) , analogue à une constante d'adsorption de Langmuir, qui caractérise l'attractivité d'un site i pour une espèce k . Pour une pression et une température données, le composé le plus solidement enclathraté sera celui qui possède le C_k^i le plus élevé. Cette constante, dite de Langmuir, est égale à

$$C_k^i = \frac{4\pi}{kT} \cdot \int_0^R e^{-w_{(r)}/kT} r^2 dr$$

où R est le rayon de la cage. L'unité des constantes de Langmuir est le Pa^{-1} . Le calcul de ces constantes est détaillé dans la section 1.3.6. Le lecteur pressé d'obtenir une valeur numérique pourra se reporter directement à la section 1.3.7.2.

1.3.4 Composition de l'hydrate

1.3.4.1 Hydrate stoechiométrique

En utilisant la description cristalline des hydrates du tableau 1.2, la composition dépend de la structure mais pas de la nature du gaz, ni des conditions de température ou de pression :

- Structure I : $G_8 \cdot (H_2O)_{46}$
- Structure II : $G_{24} \cdot (H_2O)_{136}$
- Structure H : $G_6 \cdot (H_2O)_{34}$

Pour une molécule d'hydrate donnée, le nombre d'hydratation n (ou rapport stoechiométrique), représente la proportion de molécules hôtes par rapport aux molécules incluses. Théoriquement, il est donc égal à 5,75 pour la structure I et à 5,67 pour les structures II et H.

1.3.4.2 Hydrate réel

En réalité, les hydrates ne sont pas strictement stoechiométriques car les cages ne sont jamais toutes remplies. Il s'ensuit que le nombre d'hydratation est supérieur aux valeurs données ci-dessus. Pratiquement, les travaux de Cady [34] et Davidson & Ripmeester [20] montrent qu'il peut atteindre 7,8 pour les hydrates les moins stoechiométriques (CH_3Cl , SO_2 et Cl_2). En d'autres termes, il peut y avoir jusqu'à 25% de cages inoccupées. *A contrario*, dans certains cas rares où la pression est très élevée, le taux d'occupation peut dépasser 100% (*Cf.* section 1.2.1).

Pour calculer précisément ce taux d'occupation, on considère le cas général où les cavités peuvent être remplies par des molécules de différents gaz. Pour un hydrate de structure donnée, le taux d'occupation Y_k^i d'une cavité C^i par une molécule de type k s'obtient par une formule très similaire à une isotherme d'adsorption

$$Y_k^i = \frac{C_k^i f_k}{1 + \sum_j C_j^i f_j} \in [0 ; 1] \quad (1.2)$$

où f_k est la fugacité du composé k présent dans le fluide en équilibre avec l'hydrate (se reporter à la section 1.3.8). Notons ici qu'à cause de la forte analogie avec l'adsorption, la notation θ_k^i est parfois employée à la place de Y_k^i . En tendance, on peut voir qu'une augmentation de la pression et donc de la fugacité conduit à une augmentation du taux de remplissage. Par ailleurs, les constantes C_k^i sont des fonctions décroissantes de la température, il s'ensuit qu'une diminution de température conduit, elle aussi, à une augmentation du taux de remplissage.

En ce qui concerne l'influence de la taille des molécules sur le taux d'occupation, il faut se garder de faire des généralisations trop hâtives. En effet, Holder & Manganiello [35], ont montré que, pour un hydrate de structure II, une très petite molécule avait une constante de Langmuir plus élevée dans la petite cavité que dans la grande et donc que les petites cages étaient plus remplies que les grandes. Paradoxalement, Ripmeester & Davidson [36] ont utilisé la résonance magnétique nucléaire pour trouver que le xénon ^{129}Xe formait un hydrate de structure I et que le taux d'occupation des petites cages était 74% celui des grandes cages. D'après Klapproth *et al.* [37], le rapport des taux d'occupation est identique pour les hydrates de méthane.

1.3.5 Masse volumique de l'hydrate

La masse volumique de l'hydrate dépend évidemment de sa composition. Elle se calcule en connaissant le nombre et la masse de chaque molécule d'une maille cristalline ainsi que le volume V de cette dernière.

$$\rho = \frac{n_e \cdot M_e + \sum_k n_k \cdot M_k}{V}$$

Dans cette équation, n_e figure le nombre de molécules d'eau dans une maille et n_k le nombre de molécules de gaz de type k . En notant N_i le nombre de cages de type i dans une maille, on a

$$n_k = \sum_i N_i \cdot Y_k^i$$

La masse d'une molécule d'eau est notée M_e et celle d'une molécule de gaz de type k est notée M_k . Les tableaux 1.10 et 1.11 synthétisent quelques unes de ces informations, partiellement contenues dans le tableau 1.2. Pour donner des ordres de grandeur, la densité de l'hydrate de méthane est de l'ordre de $910 \pm 5 \text{ kg.m}^{-3}$ tandis que celle de l'hydrate de dioxyde de carbone est égale à $1110 \pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$. Ces valeurs sont à comparer à celle de l'eau liquide et de la glace (respectivement 998 et 917 kg.m^{-3}). A titre d'illustration de l'intérêt de ces calculs, citons le travail de Ohmura & Mori [38] qui comparent la densité de l'hydrate de dioxyde de carbone à celles de l'eau de mer ("normale" et saturée en dioxyde de carbone) et du dioxyde de carbone liquide pour déterminer les conditions dans lesquelles du dioxyde de carbone peut être stocké sous forme d'hydrate au fond des océans. Les auteurs estiment qu'une profondeur minimale de 3500 mètres est requise pour stabiliser les hydrates de CO_2 au fond des océans.

	sI	sII	sH
Volume [$\times 10^{-27}$ m ³]	1,7410	5,1867	1,3238
n_e [-]	46	136	34

TAB. 1.10 – Paramètres nécessaires au calcul de la densité d’un hydrate

Molécule	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ S
Masse [$\times 10^{-27}$ kg]	29,91	26,64	49,93	73,21	73,07	56,58
Atome	H	O	C	S	N	Cl
Masse [$\times 10^{-27}$ kg]	1,674	26,56	19,94	53,23	23,26	58,86

TAB. 1.11 – Masse de quelques molécules et atomes entrant dans la composition des hydrates

1.3.6 Calcul de la constante de Langmuir à partir de la courbe d’équilibre HLV

1.3.6.1 Introduction

Connaître les constantes de Langmuir et leur évolution en fonction de la température est nécessaire pour deux raisons :

- pour prédire les conditions de formation des hydrates de mélange gazeux, avec ou sans inhibiteurs et
- pour calculer la composition d’un hydrate, qu’il soit simple ou mixte.

Pour cette raison, nous expliquons ci-dessous les étapes permettant d’obtenir les fonctions $C_k^i(T)$ à partir de données expérimentales caractérisant les équilibres HLV des hydrates de gaz simple.

1.3.6.2 Expression de la condition d’équilibre HLV

On étudie maintenant les conditions d’équilibres entre les zones 1 et 2 (*Cf.* introduction 1.3). L’équilibre thermodynamique entre la phase hydrate et liquide se traduit notamment par l’égalité du potentiel chimique de l’eau dans chacune des phases, soit :

$$\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^L$$

A l’usage, il s’avère plus simple de faire intervenir deux grandeurs intermédiaires :

- μ_{eau}^β , le potentiel chimique de l’eau dans un hydrate dont les cages sont vides. Cet hydrate est virtuel puisqu’il est thermodynamiquement instable. On se réfère à cette phase hypothétique par l’exposant β
- μ_{eau}^0 , le potentiel chimique de l’eau pure, sous forme d’eau liquide ou de glace, à la température T et la pression P

Ainsi, la condition d’équilibre s’écrit :

$$\Delta\mu_{eau}^{H-\beta} = \mu_{eau}^H - \mu_{eau}^\beta = (\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0) - (\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^0) \quad (1.3)$$

1.3.6.3 Calcul du terme $\mu_{eau}^H - \mu_{eau}^\beta$

La théorie de Van der Waals & Platteeuw permet de relier ce terme aux taux de remplissage Y_k^i qui dépendent directement des constantes de Langmuir (équation 1.2) :

$$\Delta\mu_{eau}^{H-\beta} = RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_k^i \right) \quad (1.4)$$

où ν_i désigne le nombre de cavité de type i par molécule d’eau pour une maille d’hydrate et $R = 8,31439$ J.K⁻¹.mol⁻¹. Il est bon de remarquer qu’une pression élevée et une température faible vont dans le sens d’une augmentation des constantes de Langmuir et donc du taux de remplissage. En tendance, cela provoque une diminution du terme $\Delta\mu_{eau}^{H-\beta}$. Par conséquent, l’augmentation de pression ou la diminution de température vont diminuer le potentiel chimique de l’eau dans l’hydrate et renforcer sa stabilité thermodynamique.

1.3.6.4 Calcul du terme $\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0$

D'une manière générale, nous pouvons écrire :

$$\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0 = RT \cdot \ln \left(\frac{f_{eau}^L}{f_{eau}^0} \right)$$

où f_{eau}^L est la fugacité de l'eau dans la phase liquide à la température T et la pression P et f_{eau}^0 la fugacité de l'eau liquide pure dans les mêmes conditions. Dans le cas général (grande quantité de gaz dissous ou présence d'inhibiteur), il faut écrire :

$$f_{eau}^L = \gamma_{eau} x_{eau} \cdot f_{eau}^0$$

d'où l'égalité

$$\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0 = RT \cdot \ln(\gamma_{eau} x_{eau}) \quad (1.5)$$

où x_{eau} est la fraction molaire de l'eau, égale à $1 - x_{gaz}$.

Les solubilités du méthane et du dioxyde de carbone sont calculées dans les sections 1.3.9 et 1.3.10. Numériquement, elles sont suffisamment faibles pour considérer que la solution aqueuse se comporte comme une solution idéale, c'est-à-dire que $\gamma_{eau} = 1$. En revanche, la présence de sels dissous abaisse le coefficient d'activité de l'eau de manière considérable et il faut recourir à des modèles de mélanges d'électrolyte pour le calculer. Le modèle de Pitzer est fréquemment utilisé [39].

1.3.6.5 Calcul du terme $\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^0$

D'après Munck [7], la quantité $\Delta\mu_{eau}^{\beta-0} = \mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^0$ ne dépend que de la température et de la pression. Par conséquent, nous pouvons appliquer le théorème de Gibbs-Duhem et effectuer la différentiation suivante :

$$d \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) \cdot dT + \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) \cdot dP$$

Or la thermodynamique classique permet d'affirmer

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = v_i$$

où v_i est le volume molaire partiel du composé i et d'établir la deuxième relation d'Helmholtz

$$\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} = -\frac{h_i}{T^2}$$

où h_i est l'enthalpie molaire partielle. Avec ces relations, nous pouvons écrire

$$d \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) = -\frac{\Delta h_{eau}^{\beta-0}}{RT^2} \cdot dT + \frac{\Delta v_{eau}^{\beta-0}}{RT} \cdot dP \quad (1.6)$$

L'intégration de l'équation 1.6 peut maintenant être effectuée sur n'importe que chemin dans l'espace P-T, en connectant le point d'équilibre (P, T) à un point de référence arbitraire (nous choisissons le point $(P_0 = 0\text{Pa}, T_0 = 273, 15\text{K})$). Nous faisons l'intégration telle que Holder [40] la propose :

$$\left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right)_{(P,T)} = \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right)_{(P_0, T_0)} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_{eau}^{\beta-0}}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\Delta v_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) dP \quad (1.7)$$

Le deuxième terme du membre de droite prend en compte l'effet de la température à pression P_0 constante. En première approche, l'influence de la température sur cette grandeur peut être caractérisée par :

$$\Delta h_{eau}^{\beta-0} = \Delta h_{eau}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$$

En supposant une dépendance linéaire de ΔC_p vis-à-vis de la température, nous avons

$$\Delta C_p = \Delta C_p^0 + b(T - T_0)$$

Propriété	sI	sII	Unité	Domaine
$\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}$	1120	931	J.mol ⁻¹	
$\Delta h_{eau}^{\beta-\alpha}$	1714	140	J.mol ⁻¹	
$\Delta h_{eau}^{\alpha-0}$	-6011		J.mol ⁻¹	
$\Delta h_{eau}^{\beta-0}$	-4297	-5871	J.mol ⁻¹	
$\Delta v_{eau}^{\beta-\alpha}$	3,0	3,4	cm ³ .mol ⁻¹	
$\Delta v_{eau}^{\alpha-0}$	1,6		cm ³ .mol ⁻¹	
$\Delta v_{eau}^{\beta-0}$	4,6	5,0	cm ³ .mol ⁻¹	
ΔC_p^0	-34,589	-38,8607	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$T > 273, 15K$
ΔC_p^0	3,315	1,029	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$T < 273, 15K$
b	0,189	0,1809	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$T > 273, 15K$
b	0,121	0,00377	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$T < 273, 15K$

TAB. 1.12 – Constantes physiques pour l'évaluation de l'équation 1.7

$$\Delta h_{eau}^{\beta-0} = \Delta h_{eau}^0 + \Delta C_p^0 \cdot (T - T_0) + \frac{b}{2} \cdot (T - T_0)^2$$

Par ailleurs, il est fréquent d'utiliser la glace comme état de référence pour mettre en relief la différence de propriétés entre la glace et l'hydrate. Ainsi, le terme $\Delta h_{eau}^{\beta-0}$ peut s'écrire

$$\Delta h_{eau}^{\beta-0} = \Delta h_{eau}^{\beta-\alpha} + \Delta h_{eau}^{\alpha-0}$$

où le deuxième terme du membre de droite est la différence d'enthalpie molaire de l'eau lors de sa congélation. De même, le terme $\Delta v_{eau}^{\beta-0}$ peut s'écrire

$$\Delta v_{eau}^{\beta-0} = \Delta v_{eau}^{\beta-\alpha} + \Delta v_{eau}^{\alpha-0}$$

Là aussi, le deuxième terme du deuxième membre est le changement de volume molaire lors de la congélation de l'eau liquide. Le tableau 1.12 rassemble quelques unes des données essentielles.

1.3.6.6 Expression finale

En combinant les trois équations 1.4, 1.5 et 1.7, la condition d'équilibre HLV prend la forme suivante :

$$\sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_k^i \right) = \ln(\gamma_{eau} x_{eau}) - \left(\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right)_{(P_0, T_0)} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_{eau}^{\beta-0}}{RT^2} \right) dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\Delta v_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) dP \quad (1.8)$$

La connaissance de la courbe expérimentale (P, T) permet de calculer le membre de droite par intégration sur T et P . Partant de là et en utilisant l'équation 1.2 en page 13, il est possible de déterminer la valeur des constantes C_k^i qui minimisent une fonctionnelle homogène à une distance entre les deux membres. Une fois ceci réalisé, l'équation 1.8 permet de prédire la température d'équilibre pour une pression donnée (et réciproquement).

1.3.7 Calcul du potentiel d'interaction

L'approche développée ci-dessus permet de trouver les fonctions $C_{k(T)}^i$ à partir des courbes d'équilibre HLV obtenues expérimentalement. Nous pourrions nous arrêter là et donner des interpolations polynômiales mais un retour à la théorie permet d'avoir accès à des données plus fondamentales. En effet, nous avons vu que la constante de Langmuir dépend essentiellement du potentiel d'interaction entre la molécule incluse et la cage qui l'entoure (section 1.3.3.2). Nous pouvons donc imaginer une forme de potentiel avec quelques paramètres ajustables (2 ou 3) et calculer la forme théorique des fonctions $C_{k(T)}^i$ qui auront le même nombre de paramètres ajustables. Ensuite, en les comparant aux fonctions $C_{k(T)}^i$ déduites de l'expérience, nous pourrions trouver les paramètres ajustables du potentiel d'interaction.

Gaz	Structure	Petite cavité		Grande cavité	
		A [K.atm ⁻¹]	B [K]	A [K.atm ⁻¹]	B [K]
CH ₄	I	7,228×10 ⁻⁴	3187	2,335×10 ⁻²	2653
	II	2,207×10 ⁻⁴	3453	1,000×10 ⁻¹	1916
C ₂ H ₆	I	0	0	3,039×10 ⁻³	3861
	II	0	0	2,400×10 ⁻¹	2967
C ₃ H ₈	I	0	0	5,455×10 ⁻³	4638
	II	0	0	6,078×10 ⁻³	2431
N ₂	I	1,617×10 ⁻³	2905	1,800×10 ⁻²	1728
	II	1,742×10 ⁻⁴	3082	4,246×10 ⁻²	2813
CO ₂	I	2,474×10 ⁻⁴	3410	8,510×10 ⁻¹	2025
	II	8,45×10 ⁻⁵	4568	1,634×10 ⁻²	3737
H ₂ S	I	2,50×10 ⁻⁵	4878	8,720×10 ⁻²	2633
	II	2,98×10 ⁻⁵			

 TAB. 1.13 – Paramètres pour le calcul des constantes de Langmuir selon Munck *et al.* [7]

1.3.7.1 Méthode de Van der Waals & Platteeuw

C'est la méthode historique. Pour le potentiel d'interaction $w_{(r)}$ d'une molécule incluse dans une cage d'eau, ils utilisent l'expression calculée par Lennard-Jones & Devonshire à partir du potentiel d'interaction de Lennard-Jones $\phi_{(r)}$ entre la molécule incluse et une seule molécule d'eau. Ce potentiel s'écrit de la façon suivante :

$$\phi_{(r)} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Par cette équation, nous voyons que la constante de Langmuir dépend de la température et de deux paramètres ajustables ϵ et σ . Le premier, dit paramètre énergie de Lennard-Jones, caractérise la profondeur du puits d'énergie à son minimum tandis que le second représente la distance centre-à-centre pour laquelle les interactions attractives et répulsives sont égales. Ils caractérisent l'interaction entre une molécule d'eau et la molécule incluse considérée.

Dans ce modèle, l'interaction entre la molécule incluse et la cage est la somme des interactions entre la molécule incluse et chacune des molécules hôtes, dont la position et l'orientation sont prises en compte.

1.3.7.2 Méthode de Parrish & Prausnitz

Parrish & Prausnitz [41] proposent d'utiliser un potentiel d'interaction de puits carré. En développant leurs calculs, ils aboutissent à la formule

$$C_k^i = \frac{A_k^i}{T} \cdot \exp\left(\frac{B_k^i}{T}\right) \quad (1.9)$$

Cette formule jouit d'une grande popularité. Les premiers paramètres ont été proposés par Parrish & Prausnitz, pour la gamme de température 260-300 K. Quelques années plus tard, Munck *et al.* [7] ont affiné ces valeurs, présentées dans le tableau 1.13. Les zéros indiquent que la molécule est trop grosse pour pouvoir entrer dans la cavité. A l'usage, la formule de Parrish & Prausnitz se révèle très pratique et les auteurs prétendent même qu'elle est très précise puisque les constantes ainsi calculées diffèrent de 0,2 % au plus d'avec les constantes calculées en utilisant un potentiel de Kihara, jugé plus précis et présenté ci-dessous. Notons ici que les valeurs numériques proposées par Munck *et al.* proviennent de la minimisation de l'écart entre les courbes d'équilibre HLV expérimentale et théorique et que, pour calculer la courbe théorique, les auteurs ont employé l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Ces paramètres ne doivent donc être utilisés qu'en combinaison avec une fugacité calculée à partir de ce type d'équation d'état. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de travailler avec l'équation de Soave-Redlich-Kwong (équation 1.11).

Composé	$\frac{\epsilon}{k}$ [K]	σ [nm]	a [nm]
CH ₄	154,54	0,31650	0,03834
C ₂ H ₆	176,40	0,32641	0,05651
C ₃ H ₈	203,31	0,33093	0,06502
N ₂	125,15	0,30124	0,03526
CO ₂	168,77	0,29818	0,06805
H ₂ S	204,85	0,31530	0,03600

TAB. 1.14 – Paramètres du potentiel de Kihara pour quelques couples (eau/molécule) [6]

1.3.7.3 Méthode utilisant le potentiel de Kihara

Sans revenir sur les hypothèses de la liberté de rotation et de la symétrie sphérique (section 1.3.3.2), McKoy & Sinagoglu [42] ont proposé d'utiliser le potentiel de Kihara à la place du potentiel de Lennard-Jones comme base de calcul du potentiel $w_{(r)}$. Ce potentiel d'interaction de Kihara est en fait un potentiel de Lennard-Jones décalé avec un noyau sphérique dur de rayon a :

$$\phi_{(r)} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right]$$

pour $r > 2a$ et $\phi_{(r)} = \infty$ pour $r \leq 2a$. Tout comme pour le potentiel de Lennard-Jones, les paramètres ϵ et σ dépendent du couple (eau/gaz). Dans ce cas, les auteurs trouvent le potentiel $w_{(r)}$ suivant :

$$w_{(r)} = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta_{10} + \frac{a}{R} \delta_{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta_4 + \frac{a}{R} \delta_5 \right) \right]$$

$$\delta_N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]$$

où z est le nombre de coordination. Le tableau 1.14 donne les paramètres de Kihara (σ, ϵ, a) pour quelques molécules. La constante $k = 1,38048 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ représente la constante de Boltzmann. En fait, il s'avère que la valeur des constantes de Langmuir dépend de manière très sensible des coefficients du potentiel de Kihara. Par conséquent, l'emploi de considérations théoriques sur la forme réelle du potentiel d'interaction ou bien l'utilisation de données venant d'expériences faites avec le gaz pur (second coefficient du viriel) donneront des résultats beaucoup plus aléatoires qu'en traitant des données expérimentales relatives aux équilibres de phase. Cela retire évidemment beaucoup d'intérêt à cette approche.

1.3.7.4 Méthode pour grosses molécules

Afin de mieux rendre compte de la non-sphéricité de certaines grosses molécules, Du & Guo [43] ont proposé une forme de potentiel conduisant à la relation

$$C_k^i = \frac{A_k^i}{T} \cdot \exp \left(\frac{B_k^i}{T} + \frac{D_k^i}{T^2} \right)$$

où interviennent trois paramètres fondamentaux.

1.3.7.5 Compléments

Méthode de Makogon Dans son livre, Makogon [8] emploie une autre formule, initialement proposée par Nagata & Kobayashi [44], qui fait intervenir la température et deux paramètres ajustables. Il n'apporte aucun élément théorique pour justifier la forme employée. Il s'agit donc davantage d'une corrélation.

$$C_k^i = \exp (A_k^i + B_k^i \cdot T)$$

Le tableau 1.15 recense les valeurs associées. Il est à noter que ses données laissent possible la présence de la molécule d'éthane (diamètre 0,55 nm) dans les cages 5¹² (diamètre 0,39 nm).

Gaz	Structure	Petite cavité		Grande cavité	
		A [-]	B [K ⁻¹]	A [-]	B [K ⁻¹]
CH ₄	I	6,9153	0,0316	6,0966	0,0279
	II	6,0499	0,0284	6,2957	0,0285
C ₂ H ₆	I	9,4892	0,0406	11,9410	0,0418
	II	9,4892	0,0405	11,9410	0,0418
C ₃ H ₈	II	0	0	18,270	0,0462
N ₂	I	3,2485	0,0262	3,0116	0,0248
	II	3,2485	0,0262	3,0116	0,0248
CO ₂	I	14,9976	0,0588	15,2076	0,0589
	II	23,0350	0,0904	25,2710	0,0978
H ₂ S	I	6,0658	0,0117	4,4568	0,0117
	II	4,8258	0,0093	2,4030	0,0063

TAB. 1.15 – Paramètres pour le calcul des constantes de Langmuir selon Makogon [8]

Méthode par inversion Notons, pour finir, que Bazant & Trout [45] utilisent une approche innovante, basée sur une méthode d'inversion : en prenant quelques hydrates particuliers, ils calculent directement l'influence de la température sur les constantes de Langmuir et trouvent que le potentiel $w_{(r)}$ est de forme cubique dans la zone attractive.

1.3.8 Fugacité du gaz

1.3.8.1 Définitions

Il existe deux grandeurs pour caractériser les écarts de comportement entre un fluide réel (gaz pur ou mélange gazeux) et un gaz parfait. La première est le facteur de compressibilité Z défini comme le rapport entre le volume molaire \bar{V} du fluide réel et le volume molaire \bar{V}_{GP} du gaz parfait :

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{GP}} = \frac{PV}{nRT}$$

Pour un gaz parfait, le facteur de compressibilité est égal à l'unité. Pour un gaz réel, il est généralement inférieur à l'unité dans un très large intervalle de pression. Dans le cas d'un mélange, pour chacun des gaz, on définit le facteur de compressibilité partielle par :

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

La deuxième grandeur est le coefficient de fugacité. Il reflète, simultanément et de manière indiscernable, l'écart aux lois des gaz parfaits et l'écart aux lois des mélanges idéaux. Parmi les nombreuses définitions possibles, nous proposons la relation :

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_{GP}}{RT} dP$$

où \bar{V}_i est le volume molaire partiel du gaz i et $\bar{V}_{GP} = RT/P$ le volume molaire partiel du gaz parfait. Si le gaz est parfait, le coefficient de fugacité est égal à l'unité. Sinon, il est généralement inférieur à l'unité.

Nous voyons que ces deux grandeurs sont liées par la formule suivante, valable en toute rigueur même si le gaz montre une forte déviation à l'idéalité [46] :

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{\bar{Z}_i - 1}{P} dP \quad (1.10)$$

A partir du coefficient de fugacité, il est possible de définir la fugacité du gaz i en mélange comme

$$f_i = \phi_i \cdot P_i = \phi_i \cdot P \cdot y_i$$

où P_i est la pression partielle du gaz i lorsque sa fraction molaire dans le mélange, de pression totale P , est égale à y_i . La fugacité peut être vue comme un *pression effective*, celle qu'il exerce vis-à-vis des équilibres de phase ou des équilibres chimiques.

1.3.8.2 Simplifications

Dans le cas d'un hydrate simple, le mélange gazeux est composé de vapeur d'eau et du gaz formant l'hydrate. Or la pression de vapeur saturante de l'eau ne dépasse pas 610 Pa au dessus de la glace [47] et 7376 Pa au dessus de l'eau pour $T < 40^\circ\text{C}$. La pression de la phase gazeuse étant supérieure à 10^6 Pa pour le méthane et le dioxyde de carbone, nous négligeons la présence de l'eau dans le calcul de la fugacité du gaz i formant les hydrates. Par conséquent, nous avons les égalités $y_i = 1$ et $\bar{Z}_i = Z$.

1.3.8.3 Calcul direct

A travers l'équation 1.10, nous voyons apparaître une première méthode pour calculer la fugacité du gaz à une température donnée. Il suffit de mesurer expérimentalement le facteur de compressibilité Z sur une gamme de pression allant de zéro à la pression d'intérêt. Le lecteur trouvera dans l'annexe C en page 173 ces données pour le méthane pur [47]. Cette méthode est la plus précise parce que très directe mais elle nécessite la mesure expérimentale de la compressibilité pour une large gamme de température, pression et, le cas échéant, de composition du mélange gazeux.

1.3.8.4 Calcul par une équation d'état

Dans le cas où les données expérimentales propres à un mélange gazeux donné ne sont pas disponibles, il faut recourir à une méthode prédictive. L'emploi d'une équation d'état pour chacun des gaz du mélange, de règles de mélange caractérisant les interactions binaires et de règles de pondération tenant compte de la composition permet d'arriver à ce résultat. Le lecteur est invité à consulter l'annexe A en page 165 pour ces équations d'état et règles de mélange. Nous prenons une équation d'état de type Soave-Redlich-Kwong [48] qui, avec celles de Peng & Robinson [49] et Trebble-Bishnoi [50, 51], est parmi les plus employées dans le domaine des hydrates. La raison de ce choix sera expliquée dans la section 1.3.7.2. L'équation d'état est de la forme

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b)} \quad (1.11)$$

où \bar{V} est le volume molaire et a et b deux coefficients dépendant de la nature du gaz et de la température :

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \left[1 + (0,480 + 1,875\omega - 0,176\omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Par quelques manipulations arithmétiques sur l'équation d'état, il est facile de montrer que le facteur de compressibilité Z est solution de l'équation cubique

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (1.12)$$

où les constantes A et B sont définies par

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Gaz	P_c [MPa]	T_c [K]	ω [-]
CH ₄	4.54	190.6	0.008
C ₂ H ₆	4.82	305.4	0.098
C ₃ H ₈	4.19	369.8	0.152
N ₂	3.35	126.2	0.040
CO ₂	7.28	304.2	0.225
H ₂ S	8.82	373.2	0.100

TAB. 1.16 – Constantes nécessaires au calcul de la fugacité

Le tableau 1.16 donne la valeur du facteur acentrique ω et des constantes critiques P_c et T_c pour différents gaz. L'équation 1.12 peut se résoudre par itération ou bien algébriquement. Dans ce cas, il suffit de procéder par identification avec la résolution de l'équation

$$Z^3 + pZ^2 + qZ + r = 0$$

On pose

$$m = q - \frac{p^2}{3}$$

$$n = r + \frac{2p^3 - 9pq}{27}$$

$$\Delta = \frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}$$

Si $\Delta > 0$ alors le facteur de compressibilité est égal à

$$Z = \frac{-p}{3} + \left(\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\sqrt{\Delta} - \frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Cette valeur est le facteur de compressibilité de la phase vapeur si la température est supérieure à la température critique. Dans le cas contraire, elle correspond à la phase vapeur lorsque $n < 0$ et à la phase liquide lorsque $n > 0$.

Si $\Delta < 0$ alors le facteur de compressibilité de la phase vapeur est égal à

$$Z = \frac{-p}{3} + 2\sqrt{\frac{-m}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{3}\right)$$

où l'angle Φ est tel que

$$\cos \Phi = -\frac{n}{|n|} \cdot \sqrt{\frac{-27n^2}{4m^3}}$$

Le cas où $\Delta = 0$ est examiné dans l'ouvrage de Vidal [46]. Par ailleurs, en suivant sa méthode, le coefficient de fugacité est tel que :

$$\ln \phi = -\frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) - \ln(Z - B) + Z - 1$$

Au final, connaissant le facteur acentrique du gaz considéré ainsi que ses coordonnées critiques, la pression et la température, nous pouvons calculer, dans l'ordre : les coefficients a et b , les coefficients A et B , trouver le facteur de compressibilité Z en résolvant l'équation cubique, en déduire le coefficient de fugacité ϕ et enfin trouver la fugacité du gaz $f = \phi \cdot P$. Les annexes C en page 173 et D en page 175 contiennent les valeurs numériques expérimentales pour le méthane et le dioxyde de carbone. Numériquement, pour le méthane, sur la plage de pression [50-130 bars] et la plage de température [0-20°C], les fugacités calculées par l'équation de Soave-Redlich-Kwong sont inférieures aux valeurs expérimentales [52], sans toutefois s'en éloigner de plus de 1,9%. A l'inverse, les facteurs de compressibilité sont supérieurs aux valeurs expérimentales, dans une marge de 3,4%.

Notons enfin qu'une équation d'état spécifique au dioxyde de carbone a été développée par Duan *et al.* [53]. Elle est présentée dans l'annexe B en page 171.

1.3.9 Solubilité du gaz dissous en présence de gaz libre

Lorsqu'un liquide pur (1) est mis en contact avec un gaz (2), ce dernier se dissout jusqu'à ce que sa fraction molaire atteigne une valeur limite, appelée solubilité du gaz. Cette solubilité dépend de la nature des corps en présence ainsi que de la température et de la pression. Généralement, cette grandeur ne peut être prévue et doit donc être mesurée expérimentalement. Cependant, le recours à la théorie permet de limiter le nombre d'expériences et de prévoir la solubilité pour un couple (P,T) quelconque à partir de données caractérisant l'interaction solvant-soluté.

On note x_i la fraction molaire du composé i dans la phase liquide et y_i la fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse. On définit par ailleurs la molalité m_2 comme le nombre de moles de gaz par kg de solvant.

Ecrivons d'abord qu'à l'équilibre, le potentiel chimique du gaz est le même dans l'eau et dans la phase gazeuse.

$$\mu_2^V = \mu_2^L$$

Le potentiel chimique μ_2^V peut s'écrire en fonction de la fugacité f_2 du gaz dans le mélange gazeux :

$$\mu_2^V = \mu_2^{V0} + RT \ln f_2$$

où μ_2^{V0} est le potentiel chimique du gaz dans l'état standard (gaz parfait sous une pression de 1 bar). Dans la phase liquide, le potentiel chimique du gaz s'écrit en fonction de son activité a_2 :

$$\mu_2^L = \mu_2^{Lref} + RT \ln a_2$$

A ce stade, nous devons distinguer deux cas. Si le gaz est peu soluble, comme le méthane, il est plus pertinent d'utiliser un état de référence dissymétrique. En revanche, s'il est présent en grande proportion, tel le dioxyde de carbone, un état de référence symétrique fera très bien l'affaire.

1.3.9.1 Cas des gaz fortement solubles

Dans ce cas, le potentiel chimique du gaz dans la solution s'écrit

$$\mu_2^L = \mu_2^{L*} + RT \ln (\gamma_2 m_2)$$

où m_2 est la molalité du gaz dissous dans la phase liquide, γ_2 son coefficient d'activité et μ_2^{L*} le potentiel chimique du gaz dans l'état de référence (solution idéale de molalité 1 mol.kg⁻¹). Nous notons H_m et appelons constante de Henry la quantité définie par :

$$H_m = \exp \left(\frac{\mu_2^{L*} - \mu_2^{V0}}{RT} \right)$$

Avec cette notation et en écrivant l'égalité des potentiels chimiques, la molalité du gaz dissous se calcule simplement à partir de sa fugacité f_2 en phase vapeur et de son coefficient d'activité γ_2 dans la phase liquide :

$$m_2 = \frac{1}{\gamma_2} \frac{f_2}{H_m}$$

Pour transformer la molalité en fraction molaire, il faut utiliser la relation

$$m_2 \cdot M_W = \frac{x_2}{1 - x_2}$$

où M_W est la masse molaire du solvant en kg.mol⁻¹ ($M_W = 1,80153 \times 10^{-2}$ kg.mol⁻¹ pour l'eau). Notons enfin que dans les conditions (P,T) rencontrées sur terre, l'influence des produits de l'hydrolyse du CO₂ (HCO₃⁻ et CO₃²⁻) sur sa solubilité en phase aqueuse est négligeable [54].

Coefficient	c	d	e
1	28,9447706	-0,411370585	$3,36389723 \times 10^{-4}$
2	-0,0354581768	$6,07632013 \times 10^{-4}$	$-1,98298980 \times 10^{-5}$
3	-4770,67077	97,5347708	
4	$1,02782768 \times 10^{-5}$		
5	33,8126098		
6	$9,04037140 \times 10^{-3}$		
7	$-1,14934031 \times 10^{-3}$		
8	-0,307405726	-0,0237622469	$2,12220830 \times 10^{-3}$
9	-0,0907301486	0,0170656236	$-5,24873303 \times 10^{-3}$
10	$9,32713393 \times 10^{-4}$		
11		$1,41335834 \times 10^{-5}$	

TAB. 1.17 – Paramètres nécessaires au calcul de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau

Modèle de Duan & Sun En utilisant des données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau et en présence de sels (Na^+ et Cl^-), Duan & Sun [55] proposent une corrélation pour trouver la constante de Henry H_m en fonction de la pression, de la température et la concentration en sels. En utilisant une équation d'état pour calculer la fugacité f_2 , ils peuvent ainsi calculer la solubilité du gaz dans l'eau, en terme de molalité. En l'absence de sels, le coefficient d'activité γ_2 du dioxyde de carbone dans l'eau est considéré égal à l'unité et

$$\ln H_m = c_1 + c_2 T + c_3 / T + c_4 T^2 + c_5 / (630 - T) + c_6 P + c_7 P \ln T + c_8 P / T + c_9 P / (630 - T) + c_{10} P^2 / (630 - T)^2$$

En présence de sels, γ_2 est différent de l'unité et il faut tenir compte de sa réduction :

$$\ln \gamma_2 = \sum_c 2\lambda_{2-c} m_c + \sum_a 2\lambda_{2-a} m_a + \sum_c \sum_a \xi_{2-c-a} m_c m_a$$

où c et a désignent respectivement les cations et les anions. Les paramètres d'interaction λ et ξ ont été déterminés par régression de valeurs expérimentales pour une solution de NaCl.

$$\lambda_{2-\text{Na}} = d_1 + d_2 T + d_3 / T + d_8 P / T + d_9 P / (630 - T) + d_{11} T \ln P$$

et

$$\xi_{2-\text{Na}-\text{Cl}} = e_1 + e_2 T + e_8 P / T + e_9 P / (630 - T)$$

Les paramètres c_i , d_i et e_i sont donnés dans le tableau 1.17.

Modèle de Diamond & Akinfiev Diamond & Akinfiev [56] proposent également une formule pour calculer la constante de Henry H_m dans le cas du CO_2 :

$$H_m = 1,80153 \times 10^{-2} \cdot \exp \left[1,088 \ln f_W - 0,088 \ln \left(\frac{RT}{M_W} \rho_W \right) + 2\rho_W \left(-9,3134 + 11,5477 \sqrt{\frac{1000}{T}} \right) \right]$$

où H_m est en MPa, f_W est la fugacité de l'eau pure en MPa (calculée par l'équation d'état de Hill [57]), ρ_W sa densité en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et M_W sa masse molaire égale à $18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Par ailleurs, les auteurs évaluent la fugacité du CO_2 dans la phase aqueuse à partir de la fugacité du CO_2 dans la phase riche en CO_2 . Ils proposent de calculer la fraction molaire y_2 de CO_2 dans cette dernière par la loi de Lewis-Randall quand la vapeur peut être considérée comme une solution idéale de gaz non idéaux et par une équation empirique lorsque cette hypothèse n'est plus valable. La pression critique P_c pour laquelle il faut changer de mode de calcul dépend de la température de la manière suivante : $P_c = 0,9295 + 6,351 * \exp(-0,4788 * T)$ où T est en $^\circ\text{C}$, compris entre 0 et 20°C , et P_c en MPa.

- Lorsque $P < P_c$, on a, avec P est en Pa et T en $^\circ\text{C}$, compris entre 0 et 20°C ,

$$y = 1 - \frac{P_{watersat}}{P} = 1 - \frac{0,04154T^3 + 1,2184T^2 + 45,376T + 610,13}{P}$$

– Lorsque $P > P_c$, on a, avec T en °C et P en MPa,

$$y = 1 - (0,1256T - 0,0212) \times 10^{-3} - P(0,065T + 1,121) \times 10^{-5}$$

Sur la gamme allant de 5 à 60 bars et de 0 à 20°C, la fraction molaire de CO₂ dans la phase gazeuse excède toujours 99,5 %.

Pour obtenir une meilleure adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, les auteurs recommandent de calculer la fraction molaire dissoute x par la formule

$$x = \frac{f}{H_m \cdot F}$$

avec

$$F = 55,5084 / (1 + 3,63579 \times 10^{-5} - 4,477820 \times 10^{-6}T + 1,18833 \times 10^{-4}T \cdot x_1 + 5,41469 \times 10^{-5}T \cdot x_1^2 + 7,31010 \times 10^{-3}x_1^3 - 7,49356 \times 10^{-3}x_1^2)$$

De la sorte, la déviation standard entre les valeurs prévues et mesurées expérimentalement est de 2%, ce qui est à comparer à la dispersion des données expérimentales égale à 1,7%. Les auteurs fournissent généreusement un calculateur sur le site www.geo.unibe.ch/diamond.

1.3.9.2 Cas des gaz faiblement solubles

Considérons l'état de référence comme l'état de dilution infinie, à la pression et la température du mélange. On appelle constante de Henry H , la fugacité du gaz dissous dans cet état de référence. Par conséquent, l'activité a_2 du gaz peut s'écrire :

$$a_2 = \frac{f_2^L}{H}$$

où f_2^L est la fugacité du gaz dans la phase liquide. La constante de Henry est indépendante de la composition x_2 mais dépend de la température et de la pression. Puisque l'activité peut également s'écrire

$$a_2 = \gamma_2 \cdot x_2$$

où γ_2 , le coefficient d'activité du gaz par rapport à l'état de référence, est tel que $\gamma_2 \rightarrow 1$ lorsque $x_2 \rightarrow 0$, on peut écrire une deuxième définition de la constante de Henry :

$$H_{(P,T)} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2^L}{x_2}$$

Avec ces notations, la fugacité du gaz dans le solvant s'écrit :

$$f_{2(P,T,x_2)}^L = H_{(P,T)} \cdot \gamma_{2(P,T,x_2)} \cdot x_2$$

La dépendance de la constante de Henry vis-à-vis de la pression est peu pratique. Nous allons donc écrire la relation précédente à une pression fixée P_0 :

$$f_{2(P_0,T,x_2)}^L = H_{(P_0,T)} \cdot \gamma_{2(P_0,T,x_2)} \cdot x_2 \quad (1.13)$$

Par ailleurs, la thermodynamique permet d'écrire les deux relations très générales :

$$\mu_{2(P,T,x_2)}^L = \mu_{2(P_0,T,x_2)}^{L0} + RT \ln \frac{f_{2(P,T,x_2)}^L}{f_{2(P_0,T,x_2)}^L}$$

$$\frac{\partial \frac{\mu_2^L}{RT}}{\partial P} = \frac{v_2^L}{RT}$$

où v_2^L représente le volume molaire partiel du gaz dans la phase liquide. Ceci nous permet d'exprimer la dépendance de la fugacité vis-à-vis de la pression :

$$f_{2(P,T,x_2)}^L = f_{2(P_0,T,x_2)}^L \cdot \exp\left(\int_{P_0}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right)$$

En utilisant maintenant l'équation 1.13, on obtient la relation

$$f_{2(P,T,x_2)}^L = H_{(P_0,T)} \cdot \gamma_{2(P_0,T,x_2)} \cdot x_2 \cdot \exp\left(\int_{P_0}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right)$$

Lorsque l'équilibre est réalisé, les fugacités du gaz dans les phases liquide et gazeuse sont égales :

$$f_2^V = f_2^L$$

Il s'ensuit que :

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_{2(P_0,T,x_2)}} \cdot \frac{f_{2(P,T,x_2)}^V}{H_{(P_0,T)} \cdot \exp\left(\int_{P_0}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right)}$$

Les développements ci-dessus sont valables en toute généralité. Cependant, dans le cas d'un gaz peu soluble comme le méthane, on peut admettre que le volume molaire partiel v_2^L se confond avec le volume molaire partiel $v_2^{L\infty}$ à dilution infinie et que le coefficient d'activité $\gamma_{2(P_0,T,x_2)}$ est égal à l'unité. Si l'on suppose en outre que le liquide est incompressible, alors le volume molaire partiel à dilution infinie $v_2^{L\infty}$ ne dépend pas de la pression et nous pouvons écrire la relation suivante, connue sous le nom d'équation de Krichevsky-Kasarnovsky [58] :

$$x_2 = \frac{f_2^V}{H_{(P_0,T)} \cdot \exp\left(\frac{v_2^{L\infty} \cdot (P-P_0)}{RT}\right)}$$

Souvent, les constantes de Henry sont mesurées lorsque la pression de référence P_0 est égale à la pression de vapeur saturante. En toute rigueur, il faudrait donc écrire $P_0 = P_{sat}$. Ceci dit, la pression de vapeur saturante de l'eau (610 Pa) est très inférieure aux pressions où l'hydrate est stable (plusieurs dizaines de bars). Par conséquent, dans la plupart des cas, la constante de Henry est mesurée pour $P = P_{sat}$ mais son évolution en fonction de la pression est calculée en prenant $P_0 = 0$.

Pour calculer le volume molaire partiel à dilution infinie $v_2^{L\infty}$ d'un gaz dans la phase liquide, on peut recourir à la corrélation suivante [46] :

$$\frac{v_2^{L\infty} \cdot P_{c2}}{RT_{c2}} = -9,526 \cdot \left(T_{r2} \frac{P_{c2}}{C_1}\right)^2 + 2,976 \cdot \left(T_{r2} \frac{P_{c2}}{C_1}\right) + 0,086 \quad (1.14)$$

où P_{c2} et T_{c2} sont la pression et la température critiques du gaz, $T_{r2} = T/T_{c2}$ la température réduite et C_1 la densité d'énergie cohésive du solvant. Pour l'eau, nous avons $C_1 = 2308$ MPa. Les paramètres critiques des gaz sont donnés dans le tableau 1.16. Pour le méthane, $v_2^{L\infty} = 32,92$ cm³.mol⁻¹ à 273,15 K. Pour le dioxyde de carbone, on a 32,78 cm³.mol⁻¹. A une température de 280 K, $v_2^{L\infty} = 32,99$ cm³.mol⁻¹ pour le méthane.

Modèle de Holder Holder [25] propose la corrélation suivante :

$$H_{(P_0,T)} = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$$

où la constante de Henry est en atmosphères et la température T en Kelvin. Il faut noter qu'il utilise l'équation de Peng & Robinson pour évaluer la fugacité du gaz dans la phase gazeuse. La pression de référence P_0 est prise égale à zéro et la constante universelle des gaz vaut $R = 8,31439$ J.mol⁻¹.K⁻¹. Le tableau 1.18 recense les valeurs des constantes pour différents gaz.

Gaz	A	B	$v_2^{L\infty}$ [cm ³ /mol]
CH ₄	15,826277	-1559,0631	32
C ₂ H ₆	18,400368	-2410,4807	32
C ₃ H ₈	20,958631	-3109,3918	32
N ₂	17,934347	-1933,381	32
CO ₂	14,283146	-2050,3269	32
H ₂ S	15,103508	-2603,9795	32

TAB. 1.18 – Paramètres pour calculer la constante de Henry avec la corrélation de Holder

Gaz	H ₀	H ₁	H ₂	H ₃
CH ₄	-183,769	911,71	25,0381	-0,00001434
C ₂ H ₆	-268,415	13368,1	37,5525	-0,002301
C ₃ H ₈	-316,46	15921,2	44,3243	0
N ₂	-164,982	8432,81	21,5581	0,0084365
CO ₂	-159,853	8741,59	21,6691	-0,0011026
H ₂ S	-149,537	8226,54	20,2308	0,0012938

TAB. 1.19 – Paramètres pour calculer la constante de Henry avec la corrélation de Sloan

Modèle de Sloan Sloan [6] propose la corrélation suivante :

$$-\ln H_{(P_0,T)} = H_0 + \frac{H_1}{T} + H_2 \cdot \ln T + H_3 \cdot T \quad (1.15)$$

où la constante de Henry est en atmosphères et la température en Kelvin. Là aussi, la pression de référence P_0 est prise égale à zéro. Les paramètres relatifs à cette équation figurent dans le tableau 1.19.

Données du Perry Dans le cas du méthane, les paramètres proposés par Sloan [6] conduisent à une constante de Henry inférieure d'environ 3% aux valeurs expérimentales figurant dans le Perry's [59]. En prenant $H_3 = -0,0002687$, l'écart devient inférieur à 0,5%.

1.3.10 Solubilité du gaz dissous en l'absence de gaz libre

Dans les environnements sous-marins classiques, la pression hydrostatique est bien supérieure à la pression de formation des hydrates et l'eau se trouve en large excès par rapport au gaz. Il s'ensuit que nous nous trouvons dans la zone du diagramme de phase où les hydrates sont en équilibre avec une solution aqueuse contenant du gaz dissous mais en l'absence d'une phase gazeuse.

Les travaux de Enns *et al.* [60] ont permis de montrer que la compression d'eau, juste saturée en gaz, provoque l'expulsion du gaz hors de la solution, sous forme de gaz libre (création d'une nouvelle phase). Dans le cas d'un environnement géologique, Handa [61] déduit de cette observation que la compression du système eau+hydrate va expulser le gaz hors de la solution et que ce gaz va s'insérer dans les cavités non occupées des hydrates présents car il n'est pas stable sous forme libre dans cette zone (P,T) du diagramme de phase. Relevons ici ce qui pourrait apparaître paradoxal : le taux d'occupation des cavités augmente alors que la concentration en gaz dans la solution diminue !

Qualitativement, lorsqu'un système contenant un gaz libre et de l'eau liquide en excès est comprimé, la solubilité du gaz dans l'eau augmente tout d'abord en suivant la loi de Henry modifiée pour les hautes pressions. Lorsque la pression atteint la pression d'équilibre P_{eq} de l'hydrate, l'hydrate commence à se former. Cette cristallisation se fait à pression constante. Lorsque tout le gaz libre présent est consommé, la pression peut continuer d'augmenter et la solubilité du gaz diminue, le gaz préférant être "à l'abri dans les cavités que comprimé par le liquide". Le schéma 1.7 illustre qualitativement ces variations avec la pression. La courbe épaisse donne la solubilité pour le système LV (équilibre stable quand $P \leq P_{eq}$ et métastable quand $P > P_{eq}$) tandis que la courbe fine donne sa valeur pour le système LH. Lorsque la température augmente, les courbes sont déplacées vers les plus hautes solubilités.

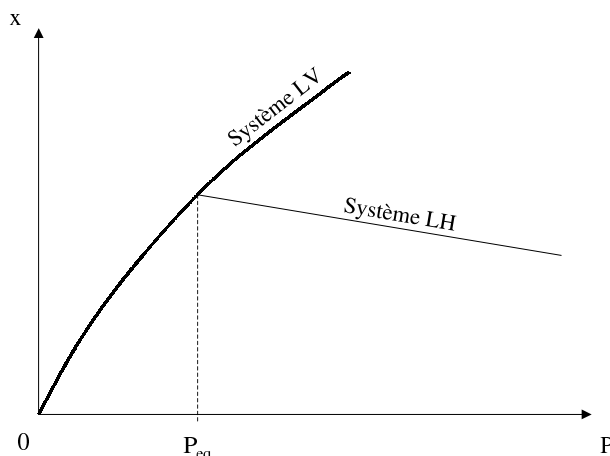


FIG. 1.7 – Représentation schématique de l'évolution de la solubilité en fonction de la pression

1.3.10.1 Données expérimentales

Il existe assez peu de données expérimentales concernant la solubilité d'un gaz dissous à l'intérieur de la zone hydrate/liquide du diagramme de phase. Pour le méthane et le dioxyde de carbone, citons les travaux de Aya [62], Yang *et al.* [63, 31], Servio [64], Kojima *et al.* [65], Seo & Lee [66] et Besnard *et al.* [67]. L'article de Teng & Yamasaki [68] a suscité une controverse. Les auteurs trouvent que la solubilité augmente avec la température, contrairement aux autres résultats expérimentaux et aux prévisions de la théorie. Ohmura & Mori [69] réinterprètent les résultats de Teng & Yamasaki et suggèrent que ces derniers ont confondu la solubilité du gaz dans l'eau en équilibre avec l'hydrate avec la solubilité en l'absence métastable d'hydrate.

1.3.10.2 Modèles

Les premiers travaux théoriques ont été conduits par Miller [70]. En supposant que le nombre d'hydratation ainsi que les volumes molaires partiels de l'eau et du gaz, dans le liquide et dans l'hydrate, ne varient pas avec la pression ou la température, il montre notamment que la présence de gaz libre n'est nécessaire ni pour la formation ni pour la croissance des hydrates. Plus tard, Makogon & Davidson [71] a considéré l'influence de la pression sur la composition de l'hydrate mais il a supposé que les petites et grandes cages avaient le même taux d'occupation. Le premier modèle complet a été formulé par Handa [61]. Il tient également compte de la présence de sels.

Modèle de Handa La loi de variation de la fraction molaire dissoute x_2 donnée par Handa [61] s'exprime ainsi :

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P} \right) = \frac{1}{RT} \frac{V_e - \bar{V}_1 - \bar{V}_2 \cdot \sum \nu_i Y_i}{\sum \nu_i Y_i - x_2 / (1 - x_2)} \quad (1.16)$$

où V_e est le volume du réseau d'hydrate par mole d'eau, pris égal à $22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, \bar{V}_1 est le volume molaire partiel de l'eau à T et P_e que l'on prendra égal à $17,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, \bar{V}_2 est le volume molaire partiel du gaz dissous que nous prendrons égal à $34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le nombre de molécules d'eau par cage de type i est noté ν_i et Y_i désigne le taux d'occupation d'une cage de type i . Ce taux est calculé avec la méthode exposée dans la section 1.3.4 en prenant pour la fugacité du gaz, la valeur qu'aurait cette dernière si le gaz existait sous forme libre à la température et à la pression du système liquide/hydrate. Pour une température donnée, l'intégration sur P dans le domaine liquide/hydrate est ensuite réalisée à partir de données expérimentales donnant la fraction molaire x_2 lorsque l'équilibre HLV est observé.

Remarquons que l'équation 1.16 nécessite la connaissance des taux d'occupation des cages. Ce taux est connu pour certains couples (P, T) par résonance magnétique nucléaire. Cependant, nous avons besoin de cette information sur toute la zone de stabilité de l'hydrate. Deux méthodes sont alors possibles :

1. Handa considère que le rapport Y_2/Y_1 des taux d'occupation des cages 2 et 1 est indépendant de la température et, avec cette hypothèse, l'intégration ci-dessus se déroule facilement, quoiqu'avec une certaine imprécision.
2. Nous pouvons aussi utiliser une approche plus rigoureuse et calculer le taux d'occupation pour chaque couple (P,T) à partir de la fugacité et des constantes de Langmuir. Comme nous l'avons indiqué dans la section 1.3.7.2, l'utilisation des coefficients de Munck *et al.* pour calculer les constantes de Langmuir oblige de choisir une équation d'état de type Soave-Redlich-Kwong. Les paramètres de Munck *et al.* ont été calculés en minimisant l'écart entre les courbes HLW théorique et expérimentale. Si le modèle de Van der Waals & Platteeuw était parfait, l'écart entre les taux d'occupation réels et théoriques serait minimisé par la même opération. Ce n'est malheureusement pas le cas et, pour le calcul de la solubilité, il faudrait ajuster les paramètres de Munck *et al.* pour minimiser cet écart plutôt que celui entre les courbes d'équilibre HLW.

Pour $T=5^\circ\text{C}$ et à la pression d'équilibre HLW (43,3 bars), Handa trouve une fraction molaire de $1,473 \times 10^{-3}$. A la même température et pour une pression de 150 bars, il trouve une fraction molaire de $1,422 \times 10^{-3}$ soit une baisse de 3,46%. Dans notre cas (option n°2), nous trouvons respectivement $1,452 \times 10^{-3}$ et $1,410 \times 10^{-3}$ soit une baisse de 2,89%. En valeurs absolues, les solubilités à 150 bars diffèrent de 0,85% ce qui nous permet de dire qu'il n'est pas nécessaire de supposer l'invariance du rapport Y_2/Y_1 ni de connaître sa valeur expérimentale, d'ailleurs difficile à déterminer précisément.

Comparons maintenant le résultat que donne le modèle de Handa sans l'hypothèse d'invariance du rapport Y_2/Y_1 et les données expérimentales à notre disposition. En ce qui concerne le dioxyde de carbone, Yang *et al.* [63] trouvent une fraction molaire de $23,90 \times 10^{-3}$ lorsque $P=6,10$ MPa et $T=279,45$ K. La théorie prévoit $22,85 \times 10^{-3}$ soit une sous-estimation de 4,4%. Lorsque $P=6,00$ MPa et $T=276,45$ K, Servio & Englezos [64] trouvent une fraction molaire de $19,20 \times 10^{-3}$ tandis que le modèle donne une valeur de $18,47 \times 10^{-3}$ soit une sous-estimation de 3,8%. En résumé, il semble que ce modèle donne de bons résultats pour le dioxyde de carbone malgré une légère sous-estimation de 4,1% par rapport à la réalité. Dans le cas du méthane, pour $P=7,85$ MPa et $T=273,1$ K, Yang *et al.* [31] trouvent une fraction molaire de $0,770 \times 10^{-3}$ tandis que le modèle prédit $1,064 \times 10^{-3}$, soit une surestimation de 38%. En l'absence de données expérimentales plus complètes et probablement assez faciles à obtenir, nous supposons que le modèle de Handa est néanmoins valable.

Modèle de Zatschina & Buffet Dans la plupart des modèles, la solubilité est calculée en écrivant l'égalité des potentiels chimiques des différents constituants dans les différentes phases. Zatschina & Buffet [72] utilisent une approche globale où ils expriment l'énergie libre G du système hydrate - gaz libre - liquide avec sels et gaz dissous en fonction de la composition des différentes phases, de la pression et de la température. La minimisation de G permet ensuite d'identifier les phases stables et leur composition. Selon les auteurs, cet algorithme est robuste et, avantageusement, ne nécessite pas la connaissance *a priori* des phases stables.

1.3.11 Solubilité sur le domaine entier

Les figures 1.8 et 1.9 représentent la solubilité du méthane dissous, respectivement du dioxyde de carbone, sur le domaine (P,T) entier, que les hydrates soient stables ou non. Elles ont été réalisées avec les hypothèses et modèles indiqués dans les annexes C en page 173 et D en page 175. Sur la figure relative au dioxyde de carbone, la ligne ascendante épaisse marque le domaine de validité des équations : pour des pressions supérieures, la solubilité n'est pas correcte car le dioxyde de carbone est liquéfié. Notons que, dans un hydrate de structure I, la fraction molaire de gaz est égale à $\frac{8}{8+46}$ c'est-à-dire 148×10^{-3} . Elle est égale à 150×10^{-3} pour un hydrate de structure II ou H.

1.4 Aspects cinétiques

Nous n'aborderons pas ici la cinétique de croissance ou de dissociation des hydrates de gaz même s'ils sont d'une importance cruciale, tant à l'échelle géologique qu'à l'échelle du laboratoire. Brièvement, après leur "apparition" (on parle de germination, voir ci-dessous), les cristaux d'hydrate croissent par incorporation de matière à leur surface. Les molécules constitutives du cristal sont présentes dans la phase fluide qui

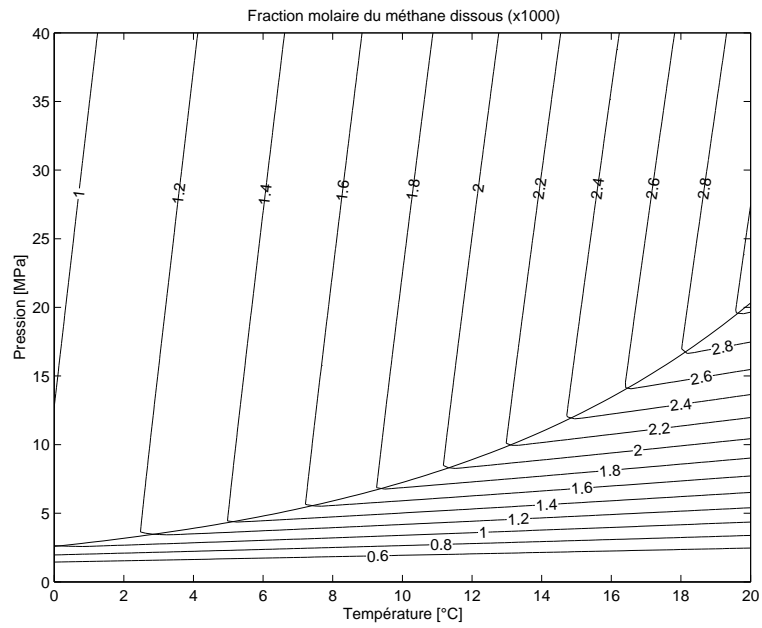


FIG. 1.8 – Lignes iso-solubilité pour l'hydrate de méthane ($\times 1000$)

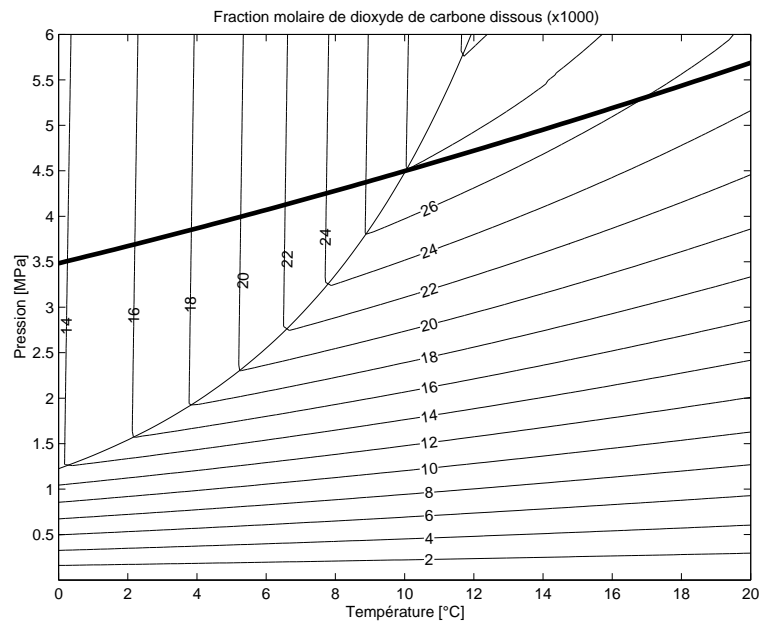


FIG. 1.9 – Lignes iso-solubilité pour l'hydrate de dioxyde de carbone ($\times 1000$)

l'entoure, souvent sous forme d'espèces dissoutes dans une phase continue comme de l'eau liquide. La vitesse de croissance globale peut donc être limitée par la réaction d'incorporation de la matière proprement dite ou bien par le transport des molécules depuis la phase fluide vers la surface du solide (par convection et/ou diffusion). On parle respectivement de vitesse limitée par la réaction ou par les transferts de masse. Comme la plupart des réactions de cristallisation, la croissance des hydrates libère de l'énergie et cette chaleur doit être dissipée loin de la surface réactionnelle, faute de quoi la température augmente jusqu'à atteindre une valeur telle que le solide en formation n'est plus stable. La rapidité des transferts thermiques peut ainsi s'avérer un processus limitant la vitesse de croissance globale. Pour plus de détails, et pour les cristaux en général, le lecteur curieux pourra se reporter à des ouvrages de référence comme celui de Mersmann [73] ou bien de Söhnel & Garside [74]. Dans ce qui suit, nous nous limitons à la cinétique de germination car nous pensons qu'elle est de nature à expliquer les résultats expérimentaux de la section 4.3 en page 73.

1.4.1 Description de la germination

La section 1.3 nous permet de connaître les conditions thermodynamiques nécessaires à l'existence stable des hydrates. Pour autant, il ne suffit pas de se placer dans le domaine de stabilité pour qu'aussitôt apparaissent des macro-cristaux d'hydrates. En effet, il faut que les cristaux naissent à partir des molécules d'eau et de gaz dissous formant la phase liquide puis qu'ils croissent jusqu'à devenir observables. Ces deux processus ne sont pas infiniment rapides mais s'inscrivent dans la durée. Leur modélisation n'est pas simple car il faut établir un lien solide entre une approche moléculaire qui est la seule pertinente au stade de l'assemblage des toutes premières cages et une approche macroscopique qui est la seule à permettre une confrontation entre une théorie et des mesures expérimentales.

Dans notre contexte, la vitesse de croissance dépend essentiellement du transfert de gaz dissous dans la solution, par diffusion ou convection. Quant à la vitesse d'apparition des cristaux J , dénommée taux de germination ou de nucléation, il est possible de montrer [75] qu'elle est proportionnelle à la quantité

$$J \propto \exp\left(\frac{-\alpha}{T \cdot \Delta\mu^2}\right) \quad (1.17)$$

où $\Delta\mu$ est la force motrice pour la formation des hydrates, égale à la différence entre les potentiels chimiques des phases ancienne et nouvelle :

$$\Delta\mu = (\mu_{\text{gazdissous}} + n_{\text{eau}} \cdot \mu_{\text{eau}}) - \mu_{\text{hydrate}}$$

où n_{eau} est le nombre d'hydratation défini dans la section 1.3.4. La constante α dépend de l'hydrate formé ainsi que de la nature homogène (au sein de la phase liquide) ou hétérogène (sur une interface liquide/solide) de la germination. Pour l'hydrate de méthane ou de dioxyde de carbone, elle est de l'ordre de $-3,6 \times 10^{-37} \text{ K}^{-1}$ [76].

Pour une pression donnée et en supposant que les phases liquide et gazeuse sont en équilibre, la force-motrice peut être approchée par deux expressions équivalentes :

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \frac{k}{v_h} \cdot T \ln\left(\frac{c}{c_{eq}}\right) \\ \Delta\mu &= \Delta s_e \cdot (T_{eq} - T) = \Delta h_e \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{eq}}\right) \end{aligned}$$

où R est la constante des gaz parfaits, v_h le volume d'une molécule d'hydrate et Δh_e l'enthalpie de dissociation d'une molécule d'hydrate. La définition d'une molécule d'hydrate est donnée dans la section 1.2.1. Dans la suite du manuscrit, la quantité $T_{eq} - T$ est appelée sous-refroidissement.

1.4.2 Application aux hydrates de méthane et de dioxyde de carbone

En utilisant le tableau 1.4 en page 5 pour calculer l'enthalpie Δh_e pour l'hydrate de méthane et de dioxyde de carbone en fonction de la température, nous pouvons évaluer la force motrice de la cristallisation de ces hydrates pour différentes valeurs de la température et de la pression en employant la deuxième expression. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.20.

P T_{eq}	CH ₄					CO ₂			
	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	13 MPa	1,6 MPa	2,5 MPa	3,3 MPa	4,3 MPa
2 °C	27,38	39,12	42,36	43,93	45,20	8,45	41,47	47,02	50,04
5 °C	N/A	20,05	28,14	32,04	35,25	N/A	9,13	22,95	30,50
8 °C	N/A	1,01	13,93	20,18	25,30	N/A	N/A	N/A	11,09
11 °C	N/A	N/A	N/A	8,35	15,38	N/A	N/A	N/A	N/A

TAB. 1.20 – Force motrice $\Delta\mu$ pour la cristallisation des hydrates de CH₄ et de CO₂ [kJ/mole]

Pour l'hydrate de méthane, nous voyons par exemple qu'à 10 MPa, la force motrice est environ cinq fois plus grande lorsque la température est de 2°C que lorsqu'elle est de 11°C. Le temps de nucléation, c'est-à-dire la durée entre l'entrée dans la zone de stabilité des hydrates et le moment où un nombre appréciable de nano-cristaux sont apparus, est inversement proportionnel au taux de germination J . La formule 1.17 permet de voir que le temps de latence est réduit d'un facteur 580. S'il est d'une heure pour une température de 2°C, il sera de presque un mois pour une température de 11°C, pourtant dans le domaine de stabilité de l'hydrate.

A titre d'illustration, le temps de latence que nous avons observé expérimentalement pour les hydrates de méthane est inconnu mais supérieur à trois semaines pour un sous-refroidissement de 7°C alors qu'un sous-refroidissement de 10°C conduit à la formation de cristaux en 10 à 40 heures.

1.5 Aspects expérimentaux

1.5.1 Principes généraux

Les appareillages et les protocoles développés visent à mettre en contact du gaz et de l'eau dans des conditions de pression et température où les hydrates sont stables. Les trois espèces chimiques coexistant avec les hydrates peuvent se trouver dans différents états physiques. L'huile, dont on se sert comme analogue de certains pétroles, est presque toujours liquide; l'eau peut être à l'état de vapeur, de liquide ou de glace tandis que le gaz peut être à l'état gazeux, liquéfié, supercritique ou bien dissous dans l'huile ou l'eau liquide.

Pour obtenir des cristaux d'hydrates, il faut qu'ils germent puis qu'ils croissent. Ces deux processus s'inscrivent dans la durée et, dans ce qui suit, nous identifions les paramètres qui permettent de réduire le temps de germination et le temps de croissance.

1.5.1.1 Paramètres influençant le temps de germination

Concentration volumique de gaz Les hydrates germant à partir de gaz dissous dans l'eau liquide ou dans la glace, la période d'induction sera d'autant plus courte que la fraction molaire de gaz sera proche de celle dans l'hydrate, soit $8/(8+46) = 148 \times 10^{-3}$ pour la structure I et 150×10^{-3} pour les structures II et H. D'un point de vue opérationnel, une pression élevée et une température faible contribuent à augmenter la solubilité du gaz dissous et donc à diminuer le temps de nucléation.

Structure moléculaire de l'eau La période d'induction sera d'autant plus courte que la structure moléculaire de l'eau sera proche de celle dans les hydrates. Par ordre décroissant de similitude, nous trouvons : la glace, l'eau liquide provenant de la fusion de l'hydrate, l'eau liquide provenant de la fusion de la glace (ces effets de mémoire s'évanouissent lorsque la température augmente et que le temps s'écoule) et enfin, l'eau liquide ne provenant pas d'une fusion d'hydrate ou de glace récente (quelques dizaines de minutes).

1.5.1.2 Paramètres influençant le temps de croissance

Surface réactionnelle La croissance des hydrates se fait par réaction du gaz et de l'eau à l'interface séparant l'hydrate d'un milieu extérieur (gazeux, liquide ou solide). Plus précisément, le taux de croissance des hydrates (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$) est proportionnel à la surface réactionnelle et, pour cette raison, les cinétiques

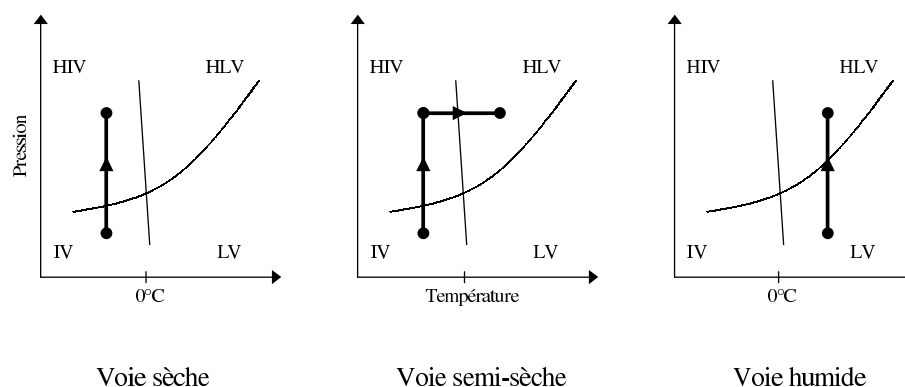


FIG. 1.10 – Protocoles pour synthétiser des hydrates

seront plus rapides dans les milieux finement divisés que dans les milieux massifs. Parmi les milieux divisés, citons un brouillard d'eau dans une atmosphère gazeuse, des bulles de gaz dans une phase liquide contenant de l'eau, une émulsion d'eau et d'huile contenant du gaz dissous, une émulsion d'eau et de gaz liquéfié ou bien encore des grains de glace dans une atmosphère gazeuse ou bien dans une phase liquide contenant du gaz (huile ou eau contenant du gaz dissous, gaz liquéfié).

Transferts de matière dans le volume Que la croissance des hydrates se fasse par réorganisation du réseau cristallin de la glace ou par structuration de molécules d'eau liquide, les molécules de gaz doivent voyager depuis leur source vers la surface de l'hydrate où elles seront incorporées.

Pour cela, elles possèdent deux moyens de locomotion : la convection et la diffusion. La convection est beaucoup plus rapide et peut être utilisée dans le cas où les molécules de gaz doivent traverser un milieu fluide. Il suffit pour cela de créer un mouvement de fluide *ad hoc* par agitation mécanique, bullage, ... La diffusion est beaucoup plus lente mais c'est le seul moyen de traverser un solide (glace ou hydrate) ou bien la couche limite, c'est-à-dire la couche de liquide qui est liée à la surface de tout solide immergé. Dans ces deux cas, puisque les coefficients de diffusion sont des constantes, le seul moyen de réduire la durée du voyage est de diminuer l'épaisseur du milieu à traverser. Lorsque c'est un solide, il est possible de l'éroder ou de le briser mécaniquement (attrition de billes de glace ou d'hydrate dans une suspension agitée, broyage, ...). Lorsqu'il s'agit de la couche limite, son épaisseur peut être réduite par cisaillement du fluide environnant en lui imposant un mouvement convectif ou turbulent. Il faut noter ici que la diffusion à travers un solide est plusieurs ordres de grandeur plus lente qu'à travers un liquide.

1.5.2 Protocoles de formation des hydrates

Trois voies sont couramment employées pour former des hydrates. Elles sont représentées graphiquement sur la figure 1.10 et décrites ci-après. Dans chacun des quadrants, les phases stables sont désignées par les lettres H,I,L,V, symbolisant respectivement l'hydrate, la glace, l'eau liquide et le gaz sous forme libre.

1.5.2.1 Voie sèche

Le principe de cette méthode est de convertir en hydrate de la glace en présence d'une atmosphère gazeuse avec des températures négatives de l'ordre de -20 à -30°C.

La glace peut être obtenue par broyage de glace massive [30] ou par pulvérisation de gouttelettes d'eau dans une atmosphère froide (bain d'azote liquide, chambre froide, ...) [77]. Au lieu de la glace, il est possible d'utiliser des flocons de neige qui présentent une plus grande surface spécifique [78]. Les particules de glace sont ensuite tamisées pour contrôler leur granulométrie qui doit être la plus petite possible. Eventuellement, elles peuvent être mélangées à des grains de sable ou de n'importe quel autre milieu poreux non consolidé puis compactées mécaniquement (par un piston dans un cylindre, ...) [79]. Une autre technique consiste à faire geler une mince couche d'eau sur des disques métalliques disposés le long d'un cylindre et perpendiculairement

à son axe [80]. De cette manière, la surface réactionnelle peut être très importante et ne varie quasiment pas pendant la formation ou la dissociation. Pour couvrir les disques d'une pellicule de glace, ces derniers sont immergés dans l'azote liquide puis brièvement trempés dans de l'eau à 0°C. La quantité de glace déposée est mesurée par pesée.

Lorsque la pression est augmentée au delà de sa valeur à l'équilibre, la glace se convertit rapidement en hydrate. La conversion du coeur de glace se déroule ensuite très lentement car les molécules de gaz doivent diffuser à travers la croûte d'hydrate solide qui s'épaissit au cours du temps. Ce procédé est donc excessivement lent. L'érosion *in-situ* des particules de glace en cours de conversion, permet de casser partiellement la croûte d'hydrate et d'augmenter la surface réactionnelle mais dans des proportions qui restent trop modestes pour rendre ce procédé attrayant [81].

1.5.2.2 Voie semi-sèche et semi-humide

C'est une variante de la voie sèche. Une fois la pellicule d'hydrate formée autour du coeur de glace, une augmentation de la température provoque la fusion du coeur de glace en eau liquide qui reste piégée dans la coquille d'hydrate. La conversion du coeur liquide est alors plus rapide qu'avec la voie sèche [30, 77]. Probablement parce que la texture microscopique de l'hydrate qui se forme à partir d'une eau liquide est telle que la diffusion de gaz est plus rapide que dans un hydrate formé par conversion de glace.

Un autre exemple de ce type de protocole consiste à faire condenser un gaz en élevant sa pression tout en maintenant une température négative. La température est ensuite portée juste au dessus de 0°C et les particules de glace se transforment en hydrate. Finalement, la pression est abaissée de manière à ce que les hydrates restent stables mais que le gaz formateur liquéfié en excès se vaporise.

1.5.2.3 Voie humide

Les méthodes relevant de cette voie se déroulent à des températures strictement positives et consistent à saturer de l'eau avec du gaz dissous en la mettant en contact avec du gaz libre, du gaz liquéfié ou supercritique, ou bien de l'huile contenant du gaz dissous en plus grande proportion. Pour maximiser la surface réactionnelle, ces phases riches en gaz seront avantageusement dispersées (brouillards, bulles ou émulsions). Par ailleurs, la présence de phase(s) liquide(s) autorise le recours à l'agitation ou au bullage pour assurer un transport convectif des molécules de gaz vers la surface de l'hydrate. La formation d'hydrate survient lorsque la pression est augmentée au delà de la pression d'équilibre.

1.5.3 Appareillages et instrumentation

Le lecteur trouvera ci-dessous quelques éléments permettant de concevoir un dispositif expérimental destiné à étudier les hydrates de gaz. Pour plus de détails, il peut se tourner vers la thèse de Duc Nguyen Hong [82] ou bien à des ouvrages de référence comme les livres de Sloan [6] ou de Makogon [8].

Les autoclaves sont souvent en acier inoxydable pour résister à la pression et à la corrosion. Ils sont parfois équipés de hublots de visualisation en saphire. Lorsqu'un hydrate de gaz se forme à basse pression et/ou que les volumes sont faibles, ils peuvent être en plastique (polyméthylacrylate, ...) qui a l'avantage d'être transparent.

Le contrôle en température se fait par des double-enveloppes, par immersion dans un bain liquide ou en les plaçant en chambre froide. Les sondes Pt100 permettent de mesurer précisément la température dans les conditions où les hydrates sont susceptibles d'exister.

Lorsque le système réactionnel est fermé, les bilans matières peuvent se baser sur des mesures de résistivité électrique dans le cas où des ions sont présents en solution (Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , ...). Ceci dit, le plus souvent, ils se basent sur l'évolution de la pression de la phase gazeuse. Sur ce point, il est possible de détecter des variations de pression de l'ordre du millibar dans une enceinte dont la pression absolue est de l'ordre de la centaine de bars ou plus. Il suffit pour cela de lui adjoindre un capteur de pression différentiel et, lorsque la pression opérationnelle est atteinte, d'équilibrer les deux chambres puis d'en isoler une. Lorsque le système réactionnel est ouvert, les débits peuvent être mesurés par des débitmètres coriolis (pour les liquides) ou à effet thermique (pour les gaz). Un système astucieux pour mesurer de faibles volumes de gaz consiste à mesurer le poids d'un tube inversé contenant initialement de l'eau et dans lequel on injecte du gaz qui a

pour effet de l'alléger. Le gonflage d'un ballon immergé et faisant déborder l'eau d'une enceinte placée sur une balance est également utilisé.

1.5.4 Littérature

L'équipe de Tohidi [83, 84] a utilisé un dispositif original pour réaliser des expériences qualitatives concernant la nucléation et la croissance des hydrates de gaz. En gravant un réseau poreux sur la surface d'une plaque de verre et en apposant cette dernière sur une deuxième plaque lisse, Tohidi a constitué un milieu poreux bidimensionnel synthétique, dont la morphologie est choisie arbitrairement, et qui permet de visualiser l'évolution du système au cours du temps. Notamment, de l'eau contenant du gaz dissous (CH_4 ou CO_2) a été injecté dans ce système. Lorsque la pression et la température sont dans la zone de stabilité des hydrates, le film enregistré permet de voir que les hydrates peuvent germer en l'absence de gaz libre, confirmant ainsi les travaux de Buffett & Zatsepina [85]. Par ailleurs, en injectant un colorant qui n'entre pas dans la structure cristalline des hydrates, la visualisation de la croissance des hydrates est facilitée, par augmentation progressive du contraste entre la phase liquide et la phase solide. Cette astuce permet de voir particulièrement bien la propagation d'un front de formation des hydrates, depuis les zones où des germes apparaissent vers des zones contenant du gaz dissous en excès. Avec le même dispositif expérimental, des expériences ont été menées avec de l'eau contenant du gaz dissous mais aussi quelques bulles de gaz libre. Les hydrates germent et croissent préférentiellement à partir des bulles piégées et l'on observe, après une longue période, des zones où les hydrates sont absents, ce qui fait suggérer à Tohidi *et al.* que le gaz dissous en excès a diffusé vers les zones de croissance des hydrates et que la moindre sursaturation résultante a rendu la germination d'autres cristaux excessivement lente.

Par ailleurs, les travaux de Ripmeester [86, 87] ont permis d'observer le caractère stochastique de la nucléation. En effet, en utilisant la résonance magnétique nucléaire, les auteurs étudient notamment la conversion en hydrate de billes de glace. Ces dernières sont tout d'abord mises en présence de CO_2 pressurisé, ce qui conduit à la création d'une coquille d'hydrate à leur périphérie. La glace est ensuite convertie en eau liquide par réchauffement puis en hydrate à un rythme apparemment aléatoire, faisant dire aux auteurs que chaque goutte forme un micro-réacteur indépendant. Ils en déduisent que les modèles cinétiques classiques, qui considèrent les différentes phases en présence comme homogènes, ne décrivent pas correctement la réalité des systèmes dispersés. Par ailleurs, ils insistent sur l'idée que *a priori* les hydrates formés en laboratoire ne possèdent pas une composition unique correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique. Bien plutôt, les variations de fugacité lors de la nucléation-croissance des premiers cristaux conduit à la formation de cristaux de composition et de microstructure différentes.

Chapitre 2

Les milieux poreux

Du grec *poros* [πορος] : pore, chemin, conduit et de *mi-* et *lieu* : lieu également éloigné de tous les points du pourtour (Petit Larousse, 1990). Particulièrement vrai pour les sédiments océaniques enfouis sous 2000 mètres d'eau.

2.1 Caractérisation du milieu poreux

Il reste de nos jours un débat scientifique non tranché : un milieu poreux est-il fait de trous entourés d'un squelette ou d'un squelette troué? Quoiqu'il en soit, nous pouvons caractériser cette matrice solide du point de vue de sa morphologie et de sa topologie. Sa composition chimique est étudiée plus loin dans la section 3.2.2.

2.1.1 Morphologie

La morphologie du milieu poreux, c'est-à-dire, les dimensions relatives et absolues de ses grains et pores, est de première importance dans l'étude de la perméabilité qui nous intéresse.

2.1.1.1 Forme des grains et des pores

De nombreux outils mathématiques et statistiques sont disponibles pour quantifier l'écart entre la forme d'une particule et celle d'une sphère. Les deux paramètres les plus utilisés sont sans doute :

- le coefficient de forme, rapport de la plus petite dimension sur la plus grande,
- la sphéricité, définie comme étant le rapport de la surface d'une sphère de même volume que la particule sur la surface de la particule.

Ces paramètres ne permettent pas de différencier une plaquette d'un cylindre. Pour cela, nous proposons de considérer le plus petit parallépipède dans lequel la particule est inscriptible ($a \times b \times c$ où $a < b < c$) et de calculer le produit

$$k = \frac{a}{2} \cdot \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right)$$

Ce rapport varie entre 0,5 (plaquette) et 1,5 (cube). Il est égal à l'unité pour un cylindre infini.

Le terme *pore* désigne, au sens large, l'espace poreux sans distinction de forme. On peut classer les vides de la même manière que les particules, selon leur coefficient de forme par exemple. Ainsi, on parle de pores lorsque les vides sont de forme plutôt convexe tandis qu'on parle de fissures pour les vides dont le coefficient de forme est très faible.

2.1.1.2 Tailles absolues des grains et des pores

La taille d'un grain est caractérisée par un paramètre homogène à une longueur. Pour cela, on définit un *diamètre équivalent* qui correspond à celui d'une sphère possédant les mêmes caractéristiques géométriques

Appellation	Définition
Diamètre volumique équivalent	Diamètre d'une sphère ayant même volume que le grain
Diamètre surfacique équivalent	Diamètre d'une sphère ayant même surface que le grain
Diamètre surface/volume équivalent	Diamètre d'une sphère ayant même rapport surface/volume que le grain
Diamètre de traînée	Diamètre d'une sphère présentant la même résistance à l'avancement dans un fluide
Diamètre de Stokes	Diamètre d'une sphère ayant la même vitesse de chute libre que le grain
Diamètre de tamisage	Ouverture carrée minimale du tamis à travers la particule peut passer
Diamètre d'aire projetée	Diamètre d'un disque ayant même surface que l'aire projetée de la particule
Diamètre périmétrique	Diamètre d'un cercle ayant même périmètre que la projection du contour de la particule

TAB. 2.1 – Diamètres équivalents usuels

Agence	Blocs	Cailloux	Graviers		Très gros	Sables				Silts	Argiles	Colloïdes
			Gros	Fin		Gros	Moyen	Fin	Très fin			
ASTM	>300	300 à 75	75 à 4,75		...	4,75 à 2	2 à 0,425	0,425 à 0,075	...	0,075 à 0,005	0,005 à 0,001	<0,001
AASHTO	>75	...	75 à 2		...	2 à 0,425	...	0,425 à 0,075	...	0,075 à 0,005	0,005 à 0,001	<0,001
USDA	>2,0		2,0 à 1,0	1,0 à 0,5	0,5 à 0,25	0,25 à 0,10	0,10 à 0,05	0,05 à 0,002	<0,002	...
USCS	>300	300 à 75	75 à 19	19 à 4,75	...	4,75 à 2	2 à 0,425	0,425 à 0,075	...	<0,075 particules de silt et d'argile		

TAB. 2.2 – Classification des sols selon la taille des grains en millimètres

(volume, surface projetée, ...) ou le même comportement (résistance à l'avancement, ...) que la particule étudiée. Le tableau 2.1 recense quelques diamètres équivalents usuels.

A l'origine, les analyses granulométriques étaient effectuées par tamisage à l'aide de tamis à mailles carrées dont les ouvertures croissent suivant une progression géométrique de raison $\sqrt{2}$. Ces tamis étaient secoués manuellement ou à l'aide de dispositifs mécaniques recommandés par les comités de normalisation. Lors du tamisage, les grains sont classés d'après leur largeur et les fréquences des grains d'une classe déterminée sont évaluées en pesant les fractions retenues sur les tamis successifs. Actuellement, des appareils de plus en plus perfectionnés (granulomètres laser) facilitent les analyses.

Diverses classifications des grains suivant leur diamètre de tamisage ont été proposées. Le tableau 2.2 en recense quatre. Les agences proposant ces normes sont l'American Society for Testing and Materials (ASTM), l'American Association of State Highways Official (AASHO), l'U.S. Department of Agriculture (USDA) et l'Unified Soil Classification System (USCS). Ce dernier système est le plus répandu dans le domaine des sols sédimentaires. Dans la réalité, les grains d'un sédiment n'ont pas une taille unique. La taille des grains suit une distribution de fréquence qui peut compter un ou plusieurs modes. S'il n'y a qu'un seul mode, le sédiment est dit homogène ou bien classé pour de faibles écart-types et hétérogène ou mal classé pour de grands écart-types.

La taille des grains est parfois exprimée en unité Φ . Un grain de taille Φ aura un diamètre, en millimètres, égal à :

$$d = 2^{-\Phi}$$

Le tableau 2.3 établit une correspondance entre valeurs de Φ , du diamètre d et l'appellation des grains.

A l'instar des grains, les pores peuvent être classés selon leur taille : lorsqu'elle est inférieure à 2,5 nm,

Appellation	Φ	d [mm]
Gravier gros	-2	4
Gravier	-1	2
Sable très gros	0	1
Sable gros	1	0,5
Sable moyen	2	0,25
Sable fin	3	0,125
Sable très fin	4	0,063
Silt très gros	5	0,031
Silt gros	6	0,016
Silt moyen	7	0,008
Silt fin	8	0,004
Silt très fin	9	0,002

TAB. 2.3 – Appellation des grains en fonction de leur taille exprimée en unités Phi

Matériaux	Porosité	Matériaux	Porosité
Tourbe	60-80	Sols	50-60
Argile	45-55	Silt	40-50
Sable	30-40	Gravier	30-40
Grès	10-20	Calcaire	1-10

TAB. 2.4 – Porosité de quelques matériaux sédimentaires [%]

on parle de micropores ; lorsqu'elle comprise entre 2,5 et 50 nm, il s'agit de mésopores et enfin, lorsqu'elle dépasse 50 nm, il est question de macropores.

2.1.1.3 Tailles relatives des grains et des pores

La porosité totale est le rapport du volume des vides sur le volume total du milieu. Elle est sans dimension et sa connaissance ne donne aucune indication sur la dimension des espaces vides, leur distribution spatiale ou leur degré de connectivité. La compacité est le rapport du volume des grains sur le volume total du milieu. La somme Compacité + Porosité est égale à l'unité. Le tableau 2.4 donne une idée de la porosité de quelques matériaux sédimentaires [12]. Pour des empilements de sphères de tailles identiques, la porosité peut être calculée et les résultats figurent dans le tableau 2.5. En plus de ces deux rapports de volume, il existe une autre grandeur caractéristique du milieu poreux : la surface volumique, qui est le rapport de la surface des grains sur le volume total du milieu. Le milieu poreux peut également être caractérisé par sa surface spécifique qui est le rapport de la surface des grains sur la masse ou le volume de la matrice.

Effet de paroi La porosité d'un milieu poreux non consolidé est affectée par la présence de l'enceinte dans laquelle il se trouve. Au niveau de la paroi, les grains n'ont qu'un contact ponctuel et la porosité

Structure	Porosité
Cubique faces centrées	25,95
Hexagonale compacte	25,95
Cubique centrée	32
Empilement aléatoire	38
Orthorombique	39,54
Cubique simple	42,7

TAB. 2.5 – Porosité d'empilements de sphères [%]

tend vers 100%. Lorsque la distance à la paroi augmente, Roblee *et al.* [88] et Benenati & Brosilow [89] observent une variation cyclique de la porosité avec une période proche du diamètre des sphères (cas de sphères monodisperses). Liu *et al.* [90] en déduisent que la porosité est globalement constante lorsqu'elle est moyennée sur une cellule de la taille d'une particule. En somme, la porosité ne dévie significativement de la valeur moyenne que pour des distances à la paroi inférieures au diamètre des particules. Pour des distances comprise entre 1 et 5 diamètre, la porosité varie entre 30% et 55%, autour d'une valeur moyenne proche de 40%.

2.1.2 Topologie

La manière dont les pores et les grains sont connectés constitue la topologie du milieu poreux. Celle-ci peut notamment se caractériser par les grandeurs suivantes :

- La coordinence d'un grain est le nombre des grains qui sont en contact avec lui. Pour un empilement compact de sphères identiques, la coordinence est égale à 12. Dans une structure cubique centrée, elle est de 8. Cette notion s'applique également aux pores. Les roches sédimentaires ont une coordination moyenne des pores comprise entre 4 et 8 [91].
- La porosité ouverte (ou effective) est le rapport du volume des pores accessibles par un fluide depuis l'extérieur du milieu poreux sur le volume total de ce dernier. La porosimétrie par injection de mercure ou de gaz permet d'accéder directement à cette grandeur. La porosité fermée est la différence entre la porosité totale et la porosité ouverte.

2.1.3 Saturations

Dans le cas le plus général, l'espace poreux peut contenir une phase gazeuse, une ou plusieurs phases liquides et une ou plusieurs phases solides. Nous définissons la saturation S comme le rapport du volume de cette phase sur le volume poreux (ouvert). Par définition, la somme des saturations est égale à l'unité. On désigne par *fluide interstitiel* le fluide se trouvant dans l'espace poreux.

Dans un milieu poreux comme un champ d'hydrates, on peut trouver quatre phases : une phase liquide (l), une phase gazeuse (g) et deux phases solides (l'hydrate h et la glace i). La relation de fermeture s'écrit alors :

$$S_g + S_l + S_h + S_i = 1$$

Par analogie formelle, nous définissons la saturation en matrice (m) :

$$S_m = \frac{1 - \Phi_0}{\Phi_0}$$

où Φ_0 représente la porosité de la formation. De plus, pour simplifier les écritures, nous appelons $S_s = S_h + S_i$ la saturation en solide.

2.2 Ecoulements monophasiques dans les milieux poreux

Nous traitons ici le cas où la porosité ouverte du milieu poreux est complètement remplie par un seul fluide. La saturation de ce dernier étant égale à 100%, le milieu est dit *saturé* en fluide.

2.2.1 Phénoménologie de l'écoulement

Lorsque le fluide est au repos et en négligeant les effets des forces capillaires, la pression du fluide interstitiel est égale à la pression hydrostatique qui dépend exclusivement de l'altitude considérée. En prenant un axe Oz vertical et dirigé vers les étoiles, la pression s'exprime par la loi :

$$P_{(z)} = P_{(z=0)} - \rho \cdot g \cdot z$$

où $g = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur et ρ la masse volumique du fluide.

Lorsque le profil de pression s'écarte du profil de pression hydrostatique, le fluide entre en mouvement (il est supposé newtonien) et son débit dépend étroitement de l'écart de pression imposé et des caractéristiques géométriques du milieu poreux et du fluide.

2.2.1.1 Régimes d'écoulement

L'expérience montre que, pour des vitesses faibles à modérées, le régime d'écoulement est laminaire, c'est-à-dire que les trajectoires des molécules de fluide en mouvement ne se croisent pas. Si la vitesse est faible, l'énergie se dissipe essentiellement par frottement visqueux entre les couches de fluide adjacentes et de vitesses différentes. Dans cette zone, le régime est laminaire et linéaire, c'est-à-dire que le débit croît linéairement avec la différence de pression imposée.

Lorsque la vitesse est plus importante, le régime reste laminaire mais devient non linéaire : le débit croît moins vite que la différence de pression. En effet, les particules ont une vitesse telle qu'elles sont entraînées par leur inertie vers les parois où les chocs dissipent une énergie supplémentaire.

Enfin, pour des vitesses élevées, le régime devient turbulent et les lignes de courant ne sont plus constantes au cours du temps. Les dissipations d'énergie sont plus importantes encore.

2.2.1.2 Régimes laminaire et turbulent

La connaissance du nombre adimensionné de Reynolds permet de déterminer le régime d'écoulement. Plusieurs définitions existent pour ce paramètre. Ainsi, dans une canalisation cylindrique de diamètre D , il est d'usage de prendre

$$Re = \frac{\rho \bar{v} D}{\eta} \quad (2.1)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne du fluide, de masse volumique ρ et de viscosité dynamique η . Pour cette géométrie et avec cette définition, le régime laminaire est observé jusqu'à des valeurs comprises entre 2000 et 3000. Au delà de 5000, le régime est turbulent [92].

Pour les milieux poreux granulaires, il est fréquent de définir le nombre de Reynolds par

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} = \frac{\rho Q d}{\Sigma \eta} \quad (2.2)$$

où d est une dimension caractéristique du milieu poreux et u la vitesse en fût vide (=vitesse de Darcy=décharge spécifique=vitesse de filtration) du fluide qui a une viscosité cinématique $\nu = \eta/\rho$. La vitesse en fût vide est définie comme le rapport du débit volumique Q sur la section totale Σ du milieu poreux (grains+espace poreux). Par analogie avec les écoulements dans des canalisations cylindriques, d devrait caractériser la taille des canaux élémentaires du milieu poreux. Cependant, il est d'usage de prendre une dimension caractéristique des grains. D'après Bear [12], le diamètre moyen des grains est le plus couramment employé. Certains auteurs lui préfèrent le diamètre médian et d'autres \sqrt{K} où K est la perméabilité (voir sa définition dans la section 2.2.2.1).

Parfois, le nombre de Reynolds est défini par

$$Re_H = \frac{\rho u d}{\eta(1 - \Phi)} \quad (2.3)$$

où Φ est la porosité du milieu poreux. Dans pratiquement tous les cas, le régime est laminaire et linéaire tant que le nombre de Reynolds ne dépasse une valeur comprise entre 1 et 10 [12]. Le régime turbulent débute pour des nombres de Reynolds compris entre 60 et 150 [93, 94, 95]. Pour des nombres de Reynolds intermédiaires, l'écoulement est laminaire mais non linéaire. Nous voyons que la gamme de vitesse pour laquelle l'écoulement reste laminaire est d'autant plus étendue que les grains du milieu poreux sont petits.

2.2.2 Ecoulement en régime laminaire

2.2.2.1 Domaine linéaire

La loi qui relie la différence de pression et le débit porte le nom de son inventeur, Henri Darcy (1856). Elle est valable tant que l'écoulement est laminaire et linéaire et s'énonce :

$$\vec{u} = \frac{\vec{Q}}{\Sigma} = \frac{-k}{\eta} \left(\overrightarrow{\text{grad}P} - \rho \vec{g} \right) \quad (2.4)$$

Matériaux	Perméabilité
Gravier	$10^{-7} - 10^{-9}$
Sable	$10^{-9} - 10^{-12}$
Tourbe	$10^{-11} - 10^{-13}$
Roche pétrolifère	$10^{-11} - 10^{-14}$
Sable fin, silt	$10^{-12} - 10^{-16}$
Argile stratifiée	$10^{-13} - 10^{-16}$
Grès	$10^{-14} - 10^{-16}$
Calcaire	$10^{-16} - 10^{-18}$
Granite	$10^{-18} - 10^{-23}$
Argile compacte	$10^{-16} - 10^{-24}$

TAB. 2.6 – Perméabilités typiques de quelques matériaux [m^2]

où l'axe Oz est dirigé selon la verticale ascendante et k désigne la perméabilité intrinsèque. La vitesse en fût vide est notée \vec{u} . La perméabilité dépend du milieu poreux mais pas du fluide. Dans un milieu isotrope, k est un scalaire tandis que dans le cas le plus général, la perméabilité est un tenseur de rang deux.

La perméabilité s'exprime en m^2 ou bien en multiples du darcy (symbole D) qui est tel que $1 \text{ m}^2 = 101325 \times 10^7 \text{ D}$. Souvent, le millidarcy est plus pratique d'emploi ($1 \text{ mD} \approx 10^{-15} \text{ m}^2$). Le tableau 2.6 donne les perméabilités typiques de quelques matériaux [12]. Il montre que la perméabilité des matériaux géologiques varie de 17 ordres de grandeurs, ce qui explique le recours à différentes méthodes expérimentales pour les mesurer. Dans certains cas, il est plus commode d'utiliser la conductivité hydraulique K qui est définie comme

$$K = \frac{k\rho g}{\eta}$$

et qui s'exprime en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La conductivité hydraulique dépend à la fois du milieu poreux et du fluide qu'il contient. Pour l'eau, le facteur multiplicatif $\rho g/\eta$ vaut approximativement $10^7 \text{ m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2.2.2 Domaine non-linéaire

D'après Bear [12], les turbulences n'apparaissent que lorsque le nombre de Reynolds est supérieur d'au moins un ordre de grandeur au nombre de Reynolds marquant la fin de validité de l'équation de Darcy. Ce dernier étant compris entre 1 et 10 (les expériences de Chauveteau & Thirriot [96] font état d'une limite autour de 2-3), cela signifie que le régime est non linéaire mais reste laminaire pour des nombres de Reynolds compris entre 3 et 100 environ. Dans ce domaine, les résultats expérimentaux conduisent à approcher la perte de charge par des formules du type :

$$-\frac{\Delta P}{L} \approx E_1 u + E_2 u^2$$

Il ne s'agit pas d'un développement limité que l'on pourrait étendre à des puissances supérieures pour mieux approcher les résultats expérimentaux mais d'une corrélation traduisant un phénomène physique. L'origine physique du terme quadratique n'est cependant pas très bien comprise. Il pourrait provenir du rôle croissant des forces inertielles par rapport aux forces visqueuses ou bien de la divergence des lignes de courant au niveau de points microscopiques de la surface des pores [12].

2.2.3 Modèles de perméabilité

Pour déterminer la perméabilité, plusieurs techniques sont utilisables et toutes se placent en régime linéaire, de sorte que la loi de Darcy reste valable. Ceci dit, il n'est pas toujours aisé de mener ces expériences et des modèles s'avèrent utiles pour prédire la perméabilité d'un milieu poreux à partir de renseignements sur sa morphologie et sa topologie.

2.2.3.1 Modèle des tubes capillaires

Le modèle conceptuel le plus simple consiste à considérer l'espace poreux (section Σ , hauteur H , porosité Φ) comme un ensemble de cylindres parallèles non connectés (rayon R , longueur H). Le volume poreux peut s'écrire de deux manières et cela permet de calculer le nombre n de tubes capillaires :

$$n \cdot \pi R^2 \cdot H = V_P = \Phi \cdot \Sigma \cdot H$$

Pour chacun des canaux, l'écriture de la conservation de la quantité de mouvement (équation de Navier-Stokes) débouche sur la loi de Hagen-Poiseuille :

$$q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \left(\frac{-\Delta P}{H} \right) \quad (2.5)$$

où q est le débit volumique. En disant que le débit total est égal au produit $n \times q$, la perméabilité k définie par la loi de Darcy peut s'exprimer par

$$k = \frac{\Phi \cdot R^2}{8}$$

Connaissant la porosité et la taille moyenne des pores, cette relation permet d'obtenir une première estimation de la perméabilité du milieu poreux.

2.2.3.2 Modèle des fissures

Lorsque le milieu poreux est une roche fracturée, l'hypothèse de canaux cylindriques n'est plus très pertinente et certains auteurs [97] proposent de considérer l'espace poreux comme un ensemble de fentes parallèles d'épaisseur b séparées les unes des autres par une distance a . Dans ce cas, la perméabilité s'exprime par

$$k = \frac{\Phi b^2}{12} = \frac{\Phi^3}{(1 - \Phi)^2} \frac{a^2}{12}$$

Ces deux expressions permettent d'estimer la perméabilité à partir de la "taille des pores" b ou de la "taille des grains" a .

2.2.3.3 Modèle de Carman-Kozeny

Kozeny [98] reprend le modèle des tubes capillaires et le résoud pour diverses formes de section de tube. Il aboutit à l'équation suivante, qui porte son nom :

$$k = c_0 \cdot \frac{\Phi^3}{S_v^2}$$

où S_v est la surface spécifique définie comme la surface solide-fluide par unité de volume total (volume poreux + volume solide). Lorsque les capillaires ont une section circulaire, la constante c_0 , dite constante de Kozeny, est égale à 0,5. Elle est égale à 0,562 pour un carré et à 0,597 pour un triangle équilatéral. Selon Carman [12], la valeur $c_0 = 0,5$ permet de représenter au mieux les données expérimentales. Dans le cas où $c_0 = 0,2$, la relation prend le nom de Kozeny-Carman.

Ce modèle est parfois appelé modèle du rayon hydraulique car il reste valable dans le cas où la taille des pores n'est pas unique mais suit une distribution. Dans ce cas, et si l'écart-type n'est pas trop grand, il suffit de remplacer le rayon R par le double du rayon hydraulique R_h , défini comme le rapport du volume poreux sur la surface mouillée par le fluide.

2.2.3.4 Corrélation pour un empilement de sphères

Dans le cas d'un empilement aléatoire de sphères de diamètres identiques d , l'équation de Kozeny peut être utilisée en combinaison avec des corrélations d'origine expérimentale entre la constante de Kozeny c_0 et le nombre de Reynolds Re_H défini dans la section 2.2.1.2. Les formules originales, telles que les rappelle

Références	K_1	K_2	K_3	c_0 pour $Re_H=0,1$
Ergun [100]	150	1,75	1,0	0,240
Haas & Durst [101]	185	1,75	1,0	0,194
Vorwerk & Brunn [102]	181	2,01	0,96	0,199

TAB. 2.7 – Coefficients permettant de calculer la constante de Kozeny pour un empilement de sphères

Hövekamp [99], font intervenir un coefficient de friction Λ . Une fois transcrite avec nos notations, la corrélation prend la forme suivante :

$$c_0 = \frac{36}{K_1 + K_2 \cdot Re_H^{K_3}}$$

Les coefficients K_i sont donnés dans le tableau 2.7 où l'on trouve également la valeur de c_0 lorsque le nombre de Reynolds égale 0,1. Ces valeurs sont proches de la valeur de 0,2 proposée par Carman. Ces corrélations sont valables dès que le profil de vitesse est établi (au bout de 10 fois le diamètre d'une sphère) et lorsque les effets de paroi sont négligeables (diamètre de la colonne supérieur à 10 fois le diamètre d'une sphère).

Pour un empilement de sphères de diamètre d , la surface spécifique S_v est égale à $6/d$. La porosité étant de l'ordre de 38% pour un empilement aléatoire, l'utilisation de la formule de Kozeny avec une constante $c_0 = 0,2$ conduit à une perméabilité égale à :

$$k = \left(\frac{d}{35,5} \right)^2 \quad (2.6)$$

Pour des sphères de 3 mm de diamètre, la perméabilité sera de l'ordre de $7,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ et pour des billes de 500 μm de diamètre, elle sera de l'ordre de $1,98 \times 10^{-10} \text{ m}^2$.

De manière purement empirique, des corrélations de ce type peuvent être établies. A titre d'exemple, citons celle que Bear [12] a établie à partir de données expérimentales de l'Institut Français du Pétrole et Krumbein & Monk :

$$k = \left(\frac{d}{40,3} \right)^2 \quad (2.7)$$

2.2.3.5 Cas non linéaire

Il existe pratiquement autant d'expressions pour E_1 et E_2 que d'expérimentateurs. Nous ne mentionnerons donc que la relation d'Ergun [100] qui a passé l'épreuve du temps et qui donne de très bons résultats :

$$E_1 = \frac{\eta}{k}$$

où k est la perméabilité donnée par l'équation de Kozeny (section 2.2.3.3) et

$$E_2 = h_B \cdot \frac{\rho(1-\Phi)S_v}{\Phi^3}$$

où h_B est la constante de Burke & Plummer [103] égale à 0,3.

Lorsque le milieu poreux est composé de sphères identiques de diamètre d , la surface spécifique S_v est égale à $6/d$. En prenant $h_B = 0,3$ et $c_0 = \frac{1}{5}$ et en utilisant la définition du nombre de Reynolds Re_H donnée dans la section 2.2.1.2, la relation d'Ergun s'écrit alors :

$$-\frac{\Delta P}{L} \approx \frac{\eta}{k} \left(1 + \frac{Re_H}{100} \right) \cdot u$$

Cette formule est en accord avec le fait que le régime est linéaire pour des nombres de Reynolds très petits devant cent. Elle permet de voir que la loi de Darcy n'est qu'un cas particulier de la loi suivante, valable en régime linéaire aussi bien que non linéaire :

$$u = -\frac{\Psi}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

où Ψ est une perméabilité apparente, dépendant du milieu poreux mais aussi de la nature de l'écoulement et telle que sa limite, lorsque la vitesse de l'écoulement tend vers zéro, est une constante dépendant du milieu poreux exclusivement. Cette limite est la perméabilité k au sens de la loi de Darcy :

$$\lim_{u \rightarrow 0} \Psi = k$$

Pour des vitesses plus importantes, le modèle d'Ergun permet d'écrire que les deux perméabilités sont liées par la relation :

$$k = \Psi \left(1 + \frac{Re}{100} \right)$$

2.3 Ecoulements biphasiques dans les milieux poreux

Dans le cas où deux fluides coexistent (l'eau et le gaz par exemple), la loi de Darcy peut être écrite pour chacun d'eux à condition de multiplier la perméabilité k par un facteur multiplicatif, appelé perméabilité relative (k_{rl} et k_{rg} pour l'eau et le gaz respectivement), qui caractérise la gêne que se causent mutuellement les deux fluides en mouvement dans le milieu poreux.

$$\vec{u}_l = \frac{\vec{Q}_l}{\Sigma} = \frac{-k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \left(\overrightarrow{\text{grad}P_l} - \rho_l \vec{g} \right) \quad (2.8a)$$

$$\vec{u}_g = \frac{\vec{Q}_g}{\Sigma} = \frac{-k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \left(\overrightarrow{\text{grad}P_g} - \rho_g \vec{g} \right) \quad (2.8b)$$

où \vec{g} est l'accélération de la pesanteur.

La différence de pression $P_g - P_l$ est la pression capillaire P_c qui dépend notamment de la perméabilité k et de la porosité Φ_0 . Pour les sables non consolidés, Bear [12] rappelle la formule de Rose & Bruce :

$$P_c = \sigma_{lg} \cdot \cos \Theta_c \cdot J_{(S_l)} \cdot \sqrt{\frac{\Phi_0}{k}} \quad (2.9)$$

où σ_{lg} est l'énergie de surface du couple gaz/liquide considéré et Θ_c son angle de mouillage. La fonction J est la fonction normalisatrice de Leverett qui dépend de la saturation en eau. La figure 2.1 donne la valeur de cette fonction pour des empilements de sable.

Les perméabilités relatives dépendent uniquement de la nature des deux fluides et de leur saturation et c'est l'expérience en laboratoire qui permet de déterminer cette dernière dépendance. Dans le cas général où les deux fluides ne sont pas miscibles, la somme des perméabilités relatives est inférieure à l'unité. L'allure des courbes de perméabilités relatives en fonction de la saturation en liquide $S_l = 1 - S_g$ est représentée sur le graphique 2.2. La fraction irréductible en eau S_{li} est la valeur de S_l en deçà de laquelle les perméabilités relatives ne sont pas définies. De même, les perméabilités relatives ne sont pas définies pour des valeurs de S_g en deçà de la fraction résiduelle de gaz S_{gr} . Physiquement, ces deux valeurs limites traduisent le fait qu'il reste toujours une fraction de gaz piégé dans la roche balayée par l'eau ou réciproquement. Par ailleurs, il faut noter que la valeur maximale de k_{rg} est proche de l'unité (au contraire de la valeur maximale de k_{rl}). Cela signifie que la présence de fluide mouillant irréductible (l'eau en l'occurrence) gêne peu l'écoulement du fluide non mouillant (le gaz), tandis que la présence de fluide non mouillant résiduel gêne notablement l'écoulement du fluide mouillant [104].

2.4 Méthodes expérimentales de mesure de la perméabilité

2.4.1 Effet d'échelle

Les roches naturelles présentent une certaine hétérogénéité dans leurs propriétés (dont la perméabilité) et il importe de bien définir la taille d'un échantillon sur lequel des mesures expérimentales en laboratoires sont effectuées. Cette taille doit être comprise entre deux limites. La limite inférieure est le volume élémentaire représentatif (VER ou REV en anglais) qui est le volume au dessus duquel n'apparaissent plus les variations

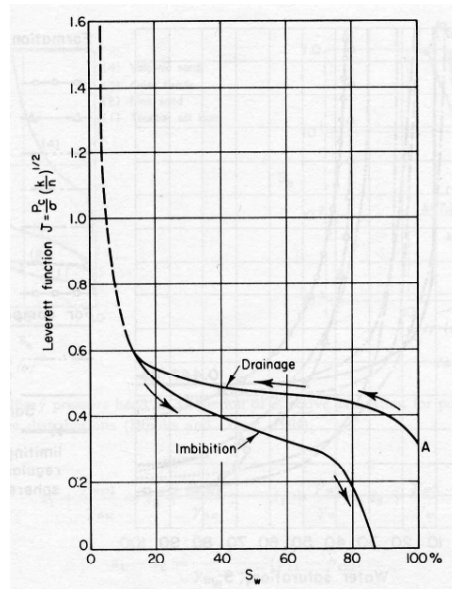


FIG. 2.1 – Fonction de Leverett pour des sables [12]

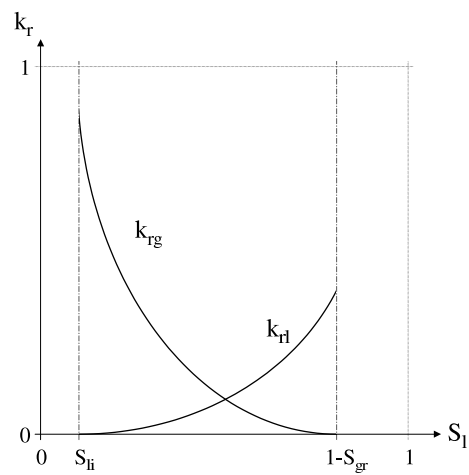


FIG. 2.2 – Allure des perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau

microscopiques liées aux grains et aux pores pris individuellement. La limite supérieure est celle au delà de laquelle des changements de structures macroscopiques apparaissent (fractures, joints de stratification, ...). En pratique, on considère que les perméabilités mesurées en laboratoire constituent une borne inférieure pour la perméabilité à l'échelle du massif rocheux (plusieurs mètres). Dans le cas où le massif rocheux est bien homogène, on admet des écarts de perméabilité compris entre un et dix. Pour certaines roches cristallines, les valeurs *in-situ* peuvent être mille fois plus grandes que celles obtenues en laboratoire [105].

2.4.2 Effet des pressions sur la perméabilité

L'augmentation de la pression du fluide interstitiel a tendance à dilater l'espace poreux et à augmenter la connectivité et donc la perméabilité de celui-ci. Des expériences réalisées par David *et al.* [106] sur des grès de Fontainebleau donne un accroissement linéaire de la perméabilité, de l'ordre de 3,6 % pour 100 bars.

A l'inverse, la pression de confinement, ou lithostatique, va fermer les pores connectés et créer une forte diminution de la perméabilité. L'effet de l'augmentation de la pression de confinement est plus marqué pour une porosité de fissures inter- ou intra-granulaires que pour des pores isotropes ayant un facteur de forme élevé. La décroissance est souvent exponentielle puis atteint une valeur limite car la rugosité des fissures s'oppose à leur fermeture complète, assurant ainsi une connectivité minimale. Pour un gneiss, une augmentation de 100 bars de la pression de confinement peut réduire la perméabilité d'un facteur 15 environ [107].

Pour incorporer les effets des deux pressions, il est courant d'employer la pression effective définie comme la pression de confinement qui, appliquée seule (pour une pression de pore nulle), conduirait à la même perméabilité [108]. Elle peut s'exprimer sous la forme [109, 110] :

$$P_{eff} = P_c - \alpha P_p$$

où $\alpha > 0$ est le coefficient de pression effective. Cette loi reflète le caractère antagoniste de la pression de confinement P_c et de la pression de pore P_p sur la déformation des roches.

2.4.3 Méthode par écoulement stationnaire

La méthode intuitive consiste à maintenir constante une différence de pression entre les deux extrémités de l'échantillon et de mesurer le débit une fois que l'écoulement est devenu stationnaire, c'est-à-dire lorsque le débit d'entrée est égal au débit de sortie. S'il y a une relation de proportionnalité entre le débit et la différence de pression, alors la loi de Darcy est applicable et la connaissance de la viscosité du fluide et des dimensions de l'échantillon permet de calculer la perméabilité k .

Cette méthode est délicate à mettre en oeuvre avec des roches très peu perméables pour deux raisons : 1) l'établissement d'un régime stationnaire peut nécessiter plusieurs jours et 2) du fait des durées de mesures très longues, la température doit être contrôlée très précisément (variations maximales de l'ordre de 0,1°C) pour qu'elle n'affecte pas les pressions.

2.4.4 Méthode par écoulement quasi-stationnaire

Cette méthode est une variante de la méthode par écoulement stationnaire. Elle est fréquemment utilisée dans le domaine du génie civil [111] pour évaluer la vitesse de filtration d'un fluide contenant des contaminants dans un sol, parfois gelé volontairement pour diminuer sa perméabilité. Le perméamètre est constitué d'une cellule maintenue à température constante et contenant le milieu poreux (section A et hauteur H). La face inférieure est reliée à un tube vertical (section a) contenant un fluide (viscosité η et masse volumique ρ) qui s'écoule par gravité, remonte à travers le milieu poreux et en sort par sa face supérieure où la pression hydrostatique est constante grâce à un déversoir qui maintient une hauteur de liquide fixe. En notant h_i la hauteur de fluide dans le tube à l'instant t_i , la perméabilité k du milieu poreux est donnée par la formule logarithmique :

$$k = \frac{\eta a L}{\rho g A (t_2 - t_1)} \ln \left(\frac{h_1}{h_2} \right)$$

La démonstration de cette formule est donnée dans l'annexe E en page 177. Il est à noter que la formule présentée par McCauley *et al.* [112] présente une erreur d'homogénéité et n'est donc pas correcte. Pour des

échantillons d'une dizaine de centimètres, une diminution de 5% de la hauteur de colonne en 24 heures est observée pour des perméabilités de l'ordre de 10^{-17} m².

2.4.5 Méthode de l'impulsion de pression

Pour un échantillon (section Σ et hauteur H) saturé par un fluide et peu à très peu perméable, la diffusion d'un gradient de pression est plus rapide que l'écoulement stationnaire du fluide. Sur ce principe, il est possible de déterminer la perméabilité d'un matériau initialement maintenu sous une pression de fluide constante en imposant une légère augmentation de pression dans le réservoir supérieur (volume V_{sup}) et en mesurant l'évolution de pression dans le réservoir inférieur (volume V_{inf}). Pour des augmentations de pression inférieures à 10% de la pression de pore initiale, la loi de Darcy est supposée *a priori* valable. Les calculs se basent sur l'équation de diffusion de la pression qui s'énonce

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = 0$$

dans le cas où l'emmagasinement de l'échantillon est négligeable, ce qui est valable uniquement pour les roches dont la porosité est extrêmement faible et la compressibilité du fluide β_{fluide} est beaucoup plus grande que celle de la roche. La perméabilité est alors égale à :

$$k = \lambda \frac{\eta \beta_{fluide} H}{\Sigma \left(\frac{1}{V_{sup}} + \frac{1}{V_{inf}} \right)}$$

où $-\lambda$ est la pente de la droite obtenue en traçant $\ln(P_{sup}^t - P_{sup}^{t=\infty})$ en fonction du temps.

2.4.6 Méthode par écoulement alternatif sinusoïdal

Cette méthode consiste à créer dans le réservoir supérieur une onde de pression sinusoïdale, d'amplitude et de période contrôlées, et de mesurer l'évolution de la pression dans les réservoirs inférieur et supérieur. L'onde ayant traversé le milieu poreux est atténuée et déphasée par rapport à l'onde de départ et un traitement du signal par transformées de Fourier permet de calculer la perméabilité et l'emmagasinement de l'échantillon étudié. La mesure pour différentes fréquences permet d'obtenir des informations supplémentaires liées à la microstructure de la roche et notamment la taille d'accès des pores qui contribuent le plus à l'emmagasinement du fluide [113].

Chapitre 3

Les hydrates dans les milieux poreux

3.1 Enjeux énergétiques et climatiques

3.1.1 Estimation des quantités d'hydrates sur terre

Depuis les premières évaluations réalisées en 1973 par Trofimuk *et al.* [114] ($3053 \times 10^{15} \text{ m}^3$), la quantité estimée de méthane piégé sous forme d'hydrates dans les sédiments sous-marins n'a cessé de décroître. Cette tendance peut être mise en regard du nombre de publications croissantes dans ce domaine (actuellement une centaine par année), ce qui laisse penser que les estimations deviennent moins idéalistes au fur et à mesure que les connaissances s'étoffent.

Les outils disponibles pour estimer les ressources se sont en effet enrichis au fil des années et trois périodes essentielles se distinguent : 1) des années 70 jusqu'au milieu des années 80 (ni cartographie, ni forages) 2) du milieu des années 80 jusqu'au milieu des années 90 (cartographie mais pas de forages) et 3) du milieu des années 90 jusqu'à nos jours (cartographie et forages). A chaque transition de période, les estimations chutent d'au moins un ordre de grandeur. Pour autant, les données obtenues actuellement par les forages contraignent bien les estimations et celles-ci devraient durer dans le temps.

La dernière estimation en date est proposée par Milkov [1]. Elle se base sur les éléments suivants :

- Les hydrates ne peuvent être présents que dans les zones où l'épaisseur du manteau sédimentaire excède deux kilomètres. Soloviev [115] estime cette aire à $35,7 \times 10^6 \text{ km}^2$.
- L'épaisseur moyenne de la zone de stabilité des hydrates oscille, selon les auteurs, entre 300 et 500 mètres. Milkov retient la valeur conservatrice de 196 mètres.
- Les cartographies sismiques montrant les BSR (Bottom Simulating Reflector, défini dans la section 3.1.2) et les forages effectués suggèrent que 10 à 30% du volume de sédiments susceptibles de contenir des hydrates en contient effectivement.
- Les forages dans les zones de Blake Ridge et Hydrate Ridge révèlent des teneurs en hydrate comprises entre 0,9 et 1,5% en volume. Milkov retient la valeur de 1,6% soit 2,5 mètres cube de gaz par mètre cube de sédiment.

Avec ces éléments, la quantité totale de méthane piégé dans les hydrates sous-marins se situe entre 1 et $5 \times 10^{15} \text{ m}^3$, soit 500 à 2500 Gt. Elle est environ un ordre de grandeur de moins que les estimations réalisées dans la période précédente dont l'estimation la plus célèbre est la "valeur consensus" de $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ proposée par Kvenvolden [116] en 1988. Cette dernière suppose que les hydrates sont présents sur presque toutes les marges continentales et occupent environ 10% de l'espace poreux.

Pour mieux appréhender les estimations globales, citons quelques estimations régionales bien documentées. Dickens *et al.* [117] estiment que 15 Gt de carbone sont stockées dans les 26000 km^2 de Blake Ridge. Milkov & Sassen [118] suggèrent que 5 à 8 Gt de carbone sont présentes dans les hydrates du Golfe du Mexique. En d'autres termes, pour que l'estimation de Milkov soit valable, il faut 170 zones similaires à Blake Ridge ou bien 300 à 500 zones telles que le Golfe du Mexique dans le monde.

Concernant les hydrates de gaz en zone on-shore, de récentes estimations font état de ressources estimées à 10^{13} m^3 [119]. Grauls [120] estime que cette valeur est assez proche de la réalité dans la mesure où différents champs on-shore ont été bien étudiés.

3.1.2 Enjeux énergétiques et exploitation industrielle des champs hydratifiés

Même si les estimations portant sur la quantité totale de méthane piégé dans les hydrates ont une tendance à la baisse, il n'en reste pas moins que ces valeurs représentent 2 à 10 fois le volume de gaz conventionnel, s'établissant à $0,436 \times 10^{15}$ m³ selon le USGS World Energy Assessment Team, 2000. Les efforts de recherche visant à récupérer ce gaz sont donc justifiés. Néanmoins, dans de nombreuses accumulations étudiées (dont Blake Ridge ou le delta du Niger), les hydrates sont trop dispersés et dans des couches stratigraphiques difficiles d'accès, rendant leur exploitation commerciale non rentable. Pour qu'un champ d'hydrate soit économiquement attractif, il faut un volume équivalent à celui des champs de gaz conventionnels de taille moyenne à grande. Cela signifie en général des teneurs en hydrates de l'ordre d'une dizaine de mètres cubes de gaz par mètre cube de sédiment et des volumes sédimentaires importants.

Ainsi, les zones de Hakon Mosby dans la mer de Norvège, de Bush Hill dans le Golfe du Mexique et du pic Sud de Hydrate Ridge sont peu susceptibles d'être exploitables de manière rentable. En revanche, la zone du Canyon du Mississippi dans le Golfe du Mexique contient $1,1$ à $2,3 \times 10^{10}$ m³ de gaz et pourrait se révéler une réserve pour le futur [1] ainsi que la faille de Nankai au Japon [121].

Les champs d'hydrates agissent comme des pièges pour le gaz migrant depuis des sources plus profondes. Une accumulation de gaz libre se rencontre donc fréquemment à la base du domaine de stabilité des hydrates. Lorsque cette accumulation est suffisamment importante (quelques % de saturation sur une dizaine de mètres d'épaisseur), alors la profondeur de l'interface gaz libre-hydrate peut être estimée précisément par des méthodes sismiques. En effet, la vitesse de propagation des ondes sismiques est beaucoup plus faible dans cette zone que dans la zone contenant des hydrates et cette différence d'impédance acoustique se traduit par une forte réflexion des ondes. On observe alors un Bottom Simulating Reflector (BSR). Grauls [120] fait remarquer qu'indépendamment de la productibilité des champs d'hydrates, la connaissance de la profondeur du BSR conjuguée à quelques considérations thermodynamiques sur l'équilibre triphasique qui s'y établit sont un précieux indicateur de température et donc de gradient thermique dans les zones où aucun puits n'a été foré. Remarquons que les BSR indiquent généralement la présence d'hydrates mais qu'ils peuvent parfois signaler une transition diagénétique de la silice, d'opal-A à opal-CT, et que les hydrates peuvent exister sans qu'un BSR ne soit détecté.

L'exploitation industrielle des champs d'hydrates peut notamment s'appuyer sur les techniques suivantes, appliquées individuellement ou en combinaison :

- La stimulation thermique où la strate contenant les hydrates est chauffée suffisamment pour que les hydrates se dissocient. Cette méthode est onéreuse et la chaleur injectée peut même être plus chère que le gaz récupéré.
- La dépressurisation où la pression est abaissée à tel point que les hydrates ne sont plus stables.
- L'injection d'inhibiteurs thermodynamique comme le méthanol pour déplacer l'équilibre (P,T) et provoquer la dissociation des hydrates. Cette méthode a été utilisée dans le champ de Messoyakah exploité commercialement (où il semblerait finalement qu'il n'y ait jamais eu d'hydrates [122]).
- L'injection de dioxyde de carbone pour libérer le méthane et stabiliser les hydrates [123]

Les incertitudes sur la viabilité de ces technologies font dire à Max et ses collègues [124, 125, 126] que la première cible des exploitants industriels sera la zone de gaz libre située sous la zone de stabilité des hydrates. Le débit de soutirage maximum sera dicté par la nécessité de maintenir l'intégrité mécanique du réservoir. En effet, une dissociation trop rapide des hydrates situés au dessus libère du méthane en quantité telle que les pressions du gaz et du fluide interstitiel peuvent augmenter de manière considérable et de manière difficilement contrôlable. Ce sera là un des défis techniques majeurs à relever.

3.1.3 Enjeux environnementaux et climatiques

Un grand nombre de panaches de méthane émergeant du sous-sol marin sont catalogués. Ils sont épisodiques ou permanents, localisés ou sur de grandes étendues, à faible ou fort débit et plus ou moins profonds. Ces quatre facteurs influent grandement sur l'impact qu'ils peuvent avoir dans l'atmosphère. De manière générale, le méthane relargué subit une oxydation chimique et microbienne en dioxyde de carbone le long de son ascension vers la surface. Des mesures faites dans la mer de Barents [127] et dans l'arc Izu-Bonin au Japon [128] montrent que 98% du méthane peut être dégradé avant d'atteindre la surface de l'océan. Dans ce dernier cas, le temps de résidence du méthane dans l'océan est de l'ordre de 2 à 8 mois. Cette durée est à comparer au temps de résidence moyen du méthane dans les eaux profondes de l'océan Atlantique Nord qui est de l'ordre

de 50 ans [129, 130]. Selon Watanabe *et al.* [131], ces différences reflètent le fait que l'oxydation du méthane dans des solutions diluées telles que les eaux océaniques profondes est lente mais qu'elle est beaucoup plus active dans les panaches hydrothermaux qui contiennent de grandes concentrations de méthane qui favorise l'activité des bactéries méthanotrophes.

Pendant le dernier maximum thermique du Palaéocène, la teneur en méthane dans l'atmosphère a subi des oscillations rapides (quelques dizaines d'années) ainsi que les mesures effectuées par Kennett *et al.* [132] sur des carottes de glace polaire en attestent. La durée de vie du méthane dans l'atmosphère étant de 8 à 10 ans [133], ces variations rapides sont attribuées à des effondrements à grande échelle de manteau sédimentaire pendant lesquels les turbulences induites augmentent de manière considérable la proportion de méthane atteignant l'atmosphère sans être oxydé [134]. Les travaux de Haq [135, 136] montrent que les augmentations rapides de la teneur en méthane dans l'atmosphère, pendant les premières décennies des périodes interglaciaires et interstadiales du quaternaire, coïncident avec des réchauffements "dramatiques".

3.2 Rudiments de sédimentologie

Dans la mesure où cette thèse étudie les hydrates de méthane dans des milieux poreux représentant les roches sédimentaires, il nous a paru judicieux de présenter en quelques lignes, le contexte géologique. Nous commencerons donc en décrivant les différentes époques au cours desquelles les dépôts sédimentaires se sont formés puis nous verrons comment ces derniers se sont transformés en roches et quels sont les reliefs auxquels ils ont donné naissance. Nous décrirons ensuite brièvement le contenu de ce milieu poreux et les transformations qu'il a subies pour notamment donner naissance au méthane. Nous finirons en expliquant quelques techniques utilisées par les géologues pour caractériser les roches sédimentaires et leur contenu, à distance ou bien *in-situ*.

3.2.1 Les temps géologiques

Les dépôts sédimentaires se sont formés tout au long de l'histoire de la Terre et continuent aujourd'hui à s'accumuler au fond des océans. Les différents forages effectués dans les bassins sédimentaires mettent en évidence plusieurs strates, de composition et texture différentes, qui peuvent être datées et ainsi donner des renseignements précieux sur les changements qu'a connus la Terre dans le développement de la vie. Du point de vue stratigraphique, la plus grande unité de temps géologique est l'ère, qui se subdivise en systèmes et en étages [137].

1. L'ère archéozoïque est celle de la vie primitive. Elle s'étale de la formation du globe, il y a 4,6 milliards d'années, à -570 millions d'années, et est le témoin des premières traces de vie, sous la forme de bactéries associées à des algues bleues, et de l'apparition de la photosynthèse ainsi que de son sous-produit, l'oxygène, qui va amener une profonde modification de l'atmosphère primitive.
2. L'ère paléozoïque (entre -570 et -245 Ma) est capitale pour l'évolution de la vie, avec, en particulier, la conquête des continents par les organismes, continentaux ou aquatiques, nombreux et variés, qui ont un cachet encore archaïque. Elle est également accompagnée de glaciations des aires continentales. On distingue 6 systèmes qui sont, du plus vieux au plus récent : le cambrien, l'ordovicien, le silurien, le dévonien, le carbonifère et le permien. On qualifie également cette période d'ère primaire.
3. L'ère mésozoïque (de -245 à -65 Ma) voit la Pangée, le continent primitif, se morceler avec, comme conséquence, la naissance des océans Atlantique, Indien et de la Mésogée, appelée aussi Téthys. Les conditions climatiques exceptionnellement stables et l'absence de glaciation ont favorisé un remarquable épanouissement floristique et faunistique. Ainsi, l'ère mésozoïque peut être considérée comme celle des reptiles, des oiseaux et des mammifères. On la subdivise en trois systèmes : le triassique, le jurassique et le crétacé.
4. L'ère cénozoïque commence il y a 65 Ma et se poursuit de nos jours. Elle comprend le paléogène et le néogène, qui constituent l'ère tertiaire, ainsi qu'un troisième système que l'on érige parfois en ère quaternaire. L'ère cénozoïque est caractérisée par une importante crise climatique. Les animaux et les plantes préfigurent le monde actuel.

3.2.2 Les roches sédimentaires

Dans la nature, les hydrates se trouvent dans le permafrost¹ ou bien dans les roches sédimentaires. Ces dernières constituent la couche supérieure (de zéro à quelques kilomètres d'épaisseur) de la croûte terrestre dont l'épaisseur varie entre quelques kilomètres pour les croûtes océaniques à 40 km pour les croûtes continentales. Cette croûte repose sur le manteau qui entoure le noyau dont le rayon est de l'ordre de 3500 km.

Les roches sédimentaires représentent 75% de la surface de la croûte mais seulement 5% de son volume. Généralement disposées en couches, elles sont formées par dépôt de matériaux prélevés sur les continents après altération chimique des roches préexistantes. En effet, les minéraux constitutifs de ces dernières, formées dans des conditions de haute pression et haute température ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les conditions régnant à la surface de la terre. Il s'ensuit qu'à des vitesses diverses, ces roches vont libérer une partie des éléments chimiques entrant dans leur constitution (calcium, carbonate, sulfate, phosphate, silicate, fer, potassium, ...).

Ces éléments arrachés aux continents vont ensuite être transportés sous forme de particules en suspension ou bien d'ions dissous dans l'eau jusqu'au fond des océans. Là, au cours de la diagenèse², les dépôts sédimentaires sont transformés en roches, plus ou moins consolidées, dont les particules peuvent avoir des tailles très diverses : les blocs, galets et gravillons jusqu'à 2mm, les sables jusqu'à 0,6 mm, les vases ou limons (silts) jusqu'à 20 μm et les argiles (clays) en deçà. Parallèlement à cette classification, on distingue trois familles de roches sédimentaires en fonction de l'origine des éléments entrant dans leur composition : détritiques comme les sables (sand) et grès (sandstone) lorsqu'il y a accumulation de débris variés, physico-chimiques comme le calcaire (limestone) et le silice lorsqu'il y a précipitation d'ions et organiques comme les hydrocarbures et le charbon lorsque les êtres vivants sont impliqués.

Selon Pomerol & Renard [138], les roches sédimentaires peuvent être classées, selon leur composition chimique, dans l'une des catégories suivantes :

- Les roches siliceuses (grès, arkoses, quartzites, ...) qui contiennent essentiellement des grains de quartz, souvent des feldspaths et des micas.
- Les roches carbonatées (calcaires, dolomies, ...) qui contiennent des carbonates de calcium ou de magnésium.
- Les roches argileuses (argiles, latérites, bauxites, ...) qui sont constituées de minéraux argileux (illite, kaolinite, montmorillonite, ...), de forme lamellaire, et qui s'organisent en couches parallèles entre lesquelles une grande quantité de fluide peut se loger.
- Les roches salines, ou évaporites, (gypses, sels gemmes, ...).
- Les roches phosphatées, les roches ferrifères, les roches carbonées (houilles, lignites, tourbes, pétroles, schistes bitumeux, ambres, ...).

Les transformations diagénétiques sont d'ordre biologique (intervention d'êtres vivants) et physique (compaction, cimentation, modifications minéralogiques, ...). Il n'est malheureusement pas possible, dans le cas général, de prédire leur nature et leur intensité à partir de l'enfouissement uniquement puisque les cinétiques de réaction sont faibles et le taux de sédimentation affecte le gradient géothermique. Cependant, on peut dire qualitativement que dans le cas des sédiments argileux, la porosité diminue essentiellement par réarrangement mécanique et est accompagnée d'expulsion de fluides. Dans le cas des sables et grès, susceptibles d'être des réservoirs pétrolifères, le mécanisme prépondérant dans la diminution de porosité est la cimentation, accompagnée de phénomènes de dissolution de minéraux solubles (carbonates, sulfates, ...). Ces diminutions de porosité sont par ailleurs intimement liées aux évolutions de perméabilité qui peut varier dans de larges proportions, entre 10^{-5} mdarcys pour certaines argiles et 1 darcy pour de bons grès pétrolifères [12].

3.2.3 Les paysages sous-marins

La morphologie des océans est d'une diversité qui rend difficile toute typologie exhaustive. Cependant, on peut distinguer trois grands types de structure : les marges continentales (sismiquement actives ou passives), les dorsales océaniques et les bassins océaniques qui s'étendent entre les deux reliefs précédents.

¹Couche de sol gelée en permanence. Voir section 3.4.1

²Ensemble des changements biochimiques et physico-chimiques affectant un sédiment après son dépôt, avant qu'il ne passe en domaine métamorphique.

Les marges continentales (continental margins) passives sont constituées, lorsqu'on part du rivage, d'un plateau globalement plat (pente de $0,1^\circ$), peu profond (130 m) et s'étendant sur 80 km en moyenne suivi d'une pente de 4° relativement étroite (moins de 200 km) qui fait passer la profondeur de 130 m à 1500-3500 mètres. Ensuite, on trouve le glacis qui est une zone d'accumulation sédimentaire de pente plus faible (1°) pouvant s'étendre jusque 600 km au large. Les marges continentales actives sont très différentes en ceci qu'elles présentent, à la place du plateau et de la pente, une fosse (rift) traduisant la subduction de la plaque océanique sous la plaque continentale.

Les dorsales océaniques (ridge) sont des chaînes montagneuses s'étendant au fond des océans. Elles sont formées de lave remontant à la surface à cause de la divergence de deux plaques océaniques et peuvent atteindre 3 km de haut.

Les bassins océaniques sont de grandes plaines abyssales (pente inférieure à $0,05^\circ$) parfois peuplées de volcans sous-marins et de rides asismiques (ripples).

3.2.4 Dans les pores des roches sédimentaires ...

L'eau de mer, présente dans les roches sédimentaires, se distingue de l'eau douce par la proportion 300 à 500 fois plus élevée de sels dissous dont l'ion chlorure Cl^- représente 55% en masse. Cette quantité de sels dissous peut se mesurer par la salinité, c'est-à-dire la proportion massique de substances solides dans l'eau de mer, mais ce paramètre est en réalité difficile à mesurer à cause du fort caractère hygroscopique des résidus secs obtenus après évaporation. Pour cette raison, on va utiliser la loi de Dittmar (1884) qui stipule la constance de la proportion relative des principaux sels lorsque la salinité varie et mesurer la chlorinité, c'est-à-dire la proportion massique des halogènes dans l'eau de mer exprimée en g/kg. Le rapport constant de la chlorinité à la salinité, égal à 0,55354, permet de déduire la deuxième à l'aide de la première, mesurée par conductimétrie. Ainsi, la chlorinité moyenne de l'eau de mer est de 19,4 g/kg et sa salinité de l'ordre de 35 g/kg. Cette salinité est à l'origine d'une augmentation de 3% de la densité, de la disparition de son maximum à 4°C et de l'abaissement du point de congélation ($-1,91^\circ\text{C}$ pour une salinité de 35 g/kg), ce qui explique un phénomène intéressant : lors de la congélation de l'eau de mer en banquise, des cristaux de glace pure vont apparaître et la salinité de l'eau de mer va augmenter. Pour que de nouveaux cristaux naissent, il faudra que la température s'abaisse de façon continue au fur et à mesure de l'augmentation de la salinité. A titre anecdotique, précisons enfin que la concentration de sels dans les océans ne peut pas s'expliquer par l'apport de sels par les eaux de rivière et que l'hypothèse actuelle est qu'ils ont une origine cosmique, c'est-à-dire que la salinité s'est constituée très précocement lors de la constitution de l'hydrosphère, par dégazage et lessivage des différentes assises au cours de la phase de différenciation qui a suivi l'accrétion planétaire.

En plus de l'eau de mer, les pores des roches sédimentaires contiennent de la matière organique. Cette matière est le fruit de la photosynthèse qui transforme l'eau et le dioxyde de carbone en molécules organiques avant l'enfouissement. Une fois piégée dans la roche sédimentaire, cette matière organique peut être minéralisée, c'est-à-dire que la réaction inverse se produit et que le carbone se retrouve sous forme de carbonate (CaCO_3 par exemple). Ce processus est favorisé par la présence d'oxygène qui peut être produit localement par des micro-organismes ou bien migrer depuis la surface de l'océan. La matière organique peut également être préservée en l'état ou subir de légères transformations n'altérant pas son caractère organique. Il existe différentes configurations propices à la préservation de la matière organique : fine granulométrie empêchant les échanges entre l'eau de mer oxygénée et les eaux interstitielles, zone de l'océan où la teneur en oxygène observe un minimum dû à une intensité trop faible de la photosynthèse pour renouveler l'oxygène consommé par la décomposition de la matière organique. A l'inverse la minéralisation de la matière organique sera favorisée par une sédimentation lente conduisant à un temps de séjour plus long dans des conditions oxiqes ou par réduction anaérobie des nitrates et des sulfates par des bactéries et des micro-organismes associés qui en tirent leur énergie. Quantitativement, la fraction massique de carbone organique piégé dans les roches sédimentaires est de l'ordre du pourcent [139].

Enfin, il faut citer ces valeureux micro-organismes qui ne sont pas découragés par les conditions extrêmes de température et pression rencontrées dans les roches sédimentaires. Ce biotope sévère les oblige à se spécialiser pour survivre et c'est la raison pour laquelle leur diversité génétique est restreinte [140]. Dans un forage (ODP, sites 889 et 890, Leg 146) de la marge de Cascadia (nord-ouest des Etats-Unis) par exemple, plus de 95% des séquences d'ADNr 16S des organismes prélevés in-situ sont celles de protéobactéries. Par ailleurs, des taux d'oxydation de méthane particulièrement élevés ($134,5 \text{ nmol.cm}^{-3}.\text{d}^{-1}$) ont été observés

dans la zone de stabilité des hydrates et ceci montre que cet environnement stimule le nombre et l'activité de ces bactéries. Toutefois les mécanismes d'oxydation anaérobie du méthane ne sont pas encore clairement identifiés [141].

3.2.5 Le méthane dans les sédiments

Dans l'immense majorité des champs d'hydrate, le méthane représente plus de 99% du mélange d'hydrocarbure et c'est à ce titre que nous lui accordons une place privilégiée [142]. Le méthane peut être d'origine biogénique, c'est-à-dire le produit de la fermentation aérobie ou anaérobie de matière organique sous l'action d'enzymes sécrétées par bactéries ou bien d'origine thermogénique, c'est-à-dire le résultat d'une scission, sous l'effet de la chaleur, d'hydrocarbures en chaînes plus courtes.

Dans le premier cas, c'est la réduction du dioxyde de carbone, dérivé de la matière organique, qui est le phénomène prépondérant de production de méthane. Cette réduction du CO_2 par les bactéries méthanogènes intervient après la réduction des sulfates par des bactéries méthanotrophes, c'est-à-dire des bactéries tirant leur énergie vitale du méthane [143]. La concentration en méthane, sous forme de gaz dissous ou de bulles, est donc faible dans la zone de réduction des sulfates alors qu'elle peut atteindre de fortes valeurs dans les niveaux à plus grande profondeur.

Dans le deuxième cas, la matière organique préservée des attaques bactériologiques subit différentes transformations au cours de son enfouissement progressif, sous l'effet de la pression et de la température. Ces transformations se déroulent après la diagenèse et s'inscrivent dans ce qu'on appelle la catagenèse. Ainsi, on observe successivement la formation d'alcanes et de naphthènes par réactions thermocatalytiques entre 50 et 80°C, la production d'huiles entre 70 et 100°C puis de gaz humides (*i.e.* contenant au moins 50% de butane et de propane) par craquage naturel entre 100 et 150°C. Au delà de 150°C, c'est le domaine de la métagenèse où des gaz secs (*i.e.* principalement du méthane et de l'éthane) sont produits.

La composition isotopique du carbone est un élément de premier ordre pour établir son origine. En effet, selon le nombre de neutrons du carbone (12 ou 13), les cinétiques de réactions organiques telles la photosynthèse diffèrent et cela conduit globalement à un enrichissement de la matière organique en ^{12}C . Le déficit associé en ^{13}C est mesuré par l'écart relatif entre le ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon et celui d'un étalon (carbonate de Belemnite de l'Amérique ou PDB-1). Cette grandeur est notée $\delta^{13}\text{C}$ et s'exprime en ‰. Le deuxième élément indicatif de l'origine du méthane est la composition du mélange gazeux dans lequel se trouve le méthane et, plus précisément, le rapport volumique $R = C_1 / (C_2 + C_3)$ où C_1 , C_2 et C_3 représentent respectivement le méthane, l'éthane et le propane. A partir de ces deux indications, Bernard *et al.* [144] ont proposé un critère pour déterminer l'origine du méthane.

3.2.6 Les moyens d'investigation de la géophysique

Les moyens d'investigation disponibles sont assez nombreux. On peut les classer selon leur lieu de mise en application : dans le puits de forage, à la surface ou bien au laboratoire.

Grâce à la descente d'outils dans un puits de forage, un grand nombre de paramètres physiques des roches peut être mesuré et consigné dans ce qu'on appelle des diagraphies pétrophysiques.

- La radioactivité naturelle, quantifiée par l'intensité des rayons gamma, permet notamment d'avoir une information sur la nature des roches dont les minéraux concentrent plus ou moins les éléments radioactifs tels que l'uranium, le potassium et le thorium. Ainsi les argiles, arkoses, grès micacés et cendres volcaniques sont caractérisés par une intensité forte par rapport aux sables évolués et aux carbonates.
- Lors de leur collision avec des atomes, les neutrons envoyés par une source radioactive perdent de l'énergie et cette perte est maximale pour l'hydrogène qui est un des principaux constituants de l'eau et des hydrocarbures présents dans les pores. La mesure de la perte permet donc d'estimer la porosité du milieu sédimentaire.
- La résistivité électrique permet d'avoir une idée du contenu du milieu poreux puisque la majorité des roches proprement dites est isolante. La résistivité est donc faible dans les unités poreuses saturées en eau de mer qui joue le rôle d'électrolyte et augmente avec la teneur en hydrocarbures qui ne sont pas conducteurs.

- La mesure de densité se fait à partir d’une source radioactive qui émet des rayons gamma entrant en collision avec les atomes de la formation et provoquant l’expulsion d’électrons ainsi que la diffusion de rayons gamma d’énergie distincte de celle de la source (effet Compton). Cette mesure reflète la présence d’atomes lourds et par conséquent est indépendante de la porosité et des fluides.
- La polarisation spontanée, c’est-à-dire la différence de potentiel naturelle entre une électrode de référence fixe, placée en surface, et une électrode mobile qui parcourt toute la longueur du forage, permet d’enregistrer des courants d’origine électrochimique et d’en déduire la nature des roches. Par exemple, lorsque l’électrode mobile est face à des sédiments argileux, le courant produit est positif car ce type de sédiment est perméable à la majorité des cations qui se déplacent vers le milieu le moins saturé, qui correspond en général aux boues de forage.
- La vitesse d’impulsions sonores mesure indirectement la densité de la formation traversée qui traduit la lithologie (composition minéralogique et texture), la porosité et la nature des fluides présents.

Depuis la surface, la sismique est une technique de géophysique utilisée pour obtenir une image régionale du bassin et comprendre la répartition et la géométrie des corps sédimentaires. Les contrastes de comportement vis-à-vis d’ondes ultrasonores des différentes lithologies (grès, argiles, carbonates, ...) produisent en effet des réflexions dont l’amplitude et la polarité sont fonction de la porosité, de la cimentation, de la densité et du contenu en fluides (gaz, huile, eau) de la roche. La pénétration du signal acoustique et la résolution obtenue dépendent de la fréquence du signal. La pénétration (resp. la résolution) varient de plusieurs kilomètres (resp. 5-10 m) en sismique classique (fréquence 20-80 Hz) à quelques dizaines de mètres maximum (resp. 10-15 cm) pour des sondeurs de sédiments fonctionnant autour de 3,5 kHz.

En laboratoire, les cobayes sont les carottes (core sample), les copeaux de roche (cutting), les boues de forage (mud) ainsi que les eaux interstitielles. Les différentes techniques d’analyse sont l’observation visuelle, par microscope optique ou électronique à balayage, la diffraction aux rayons X, la porosimétrie au mercure, l’analyse de surface spécifique, la RMN, les analyses chimique et isotopique.

3.3 Influence du confinement sur la glace et les hydrates

Uchida *et al.* [145] citent des expériences réalisées dans des pores de carbonate de moins d’un nanomètre de diamètre. Dans ce cas, les molécules de méthane s’adsorbent sur la surface du pore et une chaîne de molécules d’eau se trouve le long de l’axe du pore. La structure de ces nano-hydrates diffèrent donc des hydrates bulk ainsi, probablement, que leurs propriétés.

Pour que les hydrates dans un milieu confiné conservent la structure des hydrates bulk, les travaux expérimentaux de Uchida *et al.* [145] montrent que la taille effective du pore doit dépasser 3 nm. Etant donné qu’une couche d’eau liquide de 0,5 nm est présente entre la paroi du pore et l’hydrate (voir section 3.3.1.4), cela signifie que des hydrates peuvent exister dans des pores de 4 nm (observation faite avec des hydrates de méthane dans des pores de silice).

Ceci étant dit, les hydrates existant dans des pores dont la taille dépasse quelques nanomètres, s’ils ont la même structure cristalline que les hydrates bulk, n’en possèdent pas moins des propriétés différentes à cause des effets capillaires.

3.3.1 Echelle du pore

En effet, la petite taille des pores conduit à des interfaces solide/fluide ayant un rayon de courbure tellement faible que les forces capillaires ne sont plus négligeables, ce qui conduit à des pressions différentes de part et d’autre de l’interface. De plus, le phénomène de fusion de surface observable en milieu non confiné prend des proportions plus importantes et est responsable de l’existence d’un film d’eau liquide persistant entre la paroi du pore et le solide (glace ou hydrate).

3.3.1.1 Influence des forces capillaires sur les conditions de formation de la glace

Un milieu poreux initialement saturé en eau et soumis à des températures strictement négatives contient de la glace mais aussi de l’eau liquide. Les forces capillaires expliquent en partie cette observation.

Imaginons un pore conique de faible angle d’ouverture, initialement saturé en eau liquide (y). L’expérience montrerait que la glace (x) ne se forme pas partout dès que la température devient inférieure à sa température

de fusion $T_f = 273,15$ K en milieu non confiné mais que l'interface solide/liquide, qui est sphérique pour minimiser l'énergie libre de surface, a une position dépendant de la température. En notant r le rayon du pore à l'endroit où l'interface s'établit, la loi de Gibbs-Thomson stipule que

$$\frac{T - T_f}{T_f} = \frac{2\gamma_{xy} \cos \theta_{xy}}{\rho_x \cdot \Delta H \cdot r}$$

Pour donner un ordre de grandeur, en prenant une chaleur de fusion de la glace $\Delta H = 3,336 \times 10^5$ J.kg⁻¹, une énergie de surface glace/eau égale à 0,0291 J.m⁻², une mouillabilité totale ($\theta_{xy} = 0$) et une densité de la glace $\rho_x = 917$ kg.m⁻³, la dépression de température $\Delta T = T_f - T$ est égale à 2°C dans un pore de 52 nm de diamètre et à 20°C dans un pore de 5,2 nm. Par voie de conséquence, si un milieu poreux constitué de deux populations de pores, l'une ayant un diamètre de 5,2 nm et l'autre de 52 nm, est placé à une température de -3°C, les gros pores auront plein de glace tandis que les petits n'auront que de l'eau. Lors d'un abaissement de température, la glace se formera dans des pores de taille plus faible. D'une manière générale, le processus au cours duquel la répartition spatiale des cristaux évolue pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique est appelé mûrissement d'Ostwald.

3.3.1.2 Influence des forces capillaires sur les conditions de formation des hydrates

De même que pour la glace, l'intensité non négligeable des forces capillaires dans les milieux poreux est à l'origine d'une modification des conditions de stabilité des hydrates de gaz par rapport au milieu non confiné.

Pression capillaire : loi de Young-Laplace Considérons deux phases immiscibles et de viscosités différentes (hydrate et liquide, hydrate et gaz ou bien liquide et gaz) occupant un pore cylindrique de rayon r , dont la surface est notée s . A l'équilibre mécanique, l'interface est une portion de sphère pointant de la phase (x) vers la phase (y) et son rayon $R \geq r$ peut être calculé en écrivant la loi de Young-Laplace :

$$P_c = P_x - P_y = \frac{2\gamma_{xy}}{R} = \frac{2\gamma_{xy} \cos \theta_{sxy}}{r} \geq 0$$

où γ_{xy} est la tension interfaciale du couple (x, y), exprimée en J.m⁻² ou en Pa.m⁻¹.

Cette équation macroscopique est valide si les pores mesurent au moins quelques nanomètres et si les effets de la pesanteur sur la géométrie de l'interface x/y sont négligeables. Notons que les termes "tension interfaciale" et "énergie de surface" sont complètement équivalents et que la "tension superficielle" ne s'applique qu'au cas où un fluide est un liquide et l'autre un gaz. L'angle de contact θ_{sxy} est l'angle formé entre la surface du pore s et la tangente à l'interface x/y .

La plupart des minéraux sont hydrophiles et un mince film de molécules d'eau adsorbées sépare donc la surface du pore et l'hydrate ou bien le gaz. Il s'ensuit que le gaz et l'hydrate sont tous deux non mouillants sur la paroi des pores et que $\theta_{sxy} = 0$. Par conséquent, nous avons l'égalité des rayons r et R .

Nous pouvons voir la première conséquence de cette relation avec le système eau/gaz (Cf. schéma 3.1). En milieu non confiné, la pression du gaz est égale à celle du liquide tandis qu'en milieu confiné, la pression du gaz sera plus importante que celle du liquide. Pour une pression de liquide donnée, la fugacité du gaz libre sera donc plus grande en milieu confiné. Etant donné qu'à l'équilibre thermodynamique, les fugacités du gaz libre et du gaz dissous sont égales, il s'ensuit que la fugacité et donc la concentration de gaz dissous dans l'eau sera plus grande en milieu confiné. Inversement, pour une pression de gaz fixée, la solubilité du gaz sera plus faible en milieu confiné. Ce phénomène de *oversaturation* a été décrit par Ben Clennell *et al.* [146].

Lien entre les énergies de surface : équation de Young L'équation de Young, qui traduit l'équilibre des forces mécaniques, relie les énergies de surface des différents couples en présence :

$$\gamma_{sy} = \gamma_{sx} + \gamma_{xy} \cos \theta_{sxy}$$

Pour que la notion d'énergie de surface minéral/gaz ou bien minéral/hydrate ait un sens, il faut que l'épaisseur du film d'eau adsorbée soit petite devant la taille du pore.

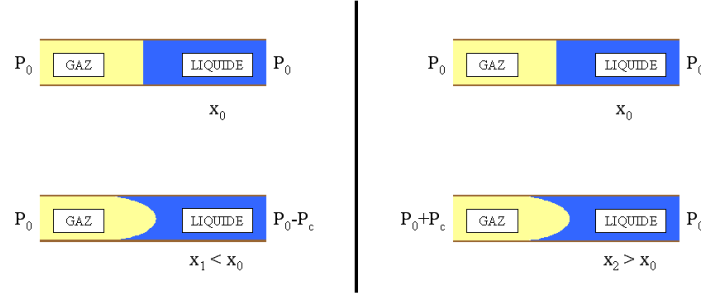


FIG. 3.1 – Phénomène de sursaturation capillaire

Modèle de capillarité D'après les travaux expérimentaux de Handa & Stupin [147], les propriétés des hydrates sont dominées par celles de l'eau. Il suffit donc de connaître l'influence du confinement sur l'activité de l'eau pour prédire les conditions de stabilité dans les pores [147]. En considérant que le taux d'occupation des cages, la fugacité du gaz et l'énergie de surface $\gamma_{eau/hydrate}$ ne sont pas affectés par les effets de surface, nous pouvons utiliser l'approche de Henry *et al.* [148]. Considérons un hydrate bulk affleurant un pore s contenant de l'eau. La variation d'énergie libre lorsque l'hydrate pénètre dans le pore, c'est-à-dire lorsque l'interface pore-hydrate augmente de dS aux dépens de l'interface pore-liquide s'exprime par :

$$dG = \gamma_{sH} \cdot dS - \gamma_{sL} \cdot dS$$

L'équation de Young permet de transformer cette relation en

$$dG = \cos \theta_{HsL} \cdot \gamma_{HL} \cdot dS$$

En notant $V_e \approx 22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ le volume d'hydrate contenant une mole d'eau et dL la longueur de pore que cette quantité occupe, nous avons $dS = 2\pi r \cdot dL$ et donc $dV_e = \pi r^2 dL = r \cdot dS/2$. Par conséquent,

$$\Delta \mu_{eau}^\beta = \mu_{eau}^\beta - \mu_{eau,Bulk}^\beta = V_e \cdot \frac{2 \cos \theta_{HsL} \cdot \gamma_{HL}}{r}$$

Dans le cas des hydrates sédimentaires, si le système est ouvert, c'est-à-dire si la pression dans les pores est égale à la pression hydrostatique, alors Henry *et al.* montrent que le potentiel chimique de l'eau liquide n'est pas affecté par l'adsorption sur les surfaces du milieu poreux $\mu_{eau}^L = \mu_{eau,Bulk}^L$. Nous déduisons donc l'égalité suivante, du type de Gibbs-Thomson :

$$\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^L = (\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^L)_{Bulk} + V_e \cdot \frac{2 \cos \theta_{HsL} \gamma_{HL}}{r}$$

En utilisant l'égalité des potentiels $\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^L$ traduisant l'équilibre thermodynamique, ceci nous amène à réécrire l'équation 1.3 en page 14 décrivant l'équilibre triphasique HLG :

$$\mu_{eau}^H - \mu_{eau}^\beta = (\mu_{eau}^L - \mu_{eau}^0)_{Bulk} - (\mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^0)_{Bulk} - V_e \cdot \frac{2 \cos \theta_{HsL} \gamma_{HL}}{r}$$

ainsi que l'équation 1.8 en page 16 :

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_k^i \right) &= \ln(\gamma_{eau} x_{eau}) \\ &- \left(\frac{\Delta \mu_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right)_{(P_0, T_0)} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_{eau}^{\beta-0}}{RT^2} \right) dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\Delta v_{eau}^{\beta-0}}{RT} \right) dP \\ &- \frac{V_e}{RT} \cdot \frac{2 \cos \theta_{HsL} \gamma_{HL}}{r} \end{aligned}$$

Nous voyons que l'introduction du terme capillaire dans l'équation d'équilibre augmente le potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate et réduit donc le domaine de stabilité de l'hydrate.

Energie de surface du couple eau/gaz L'énergie de surface eau/air à pression atmosphérique varie en fonction de la température selon la loi [149] :

$$\gamma_{(T,P=0,1MPa)}^{eau/air} = 0,2358 \left(1 - \frac{T}{647,096}\right)^{1,256} \cdot \left(1 - 0,625 \left[1 - \frac{T}{647,096}\right]\right)$$

où γ est en $J.m^{-2}$ et T en degré Kelvin. Pour $0^\circ C$, elle vaut $0,0756 J.m^{-2}$ et à $25^\circ C$, elle est égale à $0,0720 J.m^{-2}$.

Pour le système eau/méthane, l'étude expérimentale de Sachs & Meyn [150] conduit à des résultats proches de ceux trouvés par Jennings & Newman [151] ainsi que par Hough *et al.* [152]. Leur étude, menée à $25^\circ C$ pour des pressions comprises entre 0,5 et 46,8 MPa, montre que l'énergie de surface diminue avec la pression de manière exponentielle puis atteint un palier. L'interpolation de leurs données débouche sur la relation :

$$\gamma_{(P,T=298,15K)}^{eau/methane} = 0,05141 \left[1 + 0,4021 \exp\left(\frac{-P}{13,16}\right)\right]$$

où P est la pression en MPa et γ en $J.m^{-2}$. A pression atmosphérique, cela donne une valeur de $0,0719 J.m^{-2}$ quasiment identique à la valeur de $\gamma_{eau/air}$ dans les mêmes conditions de température et pression. Pour 10 MPa, nous avons $\gamma_{eau/methane} = 0,0611 J.m^{-2}$.

En supposant que les effets de la pression et de la température peuvent être dissociés, nous proposons la formule suivante pour calculer la tension superficielle du couple eau/méthane en fonction de T et P :

$$\gamma_{(P,T)}^{eau/methane} = \gamma_{(P,T=298,15K)}^{eau/methane} \times \frac{\gamma_{(P=0,1MPa,T)}^{eau/air}}{\gamma_{(T=298,15K,P=0,1MPa)}^{eau/air}}$$

Ainsi, l'énergie de surface à $0^\circ C$ et 1 bar est de $0,0755 J.m^{-2}$ et, pour $25^\circ C$ et 100 bars, elle est de $0,0611 J.m^{-2}$.

Energie de surface du couple eau/glace Dans ce cas, les différentes méthodes expérimentales conduisent à des résultats très variables, compris entre $0,020$ (par étude de la nucléation ou par observation de la croissance dendritique) et $0,044 J.m^{-2}$ à $0^\circ C$. Les valeurs déduites de mesures d'angles de contact nous semblent les plus appropriées pour caractériser les phénomènes de capillarité dans les pores des sédiments, même si les effets d'anisotropie du cristal induisent un certain degré de variabilité.

Hardy [153] propose une valeur de $0,0291 \pm 0,0008 J.m^{-2}$ pour une température de $0^\circ C$. Les travaux de Hillig [154] suggèrent une valeur de $0,0317 \pm 0,0027 J.m^{-2}$ tandis que les expériences de Uchida *et al.* [145] conduisent à l'estimation $0,029 \pm 0,006 J.m^{-2}$. L'intersection de ces intervalles est $[0,0290 - 0,0299]$ centré en $0,0295 J.m^{-2}$ et c'est la valeur que nous retiendrons.

Franks [155] propose une loi de variation affine de l'énergie de surface avec la température. Dans l'intervalle $233-273 K$, il suggère de prendre un taux $d\gamma/dT \approx 0,0002 J.m^{-2}.K^{-1}$. Une diminution de $10^\circ C$ conduit ainsi à une valeur de l'ordre de $0,0271 J.m^{-2}$.

Energie de surface du couple eau/hydrate Les expériences de Handa *et al.* [156] montrent que les propriétés thermodynamiques des hydrates dans des pores étroits varient de la même façon que la glace, ce qui implique des énergies de surface comparables pour le couple eau/hydrate et eau/glace. Il est donc raisonnable de prendre, pour l'interface eau/hydrate une énergie de $0,0295 J.m^{-2}$ à $0^\circ C$. Pour des températures supérieures, nous prendrons la même loi de variation, de sorte qu'à $10^\circ C$, l'énergie de surface du couple eau/hydrate est égale à $0,0315 J.m^{-2}$.

Les travaux de Uchida *et al.* [145] conduisent à une valeur environ deux fois plus faible, égale à $0,017 \pm 0,003 J.m^{-2}$.

3.3.1.3 Influence des forces capillaires sur l'enthalpie de fusion des hydrates

Les mesures de Handa [157] en milieu bulk donnent une enthalpie de fusion des hydrates de méthane égale à $18,13 kJ.mol^{-1}$ lorsque l'hydrate se transforme en glace et en gaz et à $54,19 kJ.mol^{-1}$ lorsque l'hydrate se

transforme en eau liquide et en gaz. Cette dernière valeur est en bon accord avec la valeur de $56,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ calculée par Sloan & Fleyfel [158].

Les mesures de Handa & Stupin [147] réalisées dans des pores de 7 nm de diamètre conduisent à une enthalpie de fusion des hydrates de méthane égale à $45,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsque l'hydrate se transforme en eau liquide et en gaz et à $15,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsqu'il se transforme en glace et en gaz.

En somme, ces travaux suggèrent que l'enthalpie de fusion des hydrates est 15,3% plus faible dans les pores qu'en milieu bulk. Les expériences de Handa sur la glace [156], pour une même taille de pores, conduisait à une diminution de même ordre de grandeur, égale à 15,6%. Pour mémoire, l'enthalpie de fusion de la glace en eau liquide est de $6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ces travaux ont porté à débat et, selon Seshadri *et al.* [159] et Wilder *et al.* [160], cet écart d'environ 15% peut provenir de la distribution en taille des pores des échantillons de silice ayant servi de milieu poreux. Les travaux de Uchida *et al.* [145] et de Henry *et al.* [148], pour ne citer qu'eux, approuvent cette interprétation et considèrent donc que le confinement n'affecte pas l'enthalpie de fusion des hydrates.

3.3.1.4 Fusion de surface de la glace et de l'hydrate

Ce deuxième phénomène explique pourquoi la saturation en glace ne peut jamais atteindre 100% strictement, même pour des températures aussi basses que -170°C . En effet, il existe toujours une mince pellicule d'eau liquide autour de la glace. La raison en est que le mouillage de la surface, provoqué par la fusion de la glace, provoque une réduction de l'énergie libre de surface qui l'emporte sur la diminution de l'énergie libre du volume total provoquée par la conversion solide vers liquide, jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Lorsque c'est le cas, l'épaisseur e du film d'eau liquide est donnée par une loi du type :

$$e^\infty = L_0.(T_f - T)^{-\frac{1}{3}}$$

où L_0 est une constante valant $3,5 \times 10^{-9} \text{ m.K}^{1/3}$ selon Gilpin [161]. Cette loi est valable dans le cas où la surface est plane. Elle est applicable à tous les solides de Van der Waals puisque les forces inter-moléculaires à longue portée en sont responsables. L'exposant négatif indique que l'épaisseur de la couche liquide augmente quand la température augmente et devient infinie lorsqu'elle est égale à 0°C (fusion complète de la glace). A titre indicatif, pour une température de -3°C et sur une surface plane, le film d'eau aura une épaisseur de 2,43 nm.

Dans le cas où la surface de la glace est courbe, la loi de Baker & Dash [162] peut s'appliquer tant que $e^\infty \ll r$:

$$e = e^\infty \cdot \left[1 + \frac{\gamma_{xy} T_f}{3r \cdot \rho_y \cdot \Delta H (T_f - T)} \right]$$

où ρ_y est la densité de l'eau. Dans des pores de 52 nm de diamètre placés à -3°C , le film aura une épaisseur théorique de 2,55 nm, soit environ 1/10 du rayon du pore. Cela conduit à une saturation en glace de 81,3 %. Ishizaki [163] *et al.* ont réalisé des expériences avec de la glace dans des verres microporeux et mesuré les saturations par résonance magnétique nucléaire. Les résultats sont en assez bon accord avec les prévisions pour des pores de moins de 20 nm. Pour des pores de 30 à 50 nm de diamètre, la saturation en glace mesurée est 10 à 20% inférieure aux prévisions.

A notre connaissance, aucune étude ne s'est penchée de manière explicite sur la fusion de surface dans le cas des hydrates. En attendant, l'analogie glace-eau peut servir de pis-aller.

3.3.2 Echelle centimétrique

Dans les systèmes géologiques ouverts où l'eau est en excès, le milieu poreux contient de l'eau en équilibre avec une phase x non mouillante qui peut être des hydrates ou bien du gaz libre.

3.3.2.1 Intégrité du milieu poreux

La matrice est soumise à plusieurs contraintes mécaniques dont la première est indépendante du contenu de l'espace poreux. C'est la contrainte lithostatique σ qui s'applique sur la matrice par un contact solide/solide. Dans le cas de sédiments sous-marins, la densité des roches est typiquement de l'ordre de 2700

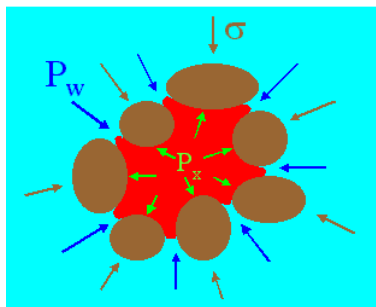


FIG. 3.2 – Phénomène de ségrégation des hydrates

kg.m^{-3} ce qui fait que la pression lithostatique qu'exerce la masse de sédiments placés au-dessus peut atteindre 10 MPa sous 300 mètres d'enfouissement environ. Cette contrainte va dans le sens d'un écrasement des grains de la matrice. En second lieu, il y a la contrainte hydrostatique qui est provoquée par l'eau liquide. A 1000 mètres sous la surface de l'océan, les grains de la roche subissent une pression d'environ 10 MPa, exercée par le fluide sur toute la surface mouillée des grains.

Ces deux contraintes peuvent mettre en cause l'intégrité mécanique des grains pris individuellement, réduire leur taille par broyage et ainsi augmenter la densité de l'accumulation sédimentaire. La dernière contrainte, en revanche, a un effet plus complexe. En effet, comme l'illustre le graphique 3.2, la phase non mouillante (au centre, en sombre) possède une pression interne P_x supérieure à la pression P_w de l'eau environnante et ainsi exerce une force centrifuge sur les grains, qui ont tendance à s'écartier les uns des autres. Lorsque la pression capillaire augmente, la phase non mouillante ne tient plus en place dans les pores de la matrice et, à partir d'un certain seuil, repousse les grains pour réduire sa surface spécifique.

Dans le cas où la phase non mouillante est le gaz libre, le seuil est appelé seuil de fracturation hydraulique. Il est appelé seuil de ségrégation dans le cas où il s'agit d'hydrates. Les hydrates forment alors une inclusion dans le sédiment (se reporter à l'illustration 3.2). Dans tous les cas, ce seuil est atteint lorsque la pression interne de la phase non mouillante dépasse la contrainte minimale effective σ [164]. La pression capillaire étant inversement proportionnelle à la taille des pores, les hydrates dans les sables et les sédiments grossiers ont tendance à croître dans les pores et cimenter le sédiment. En revanche, dans les boues et les argiles, les forces capillaires obligent l'hydrate à repousser les grains et à prendre une forme de nodule ou de lentille.

3.3.2.2 Connectivité de la phase non mouillante

Tous les pores ne sont pas *a priori* occupés par la phase non mouillante, ce qui revient à dire que cette phase non mouillante ne fait pas partie *a priori* d'un réseau macroscopiquement connecté. Ils ne deviennent connectés entre eux qu'à partir d'un certain taux d'occupation appelé seuil de percolation. C'est à partir de ce seuil que la migration du gaz dans le milieu poreux peut avoir lieu. La valeur du seuil de percolation n'est pas strictement la même selon que la phase mouillante occupe un pore ou bien un lien ou canal reliant deux pores. A titre d'exemple, le seuil de percolation est de l'ordre de 20% dans les sédiments argileux [148]. Etant donné que l'occupation d'un pore est déterminée par la pression capillaire de la phase non-mouillante, le seuil de percolation sera atteint lorsque la pression capillaire dépassera une valeur limite.

3.3.2.3 Synthèse graphique

Le schéma 3.3, adapté de Henry [164] indique la localisation des hydrates dans le milieu poreux ainsi que le mode de transport du gaz en fonction de la pression capillaire P_c et de la valeur de cette dernière par rapport à la contrainte lithostatique σ .

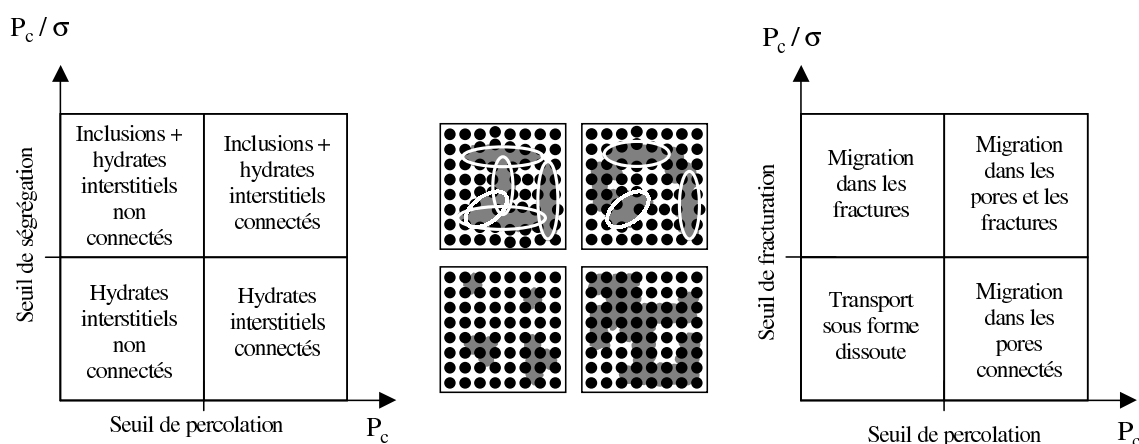


FIG. 3.3 – Localisation des hydrates (à gauche) et mode de transport du gaz (à droite)

3.4 Etude d'un gisement on-shore : Mallik 2L-38

Sur la terre ferme, les gisements d'hydrates se trouvent dans des régions froides (Canada, Sibérie, ...) où la température est telle qu'il existe un permafrost. Les hydrates peuvent exister soit dans le permafrost, en équilibre avec la glace et le gaz libre lorsque ce dernier est piégé, soit en dessous du permafrost, en équilibre avec de l'eau contenant du gaz dissous.

Avant d'aller plus loin dans la description du champ Mallik 2L-38, nous allons brièvement décrire le permafrost. En effet, la nature d'un sol gelé est proche de celle d'un sédiment contenant des hydrates et, en Génie civil par exemple, la technique du gelage (ground freezing) est couramment utilisée pour bloquer la dispersion d'un contaminant dans le sol, le principe étant de diminuer la perméabilité du sol humide en transformant l'eau en glace.

3.4.1 Analogie avec le permafrost

Le permafrost, ou pergélisol, est défini comme un terrain (sol ou roche) dont la température reste en dessous de 0°C pendant au moins deux années consécutives. Ce n'est pas nécessairement un bloc consolidé par le gel. Il peut être sec (ni eau, ni glace), contenir de l'eau, de la glace ou bien les deux. La glace ségrégée prend la forme de lentilles, couches ou bien des morceaux plus massifs tels des nodules. Quand elle existe, l'eau liquide possède une température de congélation inférieure à la normale, du fait de la présence de minéraux dissous par exemple. Par ailleurs, de minces films d'eau existent entre la glace et la surface des minéraux (fusion de surface).

Au dessus du permafrost existe la *couche active* qui gèle en hiver et fond en été. La partie supérieure du permafrost est appelée *table*. La profondeur de cette table varie entre zéro et plusieurs dizaines de mètres. Un Talik est une zone dans le permafrost qui ne gèle pas, ni en été, ni en hiver.

3.4.2 Description générale du champ Mallik 2L-38

Cette partie constitue une synthèse du recueil d'articles paru en 1999 pour rassembler les résultats de la campagne de forage menée en février et mars 1998 sur l'île Richards, dans le delta du Mackenzie au Canada par le consortium JAPEX/JNOC/GSC. Selon Collett *et al.*, quatre importantes accumulations d'hydrates ont été caractérisées dans la région d'Ivik-Mallik-Taglu sur l'île Richards. Chaque accumulation apparaît dans une vaste structure anticlinale et présente des caractéristiques diagraphiques et sismiques distinctes. Collett estime à environ $187 \times 10^9 \text{ m}^3$ la quantité totale de gaz piégé sous forme d'hydrates dans ces accumulations.

Un puits de recherche (nom de code : Mallik 2L-38) a été foré jusqu'à une profondeur de 1150 mètres, à proximité du puits Mallik L-38 qui avait permis de découvrir des séquences sédimentaires contenant des hydrates de gaz. D'après les diagraphies de la résistivité électrique et du temps de parcours acoustique, le

permafrost s'étend jusqu'à une profondeur de 648 m environ où la température est égale à -1°C . Les hydrates sont présents entre 897 et 1100 mètres environ. Les données en sondage indiquent l'existence d'une unité relativement mince (1,5 mètres d'épaisseur) renfermant des gaz libres sous la base prédite de la zone de stabilité des hydrates de gaz. La quantité de gaz dans l'accumulation entourant le puits 2L-38 est estimée à $110 \times 10^9 \text{ m}^3$ dont $4,15 \times 10^9 \text{ m}^3$ dans une région de 1 km^2 autour du puits.

Au niveau du puits voisin Mallik L-38, le flux de chaleur a été estimé par Majorowicz & Smith à $55 \pm 8 \text{ mW.m}^{-2}$ et le gradient thermique à $36 \pm 2 \text{ K.km}^{-1}$. Pour le puits Mallik 2L-38, Collett *et al.* utilise la valeur de $32,8 \text{ K.km}^{-1}$ qu'ils attribuent à Majorowicz & Smith. Le gradient de pression proposé par Dallimore & Collett est de $9,795 \text{ kPa.m}^{-1}$, à comparer avec la valeur de $9,84 \text{ kPa.m}^{-1}$ donnée par Bily & Dick [165]. Les essais de production prévus dans le cadre de la campagne 2L-38 ont été annulés en raison d'un retard attribuable à des conditions climatiques défavorables et à des problèmes mécaniques. Le puits est aujourd'hui rebouché et abandonné. Depuis lors, en 2002, une troisième campagne a eu lieu, au cours de laquelle deux puits d'observation (Mallik 3L-38 et Mallik 4L-38) ont été forés ainsi qu'un puits de production (Mallik 5L-38) jusqu'à 1166 mètres de profondeur. Un test de production a pu être réalisé par stimulation thermique (injection d'eau chaude à 60°C à un débit de 400 l/min) mais les détails des résultats obtenus sont confidentiels.

3.4.3 Géologie et biostratigraphie

Des échantillons ont été prélevés entre 886,2 et 952,2 mètres de profondeur. Ils font apparaître trois faciès sédimentaires distincts :

- Entre 886,2 et 908,5 mètres : faciès de sable et de silt (Ss), qui comprend une succession à granulométrie décroissante vers le haut composée de sable de base à grain fin à moyen et de gravier interstratifié passant à du sable fin. On note une augmentation progressive de la teneur en silt au sommet de cette séquence.
- Entre 908,5 et 926,5 mètres : faciès de sable et de gravier (Sg), composé de séquences à granulométrie décroissante vers le haut qui vont d'un gravier de base à texture non jointive à du sable caillouteux et à du sable fin.
- Entre 926,5 et 952,2 mètres : faciès de silt argileux faiblement bioturbé (Csc) interstratifié de charbon fissile de rang bas et de sable silteux.

D'une manière générale, d'après Uchida *et al.*, les échantillons prélevés sont non consolidés. La seule exception consiste en un sous-faciès de grès cimenté par de la dolomie (Sst) de 1,5 m d'épaisseur, à la base du faciès Sg (entre 925 et 926,5 mètres). La présence généralisée de pyrite authigène dans cet intervalle est interprétée comme indiquant un milieu géochimique actif et peut être associée en partie à la formation d'hydrates de gaz.

3.4.4 Propriétés physiques des sédiments

D'après l'étude de Winters *et al.*, les hydrates se trouvent principalement entre 897 et 922 mètres de profondeur, dans les sédiments sableux dont la porosité varie de 32 à 45% et dans des graviers légèrement moins poreux (23 à 29%). Les silts, contenant peu ou pas d'hydrates, ont des porosités semblables à celle des sables ou légèrement inférieures. La présence d'hydrate n'est donc pas contrôlée par la porosité. Il semble en revanche que la taille des pores et la connectivité jouent un rôle clé. En effet, les sables présentent une texture jointive plutôt simple avec des pores unimodaux. A l'opposé, dans les silts, la porosité inter-granulaire est remplie par une matrice argileuse, ce qui fait que la taille des pores suit une loi bimodale complexe.

Les ordres de grandeur déduits des analyses granulométriques de Jenner *et al.* sont les suivants : le faciès Ss contient du silt ayant une valeur de Φ proche de 5 (0,031 mm) dans sa partie supérieure (au dessus de 897 m) et du sable ayant une valeur de Φ proche de 2 (0,250 mm de diamètre) dans sa partie inférieure. Le faciès Sg contient essentiellement du sable à $\Phi \approx 2,5$ (diamètre 0,177 mm) tandis que le faciès Csc est composé de silt à $\Phi \approx 6$ (diamètre 0,016 mm). En somme, les séquences ne contenant pas d'hydrates se distinguent par un faible degré d'interconnexion des pores qui ont une taille inférieure d'un bon ordre de grandeur à celle dans les séquences riches en hydrates. Les mesures de tailles des pores effectuées par Uchida *et al.* semblent peu compatibles avec la conclusion tirée des résultats de Jenners *et al.* En effet, les mesures de porosimétrie au mercure l'amènent à dire que la taille moyenne des pores entre 887,2 et 897,10 mètres

de profondeur (faciès Sg) est de 0,244 μm alors qu'entre 927,03 et 949,40 mètres de profondeur (faciès Csc), elle est comprise entre 0,174 et 0,520 μm , ce qui n'est pas singulièrement plus faible. Parmi les explications possibles, il se peut que l'état de contrainte du sédiment n'ait pas été reproduit par Uchida . . . Dans ce qui suit, nous considérons comme valable l'analyse de Jenners.

3.4.5 Géochimie de l'eau et des gaz

Les analyses spectroscopiques menées par Tulk *et al.* montrent que les hydrates sont formés à partir d'un mélange de méthane, de dioxyde de carbone et de propane. Les deux dernières espèces représentent un maximum de 2% en concentration. Par conséquent, les hydrates contiennent un minimum de 98% de méthane. Ce méthane est en partie d'origine biologique. En effet, selon Colwell *et al.*, des bactéries méthanogènes sont viables dans les séquences considérées. Cependant, selon les mesures de composition isotopique et moléculaire de Lorenson *et al.*, la plus grande partie du gaz est d'origine thermogénique. La très faible maturité thermique des sédiments conduit Snowdon à dire que ce méthane thermogénique n'a pas été produit *in-situ* mais provient de la migration depuis des sources plus profondes. Lorenson *et al.* avancent l'hypothèse de sources à plus de 5000 mètres de profondeur et d'une migration le long de failles jusqu'à des pièges régionaux tels que celui de Mallik.

Les eaux interstitielles dans l'intervalle renfermant des hydrates de gaz présentent, selon Clark *et al.*, des compositions isotopiques et de Cl^- très variables. Ceci dit, en tendance, Cranston trouve que les sables et les graviers contenant d'importantes proportions d'hydrates ont des salinités moyennes de 8×10^{-3} , comparativement à 34×10^{-3} pour les sédiments dépourvus d'hydrates. En supposant qu'au départ la salinité était uniforme dans l'ensemble de la section, cet écart de salinité laisse à penser que, dans certains intervalles, jusqu'à 80% de l'espace interstitiel a été rempli d'hydrates. Cette analyse est fondée sur le phénomène d'exclusion du soluté qui a lieu au cours de la cristallisation des hydrates. A titre d'illustration, citons la grande salinité de 60×10^{-3} trouvée à 906,5 m de profondeur qui correspond à un lit de silt fin, inséré entre deux zones de sables riches en hydrates, mais ne comportant lui-même pas d'hydrates. Cette salinité est responsable d'une modification des conditions de stabilité des hydrates. Ainsi, d'après les tests de Wright *et al.* sur des échantillons de Mallik 2L-38, pour une même pression, la température d'équilibre des hydrates est 2°C inférieure pour des silts à 31×10^{-3} que du sable à 4×10^{-3} .

3.4.6 Caractérisation des hydrates

Malgré les précautions prises pour prélever et transporter les échantillons depuis le lieu du forage jusqu'aux laboratoires de mesure, une proportion non négligeable des hydrates piégés a pu se dissocier et cela oblige à considérer les résultats quantitatifs avec précaution. Notamment, les saturations en hydrate mesurées en laboratoire représentent plutôt une borne inférieure des saturations *in-situ*. Ces dernières sont calculées à partir des mesures de résistivité électrique et de la loi standard d'Archie :

$$S_w = \left(a \cdot \frac{R_w}{\Phi^m R_t} \right)^{1/n}$$

où $S_w = 1 - S_h$ représente la saturation en eau, Φ la porosité, R_w la résistivité de l'eau interstitielle *in-situ*, R_t la résistivité de la formation et a , m et n trois constantes que Collett *et al.* prend égales à 0,62, 2,15 et 1,9386 respectivement. L'exploitation des logs (mesures pétrophysiques réalisées *in-situ*) de Mallik 2L-38 suggère à Winters *et al.* une saturation maximale en hydrate de 80% et une saturation moyenne de l'ordre de 47%. A titre de comparaison, cette dernière est de 67% environ dans le puits voisin Mallik L-38.

Les mesures effectuées par Uchida *et al.* sur des échantillons contenant des hydrates révèlent des conductivités thermiques de l'ordre de 0,96 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour des températures entre -30 et 0°C et de 0,63 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ entre 0 et +5°C. Cette dernière valeur, probablement proche de celles observées dans les conditions *in-situ* est à comparer à celles de l'hydrate pur (0,5) et de l'eau liquide (0,605).

Les observations visuelles d'Uchida *et al.* montrent que l'hydrate présent dans les sables et les graviers sableux à texture jointive est pour l'essentiel finement grenu (<2 mm); il remplit les pores intergranulaires et/ou enrobe les grains minéraux (épaisseur inférieure à 2 mm). Bien que rares, des filonnets (1-2 mm) et des nodules d'hydrate de gaz (jusqu'à 0,5 mm) ont été observés dans les sables. De manière exotique, dans

un intervalle, des nodules de quelques millimètres à 2 cm de diamètre ont été observés : l'hydrate constitue une matrice qui piège du gravier sableux et du sable.

3.4.7 Conductivités hydrauliques

Les mesures effectuées par Winters *et al.* sur l'échantillon GH062 contenant des hydrates font état d'une conductivité hydraulique d'environ $1,22 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ soit une perméabilité intrinsèque de $1,20 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. D'après leur analyse granulométrique, cet échantillon prélevé à 899,3 mètres de profondeur contient 70% de sable à $\Phi = 2$, 16,7% de sable à $\Phi = 3$, le reste se partageant à peu près équitablement entre du sable à $\Phi = 4$ et du silt à $\Phi = 8$. La formule empirique de la section 2.2.3.4 en page 41 donne une perméabilité de $9,62 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ pour un échantillon sans hydrate qui serait constitué à 100% de sable à $\Phi = 3$. Les résultats de cette étude sont donc à considérer avec prudence.

3.5 Etude d'un gisement off-shore : Blake Ridge

Les données proviennent essentiellement de la revue de Borowski [166].

Les premiers hydrates de gaz à avoir été identifiés en milieu marin sont ceux de Blake Ridge et de Carolina Rise, deux régions voisines au Sud-Est de l'Amérique du Nord. Cette découverte a été réalisée au début des années 70 par Markl *et al.* [167] et Ewing & Hollister [168] qui ont correctement associé le BSR à la présence d'hydrates de gaz. Plusieurs campagnes de forage et d'analyse se sont succédées au fil des années et la plus riche en information est probablement la campagne ODP Leg 164 qui a notamment réalisé trois puits (Sites 994, 995 et 997).

3.5.1 Contexte géologique

La région de Blake Ridge se situe sur une marge continentale passive pourvue, au sud de Carolina Rise, de 26 diapirs (dômes de sel) dont deux ont été étudiés plus en détail. Les sédiments de Blake Ridge s'entassent sur une épaisseur relativement épaisse de 2900 mètres à un rythme compris entre 0,5 et 47 mm.an^{-1} selon les sites et la profondeur, donc l'âge des strates sédimentaires. Pour les sites 994, 995 et 997, ce taux de sédimentation se situe entre 3 et 30 mm.an^{-1} .

3.5.2 Le méthane

Selon les analyses isotopiques effectuées lors de la campagne ODP Leg 164, le méthane est largement majoritaire dans la phase gazeuse (>99%). Il est principalement d'origine microbienne et, plus précisément, provient de la réduction de dioxyde de carbone. Ainsi, au fond du puits 997 (750 mètres sous le niveau du sol), la proportion de méthane thermogénique ne dépasse pas 5%. Malgré quelques mesures *in-situ* de concentrations de méthane, le profil de concentration le long de la colonne sédimentaire et les gradients correspondants n'ont pas pu être établis, faute de données suffisamment nombreuses et réparties sur toute la hauteur de la colonne. Il n'y a qu'une fuite active de méthane connue, au niveau d'un diapir. Elle a été étudiée grâce au puits 996 et à l'intervention de submersibles. Elle a les caractéristiques classiques de son genre, notamment des carbonates authigènes et des moules chimiosynthétiques, traduisant une forte production biologique de méthane, et pourrait être née il y a 600.000 ans environ. Dans le reste de la dorsale de Blake, une grande partie du méthane est consommé par oxydation anaérobie avant d'atteindre le sol sous-marin. Cette réaction, activée par un consortium de bactéries, consomme du sulfate en proportions égales et produit du dioxyde de carbone dissous qui peut former des minéraux carbonatés ou bien être recyclé en méthane par réduction. L'utilisation des gradients de sulfate indique un flux de méthane stable depuis 20.000 ans environ. L'utilisation du Baryum comme indicateur conduit à une durée de 125.000 ans.

3.5.3 Les hydrates

Les hydrates de Blake Ridge se présentent comme de petits cristaux, des nodules entre 1 et 6 cm de diamètre et des hydrates massifs dans des zones de failles. Globalement, ils sont disséminés, à l'échelle décimétrique aussi bien qu'à l'échelle kilométrique. Le BSR a une profondeur variable, comprise entre 200

et 800 mètres sous le niveau du sol marin, sous une colonne d'eau de 900 à 4000 mètres. Si l'on se réfère à la zone où un BSR est observée, les hydrates sont présents sur une superficie de 55000 km². La zone où le BSR a l'amplitude la plus élevée couvre 26000 km².

La concentration en hydrate est déduite de différentes mesures nécessitant chacune des hypothèses différentes. Globalement, sur les trois sites du Leg 164, les hydrates occupent environ 3 à 5% de l'espace poreux dont la porosité avoisine 55%. La concentration est donc de l'ordre de 1,8% du volume de sédiment. Sur la région de Blake Ridge où le signal du BSR est fort, l'épaisseur de la zone de stabilité varie entre 190 et 450 mètres et la quantité de méthane piégé dans les hydrates est de l'ordre de 24 Gt soit 5×10^{13} m³. Les estimations concernant le méthane libre piégé sous les hydrates montrent une grande dispersion. Elles vont de 33 à 133% de la quantité de méthane piégée dans les hydrates.

3.5.4 Transport du méthane

Sur toute la hauteur de la colonne sédimentaire, les flux d'eau sont généralement faibles (de l'ordre de 20 mm.an⁻¹) et attribués à la compaction du sédiment. Dans la zone supérieure (<150 m), les flux advectifs sont dominés d'un facteur 1 à 3 par les flux diffusifs tandis que pour de plus grandes profondeurs, la migration ascendante du méthane gazeux causée par la poussée d'Archimède joue le rôle prédominant. Cette migration de méthane depuis des sources plus profondes et d'autres sources latérales semblent nécessaires pour que l'accumulation d'hydrate ait pu se former et contre-balancer les pertes de méthane par diffusion au sommet de la zone de stabilité des hydrates et consommation par oxydation anaérobie à l'interface sulfate-méthane. Environ 85% du gaz entrant dans le système est considéré comme piégé sous forme d'hydrate.

Le gradient thermique varie également, entre 33,7 et 36,9°C.km⁻¹.

3.5.5 Etude succincte du champ d'Hydrate Ridge

Le gisement océanique d'Hydrate Ridge est situé sur la marge continentale de Cascadia au large de Vancouver, en Colombie-Britannique (Canada). Son comportement est assez largement différent de celui de Blake Ridge puisque les hydrates se trouvent essentiellement dans les sédiments de surface, entre 0 et 25 mètres de profondeur. Cette situation est particulière car le méthane d'origine thermogénique est en général rapidement oxydé par un consortium de bactéries et ne parvient pas à atteindre le sol marin. La situation d'Hydrate Ridge s'explique donc par des vitesses de transport de méthane suffisamment élevées pour qu'il ne soit pas complètement oxydé le long de son trajet. Selon Torrès *et al.* [169], le méthane est présent sous forme dissoute sur une grande proportion du prisme d'accrétion et les flux de méthane dissous varient de plusieurs ordres de grandeur ($< 0,365$ to $\approx 36,5$ mol.m⁻².a⁻¹) sur des distances très petites, de l'ordre de quelques mètres. Cependant, ces mêmes auteurs [170] et l'équipe de Wallmann [171, 172] notamment ont observé que la salinité de l'eau en équilibre avec les hydrates dans les sédiments d'Hydrate Ridge était anormalement élevée (809 mM [172]). Ceci explique la coexistence de quatre phases (hydrate, eau liquide, gaz libre et gaz dissous) dans cette zone pourtant au coeur du domaine de stabilité des hydrates. Elle permet également d'affirmer que le méthane migre aussi nécessairement sous forme de gaz libre. Cette déduction est en accord avec les observations de bulles piégées juste sous le sol marin et libérées lors des interventions des robots plongeurs, ainsi qu'avec les observations de panaches gazeux au niveau des sommets de la dorsale. Quantitativement, Torres [169] propose des vitesses de formation d'hydrates de l'ordre de ≈ 100 mol_{CH₄}.m⁻².a⁻¹, plusieurs fois supérieure au cas de Blake Ridge. Les travaux de Wallmann font état d'une vitesse de formation des hydrates de 1500 à 10800 mol.m⁻².a⁻¹ et une vitesse d'advection de l'eau comprise entre 45 et 300 cm.a⁻¹.

Deuxième partie

**Expériences de mesure de
perméabilité**

Résumé

L'objectif poursuivi est d'établir expérimentalement le lien entre la perméabilité k d'un milieu poreux et sa saturation en hydrates S . De manière à reproduire les conditions rencontrées dans les contextes géologiques les plus fréquents, nous étudions le cas où le système réactionnel ne contient pas de gaz sous forme libre. La fonction $k_{(S)}$ sera ensuite utilisée pour évaluer la faisabilité d'une exploitation industrielle de gisement hydratifère.

Des expériences ont donc été réalisées avec des hydrates de gaz. Elles aboutissent toutes à une hétérogénéité du milieu poreux trop importante pour que des mesures de perméabilité soient représentatives. Nous étudions ensuite dans quelle mesure le comportement de la glace se rapproche de celui des hydrates. Enfin, une fois justifié le fait que la glace constitue un bon analogue, nous avons réalisé des expériences qui conduisent à la fonction recherchée.



Chapitre 4

Perméabilité d'un milieu poreux contenant des hydrates de gaz

4.1 Principe de la mesure expérimentale

Dans les systèmes géologiques réels contenant des hydrates, l'eau est fréquemment en excès, ce qui implique que le gaz soit sous forme dissoute et non sous forme de gaz libre. Le dispositif expérimental décrit ci-dessous a été conçu et utilisé pour former des hydrates, à partir d'eau et de gaz dissous exclusivement, et mesurer la perméabilité du milieu poreux au fur et à mesure de leur croissance, grâce à la technique de l'écoulement stationnaire (*Cf.* section 2.4.3). Il est représenté schématiquement sur la figure 4.1.

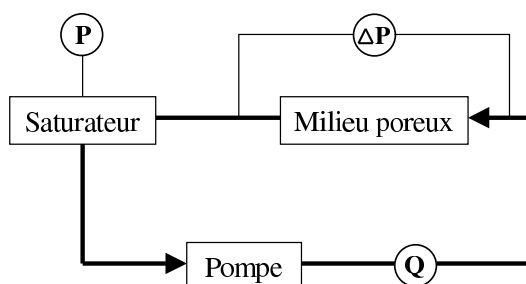


FIG. 4.1 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental

De manière synthétique, dans un réacteur agité que nous appelons saturateur, le gaz libre se dissout dans l'eau liquide jusqu'à saturation. La pression et la température y régnant sont en dehors du domaine de stabilité des hydrates. Le liquide contenant le gaz dissous est alors aspiré par une pompe qui le fait pénétrer dans l'échantillon poreux. La température du réacteur est suffisamment basse pour que les hydrates puissent s'y former. L'eau, appauvrie en gaz dissous, sort du réacteur et retourne dans le saturateur de sorte que ce système fonctionne en mode continu.

La connaissance du débit de liquide Q traversant l'échantillon de milieu poreux et la différence de pression ΔP à ses bornes permet de calculer la perméabilité. Comme la densité volumique du gaz est plus grande dans les hydrates que sous forme libre, la pression P de ce système fermé diminue pendant la cristallisation des hydrates. Ceci nous permet de calculer la quantité d'hydrates formés. Le dispositif expérimental permet également de réaliser une cristallisation en condition isobare. Dans ce cas, le système est connecté à une source de gaz et la quantité d'hydrates formés est calculée en intégrant le débit de gaz qu'il a fallu introduire pour maintenir la pression constante.

Dans le cadre du projet ForDiMHyS, les partenaires universitaires et industriels se sont réunis et, après discussion, ont validé ce principe et financé l'acquisition du matériel décrit dans la section 4.2. Le dispositif expérimental a été installé et les expériences prévues ont été réalisées. Les résultats obtenus dans la section

4.3 nous ont amené à modifier le système de mise en circulation du fluide ainsi que le réacteur contenant le milieu poreux (section 4.4). Les résultats obtenus avec ce deuxième dispositif sont présentés dans la section 4.5.

4.2 Dispositif expérimental n°1

4.2.1 Saturateur

Le saturateur est un autoclave en acier inoxydable 316L commercialisé par EQUILABO et fabriqué par PARR Instruments Co. pour résister à des pressions de 345 bars, sur une gamme de températures allant de -30°C à $+350^{\circ}\text{C}$. Sa contenance est égale à 1,2 litre. Les diamètres intérieur et extérieur sont égaux à 82,55 mm et 114,4 mm respectivement. La section intérieure est donc $5,352 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. La hauteur intérieure utile est de 248,9 mm et l'épaisseur du fond est égale à 41 mm. La fermeture se fait avec deux demi-coquilles.

L'autoclave est pourvu de deux connexions dédiées à l'instrumentation et de trois connexions dédiées au process :

- Un piquage 1/8" situé sur la tête : dédié à la sonde de température
- Un piquage 1/8" situé sur la tête : dédié aux mesures de pression
- Un piquage 1/8" situé sur la tête : dédié au process. Il est équipé d'un tube plongeur
- Un piquage 1/4" situé sur la tête : dédié au process.
- Un piquage 1/4" situé sur la tête : dédié à la purge, à un manomètre Bourdon et aux soupapes de sécurité
- Un piquage 3/8" situé au fond : dédié au process. Il est équipé d'une réduction 3/8-1/8.

Le piquage dédié aux mesures de pression est équipé d'un capteur de pression absolue KELLER PA-33 et d'un capteur différentiel de pression ROSEMOUNT 3051-CD2. Une des deux chambres de ce capteur est à l'atmosphère (se reporter à la section 4.2.5 pour plus de détails). De cette manière, les variations de pression sont mesurées avec une précision de l'ordre du millibar alors que la pression absolue peut être de 100 bars ou plus.

Le contrôle en température est réalisé par une double-enveloppe extérieure connectée à un cryothermostat. Un serpentín en 1/8" placé à l'intérieur de l'enceinte peut éventuellement servir d'appoint pour apporter ou évacuer des calories. Il n'a pas été utilisé dans les expériences décrites ci-après.

Le saturateur est pourvu d'un agitateur à entraînement magnétique constitué d'un arbre et de deux hélices à six pales inclinées. Le moteur électrique anti-déflagrant développe une puissance de 1/8 ch, soit environ 92 W, et est connecté à un variateur de vitesse commandé par potentiomètre. La vitesse peut varier entre 0 et $800 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ et le couple d'agitation est de 0,18 N·m.

L'agitateur et la double-enveloppe ne sont pas utilisés dans les expériences concernant la glace.

4.2.2 Pompe

Pour mettre en mouvement le fluide depuis le saturateur vers le réacteur à piston, nous utilisons une pompe HPLC PU-1587, basée sur le principe de deux pistons se déplaçant en opposition de phase. Fabriquée et commercialisée par JASCO, elle peut opérer à pression de refoulement constante ou bien à débit constant. La consigne de débit peut varier entre 0,001 et $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et le débit réel ne s'éloigne pas de plus de 2% de cette consigne ou de $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, selon laquelle des deux valeurs est la plus grande. La pression au refoulement maximale est de 150 bars.

4.2.3 Réacteur à piston

Le réacteur à piston a été conçu en collaboration avec AUTOCLAVE France qui s'est chargé de sa fabrication. Ses parois en acier inoxydable 316Ti épaisses de 5 cm et les seize vis de 3 cm de diamètre maintenant les couvercles inférieur et supérieur lui permettent de résister à 280 bars à 150°C . D'un volume total de 9 litres, son diamètre interne est de 150 mm et sa hauteur de 510 mm. Ainsi que l'illustre la figure 4.2, le réacteur est essentiellement constitué de deux chambres étanches séparées par un piston mobile qui exerce une contrainte mécanique sur l'échantillon poreux placé dans la chambre inférieure.

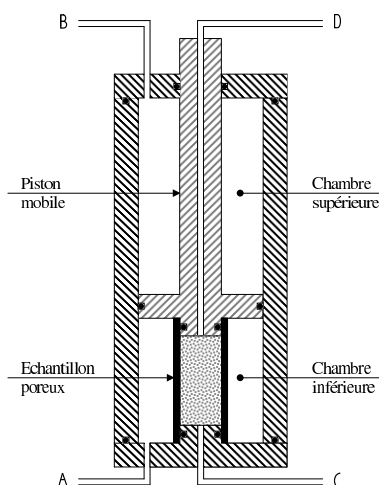


FIG. 4.2 – Schéma de principe du réacteur à piston

La chambre supérieure, dite chambre de compression, est équipée d'un serpentin de refroidissement en 1/4" et est remplie par un mélange eau+éthanol dont la composition est telle qu'il reste liquide dans la gamme de température qui nous intéresse. Le serpentin est relié à un cryothermostat LAUDA décrit dans la section 4.2.4 et le mélange liquide est homogénéisé grâce à un agitateur à entraînement magnétique équipé d'une turbine type Marine pouvant opérer à $2000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ avec un couple maximal de 0,2 N·m. La chambre de compression est connectée à un réservoir de gaz en acier peint par la ligne B (Cf. schéma 4.2). Commercialisé par AUTOCLAVE France, ce dernier a une contenance de deux litres et résiste à 300 bars à 50°C . Du point de vue de l'instrumentation, une sonde Pt100 et un capteur KELLER PA-33 mesurent la température et la pression absolue régnant dans la chambre supérieure. Les caractéristiques de ces instruments sont détaillées dans la section 4.2.5.

La chambre inférieure, dite chambre de Hassler ou de confinement, est équipée d'un serpentin de refroidissement en 1/8" et a une hauteur maximale utile de 250 mm. Via la ligne A, cette chambre est connectée à un réservoir de gaz du même type que la chambre de compression et pourvu d'un capteur de pression absolue KELLER PA-33. La partie inférieure du réacteur, constituée du couvercle inférieur et de la partie basse de la chambre de Hassler est immergée dans un bain d'eau et d'éthanol dont la température, mesurée par une sonde Pt100, est contrôlée par un cryothermostat LAUDA.

Le milieu poreux se trouve dans la chambre inférieure. Lorsque le milieu est consolidé, il est entouré d'un manchon en viton 85 sh d'une épaisseur de 5 mm moulé par BECAP-STARVIA. En mode opérationnel standard, la pression de la chambre de Hassler est supérieure à la pression interstitielle de quinze à vingt bars environ. Ainsi, la membrane est plaquée contre la surface de l'échantillon et peut remplir ses deux fonctions : isoler le contenu de l'espace poreux (eau, gaz dissous, hydrates) et obliger le fluide interstitiel à s'écouler de manière homogène dans la section de l'échantillon plutôt qu'à sa périphérie. Lorsque le milieu n'est pas consolidé, comme un empilement de billes de verre par exemple, la membrane en viton est remplacée par un cylindre en acier inoxydable de 18 mm d'épaisseur muni de joints pour éviter que le fluide de confinement ne pénètre dans le milieu poreux par les extrémités de l'échantillon. Lorsque le fluide de confinement est un gaz, il diffuse dans l'épaisseur de la membrane et la dépressurisation qui précède l'ouverture du réacteur doit être réalisée suffisamment lentement pour éviter l'apparition de bulles qui endommageraient la membrane irrémédiablement. Cette situation est comparable à celle que rencontrent les hommes-grenouilles qui effectuent des paliers de décompression lors de leur remontée vers la surface, de manière à ce que le gaz en excès dissous dans leur sang puisse s'évacuer sans que des bulles n'apparaissent. Dans notre cas, cette contrainte de lenteur est incompatible avec la célérité nécessaire à l'extraction du milieu poreux contenant les hydrates. Aussi, pour avoir une chance de les observer visuellement, nous avons utilisé un mélange liquide d'eau et d'éthanol.

Le fluide interstitiel pénètre dans le milieu poreux par la ligne C et en sort par la ligne D. Afin d'assurer

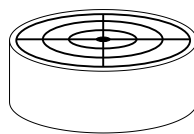


FIG. 4.3 – Profil gravé des diffuseurs

une entrée et une sortie du fluide uniforme et non ponctuelle, trois cercles concentriques connectés au tube d'arrivée ont été gravés sur les deux sections métalliques en contact avec les extrémités de l'échantillon poreux. Cette partie, dénommée diffuseur, est représentée sur la figure 4.3.

En mode opérationnel standard, la pression de la chambre supérieure est ajustée pour que le piston ait tendance à se déplacer vers le bas. La section offerte au fluide dans la chambre inférieure est égale à la section interne du réacteur à piston, soit $1,767 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. La section offerte au fluide dans la chambre supérieure est égale à la section totale de la section du piston, soit $1,641 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. Le rapport des deux surfaces est égale à 1,0766. En prenant une marge de sécurité, la pression dans la chambre de compression doit être 10% plus élevée que dans la chambre de Hassler. Par ailleurs, pour éviter que le milieu poreux ne soit écrasé par le piston, nous utilisons une entretoise. Dans le cas d'un milieu poreux non consolidé, cette entretoise est un cylindre en acier inoxydable de 20 mm d'épaisseur entourant le sandwich échantillon + membrane. Elle est percée de manière à équilibrer la pression de confinement de part et d'autre. Dans le cas d'un milieu poreux consolidé, le cylindre de 18 mm d'épaisseur précédemment décrit remplit également la fonction d'entretoise. La hauteur de ces entretoises doit être ajustée très précisément pour que l'échantillon poreux soit au contact des diffuseurs mais point trop comprimé par le piston.

Pour mesurer le flux de chaleur traversant le milieu poreux, une pièce cylindrique en téflon, de même diamètre que l'échantillon, peut être intercalée entre sa face supérieure et le piston. Le couvercle inférieur et le piston sont percés de manière à ce que trois sondes Pt100 puissent mesurer la température des faces inférieure et supérieure du milieu poreux ainsi que de l'interface téflon/piston.

4.2.4 Cryothermostats

Nous utilisons les modèles RE306 et RE307 fabriqués par LAUDA et commercialisés par ELVETEC. Ils peuvent atteindre des températures aussi basses que -20°C (resp. -35°C) et faire circuler un fluide jusqu'à $17 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. La capacité de réfrigération étant de 0,15 kW (resp. 0,22 kW) à 0°C et 0,05 kW (resp. 0,10 kW) à -20°C , la vitesse maximale de refroidissement de notre dispositif expérimental avoisine $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces cryothermostats sont pilotables par ordinateur *via* une interface RS-232. De cette manière des rampes de montée ou descente en température peuvent être programmées sur plusieurs heures. Le fluide caloporteur que nous utilisons est un mélange d'eau et d'éthanol (50% massique).

4.2.5 Instrumentation

Les sondes de températures utilisées sont des sondes Pt100 de classe 1/3 DIN ayant une précision de $0,05^\circ\text{C}$. Elles sont commercialisées par PROSENSOR.

Pour la pression, nous utilisons trois types de capteurs commercialisés par SERV'INSTRUMENTATION :

- Capteur piézo-résistif de pression absolue KELLER PA-33. Sa précision est de 0,05% de l'échelle de mesure qui va de 0 à 300 bars, c'est-à-dire 150 mbars.
- Capteur capacitif de différence de pression ROSEMOUNT 3051-CD2 configuré pour mesurer des différences de pression allant jusqu'à 500 mbars avec une précision de 0,075% de l'échelle de mesure, soit 0,4 mbars.
- Capteur capacitif de différence de pression ROSEMOUNT 3051-CD4 configuré pour mesurer des différences de pression allant jusqu'à 20 bars avec une précision de 0,075% de l'échelle de mesure, soit 15 mbars.

Dans ces trois cas, le signal analogique 4-20 mA délivré est dirigé vers un indicateur numérique WEST-8010 comportant quatre digits (d'où une légère perte d'information) puis vers un ordinateur qui se charge de l'acquisition et du traitement du signal *via* le logiciel Labview.

Le débit de gaz entrant dans le système réactionnel est mesuré par un débitmètre massique BROOKS 5860S à effet thermique. Commercialisé par SERV'INSTRUMENTATION, il supporte des pressions de 250 bars et mesure des débits compris entre 0 et 200 Ncm³.min⁻¹ avec une précision de 0,2% de la pleine échelle plus 0,7% de la mesure. Le débitmètre a été étalonné pour le méthane.

4.3 Résultats obtenus avec le dispositif n°1

Dans un premier temps, nous allons préciser les conditions de pression et température nécessaires à la formation des hydrates en laboratoire. Ensuite, nous verrons les deux protocoles que nous avons appliqués avec ce dispositif expérimental.

4.3.1 Conditions expérimentales

Dans la section 1.4.1 en page 30, nous avons vu que la force-motrice joue un rôle primordial dans la vitesse d'apparition des cristaux. A l'échelle de temps géologique où les accumulations d'hydrates sédimentaires se forment, cela n'est qu'un détail. En revanche, à l'échelle d'une thèse, cela perd son caractère anecdotique. Pour nos expériences, nous considérons comme raisonnable un temps de latence inférieur à 48 heures environ. Au delà, le protocole est rejeté car le temps imparti pour cette étude ne permettrait pas d'obtenir un nombre de résultats expérimentaux suffisamment grand pour contraindre un modèle.

Il s'ensuit que les conditions expérimentales doivent toutes converger dans le sens d'une plus grande force motrice afin de diminuer le temps de latence au minimum possible. Les limites seront données par les contraintes suivantes :

- La pression maximale de service du réacteur à piston est de 280 bars. Pour que le piston comprime l'échantillon poreux, la pression de la chambre de Hassler doit être 10% plus faible que la pression de la chambre de compression (section 4.2.3). Par ailleurs, pour que le manchon en viton soit appliqué de manière étanche contre l'échantillon poreux, une différence de pression de 30 bars minimum doit être observée de part et d'autre. *In fine*, la pression maximale du fluide interstitiel est égale à 230 bars.
- Les hydrates qui se forment n'occupent jamais tout l'espace poreux et l'eau peut s'évacuer de sorte que la pression reste stable. En revanche, la cristallisation en glace concerne tout le liquide du volume poreux et l'expansion volumique associée à la cristallisation de l'eau conduirait à une détérioration mécanique de l'échantillon. Par conséquent, la température minimale est de 0 °C. En pratique, nous la fixons arbitrairement à 2°C car la grande inertie thermique du réacteur rend difficile un contrôle de température rapide et précis.

En résumé, pour former des hydrates en un temps raisonnablement rapide, la température doit être strictement positive (supérieure à 2°C en pratique) et telle que le sous-refroidissement soit supérieur ou égal à 10°C environ. Quant à la pression, elle doit être la plus élevée possible, tout en restant inférieure à 230 bars.

Remarquons que dans le cas du dioxyde de carbone, la pression maximale est celle de l'équilibre liquide-vapeur régnant dans la bouteille placée à température ambiante. Pour 17°C, elle est de 53 bars environ. Par ailleurs, rappelons qu'en tout état de causes, les hydrates de CO₂ ne sont stables que pour des températures inférieures à celle du deuxième point quadruple, c'est-à-dire 9,85°C (section 1.3.2.1 en page 8).

4.3.2 Résultats en l'absence d'un gradient de température

Une série d'expériences a été réalisée dans des conditions expérimentales respectant les contraintes énoncées dans la section 4.3.1. Certaines ont été faites avec du dioxyde de carbone et d'autres avec du méthane. Le milieu poreux était constitué d'un cylindre de grès consolidé ou bien d'un empilement de billes de silice dont le diamètre était de 3 mm ou bien compris entre 200 et 500 μm. Invariablement, le résultat était le même. Aussi, nous nous limiterons à analyser une expérience typique réalisée le 18 octobre 2002.

Au cours de cette expérience, des hydrates de dioxyde de carbone ont été formés dans un milieu poreux de 123 mm de haut et de 50 mm de diamètre constitué de billes de silice de 3 mm de diamètre. Le protocole utilisé était le suivant. A température et pression ambiantes, le milieu poreux a été saturé d'eau et le saturateur rempli partiellement. Le dioxyde de carbone gazeux a ensuite été injecté dans le saturateur où l'agitateur fonctionnait. Une fois la pression stabilisée autour de 32 bars, les températures de consigne du saturateur, de

la chambre de compression et du bain inférieur ont été abaissées et la pompe mise en marche à un débit de 2 ml.min⁻¹. Après une journée environ, ces températures se sont stabilisées autour de 13,4°C dans le saturateur et entre 1,5 et 4°C aux extrémités de l'échantillon poreux. La température d'équilibre des hydrates de CO₂ sous 32 bars étant de 7,2°C, nous nous trouvons bien dans une configuration où les hydrates sont stables dans le milieu poreux mais pas dans le saturateur.

Pendant dix jours, le fluide a circulé en boucle entre le saturateur, la pompe et le milieu poreux sans qu'aucune augmentation de perte de charge ne signalât la formation de cristaux. Le dixième jour, en l'espace de neuf minutes, la perte de charge autour du milieu poreux a atteint plus de 5 bars, attestant sans ménagement de la présence d'hydrates. Ces derniers ont pu se former dans le milieu poreux (de manière plus ou moins homogène) ou bien dans le tube d'arrivée 1/8" (ou à sa proximité immédiate).

Examinons la première hypothèse. La perméabilité d'un empilement de billes de 3 mm de diamètre est de l'ordre de 7×10^{-9} m² (section 2.2.3.4 en page 41). L'utilisation de la loi de Darcy (section 2.2.2.1 en page 39) avec une perte de charge de 5 bars le long de l'échantillon conduit à une perméabilité de 2×10^{-15} m². En d'autres termes, la cristallisation, si elle a lieu dans le milieu poreux, s'accompagne d'une diminution de la perméabilité moyenne d'un facteur supérieur à 4×10^6 .

Calculons la quantité maximale d'hydrate ayant pu se former. Juste avant le "colmatage", le liquide dans le milieu poreux est sursaturé et la fraction molaire de gaz dissous est égale à celle dans le saturateur, soit $20,6 \times 10^{-3}$. Une fois le colmatage réalisé, la fraction molaire est égale à sa valeur à l'équilibre thermodynamique en présence d'hydrates, soit $15,6 \times 10^{-3}$. Etant donné que le volume d'eau ayant pénétré dans l'échantillon pendant le colmatage est de l'ordre d'une demi-mole, la quantité de dioxyde de carbone en excès ayant pu former les hydrates est de $2,5 \times 10^{-3}$ moles. Puisque le nombre d'hydratation est voisin de 6 et que le volume molaire d'un hydrate de structure I est de $1,05 \times 10^{-3}$ m³.mol⁻¹, nous pouvons conclure que le volume d'hydrate formé est inférieur à 0,343 cm³.

Nous pouvons maintenant en déduire la hauteur de sédiment où se trouvent les hydrates. Compte-tenu de la porosité de l'ordre de 38% (tableau 2.5 en page 37) et du débit de 1 ml.min⁻¹ observé lors du "colmatage", la hauteur maximale théorique est de 12 mm, soit 10% de la hauteur totale. Dans cette tranche, la saturation moyenne en hydrate serait de 3,8%. Il est difficile d'imaginer que cette proportion d'hydrate suffit à réduire la perméabilité de six ordres de grandeur. De manière intuitive, une telle réduction devrait s'observer pour une saturation proche de 100%. Ceci conduit à une épaisseur de couche de l'ordre de 0,5 mm, soit 0,4% de la hauteur totale. Pour conclure, nous voyons que les hydrates se situent dans une tranche représentant de 0,4 à 3,8% de la hauteur totale de l'échantillon.

4.3.3 Résultats en présence d'un gradient de température

Pour éviter le colmatage de l'entrée du milieu poreux par quelques rares hydrates, nous avons essayé de former des hydrates en maintenant l'entrée de l'échantillon poreux en dehors du domaine de stabilité et sa sortie dans le domaine de stabilité.

Pour produire ce gradient, nous imposons deux températures différentes dans la chambre supérieure et dans le bain dans lequel est immergée la partie inférieure du réacteur. Le flux de chaleur allant de la chambre supérieure au couvercle inférieur est beaucoup plus important dans les épais parois métalliques du réacteur que dans l'échantillon poreux. En effet, la section de métal (conductivité de 15 W.m⁻¹.K⁻¹) étant de $3,14 \times 10^{-2}$ m² et la section de sédiment (conductivité de 1 W.m⁻¹.K⁻¹) de $1,96 \times 10^{-3}$ m², le flux de chaleur est de 0,471 W dans les parois métalliques et de 0,00196 W dans le milieu poreux, soit un rapport de 240, lorsque le gradient de température est de 1 K.m⁻¹.

En considérant qu'il n'y a aucune fuite de chaleur et en prenant la puissance frigorifique nominale des cryothermostats (150 W, section 4.2.4), cela signifie que le gradient maximal théorique est de 318 K.m⁻¹ soit une différence de cinquante degrés le long d'un échantillon de quinze centimètres. En réalité, malgré un calorifugeage important du réacteur et des parties attenantes, la plus grande différence de température atteinte est de l'ordre d'une petite dizaine de degrés. Nous attribuons cette relativement faible valeur aux pertes thermiques au niveau du châssis métallique supportant le réacteur et qui développe une grande surface d'échange (10 m² au bas mot).

En supposant un très bon contrôle de la température, la température de la face amont de l'échantillon peut être égale à la température d'équilibre pour la pression donnée augmentée d'un degré. De ce qui précède, nous voyons que le sous-refroidissement est maximal au niveau de la face aval de l'échantillon et est de l'ordre

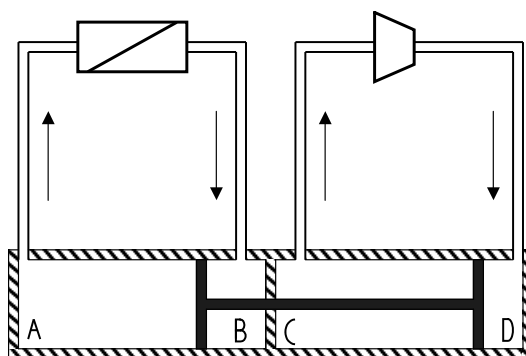


FIG. 4.4 – Schéma de principe du double-piston

de sept ou huit degrés. Cette valeur est trop faible pour que la nucléation ait lieu en des temps raisonnables.

4.3.4 Conclusion partielle

En l'absence de gradient de température, la cristallisation des hydrates se produit dans le tube d'arrivée du fluide ou bien à l'entrée du milieu poreux, dans une tranche de 0,5 mm d'épaisseur. Dans les deux cas, la saturation dans l'échantillon est terriblement inhomogène et la perte de charge observée (très supérieure à 5 bars pour un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) ne permet pas d'imposer des débits assez importants pour former une quantité notable d'hydrates dans un délai raisonnable.

En présence d'un gradient de température, le sous-refroidissement maximal est de l'ordre de sept ou huit degrés, ce qui est insuffisant pour que les cristaux germent en moins de quelques jours.

4.4 Dispositif expérimental n°2

Pour pouvoir analyser les résultats sans équivoque, nous avons utilisé un deuxième dispositif expérimental où les hydrates ne peuvent se former que dans le milieu poreux. Le principe de fonctionnement est le même que dans la section 4.2. Seuls deux éléments changent : le système de mise en circulation du liquide et le réacteur contenant le milieu poreux. Il faut noter que ce dispositif expérimental ne permet pas d'imposer un gradient de température le long du milieu poreux.

4.4.1 Pompe à double-piston

À l'usage, il s'avère que la pompe PU-1587 seule ne fonctionne pas de manière optimale. En effet, la quantité importante de gaz dissous contenu dans le liquide aspiré provoque une cavitation qui désamorce la pompe. Étant donné que cet incident se produit lorsque le circuit est sous pression, il n'y a aucun moyen de ré-amorcer la pompe à part une dépressurisation complète et le lancement d'une nouvelle expérience. Aussi, nous avons développé un système permettant de contourner ce problème. Le schéma 4.4 illustre son principe de fonctionnement. Par analogie avec les montages électriques, nous distinguons une partie "commande" à droite (basses pressions) et une partie "puissance" à gauche (hautes pressions). La pompe injecte dans la chambre D de l'eau sortant de la chambre C à pression atmosphérique. Cette injection provoque le déplacement du piston vers la gauche. Par conséquent, le liquide contenant le gaz dissous est comprimé dans la chambre A et en sort pour traverser le système d'intérêt (le milieu poreux hydraté en l'occurrence) puis revenir dans la chambre B. Si l'on néglige les frottements du piston, les différences de pression $P_D - P_C$ et $P_A - P_B$ sont toutes deux égales à la perte de charge créée par l'écoulement du fluide dans le milieu poreux. Lorsque le piston arrive en bout de course, un capteur ordonne à un actionneur pneumatique double-effet SS-33DDM-1E, fabriqué par SWAGELOK et commercialisé par LYON VANNES et RACCORDES, de permuter l'entrée et la sortie de chacune des deux chambres, grâce à deux vannes quatre-voies SS-43YFS2. Ainsi, le double-piston est capable d'opérer en mode continu.

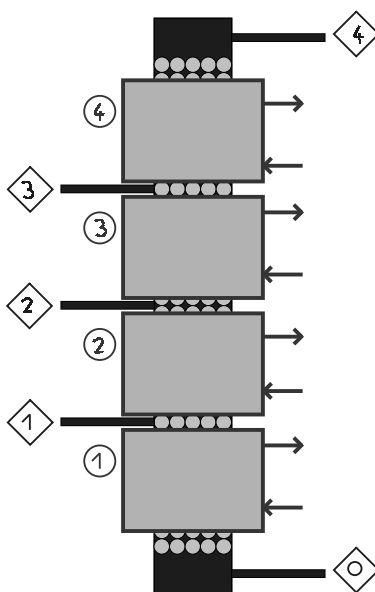


FIG. 4.5 – Réacteur tubulaire

Ce système permet de ne jamais se désamorcer puisque le liquide entrant dans la pompe est à pression atmosphérique et ne contient quasiment pas de gaz dissous. Par ailleurs, il permet la mise en circulation de fluides corrosifs qui endommageraient la pompe ainsi que des mélanges bi-phasiques gaz-liquide ou même des suspensions solides. Une variante de ce système consiste à juxtaposer deux pistons de sections différentes. De la sorte, le débit de fluide sous pression peut être (beaucoup) plus élevé ou plus faible que le débit maximal ou minimal que la pompe est capable de délivrer.

Après mise au point d'un prototype avec nos propres moyens, nous avons confié la réalisation de ce double-piston à l'entreprise SECMHY VERINS. Le corps est en bronze et inox. La pression de service est de 200 bars à température ambiante et la section "puissance" est équipée d'une double-enveloppe pour contrôler la température.

4.4.2 Réacteur tubulaire

La figure 4.5 montre le réacteur destiné à la mesure des fortes perméabilités. Le milieu poreux qui l'occupe est constitué de billes de silice soumises à une contrainte mécanique de compression par le biais du dispositif détaillé sur la figure 4.6. La grande section du piston est percée de trous permettant le passage du fluide mais pas des billes.

Quatre double-enveloppes permettent de réguler la température sur la périphérie du réacteur. Elles peuvent être raccordées les unes aux autres ou bien être associées chacune à un cryothermostat indépendant. Dans les expériences de synthèse de glace, toutes les double-enveloppes sont réfrigérées. Pour les hydrates, les double-enveloppes n°1 et 2 sont laissées à température ambiante tandis que les double-enveloppes n°3 et 4 sont réfrigérées. Trois piquages latéraux sont soudés et permettent de connecter des appareils de mesures ou bien d'injecter ou de soutirer du fluide.

Le corps principal du réacteur est un tube de 3/4" en acier inoxydable 316L capable de supporter une pression de 227,5 bars. Sa longueur est égale à 800 mm environ et son diamètre intérieur de 15,75 mm lui confère une section utile égale à $1,948 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Les piquages latéraux sont des tubes de 1/4" en acier inoxydable 316L capables de supporter une pression de 275,8 bars. Ils ont une longueur de 95 mm environ. Le piquage n°2 est situé à équidistance des extrémités du corps principal et les deux autres piquages sont placés de part et d'autre. La distance entre deux piquages successifs est de 178 mm. Les sections de refroidissement n°1,2,3 et 4 ont une longueur de 170, 140, 140 et 170 mm respectivement. Elles sont séparées de 8 mm environ et couvrent une longueur cumulée de 645 mm. Par ailleurs, une mousse isolante de 20 mm d'épaisseur habille

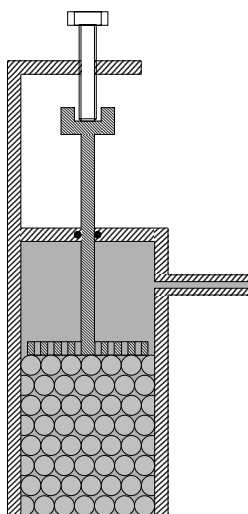


FIG. 4.6 – Zoom sur le haut du réacteur tubulaire

les quatre double-enveloppes.

Une sonde Pt100, dont l'extrémité est au contact de la paroi métallique du réacteur, mesure la température du fluide dans la double-enveloppe n°3. Au niveau du piquage n°2, se situe un capteur de pression absolue KELLER PA-33. Entre les piquages n°2 et 3 se trouvent également deux capteurs de pression différentiels en parallèle : un ROSEMOUNT 3051-CD2 et un ROSEMOUNT 3051-CD4. Pour plus de détails sur les instruments de mesure, se reporter à la section 4.2.5 en page 72.

4.5 Résultats obtenus avec le dispositif n°2

Nous avons utilisé ce dispositif avec des billes de silice de 3 mm de diamètre et formé des hydrates à partir de dioxyde de carbone dissous dans l'eau.

4.5.1 Protocole

Le protocole utilisé était le suivant. A température et pression ambiantes, le milieu poreux a été saturé d'eau et le saturateur rempli avec 300 ml d'eau. Le volume gazeux du saturateur a été réduit à 506,6 cm³ de manière à ce que la cristallisation d'hydrates se traduise par une chute de pression plus importante. Le dioxyde de carbone gazeux a ensuite été injecté dans le saturateur et l'agitateur mis en marche. La pompe a été mise en marche à un débit de 10 ml.min⁻¹ pendant 12 heures de manière à ce que toute l'eau contenue dans le saturateur, le réacteur, la pompe et les différents tubes soit saturée en gaz dissous. A ce moment, la pression du système s'est stabilisée autour de 38,7 bars à 21,0°C. Après arrêt de la pompe, les double-enveloppes n°3 et 4 ont été réfrigérées à une température de 0,5°C. Le système est resté ainsi pendant 48 heures au repos.

La pompe a ensuite été remise en marche, à un débit compris entre 0,2 et 1 ml.min⁻¹. L'apport convectif de gaz dissous dans l'eau "chaude" vers la section "froide" du réacteur a permis la croissance des cristaux qui y avaient germé. Ceci s'est traduit par une diminution de la perméabilité moyenne du milieu poreux.

4.5.2 Méthode d'analyse des résultats

Entre le moment où la pompe a été mise en marche et la fin de l'expérience où la perte de charge a atteint la limite supérieure des capteurs, il s'est écoulé 142 minutes au cours desquels 118 ml ont été injectés, soit environ 5 fois le volume poreux.

4.5.2.1 Calcul de la perméabilité moyenne

La perméabilité moyenne k_m est calculée par application de la loi de Darcy introduite dans la section 2.2.2.1 en page 39 :

$$k_m = \frac{Q\eta L}{\Sigma\Delta P}$$

où Q est le débit volumique, L la longueur de la section réfrigérée du milieu poreux, Σ sa section et ΔP la différence de pression créée à ses bornes par l'écoulement du fluide. La viscosité dynamique η est calculée grâce à la corrélation 6.1 donnée en page 106.

4.5.2.2 Calcul de la saturation moyenne

Calcul de la saturation moyenne finale A la fin de l'expérience, la température a été augmentée de manière à dissocier les hydrates présents dans le milieu poreux. L'augmentation de pression résultante est considérée comme un indicateur de bonne qualité de la saturation moyenne en fin d'expérience. En effet, la faible durée du chauffage et de la dissociation (5 minutes) permettent de considérer que le signal de pression n'est pas altéré par l'évolution de la température dans le laboratoire.

Quantitativement, la pression du système augmente de 29 mbars lorsque la température de la section réfrigérée passe de 0,5°C à 21°C. Vu la rapidité de la dissociation, nous pensons que le gaz libéré par la dissociation des hydrates n'a pas le temps de se dissoudre dans l'eau environnante (où sa solubilité est plus grande). Nous considérons donc que le gaz libéré se retrouve presque entièrement sous forme libre et donc que l'augmentation de pression mesure exactement la quantité de gaz piégé dans les hydrates. Celle-ci s'élève à $6,0 \times 10^{-4}$ moles, soit une saturation moyenne en hydrate de 0,33%.

Cette valeur amène un premier commentaire. En effet, si la solution initiale qui a été refroidie était parvenue à un état d'équilibre après les 48 heures de repos, les hydrates auraient germé et crû en consommant tout le gaz en excès. Cette quantité étant égale à $7,1 \times 10^{-3}$ moles, la saturation moyenne en hydrate serait de 3,94%, soit 12 fois plus que la valeur mesurée. Cela nous amène à dire que la solution sursaturée n'était pas parvenue à l'équilibre thermodynamique en 48 heures au repos. Pour expliquer ceci, nous envisageons le scénario suivant : les hydrates ont germés à certains endroits et ont pu croître en "aspirant" du gaz dissous environnant par diffusion. La sursaturation du reste de la solution a donc diminué et les 48 heures n'étaient plus suffisante pour que d'autres hydrates germent, même s'il restait du gaz en excès.

Calcul de la saturation moyenne pendant la circulation La saturation moyenne est calculée en considérant qu'elle est nulle avant la mise en circulation et qu'elle est égale à 0,33% lorsque 118 ml d'eau ont été injectés. Entre les deux, la saturation moyenne est considérée comme proportionnelle au volume d'eau injecté.

4.5.3 Résultat

Le graphique 4.7 représente la perméabilité moyenne en fonction de la saturation moyenne en hydrate. Nous voyons que la perméabilité moyenne chute de $6,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ à moins de $3,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ lorsque la saturation moyenne en hydrate atteint 0,33%. Comme il est évident qu'une saturation moyenne de 0,33% ne saurait offrir une résistance aussi grande à l'écoulement du fluide, nous pensons que les hydrates se sont formés de manière excessivement hétérogène dans le milieu poreux.

4.6 Synthèse des résultats obtenus avec les hydrates de gaz

4.6.1 Résultats

En utilisant le dispositif expérimental n°1, nous avons synthétisé des hydrates de dioxyde de carbone en l'absence de gaz libre à partir d'une solution sursaturée uniformément refroidie. Sa construction ne permettant pas de savoir s'ils se sont formés dans le tube d'arrivée, dans le milieu poreux constitué d'un empilement de billes de 3 mm de diamètre, ou bien les deux à la fois, l'interprétation des résultats n'est pas possible.

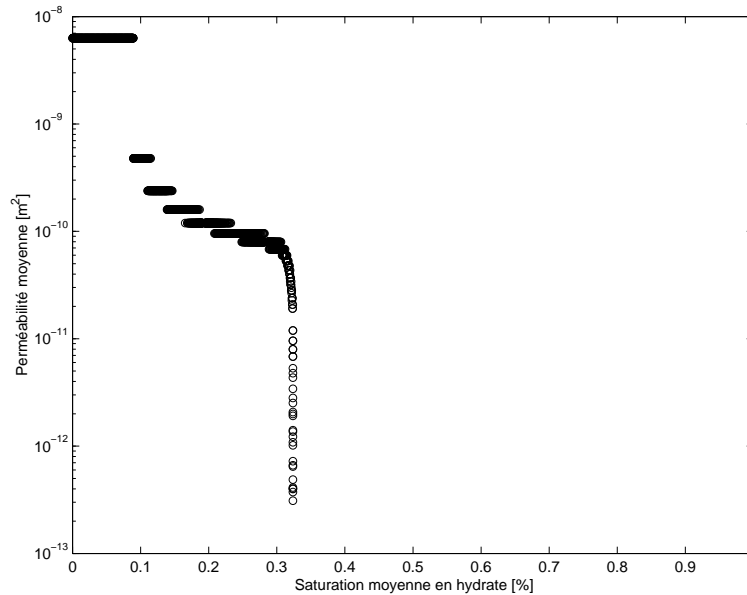


FIG. 4.7 – Relation entre la perméabilité moyenne et la saturation moyenne en hydrate de CO₂

Pour cette raison, nous avons utilisé le dispositif expérimental n°2 où des hydrates de dioxyde de carbone ont été formés dans le milieu poreux exclusivement. Ils permettent de voir que les hydrates se sont formés de manière très hétérogène. Ceci ne permet pas de réaliser des mesures représentatives de perméabilité, de vitesse de propagation d'onde acoustique, de conductivité thermique ou de résistivité électrique.

Admettre cette conclusion a été un processus long et difficile car elle s'accompagne a) du sentiment d'un rêve brisé car nous avons investi plus d'une année à concevoir ce dispositif, à le faire fabriquer et à l'installer, b) du sentiment d'impuissance devant Dame Nature et c) du sentiment de culpabilité à l'égard des partenaires industriels pour n'avoir pas réussi à obtenir des résultats à la hauteur de leur investissement financier et de la confiance qu'ils nous ont accordée.

4.6.2 Explication

Pour expliquer la grande hétérogénéité des accumulations d'hydrates, nous proposons une explication s'appuyant sur le graphique 4.8. Trois configurations sont étudiées :

- en milieu naturel, dans la colonne sédimentaire de Mallik 2L-38. La section étudiée est comprise entre une profondeur de 1300 et de 600 m. Les profils de température et de pression sont ceux rapportés dans la section 3.4 en page 59.
- en laboratoire, dans un milieu poreux de 15 cm de long, à 100 bars, placé à la température uniforme de 1°C. Le fluide à l'extérieur de l'échantillon est à une température juste supérieure à la température d'équilibre pour la pression donnée (13,14°C)
- en laboratoire, dans un milieu poreux de 15 cm de long, à 100 bars, soumis à un gradient de température. Le fluide à l'entrée est à 13,14°C et le fluide à la sortie est à 1°C. Entre les deux, la température varie linéairement avec la distance.

Sur ces graphiques, la distance est exprimée en mètres et le fluide, initialement saturé en méthane dissous, s'écoule de la gauche vers la droite. A chaque fois, deux courbes sont présentées : la fraction molaire de gaz dissous à l'équilibre thermodynamique (trait fin) et la fraction molaire expérimentale de gaz dissous (trait épais).

Examinons le cas d'une formation géologique initialement vierge d'hydrates. Etant donné que les vitesses d'écoulement sont très faibles, de l'ordre de 1 à 10 mm.an⁻¹, le temps caractéristique pour former une accumulation de quelques dizaines de mètres est de l'ordre de la dizaine de milliers d'années. Un fluide en équilibre à la position z parcourt une distance $\Delta z \approx 5$ mm en un an et se retrouve à une profondeur plus

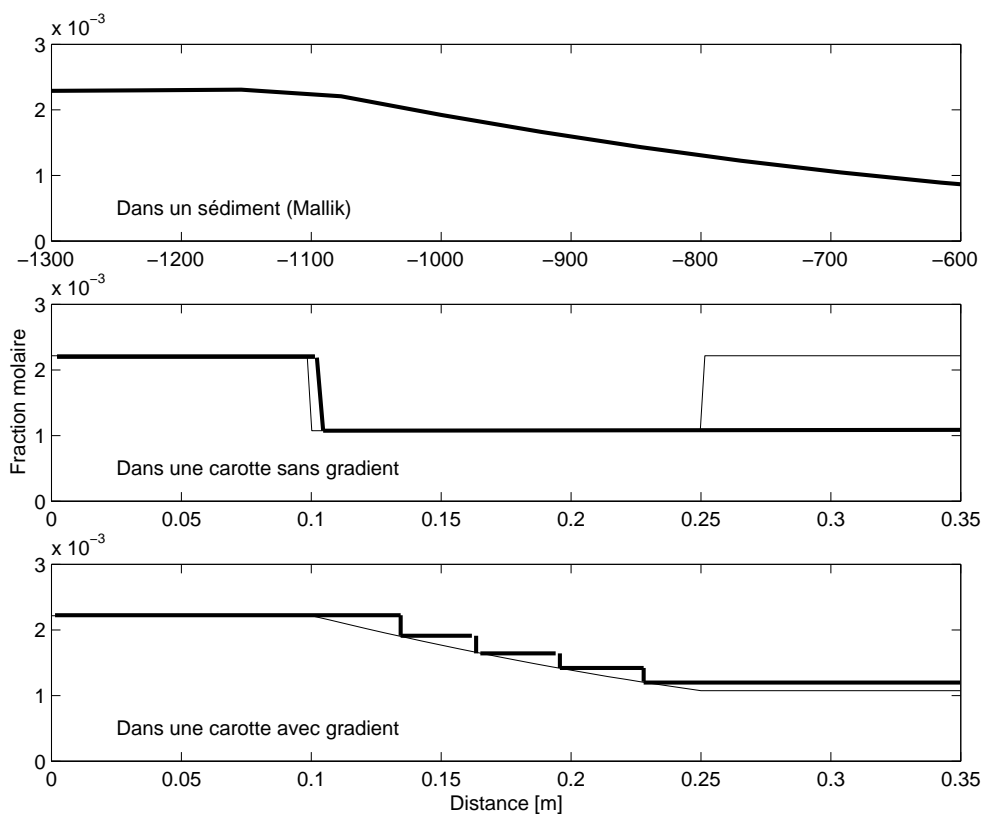


FIG. 4.8 – Concentrations en gaz dissous réelle et à l'équilibre

faible où, étant données la température et la pression, la solubilité est plus faible. La solution est ainsi dans un état sursaturé et, même si cette sursaturation est faible, le temps imparti est suffisamment long pour que les hydrates germent et croissent jusqu'à ce que le gaz ne soit plus en excès. La quantité d'hydrates formés durant cette année dans l'intervalle Δz est faible car proportionnelle à la sursaturation. Ce scénario se reproduit à toute profondeur et tout au long du processus de formation de l'accumulation. Il s'ensuit que la répartition spatiale des hydrates est relativement homogène.

Dans le cas d'un milieu poreux en laboratoire, le temps de nucléation ne doit pas dépasser une certaine limite et, pour cela, des sursaturations importantes sont nécessaires. Etant donné que les différences de pression hydrostatique sont très faibles, le seul moyen pour les réaliser est de jouer sur la température. Prenons le cas où une température uniforme de 1°C est appliquée à un milieu poreux. Le fluide saturé à $13,14^\circ\text{C}$ entrant dans ce milieu poreux va se retrouver très fortement sursaturé dès l'entrée, ce qui va provoquer la nucléation et la croissance des hydrates dans cette zone. Il se produit ainsi une accumulation locale d'hydrates et la concentration du fluide qui sort de cette zone est proche de la solubilité. Par conséquent, sa sursaturation est trop faible pour que germent d'autres cristaux dans le reste de l'échantillon. Tout du moins dans un délai raisonnable.

Dans le cas d'un milieu poreux en laboratoire soumis à un gradient de température, le problème de la nucléation reste entier. Le fluide en équilibre entrant dans le milieu poreux ne va pas cristalliser dès l'entrée dans un temps raisonnable car la sursaturation y est trop faible. C'est seulement après quelques centimètres que la sursaturation deviendra suffisante pour que la nucléation ait lieu. A cet endroit, les hydrates vont germer et croître. Le liquide sortant de cette zone de formation locale sera alors à l'équilibre et devra encore parcourir quelques centimètres pour que la sursaturation dépasse un seuil critique, et ainsi de suite. Dans cette configuration, les hydrates cristallisent en formant des accumulations locales régulièrement espacées.

En bref, de fortes sursaturations sont nécessaires pour que la nucléation des hydrates de gaz ait lieu dans un temps raisonnable à l'échelle du laboratoire. Lorsque la nucléation survient, la quantité d'hydrates formés est proportionnelle à l'excès de gaz dissous. Par conséquent, la nucléation provoque une accumulation d'hydrates rapide, importante et **localisée**. Le caractère hautement hétérogène des milieux poreux ainsi obtenus empêche alors toute mesure représentative de perméabilité ou d'autres propriétés physiques.

Chapitre 5

La glace, un analogue des hydrates

5.1 Introduction

L'intuition nous suggère que la glace et les hydrates ont certaines propriétés physico-chimiques comparables puisqu'ils sont tous deux essentiellement constitués d'eau. Il est donc naturel de penser que la perméabilité d'un sédiment contenant des hydrates de gaz est proche de celle d'un sédiment contenant de la glace. Comme ces deux composés ont tout de même quelques propriétés fort différentes, il est prudent de vérifier si la glace peut jouer un analogue pertinent dans ce contexte.

Pour cela, nous allons successivement calculer la constante de Hamaker de la glace et des hydrates de gaz. En effet, la constante de Hamaker quantifie les forces de Van der Waals qui sont à l'origine de phénomènes déterminants dans la texture d'un milieu poreux contenant des cristaux : la tendance des cristaux (de glace ou d'hydrates) à s'agglomérer, à se repousser, à adhérer à la surface des grains ou bien à s'en éloigner le plus possible.

5.2 Interactions entre molécules

5.2.1 Nature des forces en présence

Dans un milieu où les interactions électrostatiques entre molécules sont absentes ou négligeables (ce qui est le cas pour un système méthane + eau mais plus dans le cas où l'on a du CO_2 qui sera ionisé lors de sa dissociation), les interactions moléculaires se rangent dans une des deux catégories suivantes :

- les interactions répulsives à courte portée. Elles sont dues à l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques de deux molécules adjacentes et plusieurs modèles peuvent en rendre compte :
 - le potentiel de sphère dure (infini pour une distance inférieure à une certaine valeur critique et nul pour des distances supérieures),
 - le potentiel à décroissance exponentielle,
 - un potentiel qui décroît comme l'inverse d'une puissance entière de la distance intermoléculaire, cette puissance étant typiquement comprise entre 10 et 20.
- les interactions attractives de Van der Waals qui sont notamment à l'origine de la cohésion des liquides.

Le potentiel correspondant varie selon l'inverse de la sixième puissance de la distance entre molécules. En réalité, le potentiel de Van der Waals est la somme de trois potentiels, correspondant chacun à une interaction différente. ¹

¹Lorsque la puissance de la distance intermoléculaire intervenant dans le potentiel à courte portée est égale à douze, le potentiel est alors égal au fameux potentiel de Lennard-Jones :

$$u(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

5.2.1.1 Interaction d'orientation

C'est l'interaction entre deux molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire permanent. Elle a tendance à corrélérer les orientations relatives des molécules malgré l'agitation thermique. On l'appelle également *interaction d'orientation* ou interaction de Keesom.

5.2.1.2 Interaction d'induction

Même si elle est apolaire, toute molécule est polarisable. En présence d'une molécule polaire, elle acquiert un moment dipolaire $\vec{\mu}$ induit par le champ électrique \vec{E} de la molécule polaire : $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ où α est la polarisabilité de la molécule apolaire. Ce moment dipolaire induit et le moment dipolaire permanent de la molécule polaire engendrent une interaction attractive entre les deux molécules : l'*interaction d'induction* ou interaction de Debye.

5.2.1.3 Interaction de dispersion

Les deux types d'interactions précédents reposent sur la présence d'une molécule polaire. Or il existe de nombreux liquides composés de molécules apolaires, comme les molécules d'alcanes. Il existe également une interaction attractive entre molécules apolaires, seule responsable de la cohésion des liquides apolaires. Comme le relate Bertrand [173], Eisenschitz et London expliquent ce phénomène en 1930 grâce à la mécanique quantique [174]. Le nuage électronique d'une molécule apolaire subit au cours du temps des fluctuations quantiques de densité électronique, qui sont à l'origine d'un moment dipolaire induit transitoire dont la moyenne est nulle. Pendant sa durée d'existence, le moment dipolaire induit transitoire d'une molécule génère un champ électrostatique induisant alors à son tour un moment dipolaire transitoire dans les molécules voisines. Deux molécules apolaires subissent donc une interaction attractive par l'intermédiaire de leurs moments dipolaires induits transitoires : l'*interaction de dispersion*.

5.2.2 Effet de retard

Il convient de noter ici l'existence d'un effet de retard de cette interaction. En effet, quand deux molécules sont à une distance appréciable l'une de l'autre, le temps mis par le champ électrique pour faire un aller-retour entre elles ($t = 2 * L/c$) peut devenir comparable à la période de fluctuation du dipôle même (l'électron de l'atome de Bohr réalise une révolution en un temps égal à l'inverse de la fréquence de première ionisation, qui est de l'ordre de $3.10^{15} s^{-1}$). Dans ce cas, le champ qui revient sur la première molécule trouve que la direction du dipôle instantané a changé et provoque dorénavant une attraction moins grande. Casimir & Polder [175] ont montré que l'effet de retard était négligeable pour des distances inférieures à 10 nm et que, pour des distances supérieures à 100 nm, cet effet provoque une dépendance en $-1/r^7$ au lieu de $-1/r^6$. Cet effet sera abordé plus en détail dans les chapitres qui suivent.

5.2.3 Théorie de London

London a proposé de calculer le potentiel d'interaction dit de Van der Waals en sommant les trois contributions correspondant aux trois interactions. Les formules qu'il a retenues sont les suivantes :

- Interaction d'orientation : le potentiel, dit de Keesom [176], fait intervenir les moments dipolaires μ_i des molécules :

$$u(r) = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT \cdot r^6}$$

où $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$ est la permittivité absolue du vide et $k = 1,38054.10^{-23} J \cdot K^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

- Interaction d'induction : pour deux molécules, le potentiel calculé par Debye [177] est le suivant :

$$u(r) = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6}$$

5.3. Interactions entre corps macroscopiques - Approche microscopique, dite de Hamaker

- Interaction de dispersion : pour deux molécules apolaires différentes, de polarisabilités α_i et de fréquences de première ionisation ν_i , le potentiel a été calculé par London [178] lui-même :

$$u(r) = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha_1\alpha_2 \cdot h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2) \cdot r^6}$$

où h est la constante de Planck : $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Interaction totale Le potentiel d'interaction des forces de Van der Waals que propose London est le suivant

$$u(r) = -\frac{C}{r^6}$$

où C est la constante de Van der Waals, positive et égale à la somme des trois contributions précédentes :

$$C = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \left[\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2 + \frac{3\alpha_1\alpha_2 \cdot h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right]$$

Le tableau suivant nous donne un ordre de grandeur des trois contributions à la constante de Van der Waals pour les paires de molécules : H₂O - H₂O, CH₄ - CH₄ et H₂O - CH₄ :

	C_{ind}	C_{orient}	C_{disp}	C_{total}
H ₂ O - H ₂ O	10	96	33	139
CH ₄ - CH ₄	0	0	102	102
H ₂ O - CH ₄	9	0	58	67

TAB. 5.1 – Contributions des interactions d'induction, d'orientation et de dispersion ($10^{-79} J.m^6$) [9]

5.3 Interactions entre corps macroscopiques - Approche microscopique, dite de Hamaker

5.3.1 Méthode générale

En 1937, Hamaker [179] propose une méthode pour calculer l'interaction entre deux corps macroscopiques (1 et 2). Pour cela, il a recours à deux hypothèses.

- L'effet de retard de l'interaction de dispersion est négligé, quelles que soient les distances mises en jeu,
- Le potentiel d'interaction entre deux molécules garde la même forme, même si d'autres molécules sont présentes aux alentours (hypothèse d'additivité).

Hamaker utilise un potentiel en $1/r^6$ pour décrire les forces d'interaction de Van der Waals entre deux molécules et a recours à la théorie de London pour calculer la valeur de la constante de Van der Waals. Il ajoute ensuite les potentiels entre toutes les molécules du corps (1) et toutes les molécules du corps (2).

5.3.2 Expressions du potentiel d'interaction

L'emploi de la méthode de Hamaker pour calculer une approximation du potentiel d'interaction conduit à des expressions sous forme d'un produit de deux fonctions A et f . La fonction f dépend uniquement de la géométrie des objets et de la distance d qui les sépare. Le tableau 5.3.2 donne l'expression de cette fonction pour différentes géométries et pour différentes distances de séparation $d \geq 0$ (l'épaisseur d'une plaque est notée e). La fonction A est la constante de Hamaker. Puisque nous avons utilisé la méthode de Hamaker² pour calculer cette constante, nous l'affectons de l'exposant H . On peut donc écrire que le potentiel d'interaction U peut être approché par

$$U_{(d)}^H = -A^H \cdot f_{(d,geometrie)}$$

Géométrie	$f_{(d,geometrie)}$
Deux sphères	$\left[\frac{2r_1 r_2}{d^2 + 2r_1 d + 2r_2 d} + \frac{2r_1 r_2}{d^2 + 2r_1 d + 2r_2 d + 4r_1 r_2} + \ln \left(\frac{d^2 + 2r_1 d + 2r_2 d}{d^2 + 2r_1 d + 2r_2 d + 4r_1 r_2} \right) \right] / 6$
Deux sphères proches	$\frac{r_1 r_2}{6d(r_1 + r_2)}$
Sphère - 1/2 espace	$\left[\frac{r}{d} + \frac{r}{d+2r} + \ln \left(\frac{d}{d+2r} \right) \right] / 6$
Sphère - 1/2 espace proche	$\frac{r}{6d}$
Deux plaques	$\left[\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+2e)^2} - \frac{2}{(d+e)^2} \right] / (12\pi)$
Deux 1/2 espaces	$\frac{1}{12\pi d^2}$

TAB. 5.2 – Fonctions géométriques $f_{(d,geometrie)}$ [10]

Tadmor [180] propose une expression pour la fonction f (non retardée par définition) dans le cas de deux coquilles sphériques, d'une coquille sphérique et d'une sphère ainsi que d'une coquille sphérique et d'un plan semi-infini. Ces expressions peuvent être d'intérêt dans le cas de gouttes d'eau cristallisant en couche depuis l'extérieur.

Dans le cas d'une sphère dans un pore cylindrique, l'article de Bhattacharjee & Sharma [181] fait une revue des méthodes de calcul actuelles. Zeman & Wales [182] ainsi que Papadopoulos & Kuo [183] ont proposé des méthodes numériques pour résoudre cette question. Cependant, elles requièrent un temps de calcul prohibitif. Sharma utilise la méthode de Hamaker (additivité et absence d'effet de retard) pour simplifier ces expressions. Il étudie le cas limite de la particule proche de l'axe central et proche de la paroi. Cette étude est de première importance pour l'évaluation du potentiel d'interaction hydrate-paroi dans un milieu poreux. Dans le cas particulier d'un pore cylindrique infini contenant une particule sphérique proche de la paroi, on a l'approximation suivante :

$$f_{(d,geometrie)} = \frac{\lambda^3}{3 [(1 - \eta(1 - \lambda))^2 - \lambda^2] \cdot \sqrt{(1 - \eta(1 - \lambda))^2 \cdot (1 + \eta(1 - \lambda)) - \lambda^2}}$$

où $\lambda = \frac{R_{pore}}{R_{particule}}$ et $\eta = \frac{r}{R_{pore} - R_{particule}}$ avec R_{pore} , $R_{particule}$ et r représentant respectivement le rayon de courbure du pore, le rayon de la particule et la distance entre son centre et l'axe du pore cylindrique.

Dans le cas où les corps (1) et (2) sont séparés par du vide, la constante de Hamaker au sens de Hamaker A^H est égale à

$$A_{12}^H = \pi^2 \cdot C_{12} \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \quad (5.1)$$

où C_{12} est la constante de Van der Waals du couple de molécule (1,2) et ρ_i la densité moléculaire³ relative au corps (i). Dans le cas où les corps (1) et (2) sont séparés par un milieu (3), on utilise à nouveau l'hypothèse d'additivité et la constante de Hamaker A^H est égale à

$$A_{132}^H = A_{12}^H + A_{33}^H - A_{13}^H - A_{23}^H \quad (5.2)$$

La constante de Hamaker dépend uniquement des propriétés intrinsèques des matériaux. Elle se situe généralement entre 10^{-21} et 10^{-19} J (se reporter au tableau 5.3). Pour évaluer la force d'attraction ou de répulsion entre deux corps, il suffit de dériver le potentiel d'interaction par rapport à la distance de séparation des deux corps.

5.3.3 Calcul de la constante de Hamaker

Nous considérons le système hydrate/eau/hydrate. L'emploi des formules 5.1 et 5.2 nécessite de connaître les constantes de Van der Waals pour le triplet eau/vide/eau mais aussi eau/vide/hydrate et hydrate/vide/hydrate ainsi que les densités moléculaires correspondantes. Pour calculer les paramètres faisant intervenir l'hydrate,

²Nous verrons plus loin que la constante de Hamaker peut être calculée par la méthode de Lifshitz. On utilisera alors l'exposant L.

³La densité moléculaire, exprimée en molécules/m³, est égale à $\rho = \frac{N_A \cdot \rho_V}{M}$ où ρ_V est la masse volumique (kg.m⁻³), $N_A = 6,02283 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'avogadro et M la masse molaire du composé (kg.mole⁻¹)

5.3. Interactions entre corps macroscopiques - Approche microscopique, dite de Hamaker

	C (10^{-79} J.m ⁶)	ρ (10^{28} m ⁻³)	A_{ii} (10^{-19} J)
Hydrocarbure	50	3,3	0,5
Eau	139	3,3	1,5

TAB. 5.3 – Constante de Hamaker pour l'eau et les hydrocarbures placés dans le vide

nous utilisons la notion de "molécule" d'hydrate introduite dans la section 1.2.1. Nous commençons par étudier l'interaction entre deux molécules d'hydrate (h).

Les deux molécules d'hydrates (1) et (2) sont dans le vide, à une distance L l'une de l'autre. Soit une molécule A d'eau ou de gaz dans la molécule (1). Toutes les autres molécules I de (1) et toutes les molécules J de (2) exercent chacune sur elle une force dérivant du potentiel d'interaction de Van der Waals. La force totale à laquelle la molécule A est soumise peut donc s'écrire

$$\vec{F}_A = \sum_{I \in (1)-A} \vec{F}_{AI} + \sum_{J \in (2)} \vec{F}_{AJ}$$

La molécule d'hydrate (1) est soumise à une force attractive en direction de (2) qui peut s'écrire

$$\vec{F} = \sum_{A \in (1)} \vec{F}_A$$

Notons que la moitié des termes disparaissent. En effet, la somme des forces qu'exercent les molécules de (1) sur l'ensemble des molécules de (1) est nulle puisqu'il s'agit de forces internes. Il ne reste donc que la partie suivante :

$$\vec{F} = \sum_{A \in (1)} \sum_{J \in (2)} \vec{F}_{AJ}$$

Compte tenu du potentiel d'interaction entre deux molécules A et J, situées à une distance r, $u_{AJ(r)} = \frac{-C_{AJ}}{r^6}$, on peut calculer la force qu'exerce J sur A

$$\vec{F}_{AJ(r)} = \frac{-\partial u_{AJ(r)}}{\partial r} \cdot \frac{\vec{AJ}}{\|\vec{AJ}\|} = \frac{-6 \cdot C_{AJ}}{\|\vec{AJ}\|^7} \cdot \frac{\vec{AJ}}{\|\vec{AJ}\|}$$

Les calculs effectués à partir d'un programme Matlab permettent de calculer l'intensité de la force attractive entre les deux molécules d'hydrates en fonction de leur distance de séparation. On peut ensuite en déduire la valeur du potentiel d'interaction pour chaque distance. Par analogie formelle avec l'équation de London, on peut déduire la constante de Van der Waals C_{hh} . En fait, cette "constante" varie en fonction de la distance et tend vers une limite finie $\bar{C}_{hh} = 3,500 \cdot 10^{-74}$ J.m⁶ pour de grandes⁴ distances (supérieures à 30 nm). Le graphique 5.1 représente la constante de Van der Waals C_{hh} en fonction de la distance centre-à-centre des deux molécules d'hydrate⁵. Lorsque d=1,5 nm, on voit qu'elle est de l'ordre de 20 fois plus grande que sa valeur asymptotique.

De même, on peut calculer la constante de Van der Waals entre une molécule d'hydrate et une molécule d'eau. Pour de très grandes distances, cette constante tend vers la limite finie : $\bar{C}_{he} = 6,930 \cdot 10^{-76}$ J.m⁶. Pour des distances courtes et moyennes, le graphique 5.2 représente la variation. Pour une distance supérieure à 1 nm, la valeur de C_{he} reste dans une fourchette de $\pm 38\%$ autour de sa valeur asymptotique.

On peut maintenant calculer la constante de Hamaker pour des hydrates dans le vide. En prenant les valeurs asymptotiques, elle est égale à

$$A_{hh}^H = \pi^2 \cdot C_{hh} \cdot \rho_h^2$$

où ρ_h est la densité moléculaire de l'hydrate. Puisqu'une molécule d'hydrate de méthane occupe un cube de côté 1,203 nm, la densité volumique est de 912,6 kg/m³ et la densité moléculaire ρ_h est égale à $5,744 \cdot 10^{26}$

⁴Ces distances sont à comparer au paramètre de maille de l'hydrate qui est de 1,203 nm

⁵Le centre d'une molécule d'hydrate est la position d'une molécule d'eau particulière le constituant. Se référer à la description de la structure cristalline de l'hydrate faite par Stackelberg [184].

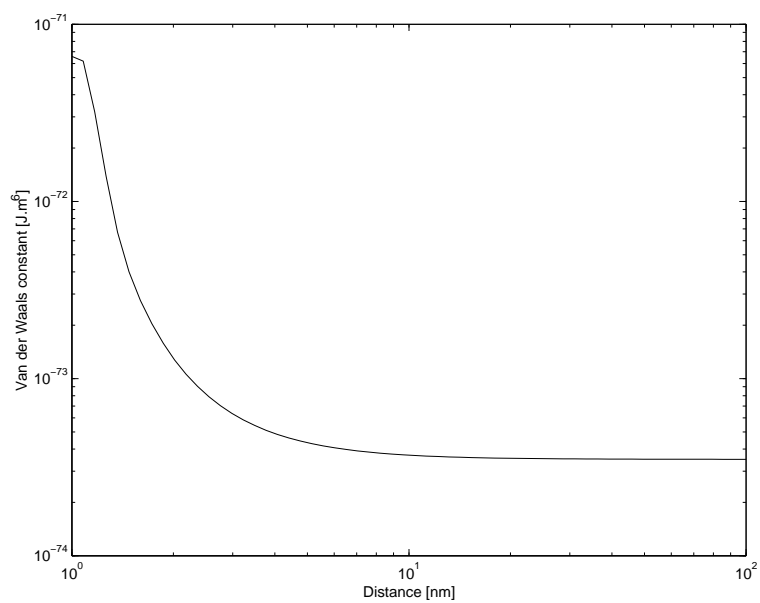


FIG. 5.1 – Constante de Van der Waals entre deux molécules d'hydrates

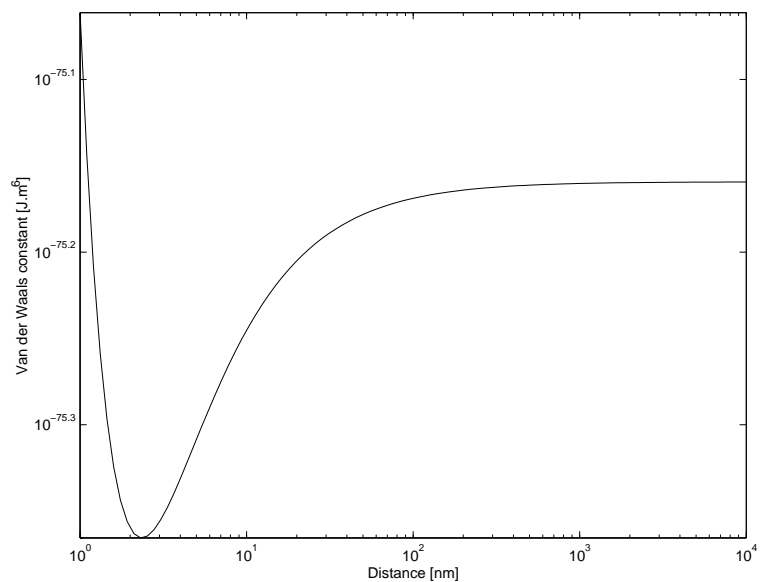


FIG. 5.2 – Constante de Van der Waals entre une molécule d'hydrate et une molécule d'eau

m^{-3} . Il s'ensuit que la constante de Hamaker est égale à $1,140.10^{-19}$ J ou, de manière plus lisible ⁶, approximativement 30,2 kT.

Lorsque le vide est remplacé par de l'eau liquide, la constante de Hamaker doit être remplacée par

$$A_{heh}^H = A_{hh}^H + A_{ee}^H - 2A_{he}^H$$

La constante A_{he}^H est égale à $A_{he}^H = \pi^2.C_{he}.\rho_h.\rho_e$ soit, en prenant $\rho_e = 3,342.10^{28}$ molécules/m³ pour l'eau, environ $1,3130.10^{-19}$ J. La constante A_{ee}^H est égale à $A_{ee}^H = \pi^2.C_{ee}.\rho_e^2$ soit $1,5322.10^{-19}$ J. Au final, la constante de Hamaker du système hydrate/eau/hydrate est égale à

$$A_{heh}^H = 4,589.10^{-21} J \approx 1,217 kT$$

Dans le cas virtuel d'un hydrate ne contenant pas de gaz dans ses cages, on aurait $\bar{C}_{he} = 6,394.10^{-76}$ et $\bar{C}_{hh} = 2,9412.10^{-74}$ J.m⁶ et donc la constante serait de $A_{heh}^H = 3,928.10^{-20}$ J. Si l'on note θ le taux de remplissage des cages de l'hydrate, la constante de Hamaker peut s'écrire $A = [3,928 - 3,469.\theta].10^{-20}$ J. Etudions brièvement la sensibilité de notre résultat. La constante de Hamaker A dépend de 6 paramètres x_i . Si le paramètre x_i devient égal à $x_i * (1 + k)$, alors la constante de Hamaker deviendra égale à $A * (1 + d_i)$. Le tableau 5.4 donne la sensibilité $S_i = \frac{d_i}{k}$ du résultat final A à chacun de ces paramètres. On voit qu'il est

C_{ee}	C_{gg}	C_{eg}	ρ_e	ρ_h	θ
1,56	0,497	-0,911	9,89	-7,31	0,0116

TAB. 5.4 – Sensibilité S_i du résultat final à chacun des paramètres initiaux

particulièrement important d'évaluer précisément la densité moléculaire de H₂O (dans l'eau liquide et dans l'hydrate) ainsi que la constante de Van der Waals du couple H₂O/H₂O.

5.4 Comportement diélectrique de l'hydrate

La méthode de Hamaker souffre de deux inconvénients : l'hypothèse d'additivité est forte et l'effet de retard n'est pas pris en compte. C'est pourquoi Lifshitz a développé une autre théorie dite macroscopique. Cette théorie a ensuite été étendue en 1961 par Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii [185], ce qui explique l'appellation "théorie DLP" que l'on rencontre parfois. Elle considère le milieu comme continu et caractérisé par plusieurs grandeurs liées les unes aux autres :

- la pulsation ω et la fréquence ν reliées par la formule $\omega = 2\pi\nu$. Ces deux grandeurs sont réelles et positives,
 - la fréquence ν et la longueur d'onde λ reliées par la formule $\lambda = \frac{c}{\nu}$,
 - l'indice de réfraction $n_{(\omega)}$ et le coefficient d'absorption⁷ $k_{(\omega)}$, tous deux réels,
 - l'indice de réfraction complexe $N_{(\omega)} = n_{(\omega)} + i.k_{(\omega)}$,
 - la constante diélectrique complexe $\epsilon_{(\omega)}$ telle que $\epsilon_{(\omega)} = N_{(\omega)}^2$,
 - les parties réelle $\epsilon'_{(\omega)}$ et imaginaire $\epsilon''_{(\omega)}$ de la constante diélectrique complexe : $\epsilon_{(\omega)} = \epsilon'_{(\omega)} + i.\epsilon''_{(\omega)}$.
- La constante diélectrique complexe $\epsilon_{(\omega)}$ d'un milieu continu est la réponse linéaire du milieu, en termes de déplacement électrique, à un champ électromagnétique oscillant à la pulsation ω . Elle contient toutes les informations sur les relaxations de translation, de rotation, de vibration et sur les relaxations électroniques des molécules du milieu considéré. La partie imaginaire $i\epsilon''_{(\omega)}$ est toujours positive et représente l'absorption du milieu, c'est-à-dire la dissipation d'énergie d'une onde qui s'y propage. La représentation graphique de $i\epsilon''_{(\omega)}$ est appelée le spectre d'absorption. La partie réelle $\epsilon'_{(\omega)}$ mesure les propriétés de transmission du milieu. On parle de spectre de transmission pour sa représentation graphique. Lorsque $\omega = 0$, on parle de constante diélectrique statique ϵ_0 .

Dans la théorie de la réponse linéaire [186], on peut étendre la définition de la constante diélectrique complexe ϵ à des variables complexes. Pour ω dans l'ensemble des complexes, on a la relation $\epsilon(-\bar{\omega}) = \epsilon(\omega)$

⁶Les constantes de Hamaker s'expriment en Joule ou bien en multiples de kT. A 0°C, le produit kT vaut $3,7708.10^{-21}$ J

⁷Le coefficient d'absorption mesure la proportion d'énergie de l'onde qui sera dissipée sous forme d'énergie thermique ; il est nul pour les matériaux dits transparents.

où la barre symbolise le complexe conjugué. Pour la pulsation imaginaire pure $i\omega$, cette relation implique $\epsilon_{(i\omega)} = \overline{\epsilon_{(i\omega)}}$ et donc que la partie imaginaire de $\epsilon_{(i\omega)} = \epsilon'_{(i\omega)} + i.\epsilon''_{(i\omega)}$ est nulle. Il s'ensuit que $\epsilon_{(i\omega)} = \epsilon'_{(i\omega)}$. Ceci montre la réalité de la grandeur $\epsilon_{(i\omega)}$ que l'on nomme fonction de réponse diélectrique et dont la connaissance est indispensable à l'application de la théorie de Lifshitz.

Pour calculer la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate, nous allons appliquer le principe de superposition à la polarisabilité. De la sorte, la polarisabilité de l'hydrate est égale à la somme de la polarisabilité de la structure d'eau et de la polarisabilité des molécules de gaz hôtes.

5.4.1 Calcul de la fonction de réponse diélectrique de l'eau liquide

La fonction de réponse diélectrique $\epsilon_{3(i\omega)}$ de l'eau, qui est le milieu intermédiaire dans notre configuration géométrique, peut se calculer de plusieurs manières. Celle que nous adoptons est courante et se base sur une représentation paramétrique du comportement diélectrique des matériaux, basée sur un modèle d'oscillateurs amortis proposé par Ninham & Parsegian [187, 188, 189, 190] :

$$\epsilon_{(\omega)} = 1 + \frac{d}{1 - i.\hbar\omega.\tau} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - i.g_j\hbar\omega - (\hbar\omega)^2}$$

Le deuxième terme de la somme, appelé terme de relaxation de Debye, modélise le comportement de la molécule dans le domaine des micro-ondes. Le temps de relaxation est noté τ et la force de l'oscillateur d . Dans le troisième terme de la somme, f_j , ω_j et g_j représentent respectivement la force de l'oscillateur, sa fréquence de résonance et sa largeur de bande. Cette équation ⁸ est valable pour tout nombre, réel ou complexe, et donc notamment pour l'imaginaire pur $i\omega$:

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{d}{1 + \hbar\omega.\tau} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 + g_j\hbar\omega + (\hbar\omega)^2}$$

Les paramètres pour l'eau, consignés dans le tableau 5.5, sont ceux donnés par Parsegian [191] et modifiés par Roth & Lenhoff [192].

ω_j (eV)	f_j (eV ²)	g_j (eV)
8,21	3,26	0,63
10,0	3,87	0,84
11,4	12,0	2,05
13,6	63,6	3,9
17,8	114	7,33
25,2	24,3	5,34
$2,07.10^{-2}$	$6,25.10^{-4}$	$1,5.10^{-2}$
$6,9.10^{-2}$	$3,50.10^{-3}$	$3,8.10^{-2}$
$9,2.10^{-2}$	$1,28.10^{-3}$	$2,8.10^{-2}$
$2,0.10^{-1}$	$5,69.10^{-3}$	$2,5.10^{-2}$
$4,2.10^{-1}$	$1,35.10^{-2}$	$5,6.10^{-2}$
d=74,8		$1/\tau=1,05.10^{11}$ rad.s ⁻¹

TAB. 5.5 – Paramètres de la représentation diélectrique de l'eau liquide

En ce qui concerne la constante diélectrique statique de l'eau liquide, Klein & Swift [193] ont proposé la corrélation $\epsilon_0 = 88,045 - 0,4147T + 6,295.10^{-4}T^2 + 1,075.10^{-5}T^3$ où la température T est en degré Celsius. Dans ce qui suit, nous prendrons la valeur $\epsilon_{30} = 88,045$.

⁸Le résultat de la formule est correct lorsque les paramètres (ω_j , f_j , g_j) sont exprimés en Joule (1eV = 1,60252.10⁻¹⁹J) et la pulsation en rad.s⁻¹ ($\hbar = 1,0543.10^{-34}$ J.s.rad⁻¹)

5.4.2 Calcul de la fonction de réponse diélectrique de la glace

5.4.2.1 Méthode paramétrique

Dans le cas de la glace, on peut trouver dans la littérature deux représentations paramétriques de la constante diélectrique ϵ , celles de Daniels et Seki. Elles se basent sur la formule

$$\epsilon_{(\omega)} = 1 + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - i\hbar\omega g_j - (\hbar\omega)^2}$$

où les paramètres sont donnés dans le tableau 5.6. A 0°C, la glace est légèrement biréfringente ; sa constante

ω_j (eV)	f_j (eV ²)	g_j (eV)
Paramètres dans l'IR [194, 195]		
1,716.10 ⁻²	2,110.10 ⁻³	8,553.10 ⁻²
0,1140	6,754.10 ⁻³	5,881.10 ⁻²
0,4003	1,089.10 ⁻²	2,594.10 ⁻²
Paramètres dans l'UV [196]		
8,740	3,081	0,7672
11,55	11,25	2,666
14,49	43,12	4,374
17,54	47,93	5,291
21,81	41,25	8,066
32,83	144,8	22,80
Paramètres dans l'UV [197]		
8,603	5,027	0,7308
10,43	5,124	1,342
12,79	8,885	1,968
15,06	48,44	3,701
18,07	54,57	4,688
22,82	39,92	6,876
32,97	85,35	15,93

TAB. 5.6 – Paramètres de la représentation diélectrique de la glace

diélectrique statique est égale à 106,4 parallèlement à l'axe c et à 91,6 perpendiculairement à ce dernier [9]. La moyenne est égale à $\frac{1}{3}(\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})=96,5$. Dans ce qui suit, nous prendrons la valeur $\epsilon_{i0} = 96,5$.

5.4.2.2 Calcul direct

La représentation paramétrique de la constante diélectrique complexe est basée sur le modèle des oscillateurs. Cette modélisation est parfois abusivement simple et rend compte de manière imprécise du comportement du matériau. Or le résultat final est très sensible à la précision de ces données. Nous allons donc suivre une autre voie de manière à introduire le moins d'erreurs possible entre les données expérimentales (l'indice de réfraction complexe de la glace compilé par Warren [198] sur un large spectre de longueurs d'onde) et la donnée finale que l'on veut, c'est-à-dire, la constante diélectrique complexe pour des fréquences imaginaires.

Relation de Kramers-Kronig De manière générale, les parties réelle et imaginaire d'une fonction réponse sont liées par les transformations de Kramers-Kronig si cette fonction respecte trois conditions :

- Les pôles de la fonction ⁹ se trouvent tous situés en dessous de l'axe des réels,
- La fonction tend vers zéro quand la fréquence tend vers l'infini,
- La partie réelle est paire par rapport à la fréquence alors que la partie imaginaire est impaire.

⁹Les pôles d'une fonction f sont les points pour lesquels f a une valeur singulière mais pas $1/f$.

Dans le cas de la polarisabilité $\alpha = \alpha' + i.\alpha''$, ces conditions sont respectées. Dans le cas de la partie réelle de la constante diélectrique, la deuxième condition n'est pas respectée, puisqu'elle tend vers un lorsque la pulsation tend vers l'infini. Ceci est aisément contourné en utilisant la fonction $\epsilon' - 1$, qui a, elle, le bon comportement asymptotique. En faisant intervenir les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe, les relations de Kramers-Kronig s'énoncent ainsi

$$\begin{aligned}\epsilon'_{(\omega)} &= 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} .dx \\ \epsilon''_{(\omega)} &= \frac{-2\omega}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'_{(x)} - 1}{x^2 - \omega^2} .dx\end{aligned}$$

De leur côté, Landau & Lifshitz [199] ont établi la relation de type "Kramers-Kronig" suivante :

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} .dx$$

Il convient ici de noter que les intégrales précédentes ne sont pas des intégrales ordinaires. Il s'agit à chaque fois de la partie principale d'une intégrale de Cauchy, ce qui signifie que la discontinuité en ω est contournée lors de l'intégration. Le symbole $\int_0^{\infty} dx$ utilisé pour alléger l'équation devrait, en toute rigueur, être remplacé par $\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega - \delta} dx + \int_{\omega + \delta}^{\infty} dx \right)$. Pratiquement, δ doit être supérieur à 10^2 rad/s pour éviter les problèmes de convergence et inférieur à 10^8 rad/s pour que le résultat reste suffisamment précis. Dans nos calculs, nous prenons $\delta = 10^5$ rad/s.

Adaptation de la formule de Kramers-Kronig Concrètement, les données expérimentales de l'indice de réfraction permettent de calculer $\epsilon''_{(x)}$ sur une partie seulement du spectre. En l'occurrence, la partie imaginaire de la constante diélectrique est connue sur l'intervalle $\Omega_1 = [\omega_1 \ \omega_4]$. On peut donc écrire :

$$\epsilon'_{(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \left(\int_0^{\omega_1} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} .dx + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} .dx + \int_{\omega_4}^{\infty} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} .dx \right)$$

Imaginons maintenant que nous voulions connaître la valeur de $\epsilon'_{(\omega)}$ pour des valeurs de ω dans l'intervalle $\Omega_2 = [\omega_2 \ \omega_3] \subset \Omega_1$ tel que $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2$ soit très grand devant 1 et $\left(\frac{\omega_3}{\omega_4}\right)^2$ très petit devant 1. Dans ce cas, la première et la troisième intégrales peuvent être approchées et l'on obtient alors

$$\epsilon'_{(\omega)} \approx 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{-K_{(\omega_1)}}{\omega^2} + I_{(\omega)} + Q_{(\omega_4)} \right)$$

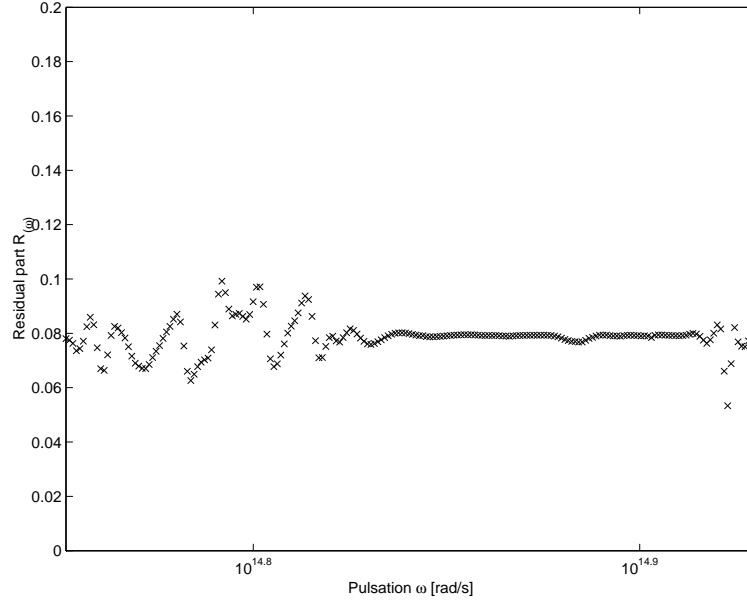
où K et Q sont définies par $K_{(t)} = \int_0^t x.\epsilon''_{(x)} .dx$ et $Q_{(t)} = \int_t^{\infty} \frac{\epsilon''_{(x)}}{x} .dx$. Puisque ω_1 et ω_4 sont fixés, $K_{(\omega_1)}$ et $Q_{(\omega_4)}$ sont deux constantes. L'intégrale I est, quant à elle, égale à

$$I_{(\omega)} = \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} .dx$$

Le graphique 5.3 représente le résidu $R_{(\omega)} = \frac{\pi}{2} \left(\epsilon'_{(\omega)} - 1 \right) - I_{(\omega)}$ calculé directement à partir des données de Warren pour la glace pour 200 valeurs de $\omega \in \Omega_2 = [\omega_2 \ \omega_3] = [\omega_1.D \ \omega_4./D]$. Le calcul a été réalisé pour D=50. Aucune dépendance évidente selon ω ne peut être observée. Nous en déduisons que $\frac{K_{(\omega_1)}}{\omega^2}$ est négligeable devant $Q_{(\omega_4)}$ et, dans la suite des calculs, nous prendrons $K_{(\omega_1)} = 0$ et $Q_{(\omega_4)} = 0.07867$.

On peut maintenant calculer la constante diélectrique sur l'axe imaginaire $\epsilon_{(i\omega)}$. En effet, on peut écrire

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \left(\int_0^{\omega_1} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} .dx + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} .dx + \int_{\omega_4}^{\infty} \frac{x.\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} .dx \right)$$


 FIG. 5.3 – Résidu $R(\omega)$ permettant de calculer la fonction de réponse diélectrique de la glace

et, de manière analogue à ce qui a été fait plus haut, donner l'expression approchée

$$\epsilon_{(i\omega)} \approx 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{K(\omega_1)}{\omega^2} + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x \cdot \epsilon''(x)}{x^2 + \omega^2} dx + Q(\omega_4) \right) \approx 1 + \frac{2}{\pi} \cdot (J(\omega) + Q(\omega_4))$$

où l'intégrale J est définie par la relation

$$J(\omega) = \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x \cdot \epsilon''(x)}{x^2 + \omega^2} dx$$

Ainsi que l'illustre le graphique 5.4, le calcul sur le domaine de fréquence qui nous intéresse permet d'obtenir un résultat très proche de la courbe $\epsilon_{(i\omega)}$ de Seki, ce qui rend tout à fait crédibles les calculs effectués.

5.4.3 Calcul de la fonction de réponse diélectrique du gaz libre

Nous allons modéliser la molécule de gaz libre (f) par un simple oscillateur harmonique de fréquence d'absorption $\nu_e = \frac{\omega_e}{2\pi}$, ce qui revient à dire que le gaz ne possède qu'une raie d'absorption. Dans ce cas, on a l'égalité

$$\epsilon_{f(\omega)} = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_e}\right)^2}$$

où n est l'indice de réfraction dans le visible, à peu près égal à $\sqrt{\epsilon_{(\omega_{vis})}}$. La fonction de réponse diélectrique s'énonce ainsi

$$\epsilon_{f(i\omega)} = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_e}\right)^2}$$

D'après Israelachvili [9], la fréquence d'absorption est d'environ $\nu_e = 3.10^{15}$ Hz soit une pulsation $\omega_e = 1,885.10^{16}$ rad.s⁻¹. Pour le méthane, l'indice de réfraction dans le visible est égal à $n=1,000444$ [47]. La constante diélectrique statique du méthane libre est égale à $\epsilon_{f0} = 1,000944$ pour 0°C et 760 mm Hg [47].

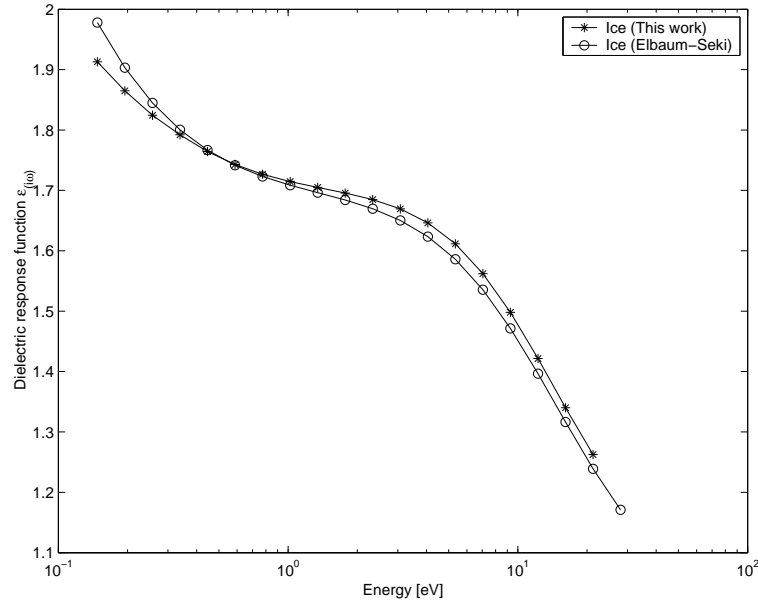


FIG. 5.4 – Fonctions de réponse diélectrique de la glace (origine : Seki et ce travail)

5.4.4 Calcul de la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate

Pour calculer la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate, nous allons faire les trois hypothèses suivantes :

1. L'hydrate (1) est considéré comme la superposition d'une structure d'eau (e) et de gaz (g). Pour toute fréquence, sa permittivité diélectrique ϵ_1 est donnée par la règle de mélange de Clausius-Mosotti qui traduit l'additivité des polarisabilités totales :

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} + \frac{\epsilon_g - 1}{\epsilon_g + 2}$$

2. Une molécule d'eau (e) dans le réseau cristallin de l'hydrate a la même polarisabilité¹⁰ qu'une molécule d'eau dans le réseau cristallin de la glace (i). La formule de Clausius-Mosotti stipule que

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{3V}{4\pi}$$

où V est l'inverse du nombre de molécules par unité de volume. En notant ϵ_i la constante diélectrique de la glace (i), on a finalement

$$\frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} = \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \cdot \frac{\rho_e}{\rho_i}$$

3. Une molécule de gaz (g) dans une cavité de l'hydrate a la même polarisabilité¹¹ qu'une molécule de gaz libre (f) à pression atmosphérique et à 0°C. La formule de Clausius-Mosotti permet d'écrire

$$\frac{\epsilon_g - 1}{\epsilon_g + 2} = \frac{\epsilon_f - 1}{\epsilon_f + 2} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_f}$$

5.4.4.1 Constantes diélectriques statiques

Eau Pour la glace d'eau, la densité est $\rho_i = 917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La densité d'eau dans l'hydrate étant $\rho_e = \frac{46 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{N_A \cdot (12,03 \cdot 10^{-10})^3} = 790,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, on a $\epsilon_{e0} = 16,29$ pour la constante diélectrique statique de l'eau dans l'hydrate.

¹⁰Il s'agit ici de la polarisabilité totale (électronique et d'orientation)

¹¹Idem note précédente

Gaz Puisque les densités sont $\rho_g = \frac{8 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{N_A \cdot (12,03 \cdot 10^{-10})^3} = 122,1 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_f = \frac{PM}{RT} = 0,7139 \text{ kg.m}^{-3}$, cela conduit à la valeur $\epsilon_{g0} = 1,171$ pour la constante diélectrique statique du gaz (g) dans l'hydrate.

Hydrate L'utilisation de la règle de mélange donnée ci-dessus permet de calculer la constante diélectrique statique de l'hydrate $\epsilon_{10} = 17,46$.

5.4.4.2 Cas général

La somme des deux contributions permet de calculer la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate. On peut donner une interpolation de ce résultat. Pour $\omega \in [2, 248 \cdot 10^{14} \text{ } 4, 255 \cdot 10^{16}] \text{ rad.s}^{-1}$, il est correctement approché par

$$\epsilon_{1(i\omega)} = \sum_{n=0}^8 a_n \cdot \text{Log}_{10}^n(\hbar\omega)$$

a_0	1,8277	a_5	-0,20779
a_1	-0,09573	a_6	0,11237
a_2	0,07746	a_7	0,15226
a_3	-0,1089	a_8	-0,070614
a_4	-0,16035		

TAB. 5.7 – Coefficients du polynôme interpolant la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate

5.4.5 Calcul de la fonction de réponse diélectrique d'autres corps

Pour d'autres corps, comme le quartz et le dodécane, Hough & White [200] ont proposé la représentation suivante

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{C_{IR}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{IR}}\right)^2} + \frac{C_{UV}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{UV}}\right)^2}$$

où les paramètres sont donnés dans la table 5.8.

	C_{IR}	ω_{IR}	C_{UV}	ω_{UV}	ϵ_0
Quartz	1,93	$2,093 \cdot 10^{14}$	1,359	$2,032 \cdot 10^{16}$	4,29
Dodécane	0,026	$5,540 \cdot 10^{14}$	0,965	$0,873 \cdot 10^{16}$	1,991

TAB. 5.8 – Paramètres de la représentation diélectrique du quartz et du dodécane. Les pulsations ω_{IR} et ω_{UV} sont données en rad/s.

5.4.6 Résumé des fonctions de réponse diélectrique

Le graphique 5.5 résume les fonctions de réponse diélectrique de l'eau liquide, de la glace et de l'hydrate. Remarquons que les données sont trouvées ici pour des énergies de photon comprises entre 0,15 et 28 eV environ. Une technique expérimentale (inelastic X-ray scattering) permet d'obtenir ces valeurs pour des énergies allant jusqu'à 200 eV environ. Il semble que la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectroscopy) puisse également fournir des informations intéressantes.

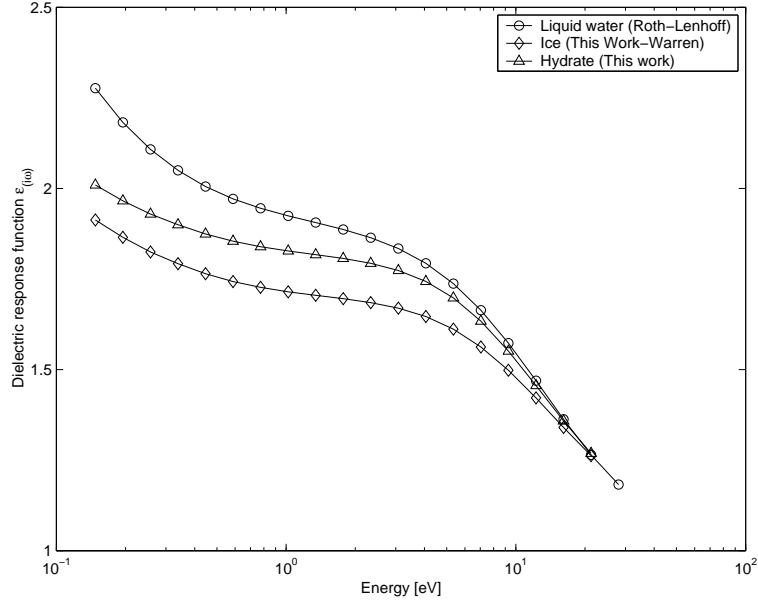


FIG. 5.5 – Résumé des fonctions de réponse diélectrique de l'eau liquide, de la glace et de l'hydrate

5.5 Calcul de la constante de Hamaker - méthode de Lifshitz

La théorie de Lifshitz est complète et exacte dans le sens où elle prend en compte les interactions multi-corps et l'effet de retard. Cependant, sa complexité empêche son application à des géométries complexes. Dans ce qui suit, nous allons étudier le cas particulier de deux plaques parallèles semi-infinies séparées par une distance d très faible. La raison d'être de ce calcul sera expliquée plus loin.

Nous avons vu plus haut que la méthode de Hamaker permet de calculer une valeur approchée du potentiel d'interaction et que celui-ci pouvait se mettre sous la forme d'un produit $U_{(d)}^H = -A^H \cdot f_{(d,geometrie)}$ ¹². La théorie de Lifshitz permet de calculer l'expression exacte de ce potentiel. Nous appelons constante de Hamaker au sens de Lifshitz la quantité A^L telle que le potentiel exact U soit égal à : $U_{(d)} = -A^L \cdot f_{(d,geometrie)}$ où f est la fonction définie ci-dessus. En toute rigueur, A^L dépend de la distance d . Ce n'est donc pas une constante et, pour cette raison, on l'appelle parfois *coefficient* de Hamaker. Cependant, lorsque la distance d est très faible, cette dépendance disparaît et A^L tend vers une valeur A^{L0} que l'on appelle constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz.

Les équations ci-dessous permettent de calculer $A_{(d)}^L$ et de trouver sa valeur limite A^{L0} . En 1961, en utilisant la théorie quantique des champs et la technique des diagrammes de Feynman, Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevski [185] ont proposé la formule suivante pour calculer la constante de Hamaker au sens de Lifshitz

$$A_{(d)}^L = \frac{-3kT}{2} \sum'_{n=0} \int_{r_n}^{\infty} x \cdot \ln D_{(x)} \cdot dx$$

où le prime sur la somme signifie que le terme $n=0$ est multiplié par $\frac{1}{2}$ et la fonction $D_{(x)}$ est égale à

$$D_{(x)} = (1 - \bar{\Delta}_{13} \cdot \bar{\Delta}_{23} \cdot e^{-x}) \cdot (1 - \Delta_{13} \cdot \Delta_{23} \cdot e^{-x})$$

$$\bar{\Delta}_{j3} = \frac{x \cdot \epsilon_j(i\omega_n) - x_j \cdot \epsilon_3(i\omega_n)}{x \cdot \epsilon_j(i\omega_n) + x_j \cdot \epsilon_3(i\omega_n)}$$

$$\Delta_{j3} = \frac{x - x_j}{x + x_j}$$

¹²Dans notre configuration géométrique, la fonction f est égale à $\frac{1}{12\pi d^2}$

$$x_j = \sqrt{x^2 - \left(1 - \frac{\epsilon_j(i\omega_n)}{\epsilon_3(i\omega_n)}\right) \cdot r_n^2}$$

$$r_n = 2d \cdot \frac{2\pi kT \cdot n}{\hbar \cdot c} \cdot \sqrt{\epsilon_3(i\omega_n)}$$

$$\omega_n = \frac{2\pi kT}{\hbar} \cdot n$$

Lorsque la distance d est très faible, tous les r_n sont assimilables à zéro. Il s'ensuit que $x_1 = x_2 = x$ et que $\Delta_{13} = \Delta_{23} = 0$. Par conséquent, on peut donner l'expression suivante pour la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz

$$A^{L0} = \frac{-3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x \cdot \ln D_{(x)} \cdot dx$$

où la fonction D est cette fois égale à

$$D_{(x)} = 1 - \Delta_{13} \cdot \Delta_{23} \cdot e^{-x}$$

$$\Delta_{j3} = \frac{\epsilon_j(i\omega_n) - \epsilon_3(i\omega_n)}{\epsilon_j(i\omega_n) + \epsilon_3(i\omega_n)}$$

Comme le font remarquer Hough & White [200], la fonction D est comprise entre 0 et 1 strictement. On peut donc développer ce terme en une série de puissances et l'intégrer terme à terme pour obtenir

$$A^{L0} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13} \cdot \Delta_{23})^s}{s^3}$$

Si l'on tronque la somme sur s au premier terme, l'erreur est inférieure à 15% puisque $\Delta_{13} \cdot \Delta_{23} < 1$. En général, cette erreur est même inférieure à 5%. Pour cette raison, l'expression suivante est souvent rencontrée pour la constante de Hamaker non retardée

$$A^{L0} \approx \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \Delta_{13} \cdot \Delta_{23}$$

Ceci dit, l'emploi de l'ordinateur étant de toutes façons requis, il n'est pas plus difficile de calculer la somme sur s de manière complète.

Par ailleurs, la présence d'un échantillonnage, par le biais de la somme sur n , permet de voir que la connaissance des permittivités n'est pas nécessaire sur le spectre complet. Notamment, leur évolution dans l'intérieur du domaine de fréquence allant de 0 à $\nu_1 = 3,578 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ à 0°C¹³ ne joue aucun rôle sur le potentiel d'interaction. En fait, l'essentiel des contributions provient du terme de fréquence nulle, de l'ultra-violet (entre 280 et 400 nm) et, de manière moins marquée, de l'infra-rouge (entre 1 et 500 μm).

Numériquement, la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz¹⁴ est égale à $A^{L0} = 4,8647 \cdot 10^{-20}$ J dans le cas où le milieu intermédiaire est le vide et $A^{L0} = 8,2520 \cdot 10^{-21}$ J dans le cas où le milieu intermédiaire est l'eau liquide. Exprimées en multiples de kT , on obtient respectivement 12,90 et 2,188 kT . Au final, la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz est

$$A_{heh}^{L0} = 8,2520 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 2,188 \text{ kT}$$

5.6 Calcul du potentiel d'interaction

5.6.1 Philosophie générale

Comme nous l'avons déjà dit, l'application complète de la théorie DLP présente deux avantages (la prise en compte de l'effet de retard et des interactions multi-corps) mais une expression analytique n'est disponible

¹³C'est-à-dire pour une pulsation inférieure à $2,248 \cdot 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ou bien à une longueur d'onde supérieure à $8,385 \mu\text{m}$ ou bien encore à une énergie inférieure à $0,1479 \text{ eV}$. La constante $\frac{\hbar}{1\text{eV}}$ est égale à $6,5789 \cdot 10^{-16}$.

¹⁴En toute rigueur, il faudrait préciser *pour la configuration géométrique donnée*

que dans quelques géométries simples. A l'inverse, l'application de la méthode de Hamaker est applicable pour des géométries complexes mais fait l'hypothèse d'additivité et néglige l'effet de retard. Pour contourner ces problèmes, nous allons effectuer une *hybridation*¹⁵. Le potentiel d'interaction sera approché par

$$\bar{U}_{(d)} = A^{L0} \cdot f_{(d, \text{géométrie})} \cdot \Gamma_{(d, \text{géométrie})}$$

Nous devons faire quelques commentaires sur cette hybridation.

- La fonction $f_{(d, \text{géométrie})}$ est celle calculée en utilisant l'approche de Hamaker. Sa valeur est donnée, pour une configuration géométrique donnée, dans le tableau 5.3.2. Pour d'autres géométries, même complexes, sa valeur est aisément calculable (Cf. Tadmor).
- La constante de Hamaker A^{L0} qui intervient est la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz, calculée dans le cas de deux plaques parallèles semi-infinies. De cette manière, les interactions multi-corps et la présence du milieu intermédiaire (l'eau en l'occurrence) sont bien prises en compte.
- La fonction $\Gamma_{(d, \text{géométrie})}$ traduit l'effet de retard. Lorsque la distance tend vers zéro, cette fonction Γ tend vers 1. Nous allons voir ci-dessous quelle est son expression.

5.6.2 Prise en compte de l'effet de retard

Pour tenir compte de l'effet de retard dans cette approche hybride, on modifie l'équation de London. Ainsi, le potentiel d'interaction entre deux molécules prend la forme $u_{(r)} = -\frac{C}{r^6} \cdot g_{(r)}$. La fonction g vaut 1 lorsque la distance intermoléculaire r tend vers zéro. La littérature fournit plusieurs expressions pour la fonction correctrice $g_{(r)}$. Pour deux demi-espaces infinis, on peut obtenir l'expression exacte de cette fonction en utilisant la théorie de Lifshitz et en faisant une analogie formelle. Il en va de même pour deux demi-sphères (Cf. Langbein [201, 202]). Ces expressions sont toutefois compliquées et diverses approximations ont été proposées : Casimir & Polder [175] ont utilisé l'électrodynamique quantique pour trouver l'expression exacte dans le cas de deux atomes neutres identiques où un seul état excité contribue à l'énergie de London. C'est l'expression la plus exacte. Overbeek [203] a simplifié cette expression et fourni une fonction par morceaux sur deux domaines. Schenkel & Kitchener [204] ont proposé une fonction unique pour le domaine où $\lambda \geq 8$ nm. Anandarah & Chen [205] ont proposé une fonction unique entre 0 et 1000 nm. Ces auteurs, et d'autres encore, ont ensuite utilisé ces fonctions de correction g pour calculer la fonction Γ pour différentes géométries.

5.6.2.1 Deux plaques parallèles semi-infinies

Pour deux plaques parallèles semi-infinies séparées par une distance d , Overbeek [206] a utilisé sa fonction g pour trouver le potentiel d'interaction retardé

$$\Gamma_{(d)}^o = 1.01 - 1.12ad + 0.696a^2d^2 - 0.229a^3d^3 + 0.031a^4d^4$$

$$\Gamma_{(d)}^o = \frac{0.490}{ad} - \frac{0.102}{a^2d^2}$$

respectivement pour $d \leq \frac{3}{2a}$ et pour $d > \frac{3}{2a}$. La constante a est égale à $a = \frac{\pi}{\lambda}$ avec $\lambda = 100$ nm. De même, Anandarah & Chen [205] ont utilisé leur fonction correctrice g et aboutit à l'expression :

$$\Gamma_{(d)}^{ac} = 1 - \frac{4d}{c} - \frac{18d^2}{c^2} - \frac{12d^3}{c^3} + \frac{12d^2}{c^4} \cdot (d+c)^2 \cdot \ln\left(1 + \frac{c}{d}\right)$$

$c = \frac{b\lambda}{2\pi}$ avec $\lambda = 100$ nm et $b = 3, 1$.

5.6.2.2 Une sphère et une plaque parallèle semi-infinie

Une sphère de rayon r , séparée par une distance d d'un demi-espace infini, est soumise à un potentiel d'interaction donné dans les équations (7), (8) et (9) de Chen & Anandarah [207] qui utilisent leur fonction correctrice g .

¹⁵L'expression est de Parsegian [191]

5.6.2.3 Deux sphères

Deux sphères de rayon r_1 et r_2 , dont les centres sont séparés par une distance h sont soumises à un potentiel d'interaction donné dans les équations (18), (19) et (20) de Chen & Anandarajah [207]. Cette expression est comparée, dans l'article de ces derniers, à l'expression "exacte" que Clayfield et al. [208] a proposée pour deux sphères en utilisant la fonction correctrice de Casimir & Polder [175]. Par ailleurs, Langbein [201, 202] a appliqué la théorie de Lifshitz à cette configuration géométrique et ainsi obtenu la solution exacte. Ceci dit, elle requiert de lourds calculs et des problèmes de convergence numérique la rendent difficile à mettre en oeuvre. La théorie de Lifshitz peut également être appliquée de manière indirecte, en utilisant l'approximation de Derjaguin [209] ou bien celle de Papadopoulos-Cheh [210]. L'article de Thennadil [211] propose une revue complète des méthodes de calculs et leurs avantages respectifs.

5.6.3 Application à deux sphères

D'après Chen & Anandarajah [207], deux sphères de rayon r_1 et r_2 placées à une distance centre-à-centre égale à h sont soumises à un potentiel d'interaction égal à

$$U(h) = A^{L0} \cdot [U_0(h) + U_1(h)]$$

$$U_0(h) = \frac{-1}{6} \cdot \left[\frac{2r_1r_2}{d_1d_3} + \frac{2r_1r_2}{d_2d_4} + \ln \frac{d_1d_3}{d_2d_4} \right]$$

$$U_1(h) = \frac{-1}{30c^4h} \cdot \left[4cr_1r_2(4r_1^2 + 4r_2^2 + 2h^2 + 7hc + 9c^2) + c^4(c + 5h) \ln \frac{d_2d_4}{d_1d_3} + \sum_{i=1}^4 b_i \ln \frac{e_i}{d_i} \right]$$

avec les notations suivantes :

$$d_1 = h - r_1 - r_2$$

$$d_2 = h + r_1 - r_2$$

$$d_3 = h + r_1 + r_2$$

$$d_4 = h - r_1 + r_2$$

$$e_i = d_i + c$$

$$b_i = (-1)^{i+1} e_i^4 [4e_i - 5(h + c)] - 20r_1r_2e_i^3$$

$$c = \frac{b\lambda}{2\pi}$$

avec $b=3,1$ et $\lambda=100$ nm.

Les graphiques 5.6 et 5.7 permettent de voir le potentiel d'interaction (au signe près) ainsi que la force attractive entre deux sphères, pour différentes valeurs du rayon.

5.7 Conclusions

5.7.1 Commentaires préliminaires

Ces résultats amènent quelques commentaires.

- Concernant la constante diélectrique statique de l'hydrate, nous trouvons une valeur de 17,46. Cette valeur est 70% plus faible que la valeur de 58 trouvée expérimentalement¹⁶ par Makogon [8]. Cependant, ces valeurs sont aussi raisonnables l'une que l'autre puisqu'elles se situent toutes deux entre la constante diélectrique statique de l'eau liquide (88,045) et celle du gaz (1,171), du dodécane (1,991) ou du quartz (4,29). Par ailleurs, si l'on utilise la valeur de Makogon pour calculer la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz, on trouve $7,03 \cdot 10^{-21}$ J au lieu de $8,25 \cdot 10^{-21}$ J soit une différence de l'ordre de 15% seulement.

¹⁶Il est bon de noter ici que Makogon trouve une valeur de 94 pour la glace alors qu'elle est en réalité de 96,5.

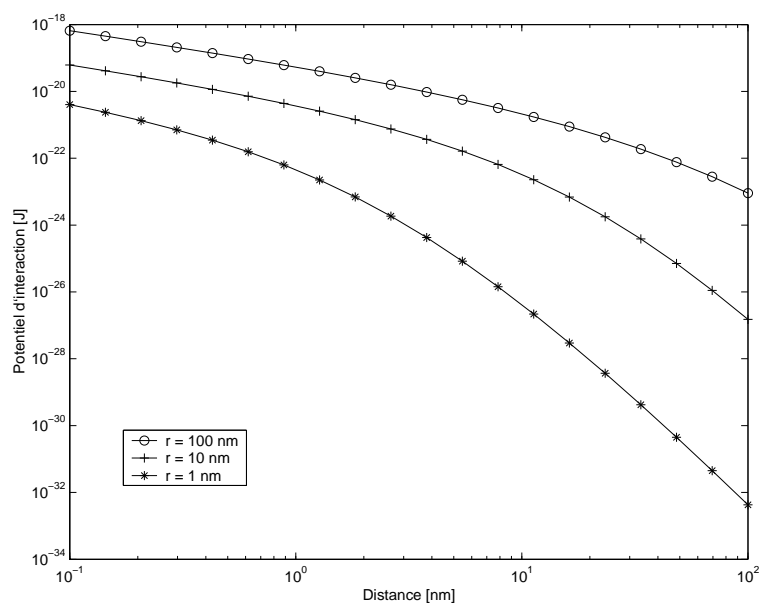


FIG. 5.6 – Potentiel d'interaction entre deux sphères d'hydrates

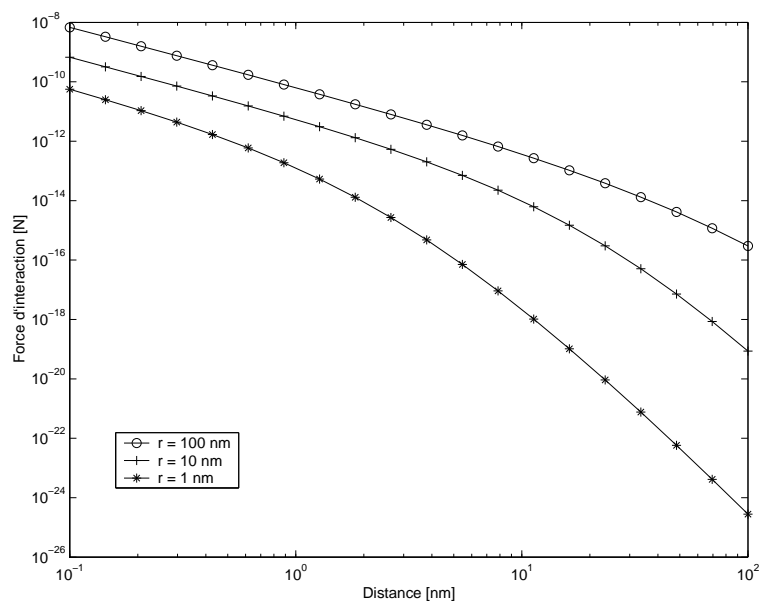


FIG. 5.7 – Force attractive entre deux sphères d'hydrates

M	H-W-M	H-V-M
Hydrate	8,252	9,460
Dodécane	1,989	0,899
Quartz	2,890	2,780
Teflon	1,991	0,874
Sapphire	4,506	5,329
Gold	5,018	9,711
Copper	5,029	9,722
Silver	5,031	9,724
Glace	6,975	9,923

TAB. 5.9 – Constante de Hamaker pour différents systèmes incluant des hydrates ($\times 10^{-21}$ J)

- Nous devons citer ici le travail de Camargo & Palermo [212] qui utilisent la formule d’Israelachvili [9] pour obtenir une première estimation de la constante de Hamaker. Ils trouvent une valeur de $5,2 \cdot 10^{-21}$ J, qui est utilisée dans le travail de Yang *et al.* [213]. Qualitativement, nos résultats valident leur estimation *a posteriori*.
- Concernant la fonction de réponse diélectrique de la glace, qui sert de base à la construction de celle de l’hydrate, nous avons vu que notre résultat, obtenu en appliquant les transformations de Kramers-Kronig, est légèrement différent de celui obtenu en utilisant la représentation paramétrique que Elbaum & Schick [214] ont construite à partir des données de Seki [197]. Si l’on utilise cette fonction de réponse diélectrique, la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz serait de $8,36 \cdot 10^{-21}$ J au lieu de $8,25 \cdot 10^{-21}$ J soit une différence de l’ordre de 1%. Là encore, la robustesse du résultat est réaffirmée.
- Si l’on utilise la valeur de Makogon [8] pour la constante diélectrique statique de l’hydrate et la représentation paramétrique de Elbaum & Schick [214] pour la glace, alors la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz serait de $7,13 \cdot 10^{-21}$ J au lieu de $8,25 \cdot 10^{-21}$ J soit une différence de l’ordre de 14%
- Nous pouvons étendre notre travail aux systèmes contenant un troisième matériau M. Le tableau 5.9 recense les constantes de Hamaker non retardées au sens de Lifshitz pour les systèmes Hydrate - Eau - M ou bien Hydrate - Vide - M. Les fonctions de réponse diélectrique $\epsilon_{(i\omega)}$ sont tirées des travaux de Hough & White [200] pour le dodécane, quartz, sapphire et téflon. Pour les trois métaux (or, argent et cuivre), les données sont de Parsegian & Weiss [215].
- Enfin, nous pouvons prédire les configurations les plus probables. En effet, la constante de Hamaker du système Quartz-Hydrate-Eau ($6,509 \cdot 10^{-21}$ J) est plus grande que celle du système Quartz-Eau-Hydrate ($2,890 \cdot 10^{-21}$ J). Cela signifie que le quartz attire davantage l’eau que l’hydrate et donc que la situation stable est celle d’un hydrate séparé du quartz par une pellicule d’eau. De même, on peut voir que la constante de Hamaker du système Hydrate-Dodécane-Eau ($10,35 \cdot 10^{-21}$ J) est positive. Cela signifie que, dans une émulsion eau dans dodécane, les gouttes d’eau vont avoir tendance à s’agglomérer aux hydrates. Inversement, pour une émulsion dodécane dans eau, les gouttelettes de dodécane vont avoir tendance à s’agglomérer aux particules d’hydrates formés. Dans ce cas, il faut remarquer que la constante de Hamaker du système Hydrate-Dodécane-Eau ($10,35 \cdot 10^{-21}$ J) est plus grande que celle du système Hydrate-Eau-Dodécane ($1,989 \cdot 10^{-21}$ J). Cela signifie que l’hydrate attire davantage l’eau que le dodécane et donc que la situation stable est celle d’un hydrate entouré d’une double couche : une couche d’eau en contact avec la particule d’hydrate et une couche de dodécane à l’extérieur. Cette situation se réalisera si la tension superficielle du dodécane est suffisamment faible pour que la transition d’une goutte en coquille puisse avoir lieu. Toujours dans la même logique, les données du tableau 5.9 permettent de voir que des hydrates en suspension dans l’eau iront s’aggréger, dans l’ordre, vers du métal, du sapphire puis du quartz. Les expériences mettant en jeu du quartz sous forme de grains non consolidés placés dans un réacteur métallique sont donc à exploiter avec précaution.

5.7.2 Conclusion : la glace comme analogue des hydrates

La constante de Hamaker du système Hydrate-Eau-Hydrate est égale à $8,25 \times 10^{-21}$ J tandis que celle du système Glace-Eau-Glace est égale à $7,51 \times 10^{-21}$ J. Nous voyons donc que, du point de vue des forces de Van der Waals, la glace et les hydrates de gaz ont des comportements suffisamment proches pour que la glace constitue un analogue pertinent des hydrates. Cette conclusion justifie le chapitre consacré à l'étude expérimentale des milieux poreux contenant des cristaux de glace.

Chapitre 6

Perméabilité d'un milieu poreux contenant de la glace

6.1 Principe général

6.1.1 La glace comme analogue des hydrates

Dans les expériences qui vont être décrites dans ce chapitre, nous utilisons la glace comme analogue des hydrates dans les milieux poreux. Les avantages associés sont nombreux :

- Les saturations en cristaux peuvent être arbitrairement élevées,
- La durée des expériences est courte, limitée à vingt-quatre heures au maximum,
- La distribution spatiale des cristaux dans le milieu poreux est globalement homogène,
- L'absence de gaz dissous rend possible l'emploi de méthodes expérimentales simples pour mesurer la perméabilité,
- La pression joue un rôle négligeable sur la stabilité et la composition des phases en présence.

Pour justifier ce dernier point, la courbe $P(T)$ de l'équilibre glace Ih/eau liquide est approximativement une droite dont la pente est donnée par l'équation de Clapeyron $dP/dT = \Delta S/\Delta V$. En prenant $\Delta S=21,58 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\Delta V=-1,63 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ [216], la pente est de $1,32 \times 10^7 \text{ Pa.K}^{-1}$, ce qui signifie que la température de fusion de la glace à 13,2 bars est de $-0,1^\circ\text{C}$. Sur l'intervalle 0-10 bars, nous considérons donc que l'influence de la pression sur l'équilibre de la glace est négligeable.

6.1.2 Méthode de la cristallisation fractionnée

L'obtention de saturations en glace arbitrairement élevées est basée sur le principe de la cristallisation fractionnée. Considérons un réacteur contenant une masse d'eau m_{e0} mélangée à une masse de soluté m_s . La masse totale du système est notée $m_{tot} = m_{e0} + m_s$. La fraction massique de soluté dans cette solution, initialement liquide, est égale à

$$x_0 = \frac{m_s}{m_{e0} + m_s}$$

Lorsque la température T s'abaisse, le premier cristal de glace apparaît pour la température $T_1 = f(x_0)$. Nous notons m_g et m_l les masses de glace et de liquide respectivement. La conservation de la masse nous assure que $m_{tot} = m_g + m_l$. De plus, nous notons m_e la masse d'eau dans le liquide à la température T . Par conservation de l'élément H_2O , nous pouvons écrire que

$$m_e + m_g = m_{e0}$$

La fraction massique de soluté dans la phase liquide peut donc s'exprimer par

$$x = \frac{m_s}{m_l} = \frac{m_s}{m_s + m_e} = \frac{m_s}{m_s + m_{e0} - m_g} = \frac{1}{\frac{m_s + m_{e0}}{m_s} - \frac{m_g}{m_s}} = \frac{1}{\frac{1}{x_0} - \frac{m_g}{m_s}}$$

ce qui conduit à la relation

$$\frac{m_g}{m_s} = \frac{1}{x_0} - \frac{1}{x}$$

La première option pour calculer la saturation en glace consiste à dire qu'elle est définie par le rapport du volume de la glace sur le volume total V_{tot} occupé par la matière à la température T :

$$S_g^1 = \frac{V_g}{V_{tot}}$$

En notant ρ_l la masse volumique du liquide et ρ_g la masse volumique de la glace, alors on a $V_g = m_g/\rho_g$ et $V_{tot} = m_g/\rho_g + m_l/\rho_l$. Par conséquent,

$$S_g^1 = \frac{1}{1 + \frac{m_l}{m_g} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l}}$$

Or nous pouvons écrire

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{m_{e0} + m_s - m_g}{m_g} = \frac{m_{e0} + m_s}{m_g} - 1 = \frac{1}{x_0} \cdot \frac{m_s}{m_g} - 1 = \frac{x_0}{x - x_0}$$

Au final, nous avons

$$S_g^1 = \frac{1}{1 + \frac{x_0}{x - x_0} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l}}$$

où $x = f_{(T)}^{-1}$.

La deuxième option consiste à définir la saturation en glace comme le rapport du volume de glace sur le volume total V_0 occupé par la matière à la température initiale où la glace n'existait pas :

$$S_g^2 = \frac{V_g}{V_0}$$

Par voie de conséquence, en notant ρ_{l_0} la masse volumique de l'eau dans les conditions initiales ($S_g = 0, x_0$), nous avons :

$$S_g^2 = \frac{\rho_{l_0}}{\rho_g} \cdot \frac{m_g}{m_{tot}} = \frac{\rho_{l_0}}{\rho_g} \cdot \frac{m_g}{m_g + m_l} = \frac{\rho_{l_0}}{\rho_g} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_l}{m_g}}$$

Au final, nous déboucons sur

$$S_g^2 = \frac{\rho_{l_0}}{\rho_g} \cdot \frac{1}{1 + \frac{x_0}{x - x_0}}$$

Dans notre contexte expérimental, la cristallisation de la glace ne s'accompagne pas d'une augmentation de pression, ce qui serait le cas si le liquide était piégé dans l'espace poreux par la glace en cours de formation. Au contraire, le liquide peut s'échapper de ce volume de contrôle V_0 et laisser la place à la glace. Ce faisant, il sort de la section réfrigérée et ne contribue pas à la formation de glace. La manière pertinente de calculer la saturation en glace est donc la deuxième.

Dans les expériences que nous avons réalisées, le solvant est l'eau et le soluté est l'éthanol dont les températures de congélation sont 0°C et -114,1°C respectivement.

6.2 Matériel expérimental

6.2.1 Billes de silice

Nous utilisons deux populations de grains de silice. La première population consiste en billes de verre fournies par VWR. Le diamètre moyen est de 3 mm et la tolérance est de $\pm 0,2$ mm.

La deuxième consiste en grains de silice destinés à être projetés par une sableuse sur des matériaux dont on souhaite nettoyer la surface. Une analyse par granulomètre Laser montre une distribution clairement unimodale. Le diamètre volumique équivalent est 204 μm tandis que le diamètre surfacique équivalent est

Coefficient	Valeur
B_0	$1,592583446 \times 10^{-2}$
B_1	$7,807402328 \times 10^{-1}$
B_2	$3,289679148 \times 10^{-3}$
B_3	$-1,375932418 \times 10^{-4}$
B_4	$3,351678069 \times 10^{-6}$
B_5	$-3,385037503 \times 10^{-8}$
B_6	$1,299172163 \times 10^{-10}$

TAB. 6.1 – Paramètres pour calculer la fraction massique d'éthanol

de $202 \mu\text{m}$. La proximité de ces deux valeurs nous confirme la sphéricité des grains. Par ailleurs, la largeur de la distribution, caractérisée par l'étendue (*span* en anglais)

$$\text{Etendue} = \frac{d_{90\%} - d_{10\%}}{d_{50\%}}$$

est égale à 0,244, ce qui indique une distribution très étroite. En d'autres termes, 80% des grains ont un diamètre équivalent compris entre 180 et 229 μm . Dans ce qui suit, nous considérons que les grains de cette population sont des sphères de rayon 200 μm .

6.2.2 Mélange eau + éthanol

6.2.2.1 Conversion masse-volume

Il est fréquent d'exprimer la concentration d'éthanol dans un mélange d'eau et d'éthanol à l'aide du degré (symbole °) qui n'est rien d'autre que la fraction volumique x_v . D'un point de vue expérimental, il est pourtant bien plus facile de préparer des mélanges en mesurant les masses. Aussi, la loi de conversion donnant la fraction massique x est-elle d'usage très pratique :

$$x = \sum_{j=0}^6 B_j \cdot x_v^j$$

où les coefficients B_j sont donnés dans le tableau 6.1 et proviennent d'une interpolation des valeurs de l'encyclopédie Kirk-Othmer [217].

6.2.2.2 Température de congélation

La température de congélation T_f d'un mélange d'eau et d'éthanol dont la fraction massique en éthanol x est connue peut se déterminer avec la relation :

$$T_f = - \sum_{j=0}^{10} E_j \cdot x^j$$

où T_f est en degré Celsius et les coefficients E_j donnés dans le tableau 6.2 proviennent d'une interpolation de valeurs [47]. Cette interpolation est valable pour $0 \leq x \leq 0,68$.

6.2.2.3 Viscosité

Influence de la température et de la pression sur la viscosité Les fluides en écoulement ont un comportement étroitement lié à leur viscosité. En effet, pour un effort de cisaillement donné, les vitesses seront d'autant plus faibles que la viscosité du fluide sera importante. Dans ce qui suit, nous utiliserons essentiellement la viscosité dynamique η , exprimée en Pa·s et définie par

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{\partial u}{\partial y}}$$

Coefficient	Valeur
E_0	$-7,4075274 \times 10^{-03}$
E_1	$4,3525868 \times 10^{-01}$
E_2	$-2,3829454 \times 10^{-02}$
E_3	$7,2463103 \times 10^{-03}$
E_4	$-8,9702804 \times 10^{-04}$
E_5	$6,2146423 \times 10^{-05}$
E_6	$-2,4719042 \times 10^{-06}$
E_7	$5,7927052 \times 10^{-08}$
E_8	$-7,9252644 \times 10^{-10}$
E_9	$5,8644718 \times 10^{-12}$
E_{10}	$-1,8152472 \times 10^{-14}$

TAB. 6.2 – Paramètres pour calculer la température de congélation d'un mélange d'eau et d'éthanol

où τ est le cisaillement [Pa] et u la vitesse du fluide [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] variant selon l'axe y . La viscosité cinématique ν est parfois trouvée dans la littérature. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ et sa définition fait intervenir la masse volumique ρ du fluide :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Pour les fluides, la dépendance de la viscosité dynamique vis-à-vis de la pression est très faible. Pour l'eau à 25°C, la viscosité dynamique entre 1 et 1000 bars ne s'écarte que de 0,5% de sa valeur à pression atmosphérique [218]. En revanche, l'influence de la température est beaucoup plus importante.

Viscosité de l'eau A pression atmosphérique, la viscosité de l'eau est donnée, en Pa.s, par la relation suivante lorsque la température T_c , exprimée en degré Celsius, est comprise entre 0 et 20°C :

$$\log_{10} \eta = \frac{1301}{998,333 + 8,1855(T_c - 20) + 0,00585(T_c - 20)^2} - 4,30233 \quad (6.1)$$

et, lorsque la température est comprise entre 20 et 100°C, par la formule :

$$\log_{10} \eta = \frac{1,3272(20 - T_c) - 0,001053(T_c - 20)^2}{T_c + 105} - 2,99913$$

Ces deux relations proviennent du Handbook of Chemistry and Physics [47]. Numériquement, la viscosité de l'eau varie entre $1,787 \times 10^{-3}$ Pa.s pour 0°C et $1,002 \times 10^{-3}$ Pa.s pour 20°C.

Viscosité du mélange eau+éthanol La formule permettant de calculer la viscosité d'un mélange eau+éthanol en fonction de sa température T et de la fraction massique x en éthanol est de la forme

$$\ln \eta = \sum_{i+j \leq 5, j \leq 3} D_{ij} (x - \bar{x})^i (T - \bar{T})^j$$

La température est en degré Celsius et la fraction massique est ici exprimée en %. La viscosité dynamique ainsi calculée est en mPa.s. Les coefficients D_{ij} , \bar{x} et \bar{T} figurent dans le tableau 6.4 [11]. Cette formule est valable pour $11 \leq x \leq 60$ et $T_f \leq T \leq 20$ où T_f est la température de congélation du mélange exprimée en degré Celsius.

6.2.2.4 Masse volumique

Masse volumique de la glace et de l'eau La masse volumique de la glace est prise égale à $\rho_g = 917$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A pression atmosphérique, la masse volumique de l'eau est donnée par le polynôme d'interpolation :

$$\rho = 1000 - \sum_{j=0}^5 A_j \cdot T_c^j$$

Coefficient	Valeur
A_0	$-1,569079 \times 10^{-1}$
A_1	$6,771278 \times 10^{-2}$
A_2	$-9,064666 \times 10^{-3}$
A_3	$9,837043 \times 10^{-5}$
A_4	$-1,072649 \times 10^{-6}$
A_5	$6,083585 \times 10^{-9}$

TAB. 6.3 – Paramètres pour calculer la masse volumique de l'eau

Coefficient	Valeur	Coefficient	Valeur
C_{00}	$9,544 \times 10^{+2}$	D_{00}	$2,214 \times 10^{+0}$
C_{01}	$-6,416 \times 10^{-1}$	D_{01}	$-5,710 \times 10^{-2}$
C_{02}	$-2,495 \times 10^{-3}$	D_{02}	$4,679 \times 10^{-4}$
C_{03}	$1,729 \times 10^{-5}$	D_{03}	$-1,374 \times 10^{-6}$
C_{10}	$-1,729 \times 10^{+0}$	D_{10}	$8,025 \times 10^{-4}$
C_{11}	$-1,824 \times 10^{-2}$	D_{11}	$2,618 \times 10^{-4}$
C_{12}	$3,116 \times 10^{-4}$	D_{12}	$-8,472 \times 10^{-6}$
C_{13}	$-6,425 \times 10^{-7}$	D_{13}	$1,478 \times 10^{-7}$
C_{20}	$-2,193 \times 10^{-2}$	D_{20}	$-7,330 \times 10^{-4}$
C_{21}	$5,847 \times 10^{-4}$	D_{21}	$7,056 \times 10^{-6}$
C_{22}	$-2,517 \times 10^{-6}$	D_{22}	$2,473 \times 10^{-7}$
C_{23}	$-2,875 \times 10^{-8}$	D_{23}	$-1,329 \times 10^{-8}$
C_{30}	$6,217 \times 10^{-4}$	D_{30}	$4,285 \times 10^{-7}$
C_{31}	$4,208 \times 10^{-6}$	D_{31}	$3,239 \times 10^{-7}$
C_{32}	$-3,460 \times 10^{-7}$	D_{32}	$-1,234 \times 10^{-8}$
C_{40}	$2,288 \times 10^{-6}$	D_{40}	$4,313 \times 10^{-8}$
C_{41}	$-4,141 \times 10^{-7}$	D_{41}	$8,582 \times 10^{-9}$
C_{50}	$-6,412 \times 10^{-7}$	D_{50}	$7,654 \times 10^{-9}$
\bar{x}	38,9250	\bar{T}	-4,9038

TAB. 6.4 – Paramètres pour calculer la masse volumique et la viscosité d'un mélange eau+éthanol

où T_c est la température en degré Celsius et ρ la masse volumique en kg.m^{-3} . Les coefficients A_j sont indiqués dans le tableau 6.3. Ils proviennent d'une interpolation des résultats donnés par l'équation d'état IES80 [219].

Masse volumique du mélange eau+éthanol La formule permettant de calculer la masse volumique d'un mélange eau+éthanol en fonction de sa température T et de la fraction massique x en éthanol est de la forme

$$\rho = \sum_{i+j \leq 5, j \leq 3} C_{ij} (x - \bar{x})^i (T - \bar{T})^j$$

La température est en degré Celsius et la fraction massique en %. La masse volumique ainsi calculée est en kg.m^{-3} . Les coefficients C_{ij} , \bar{x} et \bar{T} figurent dans le tableau 6.4 [11]. Cette formule est valable pour $11 \leq x \leq 60$ et $T_f \leq T \leq 20$ où T_f est la température de congélation du mélange en degré Celsius.

Pour le liquide, on considère que le mélange initial est à 20°C. Dans ce cas, la masse volumique dépend de la fraction massique d'éthanol selon la loi :

$$\rho_{l_0} = 712,52x_0^4 - 993,1x_0^3 + 346,37x_0^2 - 181,96x_0 + 998,17$$

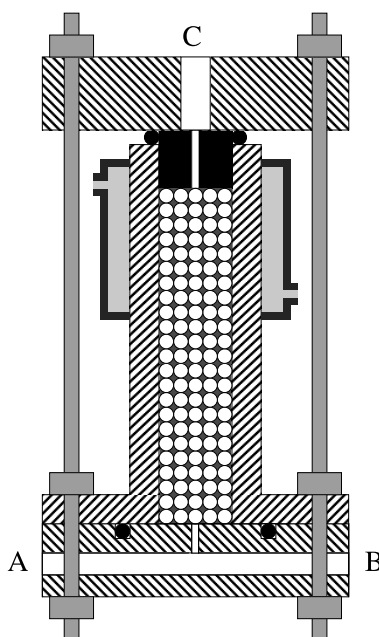


FIG. 6.1 – Cellule de mesure de faibles perméabilités

6.2.3 Schéma du montage

6.2.3.1 Réacteur n°1

Pour les fortes perméabilités, nous utilisons le réacteur décrit dans la section 4.4.2 en page 76.

6.2.3.2 Réacteur n°2

La figure 6.1 montre la cellule destinée à la mesure de faibles perméabilités. Elle est constituée d'une bride inférieure, d'un corps principal et d'une bride supérieure. La bride inférieure est percée de deux canaux d'injection (A et B) qui débouchent sur un même canal central menant au milieu poreux. Ainsi, selon les besoins de l'expérience, deux fluides de compositions différentes peuvent être injectés. Le corps principal est cylindrique et contient le milieu poreux non consolidé sur une hauteur maximale de 140 mm et un diamètre de 10 mm. Ce dernier est soumis à une contrainte mécanique de compression par le biais d'un cylindre mobile de 20 mm poussé par la bride supérieure. Pour éviter que les billes n'entrent dans les tubes d'arrivée ou de sortie du fluide, un mince filtre métallique de maille $50 \mu\text{m}$ environ est placé aux extrémités de l'empilement de billes.

L'étanchéité entre la bride inférieure et le corps principal est réalisée par un joint torique placé dans une gorge creusée dans la bride. Cette section est conçue pour résister à une pression de 20 bars. Etant donné que le fluide est à pression atmosphérique lorsqu'il sort de l'échantillon, l'étanchéité entre la bride supérieure et le corps principal est réalisée par un simple joint torique entourant le cylindre mobile et comprimé par la bride supérieure.

L'ensemble du dispositif est en dural (à l'exception du cylindre mobile en acier inoxydable) et le maintien de ses trois constituants se fait grâce à quatre tiges filetées pourvues de trois écrous chacune. Une double-enveloppe placée en haut du cylindre assure un contrôle indépendant de la température de la partie haute de l'empilement de billes. L'ensemble du dispositif se trouve immergé dans un bain thermostaté. Ainsi, dans la phase de mesure de la perméabilité, la température de la section haute de l'empilement est supérieure à 0°C tandis que la section basse (74 mm de long) se trouve à une température négative.

La température du bain thermostaté est mesurée par la sonde interne du cryothermostat LAUDA RE307 dans lequel la cellule est placée. Entre une des deux entrées du fluide et la sortie se trouvent deux capteurs

de pression différentiels en parallèle : un ROSEMOUNT 3051-CD2 et un ROSEMOUNT 3051-CD4. Pour plus de détails sur les instruments de mesure, se reporter à la section 4.2.5 en page 72.

6.2.3.3 Réservoir

Le réservoir est constitué de l'autoclave décrit dans la section 4.2.1 en page 70.

6.2.3.4 Balance

La balance électronique METTLER PE16 que nous utilisons a une précision absolue de 1 g et une précision relative de 0,1 g sur la gamme 50-16000 grammes. La liaison RS-232 entre la balance et l'ordinateur n'a pas été mise en place. L'acquisition des données se fait donc par lecture visuelle des indications affichées sur le cadran et consignation manuelle puis dans un fichier Excel.

Lorsque les débits sont très faibles, nous utilisons une balance METTLER PE2500 qui a une précision de 0,001 g jusqu'à 500 g et de 0,01 g jusqu'à la limite haute de 2100 g.

6.2.3.5 Pompe

Nous utilisons la pompe JASCO PU-1587 décrite dans la section 4.2.2 en page 70.

6.2.3.6 Cryothermostats

Nous utilisons deux cryothermostats LAUDA (RE306 et RE307), décrits dans la section 4.2.4 en page 72.

6.3 Protocole opératoire

Il est capital de bien comprendre les phénomènes créant une inhomogénéité de la saturation en glace dans l'échantillon. En effet, les protocoles intuitifs ne sont pas applicables car ils conduisent à la formation de zones si peu perméables que la circulation du fluide est excessivement lente et la mesure de perméabilité difficile à réaliser et/ou l'inhomogénéité spatiale rend très fragile l'interprétation des résultats obtenus.

6.3.1 Elaboration du protocole

6.3.1.1 Principes sous-jacents à la définition du protocole

La saturation en glace dans le milieu poreux étant connue, l'idée maîtresse est d'estimer sa perméabilité en appliquant la méthode stationnaire ou quasi-stationnaire (*Cf.* sections 2.4.3 et 2.4.4), c'est-à-dire en faisant circuler un fluide en régime (quasi-) permanent et en mesurant son débit ainsi que le profil de pression le long de son trajet. Dans un premier temps, nous décrivons les facteurs conduisant à une inhomogénéité de la saturation en glace de l'échantillon. Cela nous permet d'éliminer un protocole intuitif

Relation entre protocole et homogénéité de l'échantillon Imaginons un tube rempli d'un mélange d'eau et d'éthanol dont la fraction massique est x_0 . Plaçons une double-enveloppe sur la partie médiane du tube et abaissons la température de cette section. La cristallisation de la glace va se produire et, celle-ci étant moins dense que le liquide, nous observons une expulsion du liquide vers les deux extrémités de la section refroidie. Par ailleurs, puisque l'éthanol n'est pas inclus dans la glace, le liquide en équilibre avec la glace a une concentration en éthanol x_1 supérieure à la concentration initiale x_0 . Le liquide qui n'est pas en équilibre avec la glace conserve, quant à lui, sa concentration initiale. Deux types d'inhomogénéités peuvent apparaître :

Homogénéité radiale : Si la température est abaissée très rapidement, la température sera plus faible à proximité de la paroi qu'au coeur du tube. Dans ce cas, la glace peut se former en couches concentriques successives depuis l'extérieur vers le centre du tube, d'où une relativement forte inhomogénéité radiale. A l'inverse, si la température est abaissée lentement, l'équilibre thermique sera réalisé à chaque instant

et la glace nucléera et pourra croître de manière égale quelle que soit la position radiale. Ainsi, la distribution spatiale sera homogène radialement.

Homogénéité longitudinale : Une fois la glace formée, deux cas se présentent.

- Si on met en mouvement le liquide en le poussant par une pompe connectée à une extrémité du tube, le liquide pauvre en éthanol va entrer dans la zone froide et il lui arrivera le même sort qu'à son collègue : il va se transformer en 1) un peu de glace et 2) un reste de liquide enrichi en éthanol. En somme, la mise en mouvement du liquide provoque une cristallisation additionnelle de glace, à l'entrée de la section froide. Dans ce qui suit, ce phénomène sera désigné par *colmatage*.
- Si la durée de l'expérience est suffisamment longue, l'éthanol va diffuser, depuis la zone froide où il est présent en grande quantité x_1 vers les zones chaudes où sa concentration x_0 est plus faible. Concomitamment, l'eau va diffuser dans la direction de la zone froide et enrichir en eau le mélange aux extrémités de la section froide. Là encore, l'eau en excès par rapport aux conditions d'équilibre à la température donnée va cristalliser et s'accumuler préférentiellement aux extrémités de la section refroidie.

Nous voyons que la mise en mouvement et le temps qui passe rendent tous les deux inhomogène la répartition de la glace le long de la section froide. Dans le premier cas, cette répartition est disymétrique (l'accumulation ne se fait qu'à l'entrée) tandis que dans le deuxième, cette répartition est symétrique.

De ce qui précède, nous pouvons conclure qu'aucune mesure représentative ne saurait être réalisée avec le protocole intuitif suivant :

- A température ambiante, saturation du milieu poreux avec un mélange liquide d'eau et d'éthanol
- Refroidissement d'une partie du réacteur pour cristalliser la glace
- Injection de fluide dans l'entrée n°0 du réacteur (*Cf.* schéma 4.5)
- Calcul de la perméabilité par mesure du couple $(Q, \Delta P)$

L'expérience a prouvé que ce protocole n'était effectivement pas adapté. En effet, en début de zone refroidie, le fluide plus pauvre en éthanol qui est poussé par le liquide injecté forme des cristaux de glace supplémentaires en un temps très bref (moins d'une seconde). Nous estimons que la perméabilité de la couche colmatée est au moins trois ordres de grandeur plus faible que celle du reste de l'échantillon.

Une variante de ce protocole, consistant à injecter le fluide par une des trois cannes d'injection latérales, ne fonctionne pas davantage puisque, même s'il est faible, le volume de liquide contenu dans les 95 mm de longueur de la canne 1/4" suffit pour provoquer le colmatage.

Méthode de l'érosion Le problème principal étant le colmatage dû à l'entrée dans la zone froide d'un liquide plus pauvre en éthanol, nous pouvons utiliser un fluide plus riche en éthanol que le fluide en équilibre avec la glace. De cette manière, ce liquide aura tendance à éroder la glace plutôt qu'à en former davantage. Ce fluide va créer un front de dissociation de la glace se déplaçant dans le sens de l'écoulement, à vitesse nulle si les fluides ont même composition et d'autant plus vite que le fluide entrant est riche en éthanol. Dans la suite, nous appelons *liquide riche* le fluide qui sera injecté pour réaliser la mesure de perméabilité. Le *fluide initial* désigne le mélange liquide qui sature le milieu poreux avant qu'il ne soit soumis au refroidissement et le *fluide en équilibre* est le fluide en équilibre avec la glace une fois que l'équilibre thermique et chimique est réalisé.

La notion de front de dissociation est à considérer avec prudence. En effet, lorsque le colmatage se produit, le liquide et le soluté se dirigent vers la portion de la carotte où la perméabilité est la plus grande et la colmatent, conduisant ainsi à une formation de cristaux homogène au sens de la perméabilité. En revanche, lors de la dissociation, le liquide riche va se diriger vers le point faible, là où la perméabilité est la plus grande, et y creuser un sillon plus large encore, conduisant au phénomène hautement hétérogène de digitation.

Le choix de la concentration en éthanol du liquide à injecter est délicat car l'expérience a montré que le colmatage avait lieu lorsqu'elle est égale strictement à la concentration du fluide en équilibre. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène. Premièrement, la concentration du fluide en équilibre est calculée à partir de la température mesurée et de la concentration initiale puis le liquide à injecter est obtenu en mélangeant de l'eau et de l'éthanol. Les imprécisions qui s'immiscent dans ces étapes peuvent conduire à un mélange injecté plus pauvre en éthanol que le fluide en équilibre. Deuxièmement, pendant la préparation de l'expérience, les deux liquides peuvent se mélanger au niveau de la jonction entre le réacteur et la canne d'injection. Le fluide riche peut ainsi se retrouver dilué et un bouchon poreux de glace peut se former dans la canne d'injection.

Le moyen le plus robuste pour choisir la teneur en éthanol du liquide riche est de procéder par itération, en faisant plusieurs expériences et d'enregistrer l'évolution au cours du temps du rapport $Q/\Delta P$, proportionnel à la perméabilité. Si cet indicateur chute, cela signifie qu'un colmatage a lieu tandis que s'il augmente (souvent brutalement), cela signifie que la glace est érodée. Dans l'idéal, la composition du liquide riche est telle que le rapport $Q/\Delta P$ reste stable le plus longtemps possible puis qu'il chute lentement, signalant ainsi que le milieu poreux a subi un colmatage homogène plutôt qu'un creusement hétérogène de sillons. Cette méthode est malheureusement très consommatrice de temps et nous avons procédé différemment (voir section 6.3.3.4).

Choix du système et du lieu d'injection Pour injecter le liquide dans le milieu poreux, deux possibilités sont à notre disposition : utiliser la pompe en maintenant constant le débit ou la pression de refoulement (méthode stationnaire) ou bien utiliser un réservoir fermé contenant le liquide riche pressurisé par un gaz (méthode quasi-stationnaire).

Dans l'absolu, l'utilisation de la pompe est plus intéressante car la méthode stationnaire permet d'interpréter les résultats plus simplement. Cependant, les résultats obtenus s'avèrent moins précis. En effet, pour de fortes perméabilités, le débit maximal délivré par la pompe (25 ml/min) provoque une perte de charge telle qu'elle ne peut être mesurée précisément par la pompe (précision = 1 bar). A l'inverse, pour de faibles perméabilités, les débits se situent dans une gamme où le débitmètre de la pompe n'est pas précis (précision = 0,1 ml/min), sauf à imposer des différences de pression qui ne seraient jamais observées dans la nature (plus de 100 bars/mètre).

Pour ces raisons, nous avons choisi la méthode quasi-stationnaire. A l'usage, il s'avère qu'en maximisant le volume de gaz contenu dans le réservoir, la pression reste quasiment constante au cours de la mesure et qu'en première approche, il est tout à fait raisonnable de considérer la pression comme constante et égale à sa valeur moyenne dans le temps.

D'un point de vue pratique, seules les cannes d'injection 1, 2 et 3 peuvent être utilisées pour injecter le fluide. Nous choisissons la canne inférieure (n°1) qui est la plus éloignée de la sortie, laissant ainsi au fluide le plus long trajet possible et, partant, autorisant des expériences plus longues.

6.3.1.2 Description du protocole pour le réacteur n°1

Les considérations développées dans la section précédente nous ont conduit à mettre en oeuvre le principe de l'érosion contrôlée selon le protocole suivant :

1. A température ambiante, purger le milieu poreux par gravité lorsque est assurée l'absence de glace de l'expérience précédente.
2. Introduire dans le saturateur un mélange d'eau et d'éthanol commercial¹. Ce mélange restera liquide dans nos conditions expérimentales, quelle que soit la température imposée.
3. Par gravité, injecter à travers la canne d'injection n°1 ce liquide de manière à ce qu'il occupe entièrement la canne. La preuve sera faite lorsque des gouttes de ce liquide arrivent à sortir du réacteur tubulaire par l'entrée n°0. Fermer la vanne entre le saturateur et le réacteur.
4. Avec la pompe HPLC (débit entre 5 et 20 ml. min⁻¹), injecter un liquide de composition x jusqu'à saturer le milieu poreux ainsi que les circuits de mesure de pression. L'injection se fait par l'entrée n°0 du réacteur. La composition x est calculée en fonction de la température d'équilibre T et de la saturation en glace S_g désirées. Le liquide sort du réacteur par la sortie n°4 et plonge directement dans un récipient placé sur les balances au lieu de faire un goutte à goutte impossible à mesurer précisément.
5. Mettre les cryothermostats en marche, avec une température de consigne inférieure de 2°C environ à la température du réacteur T visée. Les quatre double-enveloppe sont réfrigérées. Laisser au repos quelques heures (voir section 6.3.3.3) pour que la cristallisation ait lieu.
6. Pressuriser le saturateur avec un gaz quelconque puis l'isoler de la bouteille d'alimentation. Ouvrir la vanne de la canne d'injection n°1, entre le saturateur et le réacteur.
7. Mesurer ce débit par une balance électronique en sortie de réacteur.
8. Les données enregistrées sont la température de la double-enveloppe n°3, la masse cumulée sortant du réacteur et la différence de pression entre la canne d'injection n°1 et la sortie du réacteur.

¹La fraction volumique d'éthanol est 96,2%. La fraction volumique est parfois notée avec le symbole degré : 96,2°

6.3.1.3 Description du protocole pour le réacteur n°2

Les considérations développées dans la section précédente nous ont conduit à mettre en oeuvre le principe de l'érosion contrôlée selon le protocole suivant :

1. A température ambiante, purger le milieu poreux par gravité lorsque est assurée l'absence de glace de l'expérience précédente. De l'air comprimé est injecté pendant une dizaine de minutes pour éliminer toute trace résiduelle de liquide.
2. Introduire dans le saturateur un mélange d'eau et d'éthanol commercial². Ce mélange restera liquide dans nos conditions expérimentales, quelle que soit la température imposée.
3. Fermer la vanne située en C puis, par gravité, injecter à travers la canne d'injection A ce liquide de manière à ce qu'il occupe entièrement les circuits de mesure de pression ainsi que le segment AB . Fermer la vanne entre la saturateur et le réacteur.
4. Avec la pompe HPLC, injecter un liquide de composition x jusqu'à saturer le milieu poreux. L'injection se fait par l'entrée n°0 du réacteur. Il faut procéder à faible débit (1 ml. min^{-1} ou moins) de manière à ce que l'imbibition du milieu poreux ne s'accompagne pas du piégeage de bulles d'air. La composition x est calculée en fonction de la température d'équilibre T et de la saturation en glace S_g désirées. Le liquide sort du réacteur par la sortie C et plonge directement dans un récipient placé sur les balances au lieu de faire un goutte à goutte impossible à mesurer précisément.
5. Mettre les cryothermostats en marche, avec une température de consigne inférieure de $0,5^\circ\text{C}$ environ à la température du réacteur T visée. La double-enveloppe supérieure est maintenue à $2,5^\circ\text{C}$ pour que la glace se forme exclusivement dans la section basse de l'empilement. Laisser au repos quelques heures (voir section 6.3.3.3) pour que la cristallisation ait lieu.
6. Pressuriser le saturateur avec un gaz quelconque puis l'isoler de la bouteille d'alimentation. Ouvrir la vanne de la canne d'injection A , entre le saturateur et le réacteur.
7. Mesurer ce débit par une balance électronique en sortie de réacteur.
8. Les données enregistrées sont la température de la double-enveloppe, celle du bain dans lequel baigne l'ensemble du dispositif, la masse cumulée sortant du réacteur et la différence de pression entre la canne d'injection A et la sortie C du réacteur.

6.3.2 Méthode d'analyse des mesures

Pour calculer la perméabilité du milieu poreux en fonction des mesures de débit et de pression, un certain nombre de vérifications et calculs préalables doivent être effectués. Il faut notamment identifier le régime d'écoulement puis estimer le gradient de pression, c'est-à-dire définir une longueur et une différence de pression *ad hoc*.

Convention sur les pressions Le dispositif expérimental est composé, pour l'essentiel, d'un tube vertical. Pour simplifier les notations et les calculs, les capteurs de pression (différentiels ou absolus) sont toujours réinitialisés à zéro lorsque le fluide est au repos. De la sorte, la composante hydrostatique disparaît et nous pouvons écrire les équations en imaginant que le réacteur tubulaire est placé horizontalement. Par convention également, les différences de pression seront toujours exprimées en valeur absolue.

6.3.2.1 Détermination du régime d'écoulement

Le caractère linéaire ou non linéaire du régime d'écoulement est crucial pour exploiter correctement les données expérimentales. Pour le déterminer, nous allons calculer le nombre de Reynolds par la formule 2.3 en page 39 avec le diamètre des plus grosses billes à notre disposition $d = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$ et la plus faible viscosité dynamique que l'on puisse avoir, celle de l'eau à 20°C : $\eta = 1,002 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. La porosité est prise égale à celle d'un empilement aléatoire, soit $\Phi = 38\%$. En prenant de plus $\Sigma = 1,948 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, le nombre de Reynolds s'exprime en fonction du débit massique Q_m :

$$Re_H = \frac{Q_m d}{\Sigma \eta (1 - \Phi)} = 24790 \cdot Q_m$$

²La fraction volumique d'éthanol est 96,2%. La fraction volumique est parfois notée avec le symbole degré : $96,2^\circ$

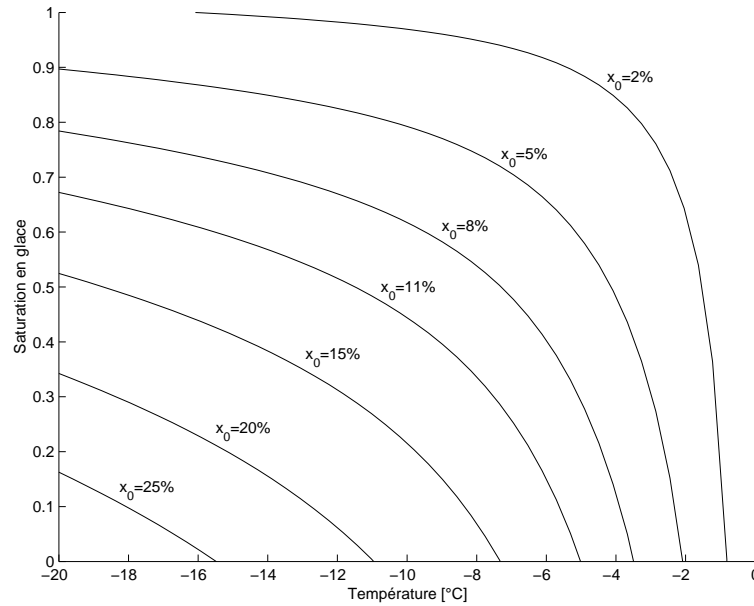


FIG. 6.2 – Saturation en glace d'un mélange eau+éthanol en fonction de la température

Pour être assuré que le régime est linéaire, c'est-à-dire que le nombre de Reynolds est inférieur à l'unité, le débit doit être inférieur à $4,034 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$ soit 2420 ml.min^{-1} lorsque la masse volumique est égale à 1000 kg.m^3 . Dans nos conditions expérimentales, cette condition est toujours observée. Nous concluons que l'écoulement dans le milieu poreux est laminaire et linéaire et que la loi de Darcy est applicable.

6.3.2.2 Estimation de la saturation en glace, du débit et du gradient de pression

Estimation de la saturation en glace Grâce aux éléments numériques figurant dans la section 6.2.2, nous pouvons, pour une fraction massique initiale x_0 , calculer la saturation en glace en fonction de la température. Le résultat est représenté graphiquement sur la figure 6.2. Le tableau F.1 en page 182 offre notamment la viscosité et la masse volumique du mélange eau+éthanol pour quelques valeurs de la fraction massique en éthanol et de la température.

6.3.2.3 Calcul de la perméabilité

Comme nous l'avons montré dans la section 6.3.2.1, nous pouvons appliquer la loi de Darcy (équation 2.4 en page 39). Avec la convention prise dans la section 6.3.2, celle-ci s'énonce :

$$\frac{Q}{\Sigma} = \frac{Q_m}{\rho \Sigma} = \frac{k \Delta P}{\eta L} \quad (6.2)$$

où Q_m est le débit massique en kg.s^{-1} et Q le débit volumique en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$. Notons que nous appliquons cette relation dans les toutes premières minutes suivant le début de l'écoulement.

Estimation du débit et du gradient de pression La balance électronique mesure la masse cumulée m_i de liquide sorti du réacteur au temps t_i . En dérivant la fonction $m(t)$ interpolée à partir de ces points expérimentaux, nous avons une estimation du débit massique instantané.

En ce qui concerne le réacteur n°1, le capteur différentiel de pression placé entre la canne d'injection n°1 et la sortie n°4 mesure la différence de pression ΔP_{tot} . Le circuit entre les deux bornes du capteur est constitué d'une longueur $L = 470 \text{ mm}$ de milieux poreux où les cristaux vont se former et du reste du circuit où ils ne se formeront pas, faute de refroidissement par une double-enveloppe. Le reste du circuit se compose

d'une longueur $L_2 = 30$ mm de milieu poreux, d'une longueur $L_3 = 30$ mm de tube 3/4" et d'une longueur $L_4 = 145$ mm de tube 1/4". En notant ΔP la perte de charge le long de la section du milieu poreux qui contient les cristaux, nous pouvons écrire la double égalité :

$$\Delta P_{tot} = \Delta P + \Delta P' = \Delta P + \Delta P_2 + \Delta P_3 + \Delta P_4 \quad (6.3)$$

L'expérience décrite dans la section 6.4.1 permet de calculer $\Delta P'$ dès lors que le débit est connu.

En ce qui concerne le réacteur n°2, le capteur différentiel de pression placé entre l'injection A et la sortie C mesure la différence de pression ΔP_{tot} . Le circuit entre les deux bornes du capteur est constitué d'une longueur $L = 74$ mm de milieux poreux où les cristaux vont se former et du reste du circuit où ils ne se formeront pas, faute de refroidissement par la double-enveloppe. La différence de pression ΔP_{tot} peut s'exprimer par :

$$\Delta P_{tot} = \Delta P_0 + \Delta P + \Delta P_2$$

Le terme hydrostatique est noté ΔP_0 . Le terme ΔP représente la différence de pression aux bornes de la section gelée du milieu poreux. C'est elle qui nous intéresse directement. Elle est la somme de deux contributions : la perte de charge créée par l'écoulement dans le milieu poreux en l'absence de glace et le surplus de perte de charge créé par la présence de glace. Nous notons :

$$\Delta P = \Delta P_{vide} + \Delta P_{glace}$$

Le terme ΔP_2 représente les pertes de charge dans le reste du circuit. En l'absence de glace, la mesure de la différence de pression ΔP_{tot} a été réalisée pour différents débits et le résultat donne accès à la grandeur suivante :

$$\Delta P_0 + \Delta P_{vide} + \Delta P_2 = 355 + 8,538 \times 10^7 \cdot Q_m$$

où le débit massique Q_m est en kg.s^{-1} et où les différences de pression sont en Pa. En présence de glace, la mesure de ΔP_{tot} donne directement accès à ΔP_{glace} . La perméabilité est alors calculée par la formule

$$k = \frac{\eta \cdot L \cdot Q_m}{\Sigma \cdot \rho \cdot \Delta P} = \frac{\eta \cdot L \cdot Q_m}{\Sigma \cdot \rho \cdot (\Delta P_{vide} + \Delta P_{glace})}$$

La perte de charge ΔP_{vide} est calculée en fonction de la perméabilité théorique k_T du milieu en l'absence de glace. La moyenne géométrique des résultats donnés par les relations 2.6 et 2.7 en page 42 est $k_T = 2,796 \times 10^{-11} \text{ m}^2$. Ceci permet d'exprimer

$$\Delta P_{vide} = \frac{\eta \cdot L \cdot Q_m}{\Sigma \cdot \rho \cdot k_T}$$

et de déduire l'expression finale permettant de calculer la perméabilité du milieu poreux gelé :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_T} + \frac{\Sigma \cdot \rho \cdot \Delta P_{glace}}{\eta \cdot L \cdot Q_m}$$

6.3.3 Validation du protocole

Stricto sensu, cette section s'applique au réacteur n°1. Cependant, la très forte ressemblance des réacteurs et des protocoles appliqués nous pousse à considérer comme raisonnable sa transposition au réacteur n°2.

6.3.3.1 Reproductibilité

La figure 6.7 et le tableau 6.6 en page 120 témoignent de la très bonne reproductibilité de ces expériences. Par exemple, nous voyons que les expériences n°1 et 4, réalisées dans des conditions très voisines (saturations de 55,7% et 55,6% respectivement), conduisent à des valeurs de perméabilité très proches ($5,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ et $6,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ respectivement). Il en va de même des expériences n°2 et 3 : la saturation en glace est égale à 57% dans les deux cas et les perméabilités mesurées sont de $4,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ et $5,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ respectivement. Rappelons ici que chaque expérience est précédée d'une vidange complète du réacteur à température ambiante.

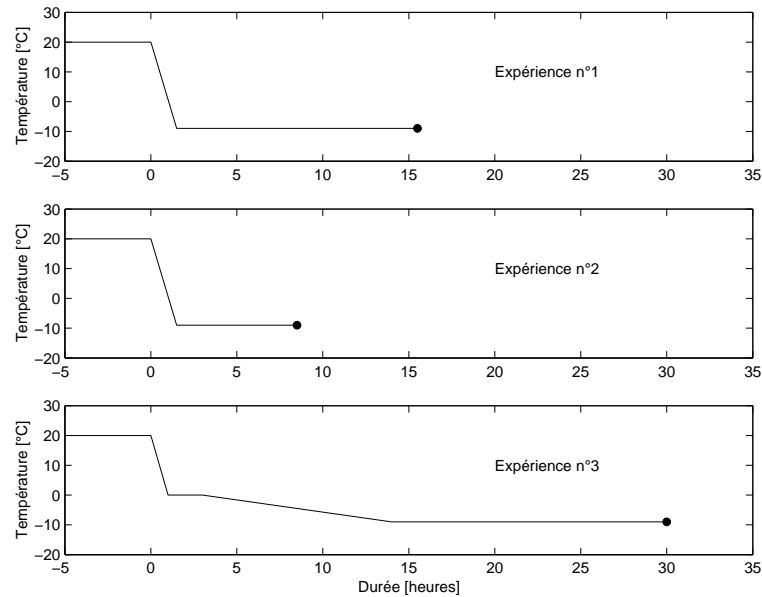


FIG. 6.3 – Profils de descente en température

6.3.3.2 Influence de la viscosité

La construction du réacteur tubulaire est telle que les premiers centimètres cubes de liquide enrichi pénétrant dans le milieu poreux sont à température ambiante. Grâce à une double-enveloppe placée autour du tube d'injection, les centimètres cubes suivants sont à une température comprise entre la température du réacteur et la température ambiante, probablement quatre ou cinq degrés de plus que la température du réacteur. Par conséquent, la viscosité du fluide en mouvement à travers le milieu poreux n'est pas uniforme. Quantitativement, la viscosité du liquide en équilibre avec les cristaux est de l'ordre de 8 à 9 mPa.s tandis que celle du fluide enrichi à température ambiante avoisine 1 mPa.s.

Faut-il considérer cette inhomogénéité de la viscosité dans le traitement des résultats pour estimer la perméabilité? Nous pensons que non, pour les deux raisons suivantes. Tout d'abord, les mesures de perméabilité sont réalisées dans les tous premiers instants suivant l'ouverture de la vanne d'injection. Il s'ensuit que, dans l'espace poreux dont le volume total est $34,4 \text{ cm}^3$, seuls 2 à 3 centimètres cubes à faible viscosité ont pu pénétrer, soit 6 à 9% du volume. Ensuite, ces quelques 2 à 3 grammes de liquide enrichi pénètrent dans un système de 500 grammes (fluide caloporteur, enveloppe métallique, matrice poreuse et fluide interstitiel) refroidis par deux cryothermostats surpuissants par rapport à ce dispositif expérimental. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la température du fluide enrichi va s'approcher de la température du réacteur très rapidement, c'est-à-dire dans les tout premiers centimètres de parcours. Pour ces deux raisons, il ne nous semble pas nécessaire de tenir compte de la viscosité du fluide enrichi. La seule viscosité digne d'intérêt étant celle du liquide dans le réacteur en équilibre avec les cristaux de glace.

6.3.3.3 Influence de la vitesse de refroidissement

Ainsi que nous l'avons suggéré dans la section 6.3.1.1 en page 109, la vitesse de descente en température des double-enveloppes est susceptible d'influencer la répartition radiale des cristaux de glace et donc la perméabilité de l'échantillon poreux. Pour évaluer cet effet, nous avons réalisé trois expériences en imposant une évolution de température différente, ainsi que l'illustre le graphique 6.3.

La fraction massique d'éthanol dans le mélange est telle que la saturation en glace est 55,7% pour l'expérience n°1. Dans les expériences n°2 et 3, cette dernière est de 57,0%. La température d'apparition des premiers cristaux se situe aux alentours de $-3,65^\circ\text{C}$. Ainsi que le montre le graphique 6.4, aucune influence notable ne peut être détectée. Quantitativement, le rapport de la plus grande à la plus faible perméabilité est

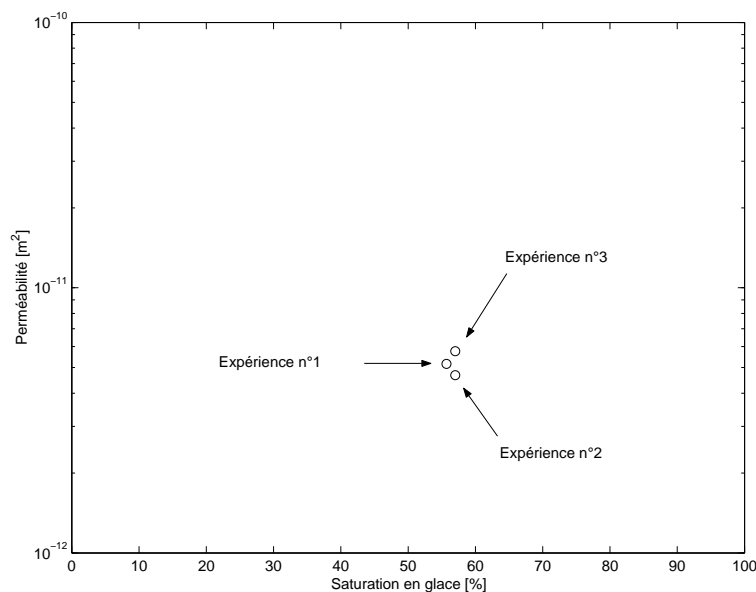


FIG. 6.4 – Influence de la vitesse de descente en température sur la perméabilité

égal à 1,23 ce qui est du même ordre de grandeur que l'unité. De ceci, nous concluons que, dans nos conditions expérimentales, la perméabilité mesurée n'est pas affectée par la vitesse de descente en température ni par la durée de cristallisation.

6.3.3.4 Influence de la concentration du fluide entrant

Le fluide entrant dans le milieu poreux a une composition chimique telle qu'il dissocie la glace existante. Ce faisant, il apparaît inévitablement un endroit de la section du milieu poreux où commence de se creuser un sillon. Plus ce sillon progresse, plus le fluide a tendance à l'emprunter puisqu'il offre une moindre résistance à son écoulement par rapport au reste du milieu poreux, ce qui contribue à le creuser davantage encore. Cette instabilité auto-entretenu, appelée digitation, est amplifiée par le fait que la viscosité du fluide entrant est plus faible que celle du liquide en équilibre avec la glace.

Dans ces conditions, la mesure de perméabilité doit être réalisée dans les tous premiers instants, avant que le milieu poreux ne dégénère en milieu hétérogène. Pour confirmer notre méthode, nous avons réalisé deux mesures de perméabilité avec des liquides entrant de composition différente. La première est l'expérience n°1, déjà décrite dans la section 6.3.3.3, où le fluide entrant est de l'éthanol commercial à 96,2°. La deuxième expérience (expérience n°4) est réalisée avec une fraction massique de 24,55%. Le tableau 6.5 résume les principaux paramètres et résultats. Nous voyons que la perméabilité ne dépend pas de manière sensible de la concentration du fluide entrant, ce qui valide le protocole de mesure. Dans les autres expériences, nous prendrons donc toujours un fluide entrant dont la fraction massique en éthanol est 95,24%, soit 96,2°.

6.4 Résultats expérimentaux pour des billes de 3 mm

Ces résultats ont été obtenus avec le réacteur n°1.

6.4.1 Perméabilité intrinsèque

Pour estimer la perméabilité du milieu poreux sans cristaux, l'expérience suivante a été conduite. A température ambiante, nous avons saturé le réacteur d'eau et fait circuler de l'eau contenue dans le réservoir sous pression. La différence de pression ΔP_{tot} définie dans la section 6.3.2.2 a diminué de concert avec le

6.4. Résultats expérimentaux pour des billes de 3 mm

	Expérience n°1	Expérience n°4	
Température	-8,79	-9,61	°C
Saturation	55,72	56,64	%
Viscosité	7,916	8,734	mPa.s
Débit	$6,907 \times 10^{-3}$	$6,018 \times 10^{-3}$	g.s^{-1}
Différence de pression ΔP_{tot}	26200	21500	Pa
Composition du fluide initial	8,27	8,81	%
Composition du fluide en équilibre	17,18	18,30	%
Composition du fluide entrant	95,24	24,55	%
Différence de composition	78,06	6,25	%
Perméabilité	$5,16 \times 10^{-12}$	$6,05 \times 10^{-12}$	m^2

TAB. 6.5 – Influence de la concentration du fluide entrant

débit, ce dernier étant toujours dans la gamme où le régime est linéaire. Nous pouvons donc écrire :

$$\Delta P_{tot} = \beta_{exp} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m$$

Deux expériences ont été réalisées. Pour la première, la moyenne temporelle de β_{exp} est de $6,150 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ et pour la seconde de $6,005 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$. La reproductibilité semble très bonne. En réalité, β_{exp} oscille autour de sa valeur moyenne avec une dispersion de l'ordre de 15 à 20 %. Dans ce qui suit, nous prenons la valeur moyenne $\beta_{exp} = 6,078 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$.

Nous allons estimer la perméabilité intrinsèque k_0 à partir de cette information en nous référant à l'équation 6.3. En l'absence de cristaux, le milieu poreux peut être considéré comme homogène, ce qui implique l'égalité

$$\Delta P_2 = \frac{L_2}{L} \Delta P$$

Par ailleurs, la loi de Hagen-Poiseuille (équation 2.5 en page 41) permet de calculer la perte de charge ΔP_i pour $i=3$ ou 4 en fonction du débit massique Q_m :

$$\Delta P_i = \frac{8L_i}{\pi R_i^4} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m = \alpha_i \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m$$

Numériquement, nous avons $\alpha_3 = 1,986 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ et $\alpha_4 = 6,263 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$. Ces deux valeurs sont très petites devant β_{exp} , signifiant par là que les pertes de charges dans les tubes sont négligeables devant celles dans le milieu poreux.

En rassemblant les pièces du puzzle et avec la formule de Darcy (équation 6.2), nous pouvons écrire ΔP_{tot} de deux manières :

$$\begin{aligned} \Delta P_{tot} &= \beta_{exp} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m \\ &= \left(1 + \frac{L_2}{L}\right) \cdot \frac{L}{k_0 \Sigma} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m + (\alpha_3 + \alpha_4) \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m \end{aligned}$$

Par conséquent, nous pouvons estimer la perméabilité par la relation

$$k_0 = \frac{L}{\Sigma} \cdot \frac{1 + L_2/L}{\beta_{exp} - \alpha_3 - \alpha_4}$$

Numériquement, la perméabilité du milieu poreux en l'absence de cristaux est $k_0 = 4,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. A titre de comparaison, les valeurs prédites dans la section 2.2.3.4 étaient de $5,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ pour la formule de Bear et $7,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ pour la formule de Cozeny avec $c_0 = 0,2$. L'accord entre la valeur expérimentale et les prédictions est satisfaisant. En outre, le fait que la perméabilité estimée expérimentalement soit légèrement inférieure aux prévisions nous permet de dire que les effets de bords sont probablement négligeables. En

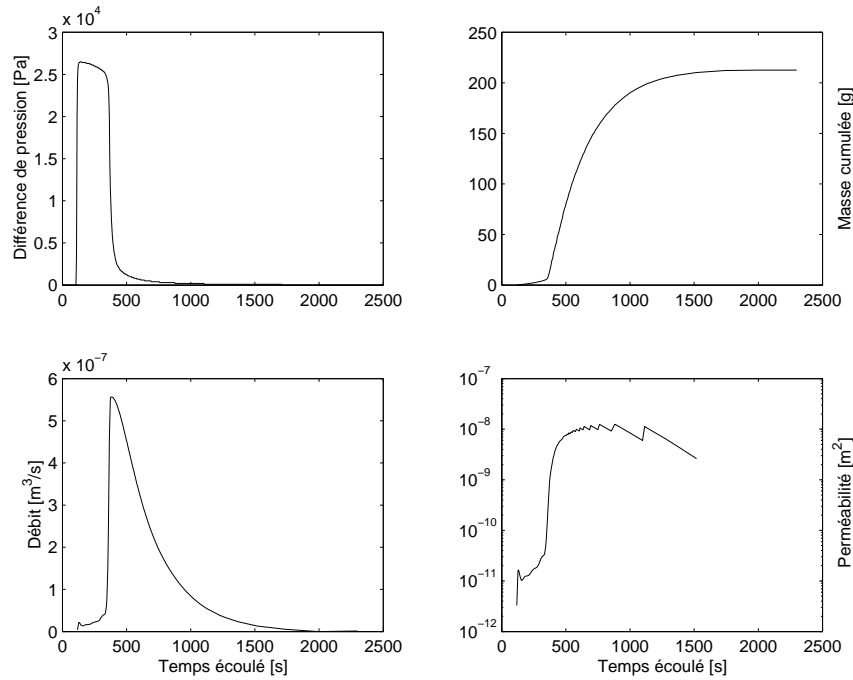


FIG. 6.5 – Evolution des paramètres pendant une expérience classique

effet, s'ils avaient été importants, la perméabilité expérimentale aurait été (bien) *supérieure* aux prévisions théoriques.

Nous avons vu précédemment que la perte de charge dans les tubes étaient négligeables. Il s'ensuit que

$$\Delta P' \approx \Delta P_2 = \frac{L_2}{k_0 \Sigma} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot Q_m$$

6.4.2 Analyse d'une expérience typique

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la section 6.3.3.1 en page 114, la reproductibilité du protocole utilisé est très bonne. Il nous suffira donc de nous appuyer sur une expérience représentative pour expliciter la série de traitements mathématiques que nous faisons subir aux données expérimentales de niveau zéro pour en extraire la saturation en glace et la perméabilité. Les graphiques 6.5 et 6.6 en pages 118 119 et servent de support au raisonnement ; chacun d'eux contient quatre figures, auxquelles nous faisons référence par les labels HG, HD, BG et BD (**H**aut/**B**as, **G**auche/**D**roite).

Comme l'illustre le graphique 6.5, le réacteur contenant les cristaux de glace est mis en contact avec le réservoir pressurisé vers l'instant $t = 120$ s. La différence de pression (HG), initialement nulle, atteint une valeur positive de l'ordre de 26 kPa en une dizaine de seconde. L'écoulement se met aussitôt en place ainsi qu'en atteste l'augmentation de la masse de liquide ayant transité par le réacteur (HD). Le débit est alors calculé en dérivant par rapport au temps la masse cumulée de liquide sorti du réacteur. Avant cette dérivation, les valeurs expérimentales données par la balance auront été lissées pour éviter des oscillations non représentatives des valeurs du débit. Le débit, donc, est tout d'abord stable puis augmente brusquement vers $t = 360$ s pour ensuite décliner exponentiellement (BG). Durant la première période, la différence de pression est, elle aussi, à peu près stable. Durant la seconde, la différence de pression chute de concert avec le débit. Ceci est dû au fait que la pression du gaz dans le réservoir diminue au fur et à mesure que l'eau qui l'occupait s'en échappe. Parallèlement, la perméabilité est stable jusqu'à $t = 360$ s puis augmente de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre une valeur proche de $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ qui correspond à sa perméabilité en l'absence de cristaux (BD).

De manière évidente, le changement de régime dans l'écoulement est attribué à la fusion de la glace dans

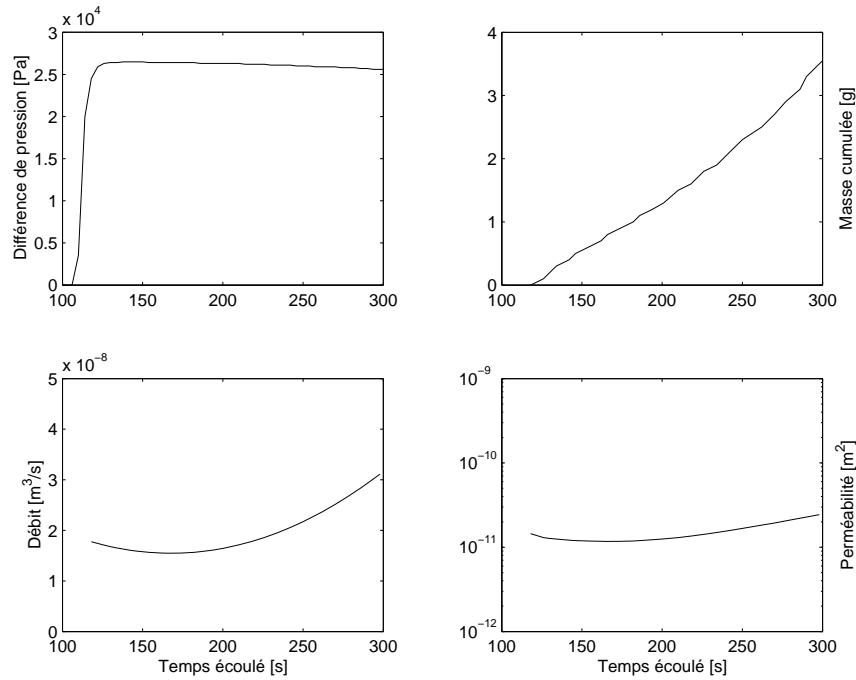


FIG. 6.6 – Evolution des paramètres aux premiers instants

le milieu poreux. Sa brutalité fait penser à la présence d'une ou plusieurs digitations plutôt qu'à l'existence d'un front d'érosion se déplaçant à vitesse constante dans le réacteur. En effet, dans ce cas, la perméabilité augmenterait de manière linéaire alors qu'elle reste stable en réalité. Nous pensons que la présence de fines digitations, en revanche, n'affectent pas significativement la perméabilité ... jusqu'à ce que l'une d'elles traverse intégralement le milieu poreux et forme un chemin d'écoulement préférentiel.

Quoiqu'il en soit, la mesure de perméabilité doit se faire pendant la première période. Le graphique 6.6 permet de voir plus clairement l'évolution du système pendant les 300 premières secondes. Plus précisément, le schéma HD montre que la masse cumulée en sortie de réacteur augmente de manière quasi-linéaire, ce qui signifie que, pendant les premiers instants, le débit est stable, aux environs de $2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La viscosité est calculée en fonction de la température mesurée au niveau de la double-enveloppe, de même que la saturation en cristaux de glace. Dans cet exemple précis, la perméabilité est de l'ordre de $1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

6.4.3 Résultats expérimentaux

Le tableau 6.6 synthétise les résultats expérimentaux obtenus. Il permet de construire la partie gauche du graphique 6.7 sur lequel nous voyons apparaître trois zones. Pour des saturations en cristaux inférieures à 33%, la perméabilité ne dépend pas de la saturation. Pour des saturations comprises entre 33% et 74%, la perméabilité décroît de manière exponentielle avec la saturation. Au delà, la perméabilité s'effondre de plusieurs ordres de grandeur. La partie droite du graphique 6.7 reprend les mêmes données en les normalisant par la perméabilité en l'absence de cristaux prédite par la relation 2.6 en page 42. Nous voyons clairement apparaître que la perméabilité d'un sédiment contenant 33 à 74% de cristaux est environ 1000 fois plus faible que la perméabilité du sédiment sans cristaux. Le facteur de réduction est supérieur à un million pour des saturations supérieures à 74%. De manière quantitative, la perméabilité relative est donnée par la loi :

$$\log_{10} \left(\frac{k}{k_0} \right) = \begin{cases} 0 & \text{pour } S \in [0 ; 0,33] \\ -2,99.S - 1,43 & \text{pour } S \in [0,33 ; 0,74] \\ -\infty & \text{pour } S \in [0,74 ; 1] \end{cases} \quad (6.4)$$

Expérience	C_i [%]	T [°C]	η [Pa.s]	Q [m ³ .s ⁻¹]	ΔP_{tot} [Pa]	S [%]	k [m ²]
1	8,27	-8,79	$7,916 \times 10^{-3}$	$6,907 \times 10^{-3}$	26200	55,7	$5,16 \times 10^{-12}$
2	8,29	-9,14	$8,261 \times 10^{-3}$	$11,47 \times 10^{-3}$	50000	57,0	$4,68 \times 10^{-12}$
3	8,42	-9,33	$8,451 \times 10^{-3}$	$11,16 \times 10^{-3}$	40500	57,0	$5,76 \times 10^{-12}$
4	8,81	-9,61	$8,734 \times 10^{-3}$	$6,018 \times 10^{-3}$	21500	55,6	$6,05 \times 10^{-12}$
5	9,94	-9,08	$8,201 \times 10^{-3}$	$16,15 \times 10^{-3}$	26600	46,6	$1,23 \times 10^{-11}$
6	5,42	-8,99	$8,112 \times 10^{-3}$	$\ll 3 \times 10^{-4}$	200000	74,4	$\ll 3 \times 10^{-14}$
7	6,91	-8,82	$7,945 \times 10^{-3}$	$4,699 \times 10^{-3}$	32400	64,5	$2,83 \times 10^{-12}$
8	11,62	-8,86	$7,984 \times 10^{-3}$	$13,99 \times 10^{-3}$	11900	35,1	$2,34 \times 10^{-11}$
9	11,65	-9,04	$8,162 \times 10^{-3}$	$14,25 \times 10^{-3}$	12900	36,0	$2,24 \times 10^{-11}$
10	6,18	-9,59	$8,714 \times 10^{-3}$	$4,806 \times 10^{-3}$	47000	71,3	$2,20 \times 10^{-12}$
11	13,79	-9,74	$8,867 \times 10^{-3}$	$172,8 \times 10^{-3}$	700	27,0	$5,93 \times 10^{-9}$
12	13,11	-9,72	$8,847 \times 10^{-3}$	$449,8 \times 10^{-3}$	1660	30,8	$6,57 \times 10^{-9}$
13	5,61	-9,51	$8,632 \times 10^{-3}$	$1,140 \times 10^{-3}$	45600	74,5	$5,32 \times 10^{-13}$
14	Théorie : équation 2.6 en page 42					0	$7,14 \times 10^{-9}$
15	Théorie : équation 2.7 en page 42					0	$5,54 \times 10^{-9}$

TAB. 6.6 – Résultats expérimentaux obtenus avec des billes de 3 mm

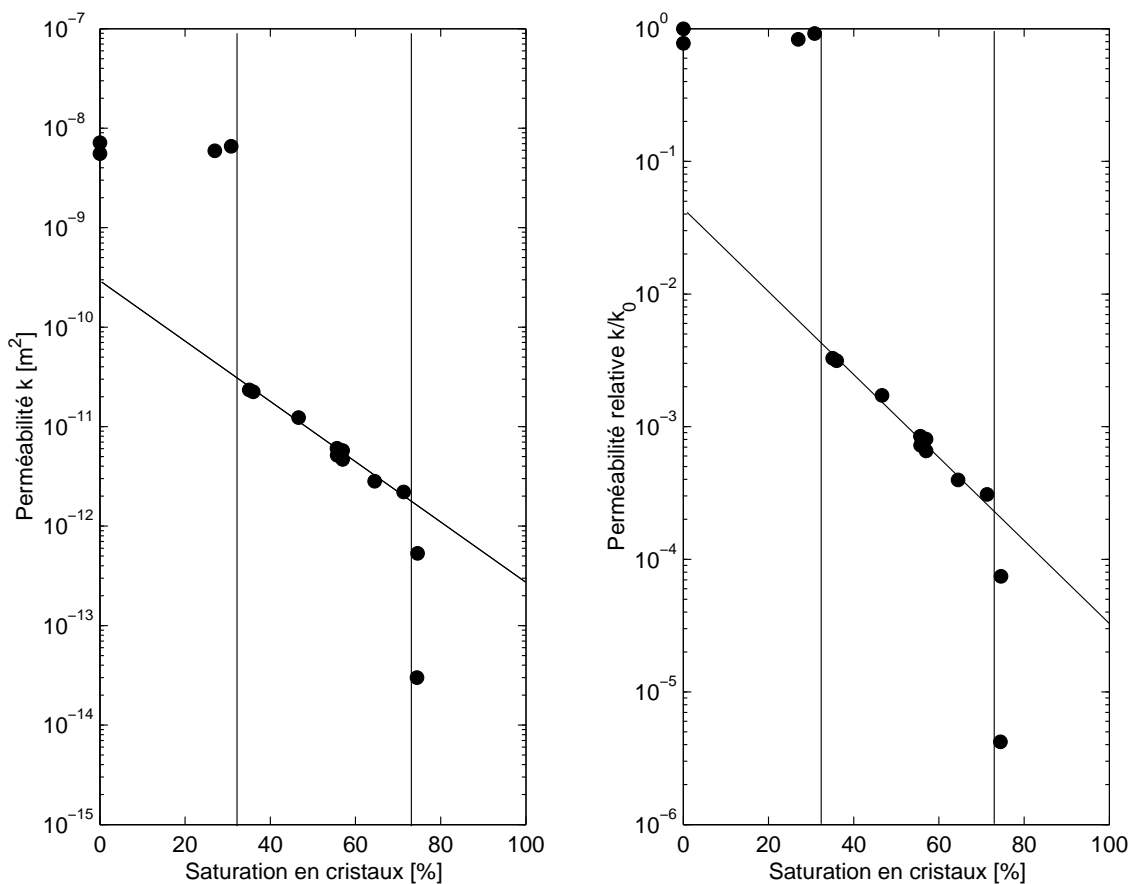


FIG. 6.7 – Perméabilités absolue et relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace. Taille des billes : 3 mm

6.4. Résultats expérimentaux pour des billes de 3 mm

Expérience	C_i [%]	T [°C]	η [Pa.s]	Q [m ³ .s ⁻¹]	ΔP_{tot} [Pa]	ΔP_{glace} [Pa]	S [%]	k [m ²]
1	9,97	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,944 \times 10^{-8}$	50000	47985	50,1	$3,10 \times 10^{-12}$
2	9,89	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$4,230 \times 10^{-9}$	8900	8184	50,6	$3,84 \times 10^{-12}$
3	8,22	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,085 \times 10^{-8}$	9400	8119	60,0	$8,15 \times 10^{-12}$
4	8,16	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$5,724 \times 10^{-10}$	10000	9596	60,4	$5,04 \times 10^{-13}$
5	10,0	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,528 \times 10^{-9}$	8400	7915	50,0	$1,57 \times 10^{-12}$
6	10,6	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,242 \times 10^{-9}$	7900	7439	46,8	$1,37 \times 10^{-12}$
7	11,7	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,537 \times 10^{-9}$	6200	5714	40,0	$2,14 \times 10^{-12}$
8	13,4	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$4,773 \times 10^{-9}$	5700	4937	30,5	$6,41 \times 10^{-12}$
9	15,3	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$1,249 \times 10^{-9}$	2800	2338	19,7	$3,95 \times 10^{-12}$
10	4,85	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$9,162 \times 10^{-9}$	17400	16263	79,1	$4,13 \times 10^{-12}$
11	12,7	-10,0	$9,136 \times 10^{-3}$	$5,394 \times 10^{-9}$	8100	7284	34,4	$5,19 \times 10^{-12}$
12	Théorie : équation 2.6 en page 42						0	$3,17 \times 10^{-11}$
13	Théorie : équation 2.7 en page 42						0	$2,46 \times 10^{-11}$

TAB. 6.7 – Résultats expérimentaux obtenus avec des billes de 200 μm

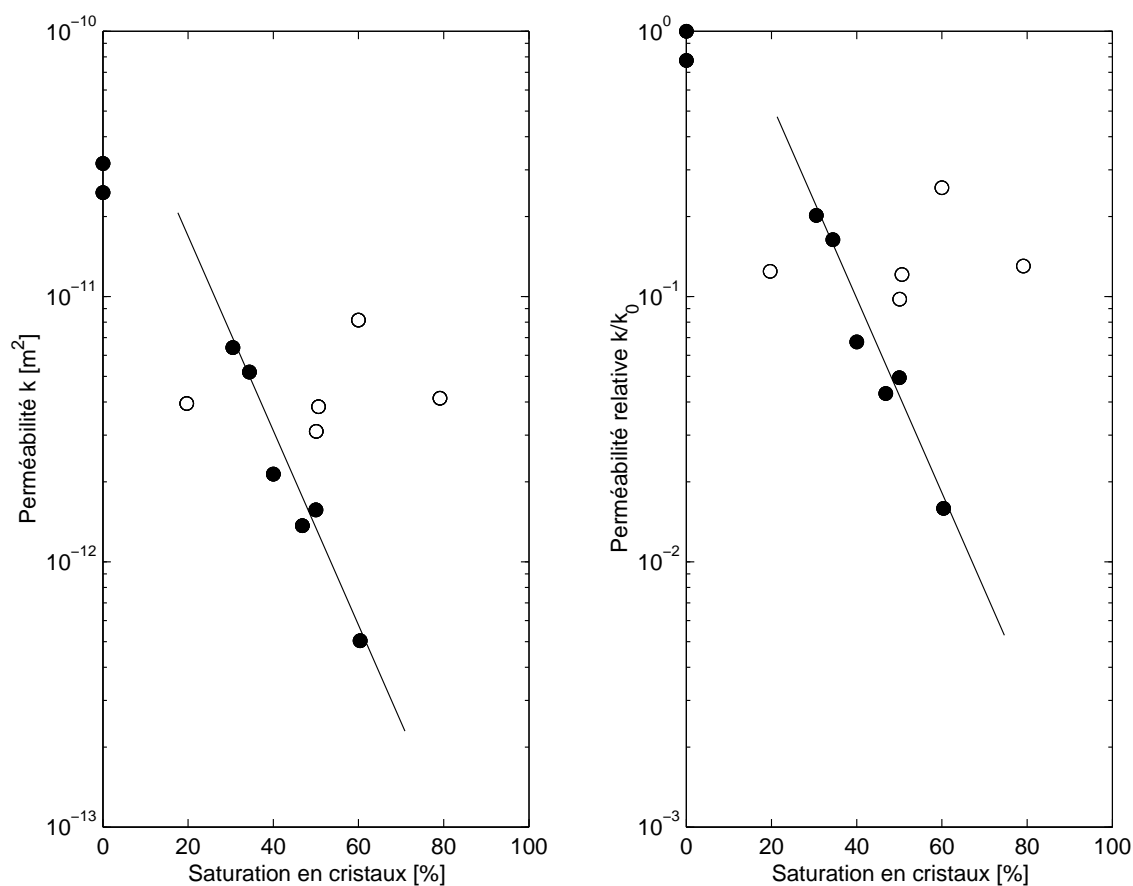


FIG. 6.8 – Perméabilités absolue et relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace. Taille des billes : 200 μm

6.5 Résultats expérimentaux pour des billes de 200 μm

Ces résultats ont été obtenus avec le réacteur n°2. Le tableau 6.7 synthétise les résultats expérimentaux obtenus. Il permet de construire le graphique 6.8 dont l'interprétation est plus délicate que celle du graphique 6.7. En effet, la dispersion des résultats laisse penser que le couple (appareillage/protocole) nécessite quelques itérations supplémentaires avant de donner des résultats où une tendance claire et sans équivoque apparaît. En tout état de cause, nous jugeons raisonnable de faire une analogie avec les expériences menées sur les billes de 3 mm. Ainsi, nous pouvons dégager une décroissance exponentielle de la perméabilité lorsque la saturation en glace augmente. En revanche, rien ne permet de dire que la perméabilité s'effondre de plusieurs ordres de grandeur lorsque la saturation franchit une frontière située au delà de 60%. De même, il est hasardeux de présumer l'existence d'un seuil en deçà duquel la perméabilité est insensible à la présence des cristaux.

La partie droite du graphique 6.8 reprend les mêmes données en les normalisant par la perméabilité en l'absence de cristaux prédite par la relation 2.6 en page 42. Nous voyons clairement apparaître que la perméabilité d'un sédiment contenant 30 à 60% de cristaux est environ 20 fois plus faible que la perméabilité du sédiment sans cristaux. De manière quantitative, la perméabilité relative est donnée par la loi :

$$\log_{10} \left(\frac{k}{k_0} \right) = -3,62.S + 0,39 \text{ pour } S \in [0, 30 ; 0, 60] \quad (6.5)$$

Sur chacune des parties du graphique 6.8 figurent cinq points blancs et six points noirs (en plus des deux points noirs correspondant aux valeurs théoriques en l'absence de glace). Ces onze points proviennent tous de mesures expérimentales. Nous pensons néanmoins qu'ils ne sont pas tous représentatifs. En effet, lorsque le réacteur est entièrement vidangé puis rempli à nouveau, entre deux expériences, des bulles d'air peuvent rester piégées dans le milieu poreux par les forces capillaires, environ dix fois plus grandes que pour des grains de 3 mm. Lorsqu'elles sont présentes en quantité suffisante, un chemin d'écoulement préférentiel peut apparaître et relier les pores ne contenant ni glace, ni liquide. Nous pensons que ceci est de nature à fausser les mesures et conduit à une valeur de la perméabilité, indépendante de la teneur en cristaux, aux alentours de $0.2 \times \tilde{k}_{200}^{th}$. En revanche, lorsque la quantité de bulles piégées est négligeable, nous pensons que l'écoulement dans les deux milieux poreux étudiés est similaire car la taille des grains reste comparable (un seul ordre de grandeur de différence), ainsi que leur structure (empilement aléatoire de sphères). C'est donc sur cette base que nous considérons que les résultats de 5 expériences ne sont pas représentatifs (cercles vides).

6.6 Synthèse des résultats expérimentaux

Le graphique 6.9 rassemble les données obtenues pour les deux milieux poreux. Nous pouvons observer que le taux de décroissance est à peu près identique dans les deux cas. En revanche, les deux courbes sont décalées d'une constante qui pourrait dépendre de la taille des grains. Les cinq carrés blancs correspondent aux cinq ronds de la figure 6.8, jugés non représentatifs. Concernant les triangles, la couleur noire indique les points utilisés pour établir la corrélation 6.4.

6.7 Transposition aux hydrates

Nous proposons ici de transposer les résultats obtenus avec la glace au système eau+hydrate. Pour cela, il faut déterminer un invariant de manière arbitraire. Nous suggérons le suivant : à saturations égales, la perméabilité d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace est identique à la perméabilité du même milieu poreux contenant des cristaux d'hydrate. Nous considérons ce choix comme raisonnable puisque les forces d'attraction moléculaires entre la paroi des grains du milieu poreux et les cristaux de glace ou d'hydrate sont très voisines (Cf. section 5.7.2 en page 102). Par conséquent, la fusion de surface aura la même ampleur dans les deux cas et le film d'eau liquide à la surface des cristaux aura une épaisseur comparable. Ceci conduit à des comportements hydrauliques similaires.

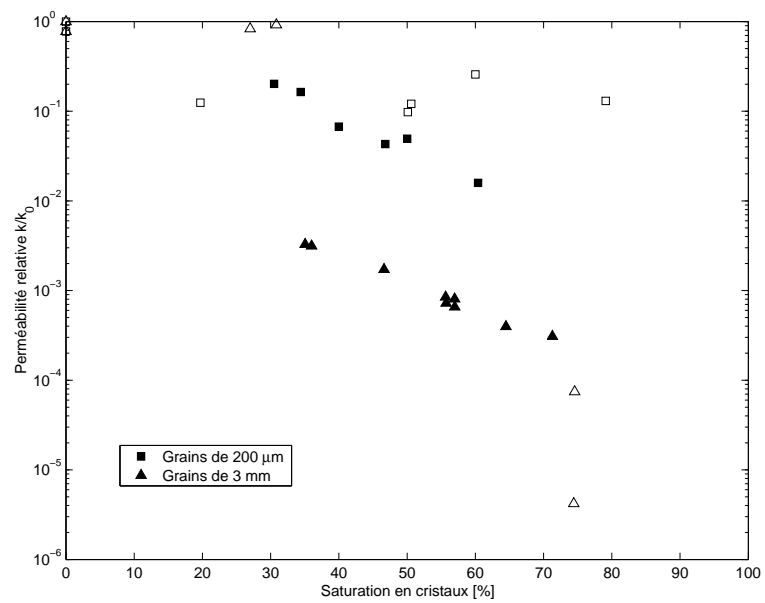


FIG. 6.9 – Perméabilité relative d'un milieu poreux contenant des cristaux de glace

Troisième partie

Modélisation

Chapitre 7

Modélisation de la production d'un champ d'hydrates on-shore

Dans ce qui suit, les résultats expérimentaux que nous avons établis pour la loi de perméabilité vont être intégrés dans un modèle. Ce modèle numérique n'a pas pour ambition de donner une estimation précise de la production d'un champ existant dont on voudrait s'assurer la rentabilité. Pour cela, des logiciels 3D ont été développés et des personnes compétentes peuvent les utiliser dans de grands instituts de recherche ou d'honorables sociétés pétrolières ou gazières. Notre optique privilégie le caractère scientifique par rapport à l'aspect appliqué. Nous étudions donc un cas simplifié à une seule dimension d'espace, où sont inclus les phénomènes physiques existant dans un champ d'hydrates réel, en l'occurrence, celui de Mallik 2L-38 au Canada. De plus, pour donner un caractère réaliste à notre modélisation, nous utilisons les données pétrophysiques mesurées expérimentalement sur ce champ. De la sorte, notre modèle pourrait représenter l'exploitation d'une nappe d'hydrates, contenant une couche mince de très grande perméabilité où le puits de soutirage se trouverait.

Dans un premier temps, nous identifions les phénomènes physico-chimiques prépondérants puis nous les formulons de manière mathématique. Ensuite, nous proposons une résolution numérique basée sur une méthode aux différences finies et un schéma numérique est proposé. Ses performances ne seront néanmoins pas présentées car les contraintes de temps nous ont empêchés d'effectuer sa validation (convergence, stabilité et consistance), qui requiert par ailleurs un travail important en mathématiques appliquées.

7.1 Etude bibliographique des modèles de production

Dans cette section, nous présentons les phénomènes de transfert qui interviennent lors de la production d'un champ d'hydrates. Ces phénomènes sont généralement bien identifiés par les différents auteurs de modèles. Cependant, les équations qui les décrivent varient considérablement, dans la forme sinon dans le fond, en fonction des configurations géologiques étudiées et des hypothèses admises. Pour chacun des aspects (thermodynamique, conservation de la matière, écoulement, transfert d'énergie), nous essayons de proposer une solution générale et, le cas échéant, d'indiquer les hypothèses qui permettent une simplification. Avant de commencer, rappelons que les saturations ont été définies dans la section 2.1.3 en page 38.

7.1.1 Thermodynamique des hydrates

Nous étudions successivement les conditions de pression et température nécessaires à la stabilité thermodynamique des hydrates, la quantité de gaz dissous dans l'eau lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé et la composition de l'hydrate. Ces éléments sont expliqués en détail dans le premier chapitre de ce manuscrit.

7.1.1.1 Conditions de stabilité des hydrates

L'équation décrivant la courbe d'équilibre H-L-V des hydrates de méthane diffère selon les auteurs. Ainsi, Ji *et al.* [220] reprennent une interpolation de données expérimentales, initialement suggérée par Makogon [8] :

$$\ln P_{eq} = 5 \times 10^{-4} T^2 + 3,42 \times 10^{-2} T + 6,4804$$

avec T exprimée en degré Celsius et P_{eq} en Pascal. D'autres auteurs, comme Bondarev & Kapitonova [221] retiennent une loi purement exponentielle :

$$\ln P_{eq} = a.T + b$$

D'autres encore, comme Selim [26], utilisent la loi d'Antoine :

$$\ln P_{eq} = 49,3185 - \frac{9459}{T}$$

où P_{eq} est exprimée en Pascal et T en Kelvin.

7.1.1.2 Solubilité du gaz dissous dans l'eau

La solubilité du méthane dans l'eau peut être calculée rigoureusement à partir de la pression et de la température ainsi que nous l'avons réalisé dans les sections 1.3.9 et 1.3.10. On peut aussi s'accomoder d'approximations plus simples basées sur une relation linéaire avec la température, comme le propose Rempel [222] :

$$c_{eq}(T) = c_{eq}(T_0) + A.(T - T_0)$$

où $c_{eq}(T_0)$ est la solubilité du gaz à une température de référence T_0 et à la pression considérée et où $A = 7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour le méthane et $A = 5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour le dioxyde de carbone.

Klauda & Sandler [223] rapportent un article de Davie & Buffett [224] où la concentration à l'équilibre à un endroit quelconque où règne la température T dépend de la concentration à l'équilibre à la base du champ d'hydrate où règne la température T_{max} selon la loi exponentielle :

$$c_{eq}(T) = c_{eq}(T_{max}) \cdot e^{\frac{T - T_{max}}{\tau}}$$

Dans les modèles présentés dans la littérature, il est fréquent d'exprimer la solubilité en fraction massique. Si l'on note c la fraction massique de chacun des 3 éléments (eau, méthane, troisième élément) dans la phase liquide, alors on a une équation de fermeture :

$$c_g + c_l + c_3 = 1$$

Pour des pressions inférieures à 150 bars et des températures inférieures à 20°C, la fraction molaire du méthane dans l'eau ne dépasse pas 3×10^{-3} . En l'absence de 3^{eme} élément, cela signifie que c_g est inférieur à 0,267 % et c_l supérieur à 99,7 %.

7.1.1.3 Stoechiométrie de l'hydrate

Le nombre d'hydratation N_h défini dans la section 1.3.4 en page 12 permet de calculer la fraction massique de méthane dans la phase hydrate :

$$n_g = \frac{\tilde{M}_{methane}}{\tilde{M}_{methane} + N_h \cdot \tilde{M}_{eau}}$$

ainsi que la fraction massique d'eau dans la phase hydrate :

$$n_l = \frac{N_h \cdot \tilde{M}_{eau}}{\tilde{M}_{methane} + N_h \cdot \tilde{M}_{eau}}$$

Naturellement, nous avons l'équation de fermeture suivante :

$$n_g + n_l = 1$$

Les masses molaires \tilde{M} de l'eau et du gaz sont données dans le tableau 1.11 en page 14. Lorsque l'hydrate est stoechiométrique ($N_h = 5,75$), nous avons $n_g = 13,41 \%$ et $n_l = 86,59 \%$. Quand le nombre d'hydratation est égal à 6, nous avons $n_g = 12,93 \%$ et $n_l = 87,07 \%$.

7.1.2 Ecoulement des fluides dans le milieu poreux

Dans tous les modèles rencontrés dans la littérature, l'écoulement des fluides dans un milieu poreux est décrit par la loi de Darcy (équation 2.4 en page 39) et, lorsqu'il s'agit d'un écoulement diphasique, par des perméabilités relatives (équations 2.8a et 2.8b en page 43). Notons qu'aucune étude concernant les hydrates connue de nous ne fait intervenir le terme de gravité dans cette loi. Par ailleurs, précisons que l'utilisation de la loi de Darcy pour chacun des fluides est légitime [225] lorsque :

- le fluide mouillant occupe préférentiellement les plus petits pores et le fluide non mouillant occupe préférentiellement les plus grands pores,
- les deux fluides sont séparés l'un de l'autre par des interfaces stables qui, en régime permanent, sont stationnaires et se comportent comme des partitions rigides.

Dans ce cas, chaque fluide peut être considéré comme hydrodynamiquement indépendant de l'autre fluide. Dans le cas contraire, des termes de couplages devront apparaître pour tenir compte de l'échange de quantité de mouvement entre les deux phases fluides.

La vitesse \vec{u} qui figure dans les lois de Darcy est appelée vitesse de Darcy ou vitesse de transport. Elle est liée à \vec{v} , la vitesse réelle des particules fluides, ou vitesse interstitielle, par la relation :

$$\vec{u}_g = \Phi_0 \cdot S_g \cdot \vec{v}_g \quad (7.1a)$$

$$\vec{u}_l = \Phi_0 \cdot S_l \cdot \vec{v}_l \quad (7.1b)$$

La différence entre la pression du gaz P_g et la pression de l'eau P_l est la pression capillaire P_c . Lorsque le milieu poreux contient exclusivement de l'eau et du gaz, elle peut être évaluée par l'équation 2.9 en page 43. Lorsqu'une phase solide est également présente (glace et/ou hydrate), cette équation est utilisable au prix de quelques modifications. Il faut tout d'abord remplacer S_l par la saturation normalisée en eau S_l^* définie par :

$$S_l^* = \frac{S_l}{1 - S_s}$$

où S_s est la saturation en solide, égale à zéro lorsque l'espace poreux ne contient que de l'eau et du gaz. Il faut ensuite remplacer Φ_0 par la porosité effective Φ_{lg} pour la circulation des deux fluides :

$$\Phi_{lg} = \Phi_0 \cdot (S_g + S_l) = \Phi_0 \cdot (1 - S_s)$$

Enfin, il faut noter que la perméabilité k représente dorénavant la perméabilité de la formation en présence d'hydrate et/ou de glace et qu'elle dépend de la saturation totale en solide S_s . Avec toutes ces précautions, la pression capillaire peut être calculée par :

$$P_c = \sigma_{lg} \cdot \cos \Theta_c \cdot J \left(\frac{S_l}{1 - S_s} \right) \cdot \sqrt{\frac{\Phi_0 \cdot (1 - S_s)}{k(S_s)}} \quad (7.2)$$

Il reste maintenant à définir une loi de variation de la perméabilité k en fonction de la porosité effective Φ_{lg} et de la perméabilité k_0 en l'absence de solide. L'approche de Masuda *et al.* [226] débouche sur une loi de puissance :

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = N \cdot \log \left(\frac{\Phi_{lg}}{\Phi_0} \right) \quad (7.3)$$

où le paramètre N est l'indice de réduction de la perméabilité que les auteurs font varier entre 2 et 20. L'étude de Jeannin *et al.* [227] propose la loi exponentielle de Cossé [228] :

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = a \cdot \left(\frac{\Phi_{lg}}{\Phi_0} - 1 \right) \quad (7.4)$$

où, pour des sédiments entre "fins" et "grossiers à moyens", a est de l'ordre de 16. Certains auteurs comme Yousif & Sloan [229] s'inspirent des travaux de Amys (1960) en prenant le modèle des cylindres parallèles pour représenter le milieu poreux et en considérant de plus que les hydrates forment un revêtement intérieur dans ces cylindres. Enfin, la loi 6.5 en page 122, déterminée expérimentalement, peut être utilisée. Les conséquences de l'emploi de l'une ou l'autre de ces lois seront discutées lors de l'application numérique au cas de Mallik 2L-38.

Phase	Volume	Masse de gaz	Masse d'eau
Matrice	$S_m \cdot \Phi_0$	0	0
Gaz	$S_g \cdot \Phi_0$	$\rho_g \cdot S_g \cdot \Phi_0$	0
Liquide	$S_l \cdot \Phi_0$	$c_g \cdot \rho_l \cdot S_l \cdot \Phi_0$	$c_l \cdot \rho_l \cdot S_l \cdot \Phi_0$
Hydrate	$S_h \cdot \Phi_0$	$n_g \cdot \rho_h \cdot S_h \cdot \Phi_0$	$n_l \cdot \rho_h \cdot S_h \cdot \Phi_0$
Glace	$S_i \cdot \Phi_0$	0	$\rho_i \cdot S_i \cdot \Phi_0$

TAB. 7.1 – Contenu d'un mètre cube de sédiment

En ce qui concerne les courbes de perméabilité relative, Bondarev & Kapitonova [221] proposent les deux relations suivantes :

$$k_{rg} = \begin{cases} \left(1 - \frac{S_l}{0,9}\right)^{3,5} \cdot (1 + 3 \cdot S_l) & \text{pour } 0 \leq S_l \leq 0,9 \\ 0 & \text{pour } 0,9 \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (7.5)$$

et

$$k_{rl} = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq S_l \leq 0,2 \\ \left(\frac{S_l - 0,2}{0,8}\right)^{3,5} & \text{pour } 0,2 \leq S_l \leq 1 \end{cases} \quad (7.6)$$

Quant à Moridis *et al.* [230], sans donner plus de détails, ils considèrent une fraction irréductible en eau de 0,2 et une saturation résiduelle en gaz de 0,05 dans le cas des sédiments de la zone de Mallik 2L-38.

7.1.3 Conservation de la matière dans le milieu poreux

Dans le cas général, il y a trois éléments qui sont conservés (le méthane CH_4 , l'eau H_2O et un troisième élément destiné à inhiber ou promouvoir la dissociation des hydrates). Par conséquent, il y a trois équations de conservation. Ces éléments sont présents dans les quatre phases traitées dans le problème : une phase liquide contenant l'eau, le méthane dissous et le troisième élément ; deux phases solides (la glace et l'hydrate) et une phase gazeuse contenant du méthane et de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau sera négligée car sa fraction molaire est inférieure à 0,1% sans hydrate et inférieure à 0,01% en présence d'hydrate [231]. Il est à noter que le modèle et le simulateur développés par Swinkels & Drenth [232] contient en outre deux composés hydrocarbonés.

Rempel & Buffett [222] sont les seuls à traiter la présence de gaz dissous dans l'eau. Cependant, ils ne considèrent pas de phase gazeuse. A l'inverse, toutes les autres études considèrent une phase gazeuse mais négligent le gaz dissous dans l'eau. A notre connaissance, seule l'étude de Jeannin *et al.* [227] traite les deux aspects à la fois. Cela rend obligatoire l'utilisation d'une méthode de résolution numérique puisque les solutions analytiques sont excessivement difficiles à manipuler.

En guise de support aux équations de conservation, le tableau 7.1 donne le contenu d'un volume $V = 1 \text{ m}^3$ de sédiment. Les masses volumiques des phases gazeuse, liquide, hydrate et glace sont notées ρ_g , ρ_l , ρ_h et ρ_i respectivement.

7.1.3.1 Conservation du méthane

Le méthane se trouve dans les phases liquide, gazeuse ou dans l'hydrate. Dans le cas général, le bilan massique fait donc intervenir la convection dans les deux phases fluides, la diffusion dans la phase liquide et s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi_0 \cdot \frac{\partial}{\partial t} [c_g \cdot \rho_l \cdot S_l + \rho_g \cdot S_g + n_g \cdot \rho_h \cdot S_h] = -div [\rho_g \cdot \vec{u}_g + c_g \cdot \rho_l \cdot \vec{u}_l] + \Phi_0 \cdot D_{CH_4} \cdot div [S_l \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c_g \cdot \rho_l)] \quad (7.7)$$

où D_{CH_4} est le coefficient de diffusion du méthane dissous dans la phase fluide. Comme nous le verrons plus tard, lors de l'étude d'un scénario de production de méthane à partir d'un champ d'hydrate, il est raisonnable et fréquent de négliger le méthane dissous dans l'eau. Dans ce cas, le bilan s'écrit

$$\Phi_0 \cdot \frac{\partial}{\partial t} [\rho_g \cdot S_g + n_g \cdot \rho_h \cdot S_h] = -div [\rho_g \cdot \vec{u}_g] \quad (7.8)$$

Notons également que la vitesse qui intervient dans le terme de divergence est la vitesse de Darcy. Enfin, il faut remarquer que nous faisons un bilan sur les molécules de CH_4 , qui se conservent au sens strict du terme puisque la molécule d'hydrate est considérée comme un assemblage de molécules de CH_4 et H_2O . En d'autres termes, la molécule CH_4 peut se trouver sous forme de gaz libre, sous forme de gaz dissous dans l'eau ou bien encore piégée dans une cavité de l'hydrate mais, quoiqu'il en soit, la quantité de méthane est invariante dans un système fermé. Ceci explique pourquoi il n'y a pas de terme source (ou puits) pour modéliser la cristallisation ou la dissociation des hydrates. *A contrario*, pour modéliser la formation des accumulations d'hydrates dans les sédiments à l'échelle de temps géologique, il faudrait ajouter le terme suivant dans le membre de droite, pour tenir compte de la méthano-génèse bactérienne (*Cf.* Davie & Buffet [224]) :

$$\frac{16.\rho_m.(1 - \Phi_0)}{30.\rho_l}.\lambda.\alpha$$

où α représente la fraction massique de carbone organique et λ la constante de vitesse de la méthanogénèse, reliées par la formule :

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = \vec{u}_m.\overrightarrow{\text{grad}}(\alpha_l) - \lambda.\alpha$$

et où la vitesse d'enfouissement de la matrice sédimentaire \vec{u}_m dépend du taux de sédimentation S selon l'expression :

$$\vec{u}_m = \frac{1 - \Phi_{(z=0)}}{1 - \Phi_{(z)}}.S.\vec{z}$$

avec une loi exponentielle pour la porosité :

$$\Phi_{(z)} = \Phi_{(z=0)}.e^{-\frac{z}{L}}$$

7.1.3.2 Conservation de l'eau

L'eau se trouve dans la phase liquide, dans la glace ou dans l'hydrate. Le bilan massique s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi_0.\frac{\partial}{\partial t} [c_l.\rho_l.S_l + \rho_i.S_i + n_l.\rho_h.S_h] = -\text{div} [c_l.\rho_l.\vec{u}_l] + \Phi_0.D_{\text{H}_2\text{O}}.\text{div} [S_l.\overrightarrow{\text{grad}}(c_g.\rho_l)] \quad (7.9)$$

et, lorsque la phase liquide est considérée comme contenant exclusivement de l'eau, nous avons l'expression simplifiée :

$$\Phi_0.\frac{\partial}{\partial t} [\rho_l.S_l + \rho_i.S_i + n_l.\rho_h.S_h] = -\text{div} [\rho_l.\vec{u}_l] \quad (7.10)$$

Notons que la vitesse qui intervient dans le terme de divergence est la vitesse de Darcy. De la même manière que pour le méthane, les molécules H_2O peuvent se trouver sous forme d'eau liquide, de glace ou bien dans la structure de l'hydrate. Pour un système fermé, la quantité de molécules H_2O est invariante et ceci explique l'absence d'un terme source (qui apparaîtrait si l'on avait choisi d'écrire la "conservation" des molécules d'hydrates).

Rempel & Buffett [222] ont étudié la formation d'une accumulation d'hydrates en l'absence de gaz libre et de glace. Dans ce cas, les saturations d'eau et d'hydrate sont liées par la relation de fermeture $S_h + S_l = 1$. Pour simplifier le traitement analytique de cette équation, les auteurs utilisent le fait que $n_l \approx 0,7$ (section 7.1.1.3) et $c_l \approx 0,997$ (section 7.1.1.2) sont proches de l'unité pour écrire :

$$\Phi_0.\frac{\partial}{\partial t} [(\rho_l - \rho_h).S_l] = -\text{div} [\rho_l.\vec{u}_l]$$

Ils considèrent ensuite que les masses volumiques de l'eau et de l'hydrate sont voisines (917 et 910 kg.m^{-3} respectivement lorsque la pression égale 100 bars) et concluent que l'écoulement est presque solénoïdal, c'est-à-dire à divergence nulle ou bien encore que la conservation de la masse prend la forme d'une conservation de volume. Cette approximation nous semble relativement audacieuse.

7.1.4 Conservation de l'énergie dans le milieu poreux

Certaines études comme celle de Yousif & Sloan [229] négligent le traitement thermique en considérant le cas d'une production par dépressurisation isotherme. L'argument invoqué est que, dans le cas où la pression de dissociation imposée est proche de la pression régnant initialement dans le champ, la dissociation est suffisamment lente et se déroule à la température initiale du réservoir. Dans la très grande majorité des études, les effets thermiques sont pris en compte.

7.1.4.1 Capacités calorifiques, coefficients adiabatique et de Joule-Thomson

Nous allons voir que le bilan énergétique fait intervenir l'énergie interne des corps considérés. Pour simplifier son expression, il est fréquent de recourir aux capacités calorifiques C_P et C_V ainsi qu'au coefficient adiabatique η et au coefficient de Joule-Thomson ε_P . Cette section donne les définitions correspondantes et quelques valeurs numériques représentatives.

Capacités calorifiques On distingue la capacité calorifique massique à pression constante :

$$C_P = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

de la capacité calorifique massique à volume constant :

$$C_V = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_V$$

La thermodynamique permet d'exprimer la différence entre ces deux valeurs en fonction du coefficient de dilatation cubique (ou isobare) α_P :

$$\alpha_P = \beta = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

et du coefficient de compressibilité isotherme χ_T :

$$\chi_T = \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

La loi suivante est valable pour un solide, un liquide ou un gaz :

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{\alpha_P^2}{\chi_T} \cdot \frac{\tilde{M}}{\rho} = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial \frac{\tilde{M}}{\rho}}{\partial T} \right)_P$$

où \tilde{M} est la masse molaire du corps considéré et ρ sa masse volumique. Pour un gaz parfait, cette loi se simplifie en $C_P - C_V = R/\tilde{M}$, appelée loi de Mayer. Le tableau 7.2 donne quelques valeurs numériques pour la différence $C_P - C_V$ à 0°C et 100 bars. Il permet de voir que C_P et C_V diffèrent de 24,3% dans le cas du gaz parfait, de 1,2% dans le cas du gaz réel, de 0,008% dans le cas de l'eau liquide et de 0,02% dans le cas de la silice. Ceci explique pourquoi nombre d'auteurs utilisent indifféremment C_P ou C_V pour les phases condensées.

Constantes adiabatique et de Joule-Thomson Les notations diffèrent selon les auteurs et les configurations étudiées. Parmi celles qui allègent l'écriture de l'équation de conservation de l'énergie, citons les deux plus fréquentes. Le coefficient adiabatique est défini par :

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s$$

Le coefficient de Joule-Thomson ou "throttling coefficient" est égal à :

$$\varepsilon_P = J = \delta = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

7.1. Etude bibliographique des modèles de production

Corps	C_P	M	ρ	α_P	χ_T	$C_P - C_V$
	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	kg.mol ⁻¹	kg.m ⁻³	K ⁻¹	Pa ⁻¹	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Méthane parfait	2139	1,6×10 ⁻²				520
Méthane réel	2139	1,6×10 ⁻²	88,34	7,6×10 ⁻³	1,1×10 ⁻⁷	25
Eau liquide	4186	1,8×10 ⁻²	1000	1,8×10 ⁻⁴	5×10 ⁻¹⁰	0,319
Quartz (SiO ₂)	295	6,0×10 ⁻²	2500	2,5×10 ⁻⁵	6,9×10 ⁻¹¹	0,06

TAB. 7.2 – Différence entre les capacités calorifiques massiques à P et V constants pour $T=0^\circ\text{C}$

Corps	C_P	ρ	α_P	η	ε_P
	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	kg.m ⁻³	K ⁻¹	K.m ³ .J ⁻¹	K.m ³ .J ⁻¹
Méthane réel	2140	89	7,65×10 ⁻³	1,11×10 ⁻⁵	+5,78×10 ⁻⁶
Eau liquide	4186	1000	1,8×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁸	-2,3×10 ⁻⁷
Quartz (SiO ₂)	295	2500	2,5×10 ⁻⁵	9,3×10 ⁻⁹	-1,3×10 ⁻⁶

TAB. 7.3 – Constantes pour calculer l'enthalpie et l'énergie interne à $T=0^\circ\text{C}$ et $P=100$ bars

Ces paramètres sont reliés par l'équation suivante, valable en toute rigueur pour tout corps (solide, liquide, gaz réel ou gaz parfait) :

$$\varepsilon_P \cdot \rho \cdot C_P + 1 = \alpha_P \cdot T = \eta \cdot \rho \cdot C_P$$

Pour un gaz parfait, $\varepsilon_P = 0$. Pour un gaz réel, il est possible de montrer que :

$$\varepsilon_P \cdot \rho \cdot C_P = \frac{T}{Z} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

où Z est la compressibilité du gaz. Le tableau 7.3 donne quelques valeurs numériques de ces constantes à 0°C et 100 bars.

Pour une transformation adiabatique ($dQ = 0$), nous avons la relation $dT = \eta \cdot dP$. Nous voyons ainsi qu'une dépressurisation adiabatique de 10 bars provoque une diminution de température égale à $5,6^\circ\text{C}$ pour le méthane gazeux et à $0,01^\circ\text{C}$ pour l'eau liquide. Ces chiffres laissent penser que la détente de Joule-Thomson ne concerne que le gaz, ainsi que le font Bondarev & Kapitonova [221] par exemple.

Cependant, dans le cas d'une transformation isotherme ($dT = 0$), la variation d'enthalpie est égale à $dH = \rho \cdot V \cdot dh = -V \cdot \varepsilon_P \cdot \rho \cdot C_P \cdot dP$ où V est le volume de la phase considérée. Examinons le cas d'un sédiment-type de Mallik 2L-38 (tableau 7.4 en page 136). Si le volume poreux est entièrement rempli par du méthane, le passage isotherme de 100 à 90 bars provoque une augmentation de l'enthalpie de 330 kJ. Si le fluide interstitiel est de l'eau, l'enthalpie subit une diminution de 290 kJ. Nous voyons que ces deux effets sont du même ordre de grandeur.

De ces deux remarques, nous concluons qu'il est hasardeux de négliger l'effet Joule-Thomson de l'eau *a priori*. De même, il est probable que le caractère réel ($\varepsilon_P \neq 0$) ou idéal ($\varepsilon_P = 0$) du gaz joue un rôle non négligeable sur le bilan énergétique. Dans ce qui suit, nous prenons ces deux effets en compte.

7.1.4.2 Bilan énergétique

Nous considérons ici le cas simplifié où la phase gazeuse ne contient que du méthane, la phase liquide que de l'eau et la phase hydrate du méthane et de l'eau dans des proportions fixes et indépendantes de la température et de la pression. La diffusion n'intervient donc pas. Le bilan énergétique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho e]_{eq} + \nabla (\rho_g \cdot h_g \cdot \vec{u}_g + \rho_l \cdot h_l \cdot \vec{u}_l) = \nabla (\lambda_{eq} \vec{\nabla} T) \quad (7.11)$$

où

$$\begin{aligned} [\rho e]_{eq} &= \Phi_0 \cdot (S_g \cdot \rho_g \cdot e_g + S_l \cdot \rho_l \cdot e_l + S_h \cdot \rho_h \cdot e_h + S_i \cdot \rho_i \cdot e_i + S_m \cdot \rho_m \cdot e_m) \\ \lambda_{eq} &= \Phi_0 \cdot (S_g \cdot \lambda_g + S_l \cdot \lambda_l + S_h \cdot \lambda_h + S_i \cdot \lambda_i + S_m \cdot \lambda_m) \end{aligned} \quad (7.12)$$

L'expression du terme conductif découle de l'hypothèse selon laquelle la conduction à travers les phases liquide, gazeuse et solides se déroule séparément mais simultanément, sans échange de chaleur entre les différentes phases (les cinq matériaux sont placés en parallèle). Il faut noter que d'autres modèles peuvent être appliqués pour définir une conductivité efficace à partir des conductivités thermiques des phases pures. En particulier, une moyenne géométrique pondérée par les volumes des phases a été proposée et semble donner des résultats plus proches de la réalité dans le cas d'un champ d'hydrate à l'échelle kilométrique.

Grâce à la relation fondamentale $H = U + PV$ et en notant que le volume massique est l'inverse de la masse volumique ρ , nous pouvons relier l'énergie interne massique e à l'enthalpie massique h par :

$$\rho e = \rho h - P$$

En utilisant cette relation et l'équation de fermeture des saturations, nous avons

$$[\rho e]_{eq} = \Phi_0 \cdot (S_g \cdot \rho_g \cdot h_g + S_l \cdot \rho_l \cdot h_l + S_h \cdot \rho_h \cdot h_h + S_i \cdot \rho_i \cdot h_i + S_m \cdot \rho_m \cdot h_m - P)$$

La différentielle de l'enthalpie massique h peut s'écrire

$$dh = C_P \cdot [dT - \varepsilon_P \cdot dP] \quad (7.13)$$

Nous en déduisons les deux égalités suivantes :

$$\vec{\nabla} h = C_P \cdot (\vec{\nabla} T - \varepsilon_P \cdot \vec{\nabla} P) \quad (7.14a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_P \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) \quad (7.14b)$$

Le coefficient de Joule-Thomson ε_P sera considéré comme nul pour les trois phases solides (matrice, hydrate, glace). Pour l'eau et le gaz, il n'est *a priori* pas nul. De la sorte, il est possible de montrer¹ que le bilan énergétique se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & [\rho C]_{eq} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \Phi_0 \cdot (1 + \varepsilon_{Pg} \cdot \rho_g \cdot C_{Pg} \cdot S_g + \varepsilon_{Pl} \cdot \rho_l \cdot C_{Pl} \cdot S_l) \cdot \frac{\partial P}{\partial t} - \Phi_0 \cdot L_h \cdot \rho_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} - \Phi_0 \cdot L_i \cdot \rho_i \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} \\ & = \nabla \left(\lambda_{eq} \cdot \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot C_{Pg} \cdot (\vec{\nabla} T - \varepsilon_{Pg} \cdot \vec{\nabla} P) \cdot \vec{u}_g - \rho_l \cdot C_{Pl} \cdot (\vec{\nabla} T - \varepsilon_{Pl} \cdot \vec{\nabla} P) \cdot \vec{u}_l \end{aligned} \quad (7.15)$$

où

$$[\rho C]_{eq} = \Phi_0 \cdot (S_g \cdot \rho_g \cdot C_{Pg} + S_l \cdot \rho_l \cdot C_{Pl} + S_h \cdot \rho_h \cdot C_{Ph} + S_i \cdot \rho_i \cdot C_{Pi} + S_m \cdot \rho_m \cdot C_{Pm}) \quad (7.16)$$

et

$$L_i = h_l - h_i \quad (7.17a)$$

$$L_h = n_g \cdot h_g + n_l \cdot h_l - h_h \quad (7.17b)$$

sont respectivement l'enthalpie de formation de la glace à partir d'eau et des hydrates à partir de gaz et d'eau liquide. Elles sont toutes deux comptées positivement. Concernant l'hydrate, le tableau 1.4 en page 5 nous donne l'enthalpie de formation des hydrates de méthane à partir d'une mole de gaz. Etant donné la définition d'une molécule d'hydrate donnée dans la section 1.2.1 et sachant que la masse molaire d'un hydrate de méthane dont le nombre d'hydratation est 5,89 est égale à 0,954 kg.mol⁻¹, l'énergie libérée lors de la formation d'1 kg d'hydrate est, en Joules :

$$L_h = 424580 - 136,9 \cdot T$$

où la température T est exprimée en degré Celsius et est comprise entre 0 et 25°C. Pour 0°C, nous avons $L_h = 4,246 \times 10^5$ J.kg⁻¹ et pour 10°C, $L_h = 4,232 \times 10^5$ J.kg⁻¹. Notons que cette enthalpie correspond à la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz libre et qu'elle diffère de celle de la réaction de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz dissous (section 1.2.2).

Concernant la glace, le Handbook CRC [47] nous indique que la chaleur latente de fusion de la glace est égale à $L_i = 3,34 \times 10^5$ J.kg⁻¹.

¹Se reporter à l'annexe G en page 183

7.2 Etude qualitative de la production du champ de Mallik 2L-38

Dans la section 7.3, nous proposons un modèle physique, mathématique et numérique pour évaluer la production de gaz à partir du champ autour de Mallik 2L-38. Au préalable, quelques remarques doivent être faites, notamment sur le rôle de la cinétique de dissociation des hydrates et sur les divers scénarios de production envisageables. Elles s'appuient sur les données de champ rassemblées dans le tableau 7.4. Nous désignons par *hydrate Mallik* les hydrates dont les propriétés sont celles que l'on rencontre à la profondeur de 910 mètres et à la température de 7,6°C.

7.2.1 Influence de la cinétique de la réaction de dissociation

7.2.1.1 Remarques sur les travaux de Kim *et al.*

Kim *et al.* [233] ont étudié la cinétique de dissociation des hydrates et proposé une relation que l'on rencontre parfois dans les modèles de production de champs d'hydrate. Ces auteurs suggèrent que la vitesse est proportionnelle à la surface de l'hydrate A_s ainsi qu'à une force motrice définie comme la différence de fugacité :

$$\frac{\partial n_h}{\partial t} = -K.A_s.(f_{eq}-f)$$

où f est la fugacité du méthane à la température T et pression P régnant à l'endroit considéré et où f_{eq} est la fugacité du méthane à la température T et à la pression d'équilibre H-LW-V correspondante $P_{eq}(T)$. Certains articles, comme celui de Yousif *et al.* [229], simplifient cette expression en définissant la force motrice par une différence de pression. Pour estimer K , qui ne dépend pas de n_h , les auteurs réalisent des expériences où des billes d'hydrates se dissocient. Ils montrent ainsi que la constante de dissociation K suit une loi d'Arrhénius :

$$K = K_0.e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

où $K_0 = 1,24 \times 10^5 \text{ mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et où $\Delta E = 7,83 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$.

Dans l'expérience de Kim *et al.*, les particules d'hydrates en dissociation sont dans un réacteur agité, ce qui a pour effet d'assurer un bon contact liquide/hydrate en arrachant les bulles de gaz pour les mettre dans la phase gazeuse bulk. Dans un milieu poreux, en revanche, les écoulements sont faiblement énergétiques et le gaz libéré reste au voisinage de la particule d'hydrate, sous forme de bulles ou de film gazeux. Cela crée une résistance importante au transfert de chaleur et donc la température de la surface de l'hydrate est différente (plus faible) de celle dans le cas de Kim *et al.* Par ailleurs, la petite taille des bulles peut introduire des effets capillaires et, dans ce cas, la fugacité du méthane f est plus élevée que dans le cas de Kim *et al.* Pour ces deux raisons, la simple transposition des équations de Kim *et al.* ne nous semble pas pertinente pour modéliser la cinétique de dissociation des hydrates dans les milieux poreux.

7.2.1.2 Analogie entre bouchons d'hydrate et milieux poreux hydratés

Nguyen Hong [82] a réalisé des expériences de dissociation de bouchons d'hydrates par dépressurisation. Ses résultats indiquent que la dissociation se réalise en deux étapes successives. Tout d'abord, la baisse de pression se propage depuis la phase fluide bulk qui entoure le bouchon vers le fluide interstitiel contenu dans les pores du bouchon. Cette dépressurisation induit la dissociation d'une (petite) partie des hydrates, de manière homogène dans tout le bouchon, jusqu'à ce que la température diminue et atteigne la température d'équilibre pour la nouvelle pression imposée. Cette première phase est très rapide, de l'ordre de quelques minutes. Dans un deuxième temps, les hydrates se dissocient radialement, depuis la périphérie vers le coeur du bouchon, à un rythme imposé par le flux conductif de chaleur provenant de l'extérieur. La durée de cette étape varie entre plusieurs heures et plusieurs jours. Dans aucune de ces deux étapes, la cinétique de la réaction de dissociation ne se montre limitante.

Par analogie, nous considérons que ces phénomènes se produisent également dans un milieu poreux constitué d'un squelette rocheux inerte et d'un mélange d'hydrate et d'eau (ou de gaz). Il s'ensuit que la dissociation des hydrates dans un champ comme Mallik sera contrôlée par les transferts de masse et/ou de chaleur mais pas par la cinétique de la réaction de dissociation.

Propriété	Symbole	Valeur nominale	Unité
Porosité	Φ_0	30	%
Superficie du champ Mallik		10	km ²
Profondeur de la base du domaine de stabilité		1106	m
Pression à la base du domaine de stabilité		109,8	bars
Température à la base du domaine de stabilité		14,0	°C
Profondeur de la base du permafrost	z_I	648	m
Température à la base du permafrost	T_I	-1	°C
Profondeur de la couche étudiée		910	m
Epaisseur de la couche		24	m
Pression initiale		87,3	bars
Température initiale		7,6	°C
Nombre d'hydratation de l'hydrate Mallik	N_h	5,89	-
Fraction massique d'eau dans l'hydrate Mallik	n_l	86,87	%
Fraction massique de gaz dans l'hydrate Mallik	n_g	13,13	%
Volume de gaz dans l'hydrate Mallik		0,1834	Nm ³ .kg ⁻¹
Compressibilité du méthane Mallik	Z	0,837	-
Saturation initiale en hydrate	S_{h0}	64	%
Masse volumique de l'eau	ρ_l	1000	kg.m ⁻³
Masse volumique de la glace	ρ_i	917	kg.m ⁻³
Masse volumique de l'hydrate Mallik	ρ_h	910	kg.m ⁻³
Masse volumique de la matrice	ρ_m	2500	kg.m ⁻³
Masse volumique du gaz à Mallik	ρ_g	71,7	kg.m ⁻³
Enthalpie de dissociation de l'hydrate à 10°C	L_h	423,2	kJ.kg ⁻¹
Enthalpie de dissociation de la glace	L_i	334	kJ.kg ⁻¹
Capacité calorifique massique de l'hydrate	C_{Ph}	1883	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Capacité calorifique massique de la matrice	C_{Pm}	1500	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Capacité calorifique massique de l'eau liquide	C_{Pl}	4186	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Masse molaire de l'hydrate Mallik		0,954	kg.mol ⁻¹
Volume molaire de l'hydrate Mallik		$1,0586 \times 10^{-3}$	m ³ .mol ⁻¹
Flux géothermique	G_Q	0,055	W.m ⁻²
Gradient thermique	G_T	0,0328	K.m ⁻¹
Gradient de pression	G_P	9840	Pa.m ⁻¹
Perméabilité intrinsèque de la formation	k_0	$3,51 \times 10^{-11}$	m ²
Viscosité dynamique de l'eau	η_l	$1,307 \times 10^{-3}$	Pa.s
Viscosité dynamique du méthane	η_g	$1,388 \times 10^{-5}$	Pa.s

TAB. 7.4 – Données du champs Mallik 2L-38

7.2.2 Trois scénarios de production

Nous étudions ci-dessous divers scénarios, avec pour objectif de maximiser la production de gaz et en minimisant celle d'eau.

Les taux de production peuvent être comparés à ceux du champ de Messoyakah en Sibérie où la production de gaz imputable à la dissociation d'hydrates est estimée à $4,92 \times 10^9 \text{ m}^3$ et où le débit annuel moyen est de l'ordre de $6 \times 10^6 \text{ m}^3$ ([8]). Par ailleurs, en mer du Nord, le champ de gaz d'Alwyn produit $2,7 \times 10^9 \text{ m}^3$ par an. Le gisement norvégien de Troll, en mer du Nord également, est classé dans les super-géants. Sa production annuelle est de $20 \times 10^9 \text{ m}^3$ et peut durer 60 ans. En Indonésie, les champs de Tambora et de Tunu produisent annuellement $2,9 \times 10^9 \text{ m}^3$.

Pour dégager les grandes tendances, nous allons appliquer nos réflexions au cas de Mallik 2L-38 et, plus précisément, étudier la couche de 24 mètres d'épaisseur centrée à une profondeur de 910 m de profondeur. Sa porosité est $\Phi_0 = 30\%$ (section 3.4.4 en page 60) et la saturation initiale en hydrate est de 64% (section 3.4.6 en page 61). A l'état initial, un mètre cube de sédiment contient ainsi 174,7 kg d'hydrates, 108 kg d'eau liquide et 1750 kg de roche. La chaleur latente de dissociation des hydrates en eau liquide et en gaz étant égale à $423,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ (tableau 1.4 en page 5), la dissociation des hydrates contenus dans un mètre cube de sédiment absorbe 73,99 MJ.

7.2.2.1 Production par dépressurisation classique

Dans ce scénario, le champ est dépressurisé. La dissociation des hydrates s'accompagne d'une diminution de la température du milieu environnant qui cède de la chaleur sensible.

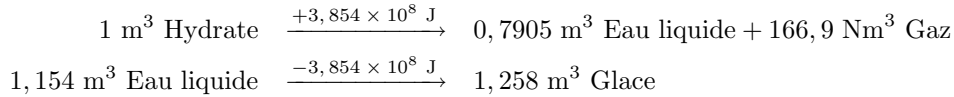
Etudions les conditions nécessaires à la dissociation des hydrates sans formation de glace. Pour les hydrates de méthane, cela signifie que la pression imposée au niveau du puits est supérieure à 25,84 bars. Nous étudions un mètre cube de sédiment. Le passage de chacun des composants h , l et m de $7,6^\circ\text{C}$ à 0°C libère une énergie de 2,50 MJ, 3,43 MJ et 19,95 MJ, soit un total de 25,88 MJ. Par conséquent, dans le cas de Mallik 2L-38, la chaleur sensible du réservoir n'est pas suffisante pour permettre une dissociation totale des hydrates sans formation de glace. Comme ces 25,88 MJ représentent 34,98% de l'énergie nécessaire à la dissociation totale des hydrates, seule cette proportion sera dissociée. Cela correspond à la dissociation de 61,1 kg. La quantité d'hydrate à la fin de cette dépressurisation quasi-adiabatique sera donc de 113,6 kg soit $0,125 \text{ m}^3$. En d'autres termes, la saturation passe de 64% à 41,6% durant cette première étape.

Le reste de la dissociation est contrôlé par les apports de chaleur par conduction. Au minimum, le flux de chaleur est le flux géothermique stationnaire, égal à $0,055 \text{ W.m}^{-2}$. Dans ce cas, pour atteindre la différence entre la chaleur absorbée par la dissociation des hydrates et la chaleur sensible libérée par le milieu environnant, soit 48,11 MJ, il faut une durée de 28 ans. En d'autres termes, il faut 28 ans pour dissocier les 113,6 kg d'hydrates résiduels contenus dans un mètre cube de sédiment. Sachant qu'un kilogramme d'hydrates renferme $0,1834 \text{ m}^3$ de gaz dans les conditions STP, la production annuelle durant cette deuxième étape est égale à $0,7511 \text{ m}^3$ de gaz par mètre carré. Pour un champ de 10 km^2 , la production annuelle est donc de $7,511 \times 10^6 \text{ m}^3$ de gaz. En réalité, l'énergie provient du centre de la terre par conduction mais il faut ajouter la contribution des sédiments autour de la couche d'hydrates, qui voient leur température diminuer par conduction.

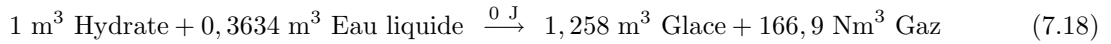
En résumé, une production de Mallik par dépressurisation sans formation de glace est essentiellement contrôlée par les transferts de masse dans la première étape et par les transferts de chaleur dans la seconde. En supposant négligeables les transferts de masse dans la seconde étape, elle permet d'avoir une production annuelle de $7,511 \times 10^6 \text{ m}^3$ de gaz. A titre de comparaison, la production annuelle de Messoyakah imputable aux hydrates est de l'ordre de $6 \times 10^6 \text{ m}^3$ [8]. Cette capacité de production est à moduler par deux effets contradictoires. D'une part, le flux de chaleur est en réalité plus important car la baisse de température du sédiment environnant (par conduction) libère une énergie additionnelle qui accélère la dissociation des hydrates. Une étude numérique sur un logiciel commercial (Femlab par exemple) donnerait sans doute un ordre de grandeur réaliste. D'autre part, les transferts de masse peuvent devenir limitants. Ceci dit, dans le cas de Mallik où la perméabilité est relativement élevée, cette limitation n'a probablement pas lieu d'être considérée.

7.2.2.2 Production par dépressurisation assistée par la glace

Une fois le réservoir relaxé, la dépressurisation s'effectue en pompant vers la surface l'eau et/ou le gaz qui se trouvent en profondeur. La méthode précédente peut donc être appliquée en pompant jusqu'à atteindre 25,84 bars. A ce moment, la température du milieu est juste égale à 0°C et le milieu poreux contient environ 42% d'hydrate et 58% d'eau liquide. Sur le diagramme de phase 1.1 en page 8, le système se trouve alors au point quadruple Q_1 où deux équilibres sont réalisés simultanément. Le premier entre la glace et l'eau liquide et le second entre l'hydrate et l'eau liquide et le gaz. Les réactions correspondantes sont traditionnellement écrites en termes de moles mais, connaissant le volume molaire des constituants, il est possible de les réécrire en termes de volumes :



La combinaison de ces deux équations est la réaction athermique



Nous voyons ainsi que les hydrates peuvent se dissocier et libérer du gaz sans que la température du système n'évolue ni qu'aucun apport d'énergie ne soit nécessaire. La seule condition à remplir est la présence d'eau liquide qui se transformera en glace et libérera *in-situ* la chaleur nécessaire à la dissociation de l'hydrate. Si l'eau liquide vient à faire défaut, la dissociation des hydrates nécessitera un autre apport de chaleur. Ce dernier peut être un prélèvement *in situ* de la chaleur sensible du milieu environnant, accompagnée d'une baisse de température ou bien un apport de chaleur par conduction ou convection.

Dans le cas de Mallik 2L-38, après la première étape où la chaleur requise pour la dissociation des hydrates provenait de la chaleur sensible du milieu environnant, la saturation en hydrate était de 42%. Puisque la dissociation d'un mètre cube d'hydrate s'accompagne de la formation de 1,258 mètres cubes de glace, la saturation en solide $S_s = S_h + S_i$ dans l'espace poreux va progressivement passer de 42% à 53%, ce qui reste en deça du seuil de percolation déterminé expérimentalement aux environs de 74%. Le gaz libéré par la dissociation des hydrates peut donc se mouvoir librement vers le puits de soutirage.

Dans la deuxième étape de ce scénario, la dissociation des hydrates est exclusivement contrôlée par les transferts de matière à travers le milieu poreux et une simulation est nécessaire pour quantifier les débits de production possibles et dimensionner les pompes nécessaires au maintien d'une pression de 25,84 bars au niveau du puits. Un avantage que procure cette méthode de production réside dans le fait que l'eau transformée en glace reste en place et qu'ainsi la quantité d'eau à extraire par le puits est minimisée.

7.2.2.3 Production par injection d'eau chaude

Dans le cas où la pression du réservoir est maintenue quasiment constante durant l'injection d'eau chaude, la température de cette dernière doit être juste supérieure à la température d'équilibre pour la pression considérée, à savoir 11,8°C pour une pression de 87,3 bars.

La quantité de chaleur à apporter est donc la somme de deux termes. Le premier correspond à une augmentation de la température du réservoir sans dissociation et le second à la chaleur latente de dissociation des hydrates. Pour un mètre cube de sédiment, il faut 14,30 MJ pour augmenter la température de 4,2°C. La dissociation des hydrates contenus dans ce cube requiert 73,99 MJ. C'est donc un total de 88,29 MJ.m⁻³ qu'il faut fournir pour dissocier les hydrates.

Par ailleurs, chaque mètre cube de sédiment contient 174,7 kg d'hydrates, soit 32,04 Nm³ de gaz. Sachant que le pouvoir calorifique du gaz est aux alentours de 10 kWh.m⁻³ soit 3,6×10⁷ J.m⁻³, la puissance calorifique du gaz piégé dans un mètre cube de roche est 1,153×10⁹ J, soit 13 fois plus que l'énergie requise pour obtenir ce gaz. De ce point de vue, ce procédé est donc rentable.

Supposons que l'on traite une formation comme Mallik 2L-38, de 10 km² et de 24 mètres d'épaisseur, soit 2,4×10⁸ m³. Il faut une énergie totale de 2,119×10¹⁶ J, soit une puissance de 22,4 MW sous forme d'eau chaude pour dissocier entièrement le champ en 30 ans.

L'injection d'eau chaude peut être combinée à une diminution de la pression du champ. Pour rester juste au dessus de 0°C, la pression doit être abaissée jusqu'à 25,84 bars environ et la quantité d'énergie à apporter

pour dissocier les hydrates est de $48,11 \text{ MJ.m}^{-3}$. Par conséquent, la puissance nécessaire pour exploiter Mallik 2L-38 en 30 ans est réduite à 12,2 MW et le rapport énergétique devient égal à 24.

Si l'eau chaude a une température de 80°C dans le puits d'injection, le débit doit être de $78,5 \text{ kg.s}^{-1}$ dans le premier cas et $42,8 \text{ kg.s}^{-1}$ dans le second. A titre de comparaison, le débit moyen d'une grosse lance de sapeur-pompier est de 20 kg.s^{-1} . Par ailleurs, les installations classiques de forage pétrolier sont équipées de pompes de surface dont le débit est de l'ordre de 1 à 5 kg.s^{-1} . Récemment, le test d'injection d'eau chaude sur le site Mallik 2L-38 était caractérisé par un débit de $6,7 \text{ kg.s}^{-1}$ et une température de 60°C . Même si une évaluation plus fine du scénario est nécessaire, il peut s'avérer attractif; notamment dans le cas où de fortes dépressions ne peuvent pas être appliquées (aspirations de sable dans le puits de soutirage, fissuration de la matrice sédimentaire, ...)

7.2.3 Synthèse

Nous avons vu que la modélisation de la production d'un champ d'hydrates n'a pas lieu de faire intervenir la cinétique de la réaction de dissociation mais que seuls interviennent les transferts de masse et de chaleur. Trois scénarios sont envisageables et aucun n'est à rejeter catégoriquement. Les deux scénarios basés sur la dépressurisation sont étudiés dans le détail dans la section 7.3. Par rapport au procédé classique de production par dépressurisation, la production assistée par la formation de glace est caractérisée par l'absence de limitations dues aux transferts de chaleur et par le fait qu'une grande partie de l'eau reste en place. Ces deux avantages sont à comparer à la nécessité d'utiliser des installations de surface puissantes pour créer une faible pression dans le puits de soutirage (25,8 bars).

7.3 Etude quantitative de la production du champ de Mallik 2L-38

Comme nous l'avons indiqué en tête de chapitre, il s'agit ici d'établir un modèle unidimensionnel basé sur les données pétrophysiques réelles du champ Mallik 2L-38. Sa grande perméabilité (section 3.4.7 en page 62) et la teneur élevée en eau nous obligent à considérer l'eau comme une phase mobile, même en présence d'hydrates. Nous considérons que la dissociation se déroule non pas à une interface mais sur une zone étendue. La formulation du problème est faite de manière à étudier deux scénarios de production : la dépressurisation simple et la dépressurisation assistée par formation de glace.

7.3.1 Pression, température et stabilité des hydrates

Nous supposons que le profil de pression ne présente pas d'anomalie et qu'il peut être décrit par la loi :

$$P_{(z)} = P_{atm} + G_P.z \quad (7.19)$$

Pour le champ Mallik-2L, nous suivons Bily & Dick (section 3.4.2 en page 59) en prenant un gradient de pression G_P égal à 9840 Pa.m^{-1} . La profondeur z , comptée positivement, est exprimée en m et P est en Pa. Concernant la température, le profil initial de température est déterminé par la base du permafrost, à une profondeur $z_I = 648 \text{ m}$, où règne une température $T_I = -1^\circ\text{C}$. Le gradient thermique G_T étant $0,0328 \text{ K.m}^{-1}$, nous pouvons écrire :

$$T_{(z)} = T_I + G_T.(z - z_I) \quad (7.20)$$

Avec ces conditions initiales, la base du domaine de stabilité des hydrates se trouve à une profondeur de 1106 m. La pression y est égale à 109,8 bars et la température vaut $14,0^\circ\text{C}$. Cette valeur diffère légèrement de la valeur réelle car il n'est pas tenu compte de la salinité qui décale les frontières du domaine de stabilité de l'hydrate. Pour décrire cette dernière, nous utilisons l'équation 1.1 introduite en page 9. Il s'agit d'une interpolation de valeurs expérimentales valable pour les hydrates de méthane.

7.3.2 Conservation de la masse

7.3.2.1 Densités de l'hydrate et du gaz

La masse volumique ρ_h de l'hydrate est calculée grâce aux éléments donnés dans la section 1.3.5 en page 13 : $\rho_h = 790,27 + 703,87/n$ où n est le nombre d'hydratation défini dans la section 1.3.4 en page 12. Dans

les conditions de pression et température de Mallik 2L-38, le nombre d'hydratation de l'hydrate de méthane est de l'ordre de 5,89, ce qui conduit à une masse volumique de $\rho_h = 910 \text{ kg.m}^{-3}$.

La masse volumique ρ_g du gaz dépend étroitement de la pression et de la température :

$$\rho_g = (\tilde{M}_g.P)/(Z_{(P,T)}.R.T)$$

où $M_g = 16,043 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Sur le domaine $[50-100]\text{bars} \times [0-14]^\circ\text{C}$, la compressibilité Z du méthane gazeux peut être approchée à moins de 0,4% près par l'expression :

$$Z = (2,8415 \times 10^{-10}.T - 1,96822 \times 10^{-8}).P + 8,7295 \times 10^{-5}.T + 0,97934$$

où T est en degré Celsius et P en Pascal.

La masse molaire et le volume molaire d'un tel hydrate sont de $0,954 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $1,0486 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$. Ces deux valeurs sont obtenues en considérant qu'une molécule d'hydrate est composée de 46 molécules d'eau et $46/n$ molécules de méthane où $n = 5,89$ est le nombre d'hydratation.

7.3.2.2 Conservation du méthane

D'une manière générale, la conservation du méthane s'exprime par l'équation 7.7 en page 130. Dans le cas de Mallik-2L, à l'état initial, un mètre cube de sédiment contient $0,192 \text{ m}^3$ d'hydrates et $0,108 \text{ m}^3$ d'eau liquide. Or, quelle que soit la température, la fraction molaire du méthane dans l'eau sous 110 bars est inférieure à $3,2 \times 10^{-3}$. Par conséquent, la quantité de gaz dissous dans l'eau (19,2 moles) est largement inférieure à la quantité de gaz contenu dans les hydrates (824 moles). De ceci, nous pouvons conclure que $c_g = 0,02 \ll 1$ et négliger la diffusion. Ceci nous permet d'utiliser l'équation de conservation 7.8 en page 130.

7.3.2.3 Conservation de l'eau

Pour l'eau, nous utiliserons le fait que la fraction de gaz dissout est faible pour approcher c_l par 1 (un) et utiliser l'équation de conservation 7.10 en page 131.

7.3.3 Conservation de la quantité de mouvement

Nous considérons que la matrice, la glace et l'hydrate sont immobiles et que l'eau et le gaz sont mobiles. Nous modélisons leur écoulement par la loi de Darcy, selon les équations 2.8a et 2.8b en page 43.

7.3.3.1 Perméabilités absolue et relatives

La perméabilité k qui intervient dans les équations 2.8a et 2.8b dépend de la perméabilité intrinsèque k_0 de la formation et de la saturation en solide S_s qui occupe l'espace poreux. Dans le cas de Mallik, les grains formant les couches où les hydrates sont observés en grande quantité ont une taille de $\Phi = 2$ à 2,5. En utilisant la corrélation de Kozeny-Carman (section 2.2.3.4 en page 41), nous pouvons calculer la perméabilité intrinsèque de la formation : $k_0 = 3,51 \times 10^{-11} \text{ m}^2$. Cette valeur est assez différente de la valeur mesurée par Winters (section 3.4.7 en page 62).

Pour calculer k en fonction de S_s , nous allons successivement appliquer la formule de Masuda *et al.* (équation 7.3 en page 129), la formule de Jeannin *et al.* (équation 7.4 en page 129) et notre propre corrélation (équation 6.4 en page 119).

Pour les perméabilités relatives, nous utilisons les équations 7.5 et 7.6 proposées par Bondarev & Kapitounova [221] et présentées en page 129.

7.3.3.2 Pression capillaire

Dans le cas de Mallik, la zone étudiée se trouve à une profondeur de 900 mètres environ. La pression capillaire $P_c = P_g - P_l$ peut être évaluée par la formule de Leverett (équation 7.2 en page 129). Les développements de la section 3.3.1.2 en page 56 donne une valeur de $0,0611 \text{ J.m}^{-2}$ pour l'énergie de surface eau/méthane sous 100 bars. Pour l'angle de contact, nous prenons la valeur moyenne de 65° . Sur une assez large gamme de

saturation en eau S_l^* , la figure 2.1 en page 44 nous montre que la fonction J de Leverett oscille aux alentours de 0,5. Considérant une saturation en hydrate de $S_s = 64 \%$ et une porosité $\Phi_0 = 30 \%$, cela conduit à Φ_{lg} de l'ordre de 10,8%. En supposant que la perméabilité k est 100 fois plus faible que k_0 lorsque la saturation en hydrate est égale à 64%, nous avons $k = 3,51 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.

Avec ces données numériques, la formule de Leverett conduit à une pression capillaire de $7,2 \times 10^3 \text{ Pa}$ environ. Cette valeur est négligeable devant la pression de $9 \times 10^6 \text{ Pa}$ qui règne au niveau de la couche étudiée. Nous considérons donc que $P_g = P_l = P$. Par conséquent, dans le cas uni-dimensionnel et en négligeant l'influence de la pesanteur, l'écoulement du gaz et de l'eau sera modélisé par les équations

$$u_l = \frac{-k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (7.21a)$$

$$u_g = \frac{-k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (7.21b)$$

où l'axe [Ox] est dirigé vers le centre de la terre. Les axes [Ox] et [Oz] sont parallèles et tous deux dirigés vers le centre de la terre. Ils se distinguent par leur origine : la profondeur $z = 0$ correspond à la surface de la terre tandis que l'origine $x = 0$ correspond à la profondeur du sommet de la zone discrétisée (la base du permafrost en l'occurrence). Se reporter au schéma 7.1 en page 147.

7.3.3.3 Viscosité de l'eau

La viscosité η_l de l'eau est calculée par l'équation suivante, introduite dans la section 6.2.2.3 en page 105 :

$$\log_{10} \eta_l = \frac{1301}{998,333 + 8,1855(T - 20) + 0,00585(T - 20)^2} - 4,30233$$

Cette équation est valable pour une température T , exprimée en degré Celsius, comprise entre 0 et 20°C. La viscosité η_l est exprimée en Pa.s et elle varie entre $1,002 \times 10^{-3}$ et $1,787 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ sur cette gamme de température. La valeur à 10°C est $\eta_l = 1,307 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

7.3.3.4 Viscosité du méthane

Tout d'abord, il faut estimer la viscosité η^0 du gaz à pression atmosphérique en fonction de la température. D'après le Handbook CRC [47], pour les gaz non polaires,

$$\eta^0 = \frac{4,610.T_r^{0,618} - 2,04.e^{-0,449.T_r} + 1,94.e^{-4,058.T_r} + 0,1}{10^7 \cdot \xi}$$

avec

$$\xi = T_c^{1/6} \cdot M^{-1/2} \cdot P_c^{-2/3}$$

où η^0 est en Pa.s, T_c est la température critique en K, M est la masse molaire en g.mol⁻¹ et P_c la pression critique en atmosphères. La température réduite T_r est le rapport de la température T en K sur la température critique T_c . Pour le méthane, nous avons $T_c = 190,6 \text{ K}$ et $P_c = 44,81 \text{ atm}$ et $M = 16,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par conséquent, la viscosité dynamique s'exprime par la relation

$$\eta^0 = \frac{4,610.T_r^{0,618} - 2,04.e^{-0,449.T_r} + 1,94.e^{-4,058.T_r} + 0,1}{1,503 \times 10^7}$$

Pour des températures de 0, 20 et 40°C, la viscosité η^0 est égale à $1,008 \times 10^{-5}$, $1,073 \times 10^{-5}$ et $1,136 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Ces données sont correctement approchées par une loi affine sur le domaine compris entre 0 et 40°C :

$$\eta^0 = (100,8 + 0,321.T) \times 10^{-7}$$

où η^0 est en Pa.s et T en degré Celsius.

L'influence de la pression peut se calculer par la corrélation suivante, due à Stiel & Thodos et trouvée dans le Handbook CRC :

$$\eta = \eta^0 + \frac{R^4 - 1}{\xi}$$

avec

$$R = 1,0230 + 0,23364.\rho_r + 0,58533.\rho_r^2 - 0,40758.\rho_r^3 + 0,093324.\rho_r^4$$

où ρ_r est la masse volumique réduite définie par

$$\rho_r = \frac{M.P}{Z_{(P,T)}.RT.\rho_c}$$

où M est la masse molaire en kg.mol^{-1} , P est la pression en Pa, Z est la compressibilité, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T est la température en K et ρ_c est la masse volumique critique du gaz, égale à 162 kg.m^{-3} pour le méthane. Pour une température de 20°C , la viscosité dynamique est égale à $1,171 \times 10^{-5}$, $1,348 \times 10^{-5}$ et $1,648 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour 50, 100 et 150 bars respectivement.

Finalement, de manière approchée, la viscosité du méthane peut se calculer par l'expression suivante :

$$\eta_g = (105,19 + 0,321.T + 2,466 \times 10^{-13}.P^2 - 1,59 \times 10^{-7}.P) \times 10^{-7}$$

où la viscosité η_g est en $\text{Pa}\cdot\text{s}$, la température T en degré Celsius et la pression P en Pa. Dans la fenêtre $[0 - 40]^\circ\text{C} \times [50 - 150]\text{bars}$, la viscosité du gaz se trouve entre $1,106 \times 10^{-5}$ et $1,711 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. La valeur moyenne sur cette fenêtre est $\eta_g = 1,388 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

7.3.4 Conservation de l'énergie

Nous utilisons l'équation 7.15 proposée dans la section 7.1.4.2 en page 134.

7.3.5 Conditions initiales et aux limites

7.3.5.1 Conditions initiales

A l'état initial, la pression du champ d'hydrate est homogène et égale à P_{init} car sa faible épaisseur nous permet de négliger l'effet de la pesanteur. La température varie linéairement avec la profondeur selon le gradient thermique $G_T = 0,0328 \text{ K.m}^{-1}$; elle vaut -1°C à la base du permafrost située à 648 mètres de profondeur. Les saturations initiales en gaz et en glace sont nulles partout dans le champ; la saturation en hydrate est égale à 64% et celle en eau à 36%.

7.3.5.2 Conditions aux limites

Les conditions aux limites concernent la pression et la température. Nous considérons le cas où le champ d'hydrate est délimité, en haut et en bas, par des couches de très faible perméabilité empêchant tout flux convectif de matière. Quant à la température, nous étudions le cas où elle reste constante et égale à sa valeur initiale en deux points éloignés du champ : $T_{sup} = -1^\circ\text{C}$ à $z_{sup} = 648 \text{ m}$ de profondeur et $T_{inf} = 17,1^\circ\text{C}$ à $z_{inf} = 1200 \text{ mètres}$ de profondeur. Pour mémoire, le champ étudié s'étend entre $z_{haut} = 910$ et $z_{bas} = 934$ mètres de profondeur. Au niveau de l'interface entre le champ d'hydrate et la zone située au-dessus, l'égalité des flux conductifs de chaleur s'écrit :

$$\bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_{haut}^-} = \lambda_{eq} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_{haut}^+}$$

où $\bar{\lambda} = 1,68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la conductivité thermique des zones supérieure et inférieure. Par symétrie, nous avons :

$$\lambda_{eq} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_{bas}^-} = \bar{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_{bas}^+}$$

7.3.5.3 Gestion du puits de soutirage

Nous étudions le scénario où le gaz et l'eau sont extraits grâce à un puits de production. Pour se rapprocher des conditions opératoires réelles, le débit massique total Q est imposé et la pression au fond du puits dépend de la réponse du réservoir à cette sollicitation.

Le puits étant situé à l'intérieur du domaine étudié et non à l'une de ses extrémités, les flux de gaz Q_g et de liquide Q_l pénétrant dans le puits sont chacun la somme de deux contributions : un flux venant du haut du puits, noté avec l'exposant *moins*, et un flux venant des couches plus profondes, noté avec l'exposant *plus*. Pour chacun de ces quatre flux partiels, comptés algébriquement, nous pouvons écrire la loi de Darcy :

$$\begin{aligned} Q_g^- &= -\Sigma \cdot \rho_g^- \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \right)^- \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)^- \geq 0 \\ Q_g^+ &= -\Sigma \cdot \rho_g^+ \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \right)^+ \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)^+ \leq 0 \\ Q_l^- &= -\Sigma \cdot \rho_l^- \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \right)^- \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)^- \geq 0 \\ Q_l^+ &= -\Sigma \cdot \rho_l^+ \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \right)^+ \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)^+ \leq 0 \end{aligned}$$

Les quatre débits partiels sont liés aux débits Q , Q_g et Q_l par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} Q_g &= |Q_g^-| + |Q_g^+| = Q_g^- - Q_g^+ \\ Q_l &= |Q_l^-| + |Q_l^+| = Q_l^- - Q_l^+ \\ Q &= |Q_g^-| + |Q_g^+| + |Q_l^-| + |Q_l^+| = Q_g^- - Q_g^+ + Q_l^- - Q_l^+ \end{aligned} \quad (7.22)$$

7.4 Résolution numérique

Il s'agit de trouver, en tout endroit x et à tout instant t , la valeur des cinq paramètres suivants : P , T , S_l , S_g et S_h . Pour ce faire, nous notons y le vecteur colonne défini par $y = \begin{pmatrix} P \\ T \\ S_l \\ S_g \\ S_h \end{pmatrix}$.

7.4.1 Transformation des équations de conservation

7.4.1.1 Equation de conservation du méthane

La conservation du méthane peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\alpha \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = a$$

où α est un vecteur colonne et a un scalaire.

$$\alpha = \begin{pmatrix} S_g \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial P} \\ S_g \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial T} \\ 0 \\ \rho_g \\ n_g \cdot \rho_h \end{pmatrix}$$

et

$$a = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_g \cdot k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (7.23)$$

7.4.1.2 Equation de conservation de l'eau

La conservation de l'eau peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\beta \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = b$$

où β est un vecteur colonne et b un scalaire.

$$\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho_l - \rho_i \\ -\rho_i \\ n_l \cdot \rho_h - \rho_i \end{pmatrix}$$

et

$$b = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_l \cdot k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (7.24)$$

7.4.1.3 Equation de conservation de l'énergie

La conservation de l'énergie peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\gamma \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = c$$

où γ est un vecteur colonne et c un scalaire.

$$\gamma = \begin{pmatrix} -\Phi_0 \cdot (1 + \varepsilon_{Pg} \cdot \rho_g \cdot C_{Pg} \cdot S_g + \varepsilon_{Pl} \cdot \rho_l \cdot C_{Pl} \cdot S_l) \\ [\rho C]_{eq} \\ \Phi_0 \cdot L_i \cdot \rho_i \\ \Phi_0 \cdot L_i \cdot \rho_i \\ \Phi_0 \cdot (L_i \cdot \rho_i - L_h \cdot \rho_h) \end{pmatrix}$$

et

$$c = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eq} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\rho_g \cdot C_{Pg} \cdot k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} - \varepsilon_{Pg} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\rho_l \cdot C_{Pl} \cdot k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} - \varepsilon_{Pl} \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (7.25)$$

7.4.2 Système d'équations à résoudre dans le champ étudié

Selon l'état de phases, c'est-à-dire les phases en présence, le système d'équation à résoudre sera légèrement différent. Dans tous les cas, il est de la forme :

$$[A] \cdot \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} P \\ T \\ S_l \\ S_g \\ S_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

7.4.2.1 Phases présentes : HL

Dans cet état de phases, la pression est strictement supérieure à la pression d'équilibre des hydrates, l'eau est en excès et la température est strictement supérieure à 0°C.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

7.4.2.2 Phases présentes : HLIV

Dans cet état de phases, la température est toujours positive, ce qui garantit l'absence de glace : $S_l + S_g + S_h = 1$. En revanche, l'hydrate est en cours de dissociation et donc la pression et la température sont liées entre elles par l'égalité $P = P_{eq(T)}$.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{eq} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7.4.2.3 Phases présentes : HILV

Dans cet état de phases, la glace et l'eau coexistent donc la température est égale à 273,15 K. Par ailleurs, les hydrates sont toujours en cours de dissociation donc la pression est la pression d'équilibre des hydrates pour 273,15 K.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7.4.2.4 Phases présentes : HIV

Dans cet état de phases, les hydrates sont en cours de dissociation et l'eau n'existe que sous forme de glace ($S_l = 0$). Par conséquent, la température est strictement négative. Par ailleurs, elle est liée à la pression par la courbe d'équilibre des hydrates $P = P_{eq(T)}$.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{eq} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7.4.2.5 Phases présentes : LV

Dans cet état de phases, les hydrates sont dissociés et la température est strictement positive, ce qui garantit l'absence de glace.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

7.4.2.6 Phases présentes : ILV

Dans cet état de phases, les hydrates sont dissociés et la température est constante et égale à 0°C.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7.4.2.7 Phases présentes : IV

Dans cet état de phases, les hydrates sont dissociés et la température est strictement négative, ce qui garantit l'absence d'eau liquide.

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_4 & \gamma_5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7.4.3 Système d'équations à résoudre en dehors du champ étudié

Rappelons que la colonne sédimentaire que nous modélisons contient trois zones. La zone centrale est la seule à contenir des hydrates. Les fluides (gaz et liquide) y circulent librement, en direction du puits d'extraction. Les zones supérieure et inférieure sont séparées de la zone centrale par des couches imperméables. Par conséquent, le champ de pression dans ces deux zones n'est pas affecté par la mise en service du puits ni par la dissociation des hydrates ; le profil de pression reste constant et égal au profil hydrostatique. Puisqu'il n'y a pas de convection, la chaleur se propage par conduction uniquement et, comme la diffusivité thermique $\bar{\alpha}$ est constante dans cette zone (aucun hydrate en cours de dissociation), l'évolution de la température est gouvernée par la loi :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (7.27)$$

7.4.4 Discrétisation

Notations préliminaires L'axe des abscisses $[Ox]$ est dirigé vers le centre de la terre et prend son origine à la profondeur z_{sup} : $x = z - z_{sup}$. Nous le découpons en trois parties car seul le champ d'hydrate requiert un maillage fin. Le champ exploité est découpé en $M - 1$ blocs tandis que chacune des zones inférieure et supérieure est divisée en M_1 blocs. De la sorte, nous avons :

$$\begin{aligned} \forall i \in \{1 \dots M_1 + 1\}, & \quad x_i = \frac{i-1}{M_1} \cdot L_{sup} \\ \forall i \in \{M_1 + 1 \dots M_1 + M\}, & \quad x_i = \frac{i - (M_1 + 1)}{M - 1} \cdot L + L_{sup} \\ \forall i \in \{M_1 + M \dots 2M_1 + M\}, & \quad x_i = \frac{i - (M_1 + M)}{M_1} \cdot L_{inf} + L + L_{sup} \end{aligned}$$

où $L = z_{bas} - z_{haut}$ est l'épaisseur de la couche d'hydrate exploitée, $L_{sup} = z_{haut} - z_{sup}$ est l'épaisseur de sédiment surmontant la couche exploitée et $L_{inf} = z_{inf} - z_{bas}$ l'épaisseur de sédiment gisant sous la couche exploitée. Les incréments d'espace sont :

$$\begin{aligned} \forall i \in \{1 \dots M_1 + 1\}, & \quad dx_{sup} = L_{sup}/M_1 \\ \forall i \in \{M_1 + 1 \dots M_1 + M\}, & \quad dx = L/(M - 1) \\ \forall i \in \{M_1 + M \dots 2M_1 + M\}, & \quad dx_{inf} = L_{inf}/M_1 \end{aligned}$$

Nonobstant quelques siècles d'Histoire, nous fixons l'origine des temps au moment où la pression du champ d'hydrates est abaissée. De la sorte, en notant T la durée de l'exploitation du champ, nous avons :

$$\forall j \in \{1 \dots N\}, \quad t_j = \frac{j-1}{N-1} \cdot T$$

L'incrément de temps est $dt = T/(N - 1)$. A l'instant initial ($j = 1$), les paramètres sont tous connus. Pour chaque instant suivant, nous pouvons discrétiser les équations 7.26 en page 144 et 7.27 en page 146. Les matrices et les vecteurs prennent leurs valeurs au niveau des noeuds du maillage. Le puits d'extraction est placé au point d'abscisse x_B . La figure 7.1 en page 147 illustre les notations prises ci-dessus.

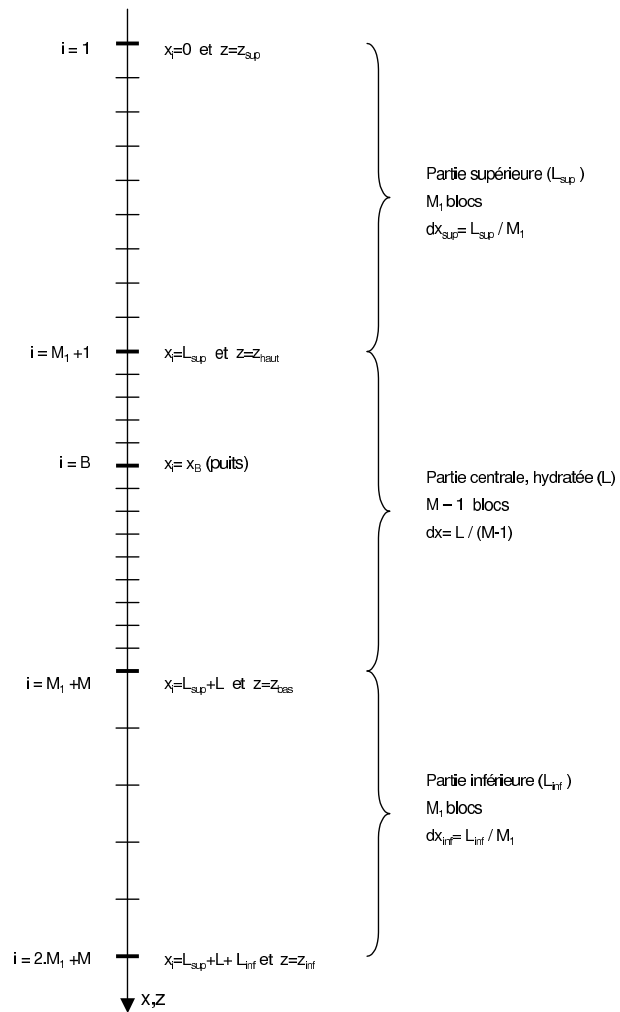


FIG. 7.1 – Représentation graphique de la discrétisation du champ d'hydrates

Discrétisation Nous utilisons un schéma implicite aux différences finies. La raison de ce choix est commentée dans la section 7.4.5 en page 152.

$$[A]_i^{j+1} \cdot \frac{y_i^{j+1} - y_i^j}{dt} = \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \\ c_i \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}^{j+1}$$

Dans la zone située au dessus du champ d'hydrate, l'équation 7.27 assortie de la condition de température constante en $x = 0$ peut s'écrire :

$$\left[\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \vdots \\ T_{M_1} \end{pmatrix}^{j+1} - \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \vdots \\ T_{M_1} \end{pmatrix}^j \right] \cdot \frac{1}{dt} = \begin{pmatrix} 0 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{M_1} \end{pmatrix}^{j+1}$$

Par symétrie, nous avons l'égalité suivante pour la zone inférieure :

$$\left[\begin{pmatrix} T_{M_1+M+1} \\ \vdots \\ T_{M_1+M+M_1-1} \\ T_{M_1+M+M_1} \end{pmatrix}^{j+1} - \begin{pmatrix} T_{M_1+M+1} \\ \vdots \\ T_{M_1+M+M_1-1} \\ T_{M_1+M+M_1} \end{pmatrix}^j \right] \cdot \frac{1}{dt} = \begin{pmatrix} d_{M_1+M+1} \\ \vdots \\ d_{M_1+M+M_1-1} \\ 0 \end{pmatrix}^{j+1}$$

où

$$d_i^j = \frac{\bar{\alpha}}{dx^2} [T_{i+1}^j - 2T_i^j + T_{i-1}^j]$$

7.4.4.1 Expression des coefficients a_i

Pour mémoire, l'expression différentielle de a est donnée par l'équation 7.23 en page 143. Lorsque $i \in \{M_1 + 2 \dots B - 1\}$, nous avons la formule :

$$a_i = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\hat{a}_i \cdot \frac{P_{i+1} - P_i}{dx} - \hat{a}_{i-1} \cdot \frac{P_i - P_{i-1}}{dx} \right]$$

où

$$\hat{a}_i = \left(\frac{\rho_g \cdot k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \right)_i$$

Lorsque $i = M_1 + 1$, cette formule peut être ré-écrite sous la forme :

$$a_{M_1+1} = \frac{1}{\Phi_0 \cdot \left(\frac{dx}{2} + \frac{dx_{sup}}{2} \right)} \cdot \left[\hat{a}_{M_1+1} \cdot \frac{P_{M_1+2} - P_{M_1+1}}{dx} - \hat{a}_{M_1}^f \cdot \frac{P_{M_1+1} - P_{M_1}^f}{dx_{sup}} \right]$$

où l'exposant f indique le caractère fictif d'une grandeur. Cette formule fait intervenir la pression $P_{M_1}^f$ qui n'est pas définie car le point M_1 est à l'extérieur du domaine où les hydrates existent. Néanmoins, nous pouvons admettre l'existence purement mathématique de cette nouvelle variable et ajouter une équation supplémentaire traduisant l'imperméabilité de la frontière $i = M_1 + 1$. Nous proposons d'écrire qu'à cet endroit la vitesse est nulle et donc la dérivée spatiale de la pression est égale à zéro. Pour cela, nous construisons le polynôme de degré 2 qui prend la valeur $P_{M_1}^f$ en $i = M_1$, la valeur P_{M_1+1} en $i = M_1 + 1$ et la valeur P_{M_1+2} en $i = M_1 + 2$ puis nous déclarons nulle sa dérivée en $i = M_1 + 1$. Cela revient à dire que les pressions sont telles que :

$$P_{M_1+1} - P_{M_1}^f = -\frac{dx_{sup}^2}{dx^2} \cdot (P_{M_1+2} - P_{M_1+1})$$

En considérant par ailleurs que $\hat{a}_{M_1}^f = \hat{a}_{M_1+2}$, il s'ensuit que nous avons :

$$a_{M_1+1} = \frac{2}{\Phi_0 \cdot (dx + dx_{sup})} \cdot \frac{P_{M_1+2} - P_{M_1+1}}{dx} \cdot \left[\hat{a}_{M_1+1} + \hat{a}_{M_1+2} \cdot \frac{dx_{sup}}{dx} \right]$$

Lorsque $i \in \{B + 1 \dots M_1 + M - 1\}$, nous avons la formule :

$$a_i = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\hat{a}_{i+1} \cdot \frac{P_{i+1} - P_i}{dx} - \hat{a}_i \cdot \frac{P_i - P_{i-1}}{dx} \right]$$

Lorsque $i = B$, nous allons imaginer que le domaine est coupé en deux au niveau de $i = B$ qui représentera une extrémité de chacun des sous-domaines. Ainsi nous allons écrire :

$$a_B^- = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\hat{a}_B \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_B}{dx} - \hat{a}_{B-1} \cdot \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \right]$$

Nous écrivons que la pression P_{B+1}^f est telle que le flux de gaz arrivant en B depuis les couches supérieures soit égal à Q_g^- :

$$Q_g^- = -\Sigma \cdot \hat{a}_B \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_B^-$$

La dérivée spatiale de la pression peut être calculée en dérivant le polynôme de degré 2 prenant la valeur P_{B-1} en $i = B - 1$, la valeur P_B en $i = B$ et la valeur P_{B+1}^f en $i = B + 1$:

$$Q_g^- = -\Sigma \cdot \hat{a}_B \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx}$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{-2Q_g^-}{\Sigma} = \hat{a}_B \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_B}{dx} + \hat{a}_B \cdot \frac{P_B - P_{B-1}}{dx}$$

De ceci, nous pouvons déduire la valeur de a_B^- :

$$a_B^- = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[-\frac{2 \cdot Q_g^-}{\Sigma} - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{a}_{B-1} + \hat{a}_B) \right]$$

Il en va de même pour a_B^+ :

$$a_B^+ = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\frac{2 \cdot Q_g^+}{\Sigma} + \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{a}_{B+1} + \hat{a}_B) \right]$$

Considérant le réservoir comme la réunion des deux sous-domaines, nous devons avoir l'égalité $a_B^- = a_B^+$. Ces deux valeurs sont égales à a_B et donc nous avons $a_B = (a_B^- + a_B^+) / 2$ et donc :

$$a_B = \frac{1}{2 \cdot \Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[-\frac{2 \cdot Q_g}{\Sigma} - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{a}_{B-1} + \hat{a}_B) + \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{a}_{B+1} + \hat{a}_B) \right]$$

Lorsque $i = M_1 + M$, nous pouvons appliquer le même traitement qu'au cas où $i = M_1 + 1$ et écrire :

$$P_{M_1+M+1}^f - P_{M_1+M} = -\frac{dx_{inf}^2}{dx^2} \cdot (P_{M_1+M} - P_{M_1+M-1})$$

En considérant de plus que $\hat{a}_{M_1+M+1}^f = \hat{a}_{M_1+M-1}$, nous avons :

$$a_{M_1+M} = \frac{2}{\Phi_0 \cdot (dx_{inf} + dx)} \cdot \frac{P_{M_1+M} - P_{M_1+M-1}}{dx} \cdot \left[-\hat{a}_{M_1+M-1} \cdot \frac{dx_{inf}}{dx} - \hat{a}_{M_1+M} \right]$$

7.4.4.2 Expression des coefficients b_i

Pour mémoire, l'expression différentielle de b est donnée par l'équation 7.24 en page 144. Nous prenons la notation suivante :

$$\hat{b}_i = \left(\frac{\rho_l \cdot k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \right)_i$$

et utilisons une analogie formelle avec les coefficients a_i .

Lorsque $i = M_1 + 1$,

$$b_{M_1+1} = \frac{2}{\Phi_0 \cdot (dx + dx_{sup})} \cdot \frac{P_{M_1+2} - P_{M_1+1}}{dx} \cdot \left[\hat{b}_{M_1+1} + \hat{b}_{M_1+2} \cdot \frac{dx_{sup}}{dx} \right]$$

Lorsque $i \in \{M_1 + 2 \dots B - 1\}$,

$$b_i = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\hat{b}_i \cdot \frac{P_{i+1} - P_i}{dx} - \hat{b}_{i-1} \cdot \frac{P_i - P_{i-1}}{dx} \right]$$

Lorsque $i = B$,

$$b_B = \frac{1}{2 \cdot \Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[-\frac{2 \cdot Q_l}{\Sigma} - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{b}_{B-1} + \hat{b}_B) + \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{b}_{B+1} + \hat{b}_B) \right]$$

Lorsque $i \in \{B + 1 \dots M_1 + M - 1\}$,

$$b_i = \frac{1}{\Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[\hat{b}_{i+1} \cdot \frac{P_{i+1} - P_i}{dx} - \hat{b}_i \cdot \frac{P_i - P_{i-1}}{dx} \right]$$

Lorsque $i = M_1 + M$,

$$b_{M_1+M} = \frac{2}{\Phi_0 \cdot (dx_{inf} + dx)} \cdot \frac{P_{M_1+M} - P_{M_1+M-1}}{dx} \cdot \left[-\hat{b}_{M_1+M-1} \cdot \frac{dx_{inf}}{dx} - \hat{b}_{M_1+M} \right]$$

7.4.4.3 Transformation des équations

Nous avons vu que

$$\begin{aligned} Q_g^- &= -\Sigma \cdot \hat{a}_B \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \\ Q_l^- &= -\Sigma \cdot \hat{b}_B \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \\ Q_g^+ &= -\Sigma \cdot \hat{a}_B \cdot \frac{P_{B+1} - P_{B-1}^f}{2 \cdot dx} \\ Q_l^+ &= -\Sigma \cdot \hat{b}_B \cdot \frac{P_{B+1} - P_{B-1}^f}{2 \cdot dx} \end{aligned}$$

De ceci, nous déduisons que :

$$\begin{aligned} Q_g^- &= \frac{\hat{a}_B}{\hat{b}_B} \cdot Q_l^- \\ Q_g^+ &= \frac{\hat{a}_B}{\hat{b}_B} \cdot Q_l^+ \end{aligned}$$

puis que

$$\frac{Q_g}{Q_l} = \frac{Q_g^- - Q_g^+}{Q_l^- - Q_l^+} = \frac{\frac{\hat{a}_B}{\hat{b}_B} \cdot Q_l^- - \frac{\hat{a}_B}{\hat{b}_B} \cdot Q_l^+}{Q_l^- - Q_l^+} = \frac{\hat{a}_B}{\hat{b}_B}$$

Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$Q_g = \frac{\hat{a}_B}{\hat{a}_B + \hat{b}_B} \cdot Q$$

$$Q_l = \frac{\hat{b}_B}{\hat{a}_B + \hat{b}_B} \cdot Q$$

Par conséquent, nous pouvons exprimer a_B et b_B en fonction de Q directement :

$$a_B = \frac{1}{2 \cdot \Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[-\frac{2 \cdot \hat{a}_B \cdot Q}{\Sigma \cdot (\hat{a}_B + \hat{b}_B)} - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{a}_{B-1} + \hat{a}_B) + \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{a}_{B+1} + \hat{a}_B) \right]$$

$$b_B = \frac{1}{2 \cdot \Phi_0 \cdot dx} \cdot \left[-\frac{2 \cdot \hat{b}_B \cdot Q}{\Sigma \cdot (\hat{a}_B + \hat{b}_B)} - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{b}_{B-1} + \hat{b}_B) + \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{b}_{B+1} + \hat{b}_B) \right]$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire que :

$$\frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} = \frac{-Q_g^-}{\Sigma \hat{a}_B} = \frac{-1}{\hat{a}_B} \cdot \frac{Q_g^-}{\Sigma}$$

Or

$$\frac{Q_g^-}{\Sigma} = \frac{1}{2} \cdot \left[-a_B^- \cdot \Phi_0 \cdot dx - \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{a}_{B-1} + \hat{a}_B) \right]$$

d'où, en tenant compte de l'égalité $a_B^- = a_B$,

$$\frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} = \frac{1}{2 \hat{a}_B} \cdot \left[a_B \cdot \Phi_0 \cdot dx + \frac{P_B - P_{B-1}}{dx} \cdot (\hat{a}_{B-1} + \hat{a}_B) \right]$$

Nous utiliserons cette relation lors de la discrétisation de c , ainsi que la relation suivante, obtenue par le même raisonnement :

$$\frac{P_{B+1} - P_{B-1}^f}{2 \cdot dx} = \frac{-1}{2 \hat{a}_B} \cdot \left[a_B \cdot \Phi_0 \cdot dx - \frac{P_{B+1} - P_B}{dx} \cdot (\hat{a}_{B+1} + \hat{a}_B) \right]$$

7.4.4.4 Expression des coefficients c_i

Pour mémoire, l'expression différentielle de c est donnée par l'équation 7.25 en page 144. Nous prenons les notations suivantes :

$$\hat{c}_{g,i} = \left(\frac{\rho_g \cdot C_{Pg} \cdot k \cdot k_{rg}}{\eta_g} \right)_i$$

$$\hat{c}_{l,i} = \left(\frac{\rho_l \cdot C_{Pl} \cdot k \cdot k_{rl}}{\eta_l} \right)_i$$

Lorsque $i \in \{M_1 + 2 \dots B - 1\}$, nous avons la formule générique :

$$c_i = \frac{1}{dx} \cdot \left[\lambda_{eq,i} \cdot \frac{T_{i+1} - T_i}{dx} - \lambda_{eq,i-1} \cdot \frac{T_i - T_{i-1}}{dx} \right]$$

$$+ \hat{c}_{g,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2 \cdot dx} - \varepsilon_{Pg,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \right]$$

$$+ \hat{c}_{l,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2 \cdot dx} - \varepsilon_{Pl,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \right]$$

Lorsque $i \in \{B + 1 \dots M_1 + M - 1\}$, nous avons la formule générique :

$$c_i = \frac{1}{dx} \cdot \left[\lambda_{eq,i+1} \cdot \frac{T_{i+1} - T_i}{dx} - \lambda_{eq,i} \cdot \frac{T_i - T_{i-1}}{dx} \right] \\ + \hat{c}_{g,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \varepsilon_{Pg,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \right] \\ + \hat{c}_{l,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2 \cdot dx} \cdot \varepsilon_{Pl,i} \cdot \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2 \cdot dx} \right]$$

Lorsque $i = M_1 + 1$, la nullité du flux de matière amène la simplification suivante :

$$c_{M_1+1} = \frac{2}{dx + dx_{sup}} \cdot \left[\lambda_{eq,M_1+1} \cdot \frac{T_{M_1+2} - T_{M_1+1}}{dx} - \bar{\lambda} \cdot \frac{T_{M_1+1} - T_{M_1}}{dx_{sup}} \right]$$

Lorsque $i = M_1 + M$, la nullité du flux de matière amène la simplification suivante :

$$c_{M_1+M} = \frac{2}{dx + dx_{inf}} \cdot \left[\bar{\lambda} \cdot \frac{T_{M_1+M+1} - T_{M_1+M}}{dx_{inf}} - \lambda_{eq,M_1+M} \cdot \frac{T_{M_1+M} - T_{M_1+M-1}}{dx} \right]$$

Lorsque $i = B$, nous pouvons écrire la formule générique pour la partie haute du réservoir :

$$c_B^- = \frac{1}{dx} \cdot \left[\lambda_{eq,B} \cdot \frac{T_{B+1}^f - T_B}{dx} - \lambda_{eq,B-1} \cdot \frac{T_B - T_{B-1}}{dx} \right] \\ + \hat{c}_{g,B} \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{B+1}^f - T_{B-1}}{2 \cdot dx} \cdot \varepsilon_{Pg,B} \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \right] \\ + \hat{c}_{l,B} \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \cdot \left[\frac{T_{B+1}^f - T_{B-1}}{2 \cdot dx} \cdot \varepsilon_{Pl,B} \cdot \frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \right]$$

Pour la température fictive T_{B+1}^f , nous allons considérer le cas où le gradient de température dans le puits est nul aux abords du réservoir. Puisqu'au niveau de l'interface réservoir/puits la température, la pression et les débits sont continus, cela signifie que le gradient de température dans le réservoir est nul au niveau du puits. Concrètement, l'égalité subséquente $T_{B+1}^f = T_{B-1}$ permet d'écrire :

$$c_B^- = \frac{1}{dx} \cdot \frac{T_{B-1} - T_B}{dx} \cdot (\lambda_{eq,B} + \lambda_{eq,B-1}) - (\hat{c}_{g,B} \cdot \varepsilon_{Pg,B} + \hat{c}_{l,B} \cdot \varepsilon_{Pl,B}) \cdot \left(\frac{P_{B+1}^f - P_{B-1}}{2 \cdot dx} \right)^2$$

De même, nous avons :

$$c_B^+ = \frac{1}{dx} \cdot \frac{T_{B+1} - T_B}{dx} \cdot (\lambda_{eq,B+1} + \lambda_{eq,B}) - (\hat{c}_{g,B} \cdot \varepsilon_{Pg,B} + \hat{c}_{l,B} \cdot \varepsilon_{Pl,B}) \cdot \left(\frac{P_{B+1} - P_{B-1}^f}{2 \cdot dx} \right)^2$$

Il ne reste plus qu'à transformer les termes faisant intervenir les pressions fictives P_{B+1}^f et P_{B-1}^g en utilisant les résultats de la section précédente et écrire que $c_B = (c_B^- + c_B^+) / 2$.

7.4.5 Synthèse

Notre problème consiste à résoudre le système :

$$W^{j+1} \cdot \frac{Y^{j+1} - Y^j}{dt} = F^{j+1}$$

où F comprend des termes liés au débit de production Q que l'on impose.

La résolution totalement explicite de ce problème offre une très mauvaise convergence. Dans le domaine des réservoirs d'huile, c'est la méthode IMPES qui est classiquement employée. Elle consiste à résoudre les

champs de pression et de température implicitement et se contenter d'une résolution explicite pour les champs de saturation. Cette méthode est un compromis dans le sens où sa stabilité est satisfaisante sans que son implantation numérique soit trop complexe. Concrètement, les pressions et températures qui interviennent dans la matrice W et le vecteur F seront évaluées à la fin du pas de temps (en $j+1$) tandis que les saturations seront évaluées au début du pas de temps (en j). Etant donné que l'équation de conservation de l'énergie montre une forte non-linéarité, une inversion matricielle ne suffit pas à résoudre le problème et un solveur est nécessaire. Dans notre cas, nous optons pour une résolution complètement implicite (pour les pressions, températures et saturations) malgré le surcroît de temps de calcul que cela occasionne.

En notant I_{M_1} la matrice unité de dimensions $M_1 \times M_1$, cela revient à calculer la solution du système :

$$W = \left[\begin{array}{c|c|c} I_{M_1} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \mathbf{A} & 0 \\ \hline 0 & 0 & I_{M_1} \end{array} \right]$$

où l'on aura noté :

$$\mathbf{A} = \left[\begin{array}{cccc} [A]_{M_1+1} & & & \\ & [A]_{M_1+2} & & 0 \\ & & \ddots & \\ & 0 & & [A]_{M_1+M-1} \\ & & & & [A]_{M_1+M} \end{array} \right]$$

$$Y = \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} T_1 \\ T_2 \\ \vdots \\ T_{M_1-1} \\ T_{M_1} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} P_{M_1+1} \\ T_{M_1+1} \\ S_{l,M_1+1} \\ S_{g,M_1+1} \\ S_{h,M_1+1} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} P_{M_1+2} \\ T_{M_1+2} \\ S_{l,M_1+2} \\ S_{g,M_1+2} \\ S_{h,M_1+2} \end{array} \right) \\ \vdots \\ \left(\begin{array}{c} P_i \\ T_i \\ S_{l,i} \\ S_{g,i} \\ S_{h,i} \end{array} \right) \\ \vdots \\ \left(\begin{array}{c} P_{M_1+M-1} \\ T_{M_1+M-1} \\ S_{l,M_1+M-1} \\ S_{g,M_1+M-1} \\ S_{h,M_1+M-1} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} P_{M_1+M} \\ T_{M_1+M} \\ S_{l,M_1+M} \\ S_{g,M_1+M} \\ S_{h,M_1+M} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} T_{M_1+M+1} \\ T_{M_1+M+2} \\ \vdots \\ T_{M_1+M+M_1-1} \\ T_{M_1+M+M_1} \end{array} \right) \end{array} \right)$$

$$F = \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} 0 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{M_1-1} \\ d_{M_1} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} a_{M_1+1} \\ b_{M_1+1} \\ c_{M_1+1} \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} a_{M_1+2} \\ b_{M_1+2} \\ c_{M_1+2} \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \\ \vdots \\ \left(\begin{array}{c} a_i \\ b_i \\ c_i \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \\ \vdots \\ \left(\begin{array}{c} a_{M_1+M-1} \\ b_{M_1+M-1} \\ c_{M_1+M-1} \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} a_{M_1+M} \\ b_{M_1+M} \\ c_{M_1+M} \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} d_{M_1+M+1} \\ d_{M_1+M+2} \\ \vdots \\ d_{M_1+M+M_1-1} \\ 0 \end{array} \right) \end{array} \right)$$

Ce schéma a été implanté sous Matlab. Sans compter les procédures telles que celle calculant la masse volumique du gaz en fonction de la pression et la température, le programme compte environ 300 lignes. Il permet de calculer les champs de pression, température et saturations en tout temps et à tout endroit du réservoir. Une fois traitées, ces données devraient permettre de visualiser l'évolution temporelle des frontières entre les différents domaines (HLV, HL, HIV, ...).

7.5 Résultats préliminaires

Les résultats préliminaires ont été obtenus en considérant le cas particulier où une couche d'hydrate est piégée entre deux couches imperméables et thermiquement isolantes. De la sorte, il est facile d'étudier la dépressurisation adiabatique qui représente la première étape du scénario de dépressurisation classique envisagé dans la section 7.2.2.1 en page 137. Pour la couche d'hydrate étudiée, les données numériques sont celles du champ Mallik 2L-38, présentées dans le tableau 7.4 en page 136. Le puits est alors placé au milieu de cette couche et simule la situation où une nappe de sable de très grande perméabilité serait insérée en

sandwich entre deux couches d'hydrate. Le débit total du puits (gaz + liquide) est imposé égal à 10^{-6} kg.s⁻¹ par mètre carré de champ. Multiplié par la superficie du champ Mallik, il correspond au débit du champ de Messoyakah. L'influence des cristaux d'hydrate sur la perméabilité du milieu poreux est modélisée par la loi 6.5 en page 122 obtenue expérimentalement sur des billes de 200 μ m.

Dans ces conditions d'exploitation, nous observons que les cinq variables primaires (P, T, S_l, S_g, S_h) évoluent de manière uniforme dans le champ. Nous attribuons cet effet à la perméabilité élevée du champ, même en l'absence de cristaux ($k > 4,1 \times 10^{-13}$ m²). Ceci facilite la vérification de la conservation de la masse. En effet, d'après les calculs macroscopiques, la saturation passe de 64% à 41,6% entre le début de la production et l'état où la température est partout juste supérieure à 0°C. Par comparaison, le programme que nous avons implanté fait apparaître une diminution linéaire de la température et de la saturation en hydrate, au rythme de 1,26°C et 3,64% respectivement chaque année. De la sorte, avec le débit imposé, la température passe de 7,6°C à 0°C en 6 ans et 11 jours. Dans le même temps, la saturation passe de 64% à 42,1%. Nous notons que cette valeur calculée diffère de la valeur prédite de 0,5% seulement.

Par ailleurs, nous avons étudié la sensibilité du résultat à la perméabilité intrinsèque du milieu poreux. Il apparaît que les transferts de matière, dans cette première phase, ne sont pas limitants tant que la perméabilité intrinsèque du milieu poreux est supérieure à 10^{-14} m² environ.

Pour tester la robustesse de l'algorithme, nous avons ensuite essayé d'imposer un débit 100000 fois supérieur à celui de Messoyakah, pendant 3 heures. Bien que ne représentant pas des conditions d'exploitation réalistes, ce scénario très vigoureux permet d'étudier la situation où les transferts de matière deviennent limitants (il se crée un gradient de pression dans le milieu poreux). Conformément à l'intuition, la pression est la plus faible au niveau du puits d'extraction. Il en va de même pour la température. Les calculs montrent que partout où la pression atteint 25,8 bars, la température est égale à 0°C, signalant ainsi la présence de glace en équilibre avec l'eau liquide. Au cours du temps, cette zone s'étend à partir du puits vers les bords de la couche d'hydrate. Même si la pression et la température restent constantes dans ce domaine (nous sommes au point quadruple), le débit imposé est négatif et provoque la dissociation, que l'on observe effectivement par la diminution de la saturation en hydrate.

En résumé, le programme permet d'obtenir des résultats en accord avec la logique et respecte la tendance des phénomènes physico-chimiques en oeuvre dans le cas de la dissociation des hydrates dans un milieu poreux. D'un point de vue quantitatif, l'étude d'une situation simple a montré que les résultats numériques sont en accord avec les prévisions macroscopiques réalisées de manière indépendantes. Nous considérons, à la vue de ces deux éléments, que les équations physiques et leur implantation numérique ont été écrites de manière satisfaisante et nous accordons au programme toute notre confiance pour les calculs qu'il sera amené à faire par la suite.

Chapitre 8

Conclusion

8.1 Résumé

Rappelons brièvement l'objectif poursuivi dans notre travail. Il s'agit d'obtenir des valeurs expérimentales de la perméabilité d'un milieu poreux contenant des hydrates de gaz pour évaluer la faisabilité technique et économique de l'exploitation d'un gisement. Plus précisément, nous nous attachons à synthétiser des cristaux en l'absence de gaz libre afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions rencontrées majoritairement dans les accumulations *off-shore*, où les hydrates se sont formés à partir de gaz dissous dans l'eau exclusivement.

Pour ce faire, nous avons conçu un dispositif expérimental comportant un contacteur gaz-liquide agité, une pompe et un réacteur réalisé sur mesure. Son principe est le suivant : l'eau est saturée par du dioxyde de carbone sous pression dans le contacteur puis acheminée par la pompe dans le réacteur principal où le liquide pénètre dans l'espace poreux d'un échantillon de grès ou d'un empilement de billes de silice. La température plus faible qui y est imposée conduit à un état de sursaturation propice à la cristallisation des hydrates. L'eau, dont la concentration en gaz dissous est ainsi redevenue égale à sa solubilité, est ensuite réinjectée dans le contacteur où elle s'enrichit à nouveau. De la sorte, le système opère en continu et les hydrates se forment dans le milieu poreux exactement selon le même principe que dans la Nature. Avant d'aborder les résultats, précisons que la mise au point de ce dispositif expérimental, de sa conception à la première expérience contrôlée, a nécessité un temps considérable (de l'ordre de deux ans). En effet, outre les défauts de fabrication du réacteur principal, la pompe a dû être profondément modifiée pour fonctionner de manière satisfaisante. Il a fallu concevoir et faire fabriquer une pompe à double-piston pour éviter que la pompe HPLC ne désamorçe de manière récurrente à cause de la cavitation.

Ce dispositif expérimental nous a permis de synthétiser des hydrates mais pas de les localiser. Comme il est possible qu'ils se soient formés dans les tubes d'injection plutôt que dans le milieu poreux, nous avons dû remplacer le réacteur principal par un réacteur plus simple, rudimentaire même, mais conçu de telle sorte que les hydrates ne peuvent se former que dans le milieu poreux.

Les résultats obtenus avec ce dispositif se sont avérés surprenants. Lorsque les hydrates occupent, en moyenne, 0,33% du volume poreux, la perméabilité du milieu poreux chute de plus de quatre ordres de grandeur, de $6,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ à moins de $3,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.

L'explication que nous proposons est la suivante. Pour que la nucléation des hydrates de gaz ait lieu dans un temps raisonnable à l'échelle du laboratoire, de fortes sursaturations sont nécessaires. Lorsqu'elle survient, la quantité d'hydrates formés est proportionnelle à l'excès de gaz dissous. Par conséquent, la nucléation provoque une accumulation d'hydrates rapide, importante et localisée. Il en résulte un caractère hautement hétérogène de la répartition des hydrates dans le milieu poreux qui empêche toute mesure représentative de la perméabilité ou d'autres propriétés physiques.

Devant ce constat, nous avons cherché un nouveau composé dont le comportement serait analogue à celui des hydrates et qui pourrait être synthétisé de manière homogène et en quantité arbitrairement élevées.

Conclusion

L'intuition suggère que la glace et les hydrates ont certaines propriétés physico-chimiques comparables puisqu'ils sont tous deux essentiellement constitués d'eau. Il est donc naturel de penser que la perméabilité d'un sédiment contenant des hydrates de gaz est proche de celle d'un sédiment contenant de la glace. Comme ces deux composés ont tout de même quelques propriétés fort différentes, nous avons cherché à vérifier la pertinence de cette analogie.

Pour cela, nous avons successivement calculé la constante de Hamaker de la glace et des hydrates de gaz. En effet, cette constante quantifie les forces de van der Waals qui sont à l'origine de phénomènes déterminants dans la texture d'un milieu poreux contenant des cristaux : la tendance des cristaux (de glace ou d'hydrates) à s'agglomérer, à se repousser, à adhérer à la surface des grains ou bien à s'en éloigner le plus possible.

Deux méthodes ont été appliquées et ont donné des résultats en bon accord. La première méthode, dite de Hamaker, est une approche microscopique où les forces d'interaction de Van der Waals entre deux molécules sont décrites par un potentiel en $1/r^6$ et où la valeur de la constante de Van der Waals est trouvée par la théorie de London. La constante de Hamaker se calcule ensuite en ajoutant les potentiels des molécules constitutives des deux corps macroscopiques en interaction. Sa valeur numérique est de $4,6 \times 10^{-21}$ J. Cette méthode est simple mais s'appuie sur deux hypothèses assez fortement simplificatrices :

- L'effet de retard de l'interaction de dispersion est négligé, quelles que soient les distances mises en jeu
- Le potentiel d'interaction entre deux molécules garde la même forme, même si d'autres molécules sont présentes aux alentours (hypothèse d'additivité)

La deuxième méthode que nous utilisons repose sur une approche macroscopique des matériaux et n'a pas besoin de ces hypothèses. Dite de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (DLP), elle considère le milieu comme continu et caractérisé par plusieurs grandeurs liées les unes aux autres (indice de réfraction complexe et constante diélectrique complexes, toutes deux fonctions de la pulsation, réelle ou imaginaire). Pour l'appliquer, nous avons construit la fonction de réponse diélectrique de l'hydrate et de la glace à partir de données expérimentales de l'indice de réfraction de la glace et du méthane. Ainsi, nous pouvons calculer de manière analytique la constante de Hamaker non retardée au sens de Lifshitz dans le cas de deux plaques parallèles semi-infinies séparées par de l'eau. Elle est numériquement égale à $8,3 \times 10^{-21}$ J.

Une hybridation des deux méthodes permet ensuite d'étendre le résultat à des configurations complexes tout en tenant compte de l'effet de retard de l'interaction de dispersion et de la présence d'un corps intermédiaire. A titre d'application, nous avons ainsi calculé le potentiel d'interaction entre deux sphères d'hydrates séparées par de l'eau liquide. Pour revenir à l'objectif poursuivi, ces considérations théoriques nous permettent de proposer la valeur de $8,3 \times 10^{-21}$ J pour la constante de Hamaker du système Hydrate-Eau-Hydrate et de $7,5 \times 10^{-21}$ J pour le système Glace-Eau-Glace. Au final, du point de vue des forces de Van der Waals, la glace et les hydrates de gaz présentent des comportements suffisamment proches pour que la glace constitue un analogue pertinent des hydrates.

La troisième partie de nos travaux concerne donc les expériences de mesure de perméabilité conduites avec de la glace. Le principe fondamental des expériences réalisées est le suivant. Un mélange liquide d'eau et d'éthanol est introduit dans l'espace poreux d'un empilement aléatoire de billes de silice simulant un milieu poreux. Deux populations ont été utilisées ; la première a un diamètre moyen de 3 mm et la seconde de 200 μm . Au repos, la température est abaissée au dessous du point de congélation et de la glace se forme, provoquant l'enrichissement en éthanol de la solution liquide restante. Le choix opportun de la composition initiale de la solution et de sa température à l'équilibre permet d'atteindre toute proportion volumique de la glace dans l'espace interstitiel et garantit une homogénéité théoriquement parfaite. Une fois cette synthèse de cristaux effectuée, le liquide en équilibre est mis en mouvement, en régime laminaire, linéaire et quasi-stationnaire. Grâce à la loi de Darcy et à la mesure simultanée du débit et de la perte de charge le long de l'empilement de billes où se trouvent les cristaux, il est alors possible de calculer la perméabilité du milieu poreux pour la saturation en glace donnée.

Les résultats obtenus avec cette méthode s'avèrent reproductibles. Globalement, la décroissance de la perméabilité en fonction de la saturation est exponentielle, avec pratiquement le même taux de décroissance dans les deux cas. A titre d'exemple, pour une saturation de 50%, la perméabilité chute d'un facteur 1000 dans le cas de billes de 3 mm et d'un facteur 20 dans le cas de billes de 200 μm . Pour la première population, il semble que la présence des cristaux n'affecte pas la perméabilité tant que la saturation ne dépasse pas la valeur de 33%. De plus, lorsque cette dernière dépasse 74%, la perméabilité s'effondre, ce qui fait penser à un phénomène de percolation. Les expériences menées ne permettent pas de dire si le phénomène se produit également avec

la population de petites billes.

La dernière partie du manuscrit est une étude numérique. Son objectif étant d'évaluer l'influence de la loi de perméabilité sur le potentiel de production d'un gisement, nous nous sommes délibérément concentrés sur un problème unidimensionnel où sont inclus les phénomènes physiques existant dans un champ d'hydrates réel, en l'occurrence, celui de Mallik 2L-38 au Canada. De plus, pour donner un caractère réaliste à notre modélisation, nous avons utilisé les données pétrophysiques mesurées expérimentalement sur ce champ.

Nous avons ainsi identifié les phénomènes physico-chimiques prépondérants et formulé les équations de conservation correspondantes de manière générale. Cinq phases sont prises en compte (hydrate, eau liquide, gaz, glace et sédiment) et cinq champs scalaires suffisent à décrire l'état du système (pression, température et trois saturations). L'eau liquide et le gaz libre sont les deux phases mobiles dont le mouvement est décrit par la loi de Darcy. Nous considérons que la dissociation se déroule non pas à une interface mais sur une zone étendue. La formulation du problème est faite de manière à étudier deux scénarios de production : la dépressurisation simple et la dépressurisation assistée par formation de glace.

Pour la résolution, nous avons utilisé une méthode aux différences finies. Un schéma numérique est proposé qui a été implémenté sous Matlab (300 lignes pour le corps du programme). Ses performances ne sont présentées que partiellement, par manque de temps. Néanmoins, les résultats qu'il donne dans le cas simple d'une dépressurisation d'un champ isolé thermiquement sont en accord avec les bilans globaux de conservation. En utilisant les données de terrain de Mallik, le programme permet de voir que les profils de pression et température sont uniformes partout dans le champ lorsque le débit imposé est de l'ordre de grandeur de celui du champ de Messoyakah. L'absence de limitation due aux transferts de matière est imputée à la grande perméabilité du champ, indépendamment de la présence des cristaux d'hydrates. En effet, ces transferts ne semblent devenir limitants que pour des perméabilités intrinsèques de l'ordre de 10^{-14} m² environ (à comparer avec la perméabilité du champ Mallik 2L-38 de $3,5 \times 10^{-11}$ m²). Ceci implique que, dans la gamme de perméabilité de Mallik, pour des saturations en hydrate inférieures ou égales à 64% et pour des débits de cet ordre de grandeur, le comportement du réservoir est très peu sensible à la perméabilité. Précisons ici que la situation étudiée fait intervenir un puits "idéal", constitué d'une nappe horizontale de très grande perméabilité insérée dans la couche d'hydrate. En réalité, le puits sera plutôt ponctuel que bidimensionnel et il faudrait tenir compte de la liaison couche-trou de forage, au niveau de laquelle des limitations peuvent apparaître (aspiration de sable par exemple).

Concernant les scénarios de production, l'injection d'eau chaude nécessite un traitement numérique pour pouvoir être retenue mais ne doit pas être exclue *a priori*. D'une manière générale, la dépressurisation classique est limitée par les transferts de matière au début puis par les transferts thermiques. Dans le cas de Mallik, la première limitation n'existe pas à cause de la forte perméabilité intrinsèque de la formation. Lorsque la situation s'y prête (du point de vue technologique et du point de vue de la résistance mécanique des réservoirs notamment), ce scénario de production peut être appliqué jusqu'à ce que la pression atteigne la pression d'équilibre pour 0°C (25,8 bars pour les hydrates de méthane). Dans ce cas, nous parlons de production assistée par la glace car la glace se forme (réaction exothermique) au fur et à mesure que l'hydrate se dissocie (réaction endothermique). La dissociation des hydrates se réalise en absorbant l'énergie libérée *in situ* par la cristallisation de la glace, supprimant ainsi tout besoin d'apport énergétique par conduction ou convection. La limite est alors dictée par la seule capacité des pompes d'extraction. Au cours du scénario de production assistée par la glace, le volume de solide (hydrate+glace) augmente au cours du temps car l'énergie absorbée par 1 m³ d'hydrate qui se dissocie permet de cristalliser 1,26 m³ de glace. Ceci dit, dans le cas de Mallik, cette augmentation de volume interviendrait après la première phase, à partir du moment où la saturation en hydrate est de l'ordre de 42%. Par conséquent, à la fin de la deuxième étape, la saturation en solide ne saurait dépasser $1,26 \times 42\%$ soit 53%, ce qui est inférieur à la saturation initiale en hydrate de 64%.

8.2 Perspectives

Concernant les valeurs expérimentales de la perméabilité, nos travaux ont permis de définir un dispositif expérimental et un protocole opératoire qui ont fourni des résultats reproductibles. Ils ont mis en évidence, pour la population de billes de 3 mm, deux valeurs seuils de la saturation pour lesquelles l'évolution de la perméabilité change brutalement. Il serait intéressant de les caractériser avec plus de finesse en réalisant

Conclusion

d'autres expériences, sur le même principe mais avec des populations de billes de tailles différentes. Par ailleurs, il est troublant que les taux de décroissance soient aussi proches l'un de l'autre (-2,99 et -3,62 pour les populations de 3 mm et 200 μm respectivement). Il est possible qu'une cause physique commune explique cette proximité. Là aussi, des expériences avec des billes de tailles différentes fourniraient des informations précieuses.

Un modèle prédictif serait certainement précieux pour estimer la perméabilité d'un milieu poreux contenant des cristaux. Il y a là un domaine de recherche bien vaste. Dans quelques cas où les paramètres sont contrôlés (population monodisperse de billes sphériques en arrangement ordonné, ...), il est sans doute possible de simuler l'écoulement d'un fluide en résolvant l'équation de Navier-Stokes à l'aide d'ordinateurs puissants mais l'intérêt scientifique est bien faible puisqu'aucun phénomène nouveau n'est étudié. L'intérêt pratique n'est pas beaucoup plus élevé car les milieux poreux réels s'écartent considérablement de ces cas d'espèce puisque de nombreux facteurs, comme la distribution en taille des grains, la topologie du milieu poreux, la morphologie des cristaux ou bien encore leur quantité, ont une influence certaine sur la perméabilité. En fin de compte, il nous semble qu'une approche statistique, réalisée en traitant un grand nombre d'expériences sur des milieux réels bien documentés est un pis-aller raisonnable et peut constituer un point de départ intéressant du point de vue pratique en conduisant à des corrélations dont le domaine de validité sera suffisamment étendu pour les applications visées.

Ceci a une conséquence importante en termes de méthode scientifique. En effet, un procédé couramment appliqué consiste à réaliser des expériences et, en parallèle, à élaborer un modèle conceptuel indépendant. Si le modèle ne contient pas de paramètres ajustables (c'est-à-dire sans signification physique évidente) et donne des résultats en accord avec l'expérience, on peut prétendre que les phénomènes physiques ont été bien identifiés, en nature et en proportion. Si ce n'est pas le cas, il faut ajouter dans le modèle autant de phénomènes physiques que nécessaire pour que la convergence des résultats soit observée. Au besoin, il faut affiner la description du système dont on observe l'évolution ou les caractéristiques en introduisant des paramètres supplémentaires. Ces ajouts doivent cependant rester limités sans quoi le modèle ne répond plus à sa définition de représentation simplifiée. Pour un écoulement dans un milieu poreux réel contenant des cristaux, il est probable que cette méthode scientifique soit difficilement applicable. En effet, même s'il n'existe qu'un seul phénomène physique présent (le transfert de quantité de mouvement qui gouverne l'écoulement du fluide), le résultat est très sensible à la géométrie et il faut donc caractériser cette dernière avec une grande finesse. Malheureusement, la géométrie est tellement complexe que le nombre de paramètres nécessaires à sa description est trop important pour que le modèle reste simple. Si l'on force le destin, par exemple en utilisant les statistiques pour réduire des résultats d'analyses granulométriques en un plus faible nombre de paramètres, le modèle ne sera pas plus satisfaisant car ces procédures numériques ont un caractère arbitraire qui confère à ces paramètres le statut de paramètres ajustables, sans lien direct avec la réalité.

L'étude "théorique" concernant les forces d'interaction entre deux particules d'hydrate ou bien entre une particule d'hydrate et un deuxième corps (particule de glace ou grain de sédiment) offre des possibilités de prolongement dans l'étude du phénomène d'agglomération et de sa cinétique. Le calcul rendu possible de la constante de Hamaker permettra sans doute de mieux prédire le comportement de cristaux d'hydrates en suspension. Cela peut aussi bien être au repos (formation d'un bouchon dans un pipeline à l'arrêt) qu'en présence d'un écoulement (rhéologie d'un slurry d'hydrates). Dans les deux cas cependant, il serait utile de confronter nos prévisions à des mesures expérimentales, obtenues par emploi d'une sonde AFM par exemple. Des travaux préliminaires ont déjà été effectués Outre-Atlantique mais, à notre connaissance, ils se limitent à des hydrates stables à pression atmosphérique, tels que les hydrates de Tétrahydrofurane.

Concernant l'étude numérique, les contraintes de temps liées à la thèse ne nous ont pas permis de finir la validation du schéma numérique que nous avons proposé. Ce travail reste donc à effectuer et permettra d'étudier l'influence de la loi de perméabilité sur le potentiel de production d'un réservoir-modèle unidimensionnel. Il permettra également de déterminer dans quelle mesure certaines hypothèses couramment rencontrées sont légitimes (caractère isotherme, réalité du gaz, ...) et d'étudier un scénario de production original au cours duquel l'hydrate se dissocie en méthane gazeux et en glace. Ce scénario peut s'avérer très intéressant du point de vue du bilan thermique mais difficile à mettre en oeuvre du fait des fortes dépressions à créer. Par ailleurs, bien que relativement peu intéressant d'un point de vue académique, l'utilisation d'un simulateur 3D existant peut s'avérer très utile pour effectuer un chiffrage réaliste de la capacité de production

d'un champ bien documenté.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Equations d'état des gaz formant les hydrates

Les équations d'état

On note \bar{V} le volume molaire et Z la compressibilité définie par $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$. La température réduite T_R est égale à $T_R = \frac{T}{T_C}$. Le facteur acentrique sera noté ω . Par définition, il vaut $\omega = -\log\left(\frac{P_{sat}}{P_C}\right) - 1$ où P_{sat} est la pression de vapeur saturante lorsque la température réduite vaut 0,7.

Equation des gaz parfaits

$$P = \frac{RT}{\bar{V}}$$

Equation du Viriel

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + B_{(T)} \frac{RT}{\bar{V}^2} + C_{(T)} \frac{RT}{\bar{V}^3} + \dots$$

Pour les composés non polaires comme le méthane, Pitzer & Curl [234] ont proposé la corrélation

$$B_{(T)} = \frac{RT_C}{P_C} \cdot (B_0 + \omega \cdot B_1)$$

Les coefficients B_0 et B_1 peuvent s'exprimer en fonction de la température réduite d'après les formules de Tsonopoulos [235] :

$$B_0 = 0,1445 - \frac{0,033}{T_R} - \frac{0,1385}{T_R^2} - \frac{0,0121}{T_R^3} - \frac{0,000607}{T_R^4}$$

et

$$B_1 = 0,0637 + \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_R^3} - \frac{0,008}{T_R^7}$$

ou bien celles, plus simples, d'Abbott [236] :

$$B_0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_R^{1,6}}$$

et

$$B_1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_R^{4,2}}$$

Pour l'eau, Tsonopoulos propose d'ajouter un terme supplémentaire à la corrélation de Pitzer & Curl :

$$B_{(T)} = \frac{RT_C}{P_C} \cdot (B_0 + \omega \cdot B_1 + B_2)$$

avec

$$B_2 = \frac{0,0279}{T_R^6} - \frac{0,0229}{T_R^8}$$

Equation de Van der Waals (1873) [237]

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

avec

$$a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 P_C}$$

et

$$b = \frac{RT_C}{8P_C}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme cubique :

$$Z^3 + (1 - A)Z^2 - BZ - AB = 0$$

avec

$$A = \frac{P_R}{8T_R}$$

et

$$B = \frac{27 P_R}{64 T_R^2}$$

Equation de Redlich-Kwong (1949) [238]

$$P = RT \frac{a(\bar{V} - b)}{\bar{V}(\bar{V} + b)\sqrt{T}}$$

avec

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_C^{2,5}}{P_C}$$

et

$$b = 0,0867 \frac{RT_C}{P_C}$$

Cette équation peut aussi s'écrire sous forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) \cdot Z - \frac{A^2}{B} (BP)^2 = 0$$

avec

$$\frac{A^2}{B} = \frac{0,42748}{0,0867 \cdot T_R^{1,5}}$$

et

$$BP = 0,0867 \frac{P}{P_C} \frac{T_C}{T}$$

Parmi les trois racines possibles, la racine supérieure représente la compressibilité en phase vapeur. Par intégration, on obtient l'expression du coefficient de fugacité :

$$\ln(\phi) = \frac{A^2}{B} \ln\left(1 + \frac{BP}{Z}\right) - \ln(Z - BP) + Z - 1$$

Equation de Soave-Redlich-Kwong (1972) [48]

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$$

avec

$$a = a_{(T_C)} \cdot \alpha_{(T_R)}$$

et

$$b = 0,08664 \frac{RT_C}{P_C}$$

et

$$a_{(T_C)} = 0,42748 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$$

L'expression standard de α est la suivante :

$$\alpha_{(T_R)} = \left(1 + K \left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right)^2$$

avec

$$K = 0,480 + 1,875 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2$$

Mais pour $T_R > 1$, Boston & Mathias proposent l'expression suivante :

$$\alpha_{(T_R)} = \exp(2c \cdot (1 - T_R^d))$$

avec

$$c = 1 - \frac{1}{d}$$

et

$$d = 1 + \frac{\omega}{2}$$

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

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

où

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

et

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Nous pouvons calculer analytiquement le coefficient de fugacité

$$\ln \phi = -\frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z}\right) - \ln(Z - B) + Z - 1$$

Equation de Peng-Robinson (1976) [49]

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$$

avec

$$a = a_{(T_C)} \cdot \alpha_{(T_R)}$$

et

$$b = 0,07780 \frac{RT_C}{P_C}$$

et

$$a_{(T_C)} = 0,45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$$

L'expression standard de α est la suivante :

$$\alpha_{(T_R)} = \left(1 + K \left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right)^2$$

avec

$$K = 0,37464 + 1,54226.\omega + 0,26992.\omega^2$$

Mais pour $T_R > 1$, Boston & Mathias proposent l'expression suivante :

$$\alpha_{(T_R)} = \exp(2c.(1 - T_R^d))$$

avec

$$c = 1 - \frac{1}{d}$$

et

$$d = 1 + \frac{\omega}{2}$$

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

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

où

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}$$

et

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Equation de Benedict-Webb-Rubin (1940) [239]

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) \frac{1}{\bar{V}^2} + \frac{bRT - a}{\bar{V}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{V}^6} + \frac{c}{T^2\bar{V}^3} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{V}^2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\gamma}{\bar{V}^2}\right)$$

Equation de Hirschfelder-Bühler-McGee-Sutton (1958) [240] C'est en réalité un groupe d'équation, de forme distincte selon le domaine étudié de température et de pression.

Equation de Trebble-Bishnoi (1987) [50]

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 + (b + c)\bar{V} - (bc + d^2)}$$

Les règles de mélange et de pondération

On note z_i la fraction molaire du constituant i et k_{ij} les paramètres d'interaction binaire, obtenus à partir de données expérimentales.

Règles simplistes

Règles de mélange

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

et

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

Règles de pondération

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} z_i z_j$$

et

$$b = \sum_i \sum_j b_{ij} z_i z_j$$

Règles classiques

Règle de mélange de Zudkevitch & Joffe

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} * (1 - k_{ij})$$

Règles de pondération

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} z_i z_j$$

et

$$b = \sum_i b_i z_i$$

Règles complètes

Règles de mélange

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} * (1 - k_{ij}^a)$$

et

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} * (1 - k_{ij}^b)$$

avec

$$k_{ij}^a = k_{ij,0}^a + k_{ij,1}^a * T$$

et

$$k_{ij}^b = k_{ij,0}^b + k_{ij,1}^b * T$$

Par ailleurs, $k_{ii} = 0$ et $k_{ij} = k_{ji}$

Règles de pondération

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} z_i z_j$$

et

$$b = \sum_i \sum_j b_{ij} z_i z_j$$

Annexe B

Equation d'état du dioxyde de carbone

Cette équation est tirée du travail de Duan *et al.* [53]. Le facteur de compressibilité s'exprime par

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{V_r^5} + \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} \left(a_{14} + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{a_{15}}{V_r^2} \right)$$

où P_r , T_r et V_r sont respectivement, la pression réduite, la température réduite et le volume réduit. Ils sont définis par

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

où P_c et T_c sont la pression et la température critiques. V_c n'est pas le volume critique mais est défini par

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c}$$

où R est la constante universelle des gaz égale à $8,314467 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Les paramètres a_1 à a_{15} sont listés dans le tableau B.1. Le volume molaire V du CO_2 pour une température T et une pression P donnée est calculé de la manière suivante :

- V_r est solution de l'équation d'état pour une couple (P_r, T_r) donné
- $V = V_r \cdot V_c$

La formule pour calculer le coefficient de fugacité ϕ du CO_2 est déduite de l'équation d'état :

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{2V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{4V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{5V_r^5} + \frac{a_{13}}{2T_r^3 a_{15}} \times \left[a_{14} + 1 - \left(a_{14} + 1 + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \cdot \exp \left(-\frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \right]$$

Paramètre	Valeur
a_1	$8,99288497 \times 10^{-2}$
a_2	$-4,94783127 \times 10^{-1}$
a_3	$4,77922245 \times 10^{-2}$
a_4	$1,03808883 \times 10^{-2}$
a_5	$-2,8251686 \times 10^{-2}$
a_6	$9,49887563 \times 10^{-2}$
a_7	$5,20600880 \times 10^{-4}$
a_8	$-2,93540971 \times 10^{-4}$
a_9	$-1,77265112 \times 10^{-3}$
a_{10}	$-2,51101973 \times 10^{-5}$
a_{11}	$8,93353441 \times 10^{-5}$
a_{12}	$7,88998563 \times 10^{-5}$
a_{13}	$-1,66727022 \times 10^{-2}$
a_{14}	$1,39800000 \times 10^{+0}$
a_{15}	$2,96000000 \times 10^{-2}$

TAB. B.1 – Paramètres pour l'équation d'état du dioxyde de carbone

Annexe C

Données récapitulatives pour l'hydrate de méthane

Chaque case contient, du haut vers le bas, le facteur de compressibilité Z , le coefficient de fugacité ϕ , le nombre d'hydratation n et la fraction molaire x de gaz dissous dans la phase liquide. Cette phase est en équilibre avec la phase gazeuse pour les pressions inférieures à la pression P_{eq} d'équilibre des hydrates (équation 1.1 en page 9) et avec la phase hydrate dans le cas contraire. Les deux premières données sont expérimentales [52]. Le nombre d'hydratation est calculé en utilisant les constantes de Langmuir données par Munck (tableau 1.13 en page 17) et la fugacité expérimentale [52].

La solubilité dans le domaine LV est calculée à partir de la constante de Henry d'après Sloan (équation 1.15 en page 26) modifiée en ce qui concerne H_3 et d'un terme de Poynting avec un volume molaire partiel du méthane dans l'eau calculé selon l'équation 1.14 en page 25.

Dans le domaine LH, la solubilité est calculée en intégrant l'équation 1.16 (page 27) entre P_{eq} et P et en prenant, pour la solubilité à P_{eq} , la valeur calculée dans le domaine HV pour (P_{eq}, T) . Les volumes V_e , \bar{V}_1 valent respectivement $22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $17,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le volume \bar{V}_2 provient du même calcul que dans le domaine HV. Le taux d'occupation des cages est cette fois calculé en prenant la fugacité déduite de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (équation 1.11 en page 20).

Annexe C. Données récapitulatives pour l'hydrate de méthane

CH ₄	0°C	2°C	4°C	6°C	8°C	10°C	12°C	14°C	16°C	18°C	20°C
1 MPa	0,9763	0,9769	0,9775	0,9781	0,9786	0,9791	0,9797	0,9802	0,9806	0,9811	0,9816
	0,9766	0,9772	0,9777	0,9783	0,9788	0,9793	0,9798	0,9803	0,9808	0,9813	0,9818
	0,4226	0,3982	0,3759	0,3557	0,3372	0,3204	0,3049	0,2908	0,2778	0,2659	0,2550
2 MPa	0,9526	0,9538	0,9550	0,9562	0,9573	0,9584	0,9594	0,9605	0,9615	0,9625	0,9634
	0,9538	0,9549	0,9560	0,9571	0,9581	0,9592	0,9602	0,9611	0,9621	0,9630	0,9639
	0,8135	0,7670	0,7247	0,6861	0,6509	0,6188	0,5894	0,5624	0,5376	0,5149	0,4940
3 MPa	0,9291	0,9309	0,9327	0,9345	0,9362	0,9379	0,9396	0,9411	0,9427	0,9442	0,9456
	0,9314	0,9331	0,9347	0,9363	0,9379	0,9394	0,9409	0,9424	0,9438	0,9452	0,9465
	6,0212	1,1083	1,0479	0,9928	0,9426	0,8966	0,8545	0,8160	0,7805	0,7480	0,7180
4 MPa	0,9058	0,9083	0,9108	0,9132	0,9155	0,9178	0,9200	0,9221	0,9242	0,9262	0,9282
	0,9098	0,9120	0,9141	0,9163	0,9183	0,9203	0,9223	0,9242	0,9260	0,9278	0,9296
	5,9596	5,9774	5,9965	1,2774	1,2135	1,1552	1,1017	1,0526	1,0075	0,9661	0,9279
5 MPa	1,0244	1,1633	1,3191	1,4887	1,6708	1,8277	1,9746	2,1077	2,2247	2,3279	2,4191
	0,8829	0,8861	0,8892	0,8923	0,8952	0,8981	0,9009	0,9036	0,9063	0,9088	0,9113
	0,8886	0,8914	0,8941	0,8967	0,8992	0,9017	0,9041	0,9065	0,9087	0,9110	0,9132
6 MPa	5,9224	5,9370	5,9526	5,9692	1,4652	1,3957	1,3319	1,2734	1,2197	1,1702	1,1246
	1,0217	1,1603	1,3157	1,4848	1,6751	1,8277	1,9746	2,1077	2,2247	2,3279	2,4191
	0,8607	0,8646	0,8684	0,8721	0,8757	0,8792	0,8826	0,8858	0,8890	0,8921	0,8950
7 MPa	0,8681	0,8713	0,8745	0,8776	0,8806	0,8836	0,8864	0,8892	0,8920	0,8946	0,8972
	5,8974	5,9099	5,9232	5,9374	5,9525	1,6194	1,5465	1,4795	1,4179	1,3613	1,3090
	1,0189	1,1572	1,3122	1,4848	1,6751	1,8277	1,9746	2,1077	2,2247	2,3279	2,4191
8 MPa	0,8394	0,8440	0,8485	0,8528	0,8570	0,8611	0,8650	0,8688	0,8725	0,8761	0,8796
	0,8483	0,8520	0,8557	0,8593	0,8627	0,8661	0,8694	0,8726	0,8758	0,8788	0,8817
	5,8796	5,8905	5,9021	5,9145	5,9276	1,6708	1,8277	1,9746	2,1077	2,2247	2,3279
9 MPa	1,0161	1,1541	1,3087	1,4809	1,6708	1,8277	1,9746	2,1077	2,2247	2,3279	2,4191
	0,8194	0,8247	0,8297	0,8347	0,8395	0,8441	0,8486	0,8530	0,8572	0,8613	0,8652
	0,8292	0,8334	0,8375	0,8414	0,8453	0,8492	0,8529	0,8565	0,8600	0,8635	0,8668
10 MPa	5,8662	5,8759	5,8862	5,8972	5,9090	5,9215	1,9331	1,8518	1,7769	1,7079	1,6443
	1,0133	1,1509	1,3052	1,4769	1,6664	1,8732	2,0912	2,3177	2,5505	2,7891	3,0333
	0,8010	0,8068	0,8124	0,8179	0,8232	0,8284	0,8334	0,8382	0,8429	0,8475	0,8519
11 MPa	0,8109	0,8155	0,8200	0,8244	0,8288	0,8330	0,8371	0,8411	0,8450	0,8488	0,8525
	5,8557	5,8645	5,8738	5,8838	5,8944	5,9057	5,9177	2,0200	1,9395	1,8653	1,7969
	1,0105	1,1477	1,3016	1,4729	1,6619	1,8682	2,0912	2,3177	2,5505	2,7891	3,0333
12 MPa	0,7846	0,7909	0,7970	0,8030	0,8087	0,8143	0,8198	0,8251	0,8302	0,8352	0,8400
	0,7934	0,7984	0,8033	0,8082	0,8129	0,8175	0,8219	0,8263	0,8306	0,8347	0,8387
	5,8473	5,8553	5,8639	5,8730	5,8827	5,8930	5,9040	2,0856	2,1776	2,2921	2,4005
13 MPa	1,0076	1,1445	1,2980	1,4689	1,6574	1,8632	2,0856	2,3177	2,5505	2,7891	3,0333
	0,7705	0,7772	0,7837	0,7900	0,7961	0,8021	0,8079	0,8135	0,8190	0,8243	0,8294
	0,7768	0,7822	0,7875	0,7927	0,7977	0,8027	0,8075	0,8122	0,8168	0,8213	0,8257
14 MPa	5,8404	5,8478	5,8557	5,8641	5,8731	5,8826	5,8927	5,9034	2,3177	2,2356	2,1525
	1,0048	1,1413	1,2944	1,4648	1,6529	1,8582	2,0801	2,3177	2,5505	2,7891	3,0333
	0,7592	0,7660	0,7726	0,7790	0,7854	0,7916	0,7977	0,8037	0,8095	0,8151	0,8205
15 MPa	0,7611	0,7668	0,7724	0,7779	0,7833	0,7886	0,7937	0,7988	0,8037	0,8085	0,8132
	5,8347	5,8416	5,8489	5,8567	5,8650	5,8738	5,8832	5,8932	2,3115	2,2308	2,1507
	1,0019	1,1381	1,2908	1,4608	1,6483	1,8531	2,0744	2,3115	2,5505	2,7891	3,0333
16 MPa	0,7507	0,7574	0,7640	0,7704	0,7768	0,7832	0,7896	0,7958	0,8019	0,8077	0,8133
	0,7462	0,7522	0,7582	0,7639	0,7696	0,7752	0,7807	0,7861	0,7913	0,7964	0,8013
	5,8298	5,8362	5,8431	5,8504	5,8581	5,8664	5,8751	5,8844	2,4986	2,4083	2,3249
17 MPa	0,9991	1,1349	1,2872	1,4567	1,6438	1,8481	2,0688	2,3053	2,5505	2,8042	3,0679
	0,7449	0,7514	0,7579	0,7642	0,7706	0,7771	0,7835	0,7899	0,7961	0,8021	0,8078
	0,7324	0,7387	0,7448	0,7509	0,7568	0,7627	0,7684	0,7741	0,7796	0,7849	0,7902
18 MPa	5,8255	5,8316	5,8380	5,8449	5,8522	5,8599	5,8682	5,8769	5,8861	2,7742	2,6938
	0,9962	1,1316	1,2835	1,4526	1,6392	1,8430	2,0632	2,2990	2,5505	2,8042	3,0679
	0,7418	0,7481	0,7543	0,7604	0,7667	0,7731	0,7796	0,7860	0,7923	0,7983	0,8042
19 MPa	0,7195	0,7260	0,7324	0,7387	0,7449	0,7510	0,7569	0,7628	0,7686	0,7742	0,7796
	5,8218	5,8275	5,8336	5,8408	5,8470	5,8543	5,8620	5,8703	5,8790	2,7742	2,6938
	0,9934	1,1284	1,2799	1,4486	1,6346	1,8379	2,0575	2,2928	2,5436	2,8042	3,0679

TAB. C.1 – Paramètres clés de l'hydrate de méthane en fonction de la température et de la pression (Z , ϕ , n , x)

Annexe D

Données récapitulatives pour le dioxyde de carbone

Chaque case contient, du haut vers le bas, le facteur de compressibilité Z , le coefficient de fugacité ϕ , le nombre d'hydratation n et la fraction molaire x de gaz dissous dans la phase liquide. Cette phase est en équilibre avec la phase gazeuse pour les pressions inférieures à la pression P_{eq} d'équilibre des hydrates (équation 1.1 en page 9) et avec la phase hydrate dans le cas contraire. Les deux premières données découlent de l'utilisation de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Le nombre d'hydratation est calculé en utilisant les constantes de Langmuir données par Munck (tableau 1.13 en page 17) et la fugacité calculée selon l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong.

La solubilité dans le domaine LV est calculée à partir du modèle de Duan & Sun en page 23.

Dans le domaine LH, la solubilité est calculée en intégrant l'équation 1.16 (page 27) entre P_{eq} et P et en prenant, pour la solubilité à P_{eq} , la valeur calculée dans le domaine HV pour (P_{eq}, T) . Les volumes V_e , \bar{V}_1 valent respectivement $22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $17,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le volume \bar{V}_2 provient du même calcul que dans le domaine HV. Le taux d'occupation des cages est calculé en prenant la fugacité déduite de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (équation 1.11 en page 20).

Les cases vides correspondent, soit au fait que le dioxyde de carbone s'est liquéfié (basses températures, hautes pressions), soit que l'hydrate n'est pas formé (hautes températures, basses pressions).

Annexe D. Données récapitulatives pour le dioxyde de carbone

CO ₂	0°C	2°C	4°C	6°C	8°C	10°C	12°C	14°C	16°C	18°C	20°C
1 MPa	0,9298	0,9316	0,9332	0,9349	0,9364	0,9380	0,9395	0,9409	0,9423	0,9437	0,9450
	0,9340	0,9355	0,9370	0,9384	0,9398	0,9412	0,9425	0,9438	0,9451	0,9463	0,9475
	11,544	10,813	10,144	9,5320	8,9711	8,4561	7,9828	7,5472	7,1457	6,7752	6,4329
2 MPa	0,8501	0,8542	0,8581	0,8619	0,8656	0,8691	0,8725	0,8759	0,8790	0,8821	0,8851
	0,8687	0,8718	0,8747	0,8776	0,8804	0,8831	0,8858	0,8884	0,8909	0,8933	0,8957
	6,1064	6,1363	6,1679								
	13,817	15,839	18,301	17,474	16,481	15,567	14,725	13,948	13,230	12,567	11,952
3 MPa	0,7541	0,7620	0,7695	0,7766	0,7834	0,7899	0,7961	0,8020	0,8077	0,8131	0,8183
	0,8034	0,8081	0,8126	0,8170	0,8213	0,8254	0,8294	0,8334	0,8372	0,8409	0,8445
	6,0156	6,0380	6,0619	6,0871							
	13,782	15,799	18,256	21,184	22,641	21,434	20,319	19,287	18,331	17,445	16,623
4 MPa	0,6182	0,6361	0,6520	0,6664	0,6794	0,6915	0,7027	0,7131	0,7229	0,7321	0,7408
	0,7359	0,7427	0,7491	0,7553	0,7613	0,7671	0,7727	0,7781	0,7833	0,7884	0,7933
	5,9710	5,9893	6,0087	6,0294	6,0513						
	13,745	15,757	18,207	21,127	24,470	26,116	24,821	23,618	22,500	21,460	20,492
5 MPa					0,4736	0,5305	0,5630	0,5879	0,6086	0,6266	0,6427
					0,6969	0,7055	0,7134	0,7209	0,7280	0,7348	0,7413
					6,0167	6,0363					
					24,403	27,893	28,208	26,936	25,742	24,624	23,576
6 MPa											0,4427
											0,6854
											25,790

TAB. D.1 – Paramètres clés de l'hydrate de dioxyde de carbone en fonction de la température et de la pression (Z , ϕ , n , x)

Annexe E

Formule de la perméabilité pour un perméamètre à drain

Se référer à la figure E.1 pour les notations. La formule de Darcy s'énonce de la manière suivante :

$$\frac{Q}{\Sigma} = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

Le débit Q varie au cours du temps mais, à chaque instant, en considérant le liquide comme incompressible, on peut écrire la conservation de la matière :

$$Q_{(t)} = a \frac{-dh}{dt} = A \frac{dH}{dt} \geq 0$$

En notant H_0 et h_0 la valeur des hauteurs de colonne d'eau à l'instant initial, on en déduit que

$$H_{(t)} = H_0 - \frac{a}{A} \cdot (h_{(t)} - h_0)$$

Par ailleurs, la pression sur la face inférieure de l'échantillon est

$$P_{inf} = P_{atm} + \rho g h$$

tandis que la pression sur la face supérieure est égale à

$$P_{sup} = P_{atm} + \rho g (H - L)$$

Nous pouvons en déduire la forme suivante de la formule de Darcy :

$$\frac{-a}{\Sigma} \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{k}{\eta L} \cdot \rho g \cdot \left(h - H_0 + \frac{a}{A} \cdot (h - h_0) + L \right)$$

ou bien encore,

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{k \rho g \Sigma}{\eta a L} \cdot \left(h \cdot \left[1 + \frac{a}{A} \right] + L - H_0 - \frac{a}{A} \cdot h_0 \right)$$

qui est de la forme

$$-\frac{dh}{dt} = \alpha (h + \beta)$$

avec les notations suivantes

$$\alpha = \frac{k \rho g \Sigma}{\eta a L} \cdot \left[1 + \frac{a}{A} \right]$$
$$\beta = \frac{L - H_0 - \frac{a}{A} \cdot h_0}{1 + \frac{a}{A}}$$

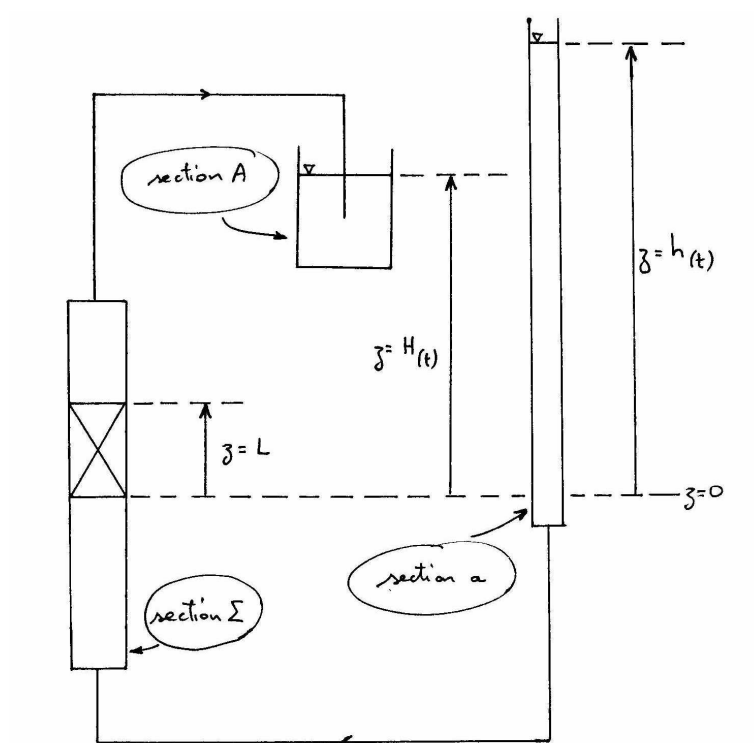


FIG. E.1 – Schéma de principe du perméamètre à drain

En affectant de l'indice 1 l'instant initial et de l'indice 2 l'instant final, une intégration mène à

$$\ln \left(\frac{h_1 + \beta}{h_2 + \beta} \right) = \alpha(t_2 - t_1)$$

ou bien encore, en faisant apparaître la perméabilité intrinsèque k :

$$k = \frac{\eta a L}{\rho g \Sigma \left(1 + \frac{a}{A}\right) (t_2 - t_1)} \cdot \ln \left(\frac{h_1 + \beta}{h_2 + \beta} \right)$$

Lorsque la section du tube d'alimentation a est très petite devant la section A , alors on peut simplifier l'expression précédente en

$$k = \frac{\eta a L}{\rho g \Sigma (t_2 - t_1)} \cdot \ln \left(\frac{h_1 + L - H_0}{h_2 + L - H_0} \right)$$

Lorsque la hauteur H est constante et égale à L , nous retrouvons la configuration géométrique et la formule de la section 2.4.4.

Annexe F

Tableau récapitulatif quelques propriétés du mélange eau + éthanol

Temp. fusion °C	Ethanol % mass	Temp. °C	Masse vol. kg.m ⁻³	Cap. calorifique J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Cond. thermique W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Viscosité dyn. Pa.s
-5	11,0	20	981	4330	0,522	0,00160
		10	983	4350	0,510	0,00225
		0	984	4375	0,498	0,00345
		-5	984	4390	0,492	0,00450
-10	18,8	20	970	4350	0,474	0,00209
		10	974	4350	0,464	0,00308
		0	977	4355	0,454	0,00502
		-10	979	4360	0,444	0,00920
-15	24,5	20	963	4305	0,441	0,00240
		10	968	4300	0,433	0,00353
		0	972	4290	0,425	0,00580
		-10	975	4285	0,417	0,0106
		-15	976	4280	0,413	0,0154
-20	29,5	20	955	4210	0,414	0,00265
		10	961	4195	0,408	0,00400
		0	966	4180	0,401	0,00650
		-10	970	4165	0,395	0,0114
		-20	973	4150	0,388	0,0240
-25	34,9	20	945	4110	0,385	0,00280
		10	952	4080	0,380	0,00425
		0	958	4050	0,375	0,00685
		-10	964	4020	0,369	0,0122
		-20	968	3985	0,364	0,0247
		-25	971	3970	0,361	0,0360

TAB. F.1 – Propriétés physiques des mélanges eau+éthanol [11]

Annexe G

Equation de conservation de l'énergie dans un milieu poreux

Le point de départ de la démonstration est constitué de l'équation 7.11 en page 133 avec les notations données par la double-équation 7.12 en page 133. Nous avons vu qu'en établissant le lien entre l'énergie interne massique et l'enthalpie massique, ce bilan pouvait se transformer en :

$$\begin{aligned} & \Phi_0 \cdot \frac{\partial}{\partial t} (S_g \cdot \rho_g \cdot h_g + S_l \cdot \rho_l \cdot h_l + S_h \cdot \rho_h \cdot h_h + S_i \cdot \rho_i \cdot h_i + S_m \cdot \rho_m \cdot h_m - P) \\ & = \nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \nabla (\rho_g \cdot h_g \cdot \vec{u}_g + \rho_l \cdot h_l \cdot \vec{u}_l) \end{aligned} \quad (G.1)$$

Nous allons transformer le terme convectif du membre de droite en :

$$\nabla (\rho_g \cdot h_g \cdot \vec{u}_g + \rho_l \cdot h_l \cdot \vec{u}_l) = \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g + \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l + h_g \cdot \nabla (\rho_g \cdot \vec{u}_g) + h_l \cdot \nabla (\rho_l \cdot \vec{u}_l)$$

En utilisant les équations de conservation du méthane et de l'eau (équations 7.8 en page 130 et 7.10 en page 131), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} & \nabla (\rho_g \cdot h_g \cdot \vec{u}_g + \rho_l \cdot h_l \cdot \vec{u}_l) \\ & = \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g + \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l - \Phi_0 \cdot \left[h_g \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \cdot S_g + n_g \cdot \rho_h \cdot S_h) + h_l \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\rho_l \cdot S_l + \rho_i \cdot S_i + n_l \cdot \rho_h \cdot S_h) \right] \end{aligned}$$

Tous les termes de l'équation G.1 faisant intervenir une dérivée partielle par rapport au temps peuvent maintenant être rassemblés dans le membre de gauche :

$$\begin{aligned} & \Phi_0 \cdot \frac{\partial}{\partial t} (S_g \cdot \rho_g \cdot h_g + S_l \cdot \rho_l \cdot h_l + S_h \cdot \rho_h \cdot h_h + S_i \cdot \rho_i \cdot h_i + S_m \cdot \rho_m \cdot h_m - P) \\ & - \Phi_0 \cdot \left[h_g \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \cdot S_g + n_g \cdot \rho_h \cdot S_h) + h_l \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\rho_l \cdot S_l + \rho_i \cdot S_i + n_l \cdot \rho_h \cdot S_h) \right] \\ & = \nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l \end{aligned}$$

En transformant les dérivées de produits en somme de dérivées, ce même premier membre peut être explicité de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & h_g \cdot \frac{\partial \rho_g \cdot S_g}{\partial t} + \rho_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial h_g}{\partial t} + h_l \cdot \frac{\partial \rho_l \cdot S_l}{\partial t} + \rho_l \cdot S_l \cdot \frac{\partial h_l}{\partial t} + h_h \cdot \frac{\partial \rho_h \cdot S_h}{\partial t} + \rho_h \cdot S_h \cdot \frac{\partial h_h}{\partial t} \\ & + h_i \cdot \frac{\partial \rho_i \cdot S_i}{\partial t} + \rho_i \cdot S_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + h_m \cdot \frac{\partial \rho_m \cdot S_m}{\partial t} + \rho_m \cdot S_m \cdot \frac{\partial h_m}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ & - \left(h_g \cdot \frac{\partial \rho_g \cdot S_g}{\partial t} + h_g \cdot \frac{\partial n_g \cdot \rho_h \cdot S_h}{\partial t} + h_l \cdot \frac{\partial \rho_l \cdot S_l}{\partial t} + h_l \cdot \frac{\partial \rho_i \cdot S_i}{\partial t} + h_l \cdot \frac{\partial n_l \cdot \rho_h \cdot S_h}{\partial t} \right) \\ & = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \left[\nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l \right] \end{aligned}$$

En tenant compte du fait que S_m , ρ_h , ρ_i , ρ_m , n_g et n_l sont des constantes, la simplification suivante être effectuée :

$$\begin{aligned} & \rho_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial h_g}{\partial t} + \rho_l \cdot S_l \cdot \frac{\partial h_l}{\partial t} + h_h \cdot \rho_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} + \rho_h \cdot S_h \cdot \frac{\partial h_h}{\partial t} \\ & + h_i \cdot \rho_i \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} + \rho_i \cdot S_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \rho_m \cdot S_m \cdot \frac{\partial h_m}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ & - \left(h_g \cdot n_g \cdot \rho_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} + h_l \cdot \rho_i \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} + h_l \cdot n_l \cdot \rho_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} \right) \\ & = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \left[\nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l \right] \end{aligned}$$

puis réorganisé en :

$$\begin{aligned} & \rho_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial h_g}{\partial t} + \rho_l \cdot S_l \cdot \frac{\partial h_l}{\partial t} + \rho_h \cdot S_h \cdot \frac{\partial h_h}{\partial t} + \rho_i \cdot S_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \rho_m \cdot S_m \cdot \frac{\partial h_m}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ & - \rho_h \cdot (h_g \cdot n_g + h_l \cdot n_l - h_h) \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} - \rho_i \cdot (h_l - h_i) \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} \\ & = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \left[\nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l \right] \end{aligned}$$

En prenant les notations données dans les équations 7.17a et 7.17b en page 134, nous avons :

$$\begin{aligned} & \rho_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial h_g}{\partial t} + \rho_l \cdot S_l \cdot \frac{\partial h_l}{\partial t} + \rho_h \cdot S_h \cdot \frac{\partial h_h}{\partial t} + \rho_i \cdot S_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \rho_m \cdot S_m \cdot \frac{\partial h_m}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ & - \rho_h \cdot L_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} - \rho_i \cdot L_i \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} \\ & = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \left[\nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot \vec{\nabla} h_g - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot \vec{\nabla} h_l \right] \end{aligned}$$

Il reste maintenant à exprimer les dérivées partielles de l'enthalpie par rapport au temps ainsi que leurs gradients. Pour cela, nous faisons appel aux deux équations 7.14a et 7.14b en page 134. Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} & \rho_g \cdot S_g \cdot C_{Pg} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{Pg} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) + \rho_l \cdot S_l \cdot C_{Pl} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{Pl} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) + \rho_h \cdot S_h \cdot C_{Ph} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{Ph} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) \\ & + \rho_i \cdot S_i \cdot C_{Pi} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{Pi} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) + \rho_m \cdot S_m \cdot C_{Pm} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon_{Pm} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) - \frac{\partial P}{\partial t} - \rho_h \cdot L_h \cdot \frac{\partial S_h}{\partial t} - \rho_i \cdot L_i \cdot \frac{\partial S_i}{\partial t} \\ & = \frac{1}{\Phi_0} \cdot \left[\nabla \left(\lambda_{eq} \vec{\nabla} T \right) - \rho_g \cdot \vec{u}_g \cdot C_{Pg} \cdot \left(\vec{\nabla} T - \varepsilon_{Pg} \cdot \vec{\nabla} P \right) - \rho_l \cdot \vec{u}_l \cdot C_{Pl} \cdot \left(\vec{\nabla} T - \varepsilon_{Pl} \cdot \vec{\nabla} P \right) \right] \end{aligned}$$

En utilisant la notation de l'équation 7.16 en page 134 et en considérant comme nuls les coefficients de Joule-Thomson des trois phases solides, nous débouchons finalement sur la forme finale de l'équation de conservation de l'énergie (équation 7.15 en page 134).

Annexe H

Calcul de l'indice de réfraction de quelques hydrates de gaz

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 336–344

MATERIALS
CHEMISTRY AND
PHYSICSwww.elsevier.com/locate/matchemphys

A priori calculation of the refractive index of some simple gas hydrates of structures I and II

O. Bonnefoy*, F. Gruy, J.-M. Herri

Ecole des Mines, UMR CNRS 5148, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France

Received 11 May 2004; received in revised form 2 September 2004; accepted 9 September 2004

Abstract

This work aims at providing theoretical values of the refractive index of some gas hydrates using up-to-date physical data. Indices of refraction have been computed with a modified Lorenz–Lorentz model for a pressure between 2 and 15 MPa, a temperature between 0 and 12 °C and wavelengths in the extended visible domain. Given the prohibitive time required to perform the calculations with the standard procedure (up to 20 min for one P – T – λ set), we considered separately the crystalline structure and the molecules that occupy its sites. Thus, we obtain a series of tensors, characterising the sole structure, that we can easily use to get the refractive indices within less than 1 s. In this paper, all data are given to calculate the absolute or relative refractive index of any gas hydrate, provided the host gas polarisability is known. The numerical results are in agreement with experimental data.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Clathrate gas hydrate; Index of refraction; Optical properties; Dielectric properties; Lorenz–Lorentz model; Light scattering

1. Introduction

Literature is abundant on gas hydrates, which give rise to a growing attention. The novice can safely refer to Sloan's book [1] for a detailed presentation of these crystals. Among the industrial contexts where they appear, we shall cite: hydrate plugs obstructing oil- or gas-pipelines, energy resources in form of methane hydrates trapped in permafrost or submarine sediments, natural gas transport in form of a slurry or gas separation by fractionated crystallisation.

The intelligent exploitation of hydrates in these contexts require a considerable amount of scientific data and the research efforts of many nations (United States, Russia, France, Germany, Great Britain, Japan and China, to cite the most active ones) greatly contribute to this goal. From this perspective, it seems to us that the knowledge of hydrates dielectric properties is a valuable tool, in particular for those who wish to measure the particle size distribution of hydrates in suspen-

sion via diffusion methods. Here, we need to cite the works of Melnikov et al. [2] and, previously, of Bylov and Rasmussen [3].

The structure of this document is following. We first develop the calculation method. The index of refraction is the convergence point of a macroscopic approach in terms of field and of a microscopic approach in terms of crystalline structure. We then present the experimental data we used to perform the calculations and, eventually the numerical results (absolute and relative refractive indices). Finally, we study the sensibility of the results and compare with experimental data available in the literature.

2. Calculation method

We will successively use two approaches to express the polarisation P as a function of the field E . The first approach is macroscopic and utilizes the dielectric permittivity $[\epsilon]$ whereas the second one is microscopic. It utilizes the crystal molecular structure and superposition principle. This method is presented in numerous reference books (see, for instance, Durand [4] or Ashcroft and Mermin [5]) and was first

* Corresponding author. Tel.: +33 4 7742 0272; fax: +33 4 7749 9694.

E-mail address: olivier.bonnefoy@emse.fr (O. Bonnefoy).

URL: <http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/depscientifiques/GENERIC/hydrates/placentral.htm> (J.-M. Herri).

applied to hydrates by Herri and Gruy [6]. The comparison of the two relationships that we will get provides a mean to express the dielectric permittivity as a function of the crystal structure.

2.1. Macroscopic approach

When we apply an electric field \mathbf{E}_A to a dielectric medium, this field creates a polarisation \mathbf{P} which, in turn, produces a depolarising field \mathbf{E}_{dep} opposed to the applied field \mathbf{E}_A . The total field \mathbf{E} in the dielectric medium is the sum of the two fields:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{\text{dep}} \quad (1)$$

The dielectric permittivity (or dielectric constant) may be defined by the following relationship between polarisation and electric field:

$$\mathbf{P} = \frac{[\epsilon] - I}{4\pi} \mathbf{E} \quad (2)$$

2.2. Microscopic approach

2.2.1. Expression of the local field

At a given time, the macroscopic field \mathbf{E} at position \mathbf{r} is the spatial average of $\mathbf{E}_r^{\text{micro}}$ on a sphere of radius r_0 , centered around \mathbf{r} , and such that r_0 is small compared to the macroscopic length scale and big compared to characteristic atomic dimensions (intermolecular distances). The local field $\mathbf{E}_r^{\text{loc}}$ at \mathbf{r} is the existing field at \mathbf{r} if we remove the atom at this place. To calculate it, we decompose the space into two zones: one sphere B of radius r_1 centered at \mathbf{r} and the rest of the space \bar{B} . We could have taken a cube but the subsequent calculations would have been more complicated. The radius r_1 is small compared to the crystal size and big compared to r_0 . With this decomposition, we get:

$$\mathbf{E}^{\text{loc}} = \mathbf{E}_B^{\text{loc}} + \mathbf{E}_{\bar{B}}^{\text{loc}} \quad (3)$$

Since r_1 is big compared to r_0 , $\mathbf{E}_{\bar{B}}^{\text{loc}}$ may be approximated by the average of the microscopic electric field existing out of the sphere B , i.e., by the macroscopic field $\mathbf{E}_B^{\text{macro}}$. Moreover, the macroscopic field \mathbf{E} may be decomposed in:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_B^{\text{macro}} + \mathbf{E}_{\bar{B}}^{\text{macro}}$$

where $\mathbf{E}_B^{\text{macro}}$ is the macroscopic field that would exist if there were only the charges in B (included the atom at \mathbf{r}). Thus, Eq. (3) becomes:

$$\mathbf{E}^{\text{loc}} = (\mathbf{E} - \mathbf{E}_B^{\text{macro}}) + \mathbf{E}_B^{\text{loc}}$$

Given the previous decomposition of the macroscopic field \mathbf{E} , we finally get:

$$\mathbf{E}^{\text{loc}} = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{\text{dep}} - \mathbf{E}_B^{\text{macro}} + \mathbf{E}_B^{\text{loc}}$$

2.2.2. Geometrical simplifications

The hydrate particle is spherical, as well as the cavity that we have diged around the point. This is for sure an advantage since the field in a uniformly polarised sphere does not depend on its diameter and equals the Lorentz field. We can deduce that:

$$\mathbf{E}_B^{\text{macro}} = \mathbf{E}_{\text{dep}} = \frac{-4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (4)$$

Thanks to this relationship, the equation of the local field can be simplified in:

$$\mathbf{E}^{\text{loc}} = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_B^{\text{loc}} \quad (5)$$

2.2.3. Calculation of the field $\mathbf{E}_B^{\text{loc}}$

The methane hydrate structure is such that water molecules are located on three types of crystallographic sites and gas molecules on two types of crystallographic sites. We now study the case where the center of the sphere B is a site of type k . For clear understanding, we replace the notation $\mathbf{E}_B^{\text{loc}}$ by $\mathbf{E}_{B_k}^{\text{loc}}$. The field $\mathbf{E}_{B_k}^{\text{loc}}$ is the electric field created by the presence of water and gas molecules in the sphere B . We group together the contributions of molecules placed on a same type of site i :

$$\mathbf{E}_{B_k}^{\text{loc}} = \sum_{i=1}^5 \mathbf{Z}_i = \sum_{i=1}^5 \sum_{j \in B} \mathbf{E}_{k,j(i)}$$

where \mathbf{Z}_i is the sum of the fields $\mathbf{E}_{k,j(i)}$ created by the molecules $j(i)$ located on a site of type i . The electric field created on a site k by a dipole-molecule j located on a site i is:¹

$$\mathbf{E}_{k,j(i)} = \frac{3(\mathbf{p}_i \mathbf{r}_{kj}) \mathbf{r}_{kj} - \|\mathbf{r}_{kj}\|^2 \mathbf{p}_i}{\|\mathbf{r}_{kj}\|^5}$$

with $\mathbf{r}_{kj} = \vec{KJ} = \vec{OJ} - \vec{OK}$. To go further, we express the dipole moment of a molecule j located on a site of type i with its total polarisability α_i and the local field $\mathbf{E}_i^{\text{loc}}$ that acts on it: $\mathbf{p}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_i^{\text{loc}}$. Consequently, we get:

$$\mathbf{E}_{B_k}^{\text{loc}} = \sum_{i=1}^5 \sum_{j \in B} \alpha_i \frac{3(\mathbf{E}_i^{\text{loc}} \mathbf{r}_{kj}) \mathbf{r}_{kj} - \|\mathbf{r}_{kj}\|^2 \mathbf{E}_i^{\text{loc}}}{\|\mathbf{r}_{kj}\|^5}$$

Coming back to Eq. (5), we have $\mathbf{E}_k^{\text{loc}} = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{B_k}^{\text{loc}}$. In form of matrices, we have:

$$\mathbf{E}_k^{\text{loc}} = \mathbf{E}_A + \sum_{i=1}^5 \alpha_i [W_{ki}] \mathbf{E}_i^{\text{loc}} \quad (6)$$

¹ Rigorously, we should utilize the index $j(i)$ instead of i when we write \mathbf{p}_i and α_i , because the dipole moment and the polarisability do not depend on the site i but on the molecule j that occupies it. However, in hydrate, each site is occupied by only one type of molecule and, to keep it easy to read, we will use the compact writing.

where

$$W_{k,jA,qq} = \sum_{j \in B} \frac{3KJ_{qq}KJ_q - \|\vec{K}\|^2 \delta_{q,qq}}{\|\vec{K}\|^5}$$

Through Eq. (6), we see that the local field $\mathbf{E}_k^{\text{loc}}$ depends on the four other local fields $\mathbf{E}_i^{\text{loc}}$ and on \mathbf{E}_A . We solve numerically this system of five equations and five unknowns and we obtain the five following equalities, for $k \in \{1, \dots, 5\}$:

$$\mathbf{E}_k^{\text{loc}} = [\gamma_k] \mathbf{E}_A \quad (7)$$

With the assumption of linearity with respect to polarisabilities, we decompose the tensors $[\gamma_k]$ in a sum of terms where the crystalline structure and the polarisability of its constituting molecules are dissociated:

$$[\gamma_k] = I + \sum_{i=1}^5 \alpha_i [T_{ki}] \quad (8)$$

2.2.4. Calculation of the matrices $[T]$

To calculate each of the matrices $[T_{ki}]$, we will study the five particular cases where all polarisabilities are equal to zero excepted the polarisability of the component located on sites i : $\alpha_i = 1$. Then, we will proceed in two steps. We will first calculate the tensor $[T_{ii}]$ and second, use it to deduce the four other tensors $[T_{ki}]$ ($k \in \{1, \dots, 5\} - \{i\}$). Henceforth, we omit the exponent “loc” in the writing of the field $\mathbf{E}_k^{\text{loc}}$.

Calculation of $[T_{ii}]$. Eq. (6) written for $k = i$ leads to:²

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_A + [W_{ii}] \mathbf{E}_i$$

In our case, Eq. (8) becomes $[\gamma_k] = I + [T_{ii}]$, so Eq. (7) turns into:

$$\mathbf{E}_i = (I + T_{ii}) \mathbf{E}_A$$

If we compare this equation with the previous one, we have:

$$[T_{ii}] = [I - W_{ii}]^{-1} - I$$

Calculation of $[T_{ki}]$ for $k \neq i$. Eq. (6) written for $k \neq i$ leads to:

$$\mathbf{E}_k = \mathbf{E}_A + [W_{ki}] \mathbf{E}_i = \mathbf{E}_A + [W_{ki}] (I + T_{ii}) \mathbf{E}_A$$

Eqs. (7) and (8) give:

$$\mathbf{E}_k = (I + T_{ki}) \mathbf{E}_A$$

² In the particular case of hydrate of structure I , the sites $k = 4$, occupied by the gas molecules in the small cavities, form a cubic lattice. For this reason, in such site, the contribution to the local field of the molecules located on same sites is equal to zero and consequently the tensor also: $T_{44} = [0]$.

So, finally

$$[T_{ki}] = [W_{ki}] [I - W_{ii}]^{-1}$$

2.2.5. Polarisation

The polarisation \mathbf{P} of the dielectric material can be calculated as a function of the dipole moments \mathbf{p}_k of the molecules located on sites k and their respective volume concentration N_k :

$$\mathbf{P} = \sum_{k=1}^5 N_k \mathbf{p}_k \sum_{k=1}^5 N_k \alpha_k \mathbf{E}_k^{\text{loc}} = \sum_{k=1}^5 N_k \alpha_k [\gamma_k] \mathbf{E}_A = [S] \mathbf{E}_A$$

where the aggregate $[S]$ is a tensor defined by:

$$[S] = \sum_{k=1}^5 N_k \alpha_k [\gamma_k]$$

Moreover, the combination of Eqs. (1) and (4) leads to:

$$\mathbf{E}_A = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$$

From this, we extract \mathbf{P} and express it as a function of \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \left(I - \frac{4\pi}{3} [S] \right)^{-1} [S] \mathbf{E} \quad (9)$$

2.2.6. Link between the two approaches

Comparing Eqs. (2) and (9), we find the equality:

$$\frac{[\epsilon] - I}{4\pi} = \left(I - \frac{4\pi}{3} [S] \right)^{-1} [S]$$

which leads to the final expression of the relative dielectric permittivity:

$$[\epsilon_r] = I + 4\pi \left(I - \frac{4\pi}{3} [S] \right)^{-1} [S]$$

To sum up, we need first to calculate the matrices $[W_{ki}]$ and deduce from that the matrices $[T_{ki}]$. Then, we build the tensors $[\gamma_k]$ and the aggregate $[S]$. Then it is easy to compute the dielectric permittivity tensor $[\epsilon_r]$ and extract from it the absolute refractive index of the hydrate.

2.3. Calculation of the index of refraction

The tensor $[\epsilon_r]$ has three eigenvalues: ϵ_1 , ϵ_2 and ϵ_3 . The main indices of refraction are then n_1 , n_2 and n_3 so that: $n_i^2 = \epsilon_i$ for $i \in \{1, 2, 3\}$. Let us consider an electric displacement

in the direction of the unit vector:

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}$$

We have the equality $u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1$.

Given the random crystal orientation, we have: $u_1^2 = u_2^2 = u_3^2$. The ellipsoid of polarisability is:

$$\frac{u_1^2}{n_1^2} + \frac{u_2^2}{n_2^2} + \frac{u_3^2}{n_3^2} = \frac{1}{n^2}$$

Consequently, the index of refraction n can be written:

$$n = \sqrt{\frac{3}{n_1^{-2} + n_2^{-2} + n_3^{-2}}}$$

So, the relative index of refraction m is equal to:

$$m = \frac{n}{n_{\text{water}}} = \sqrt{\frac{3n_{\text{water}}^{-2}}{n_1^{-2} + n_2^{-2} + n_3^{-2}}}$$

3. Numerical data

As will show the sensitivity study, special emphasis must be given to the precision of experimental data involved in the calculation of the relative index of refraction of the crystal.

3.1. Description of the crystal

The nature and, above all, the volume of the gas molecules trapped in the hydrate determine its crystalline structure. In the pressure and temperature conditions of our good old earth, there are two cubic crystalline forms, both composed of a juxtaposition of two kinds of cavities. These rigid cages are made out of water molecules and can contain a gas molecule in a state similar to gaseous state. The description of the crystalline structure that we have used was established by Stackelberg and Müller [7]. The unit cell³ of the crystal of structure I (group $Pm3n$) consists of 2 small cages 5^{12} and 6 big cages $5^{12}6^2$, whereas the unit cell for structure II (group $Fd3m$) consists of 16 small cages 5^{12} and 8 big cages $5^{12}6^4$. In this article, we study hydrates of CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , H_2S , C_3H_8 and N_2 . The four first gases form hydrates of structure I and the two latter hydrates of structure II.

³ A cage a^b is a cage composed of b faces with a sides each.

3.2. Non-stoichiometry of hydrates

If all cages were filled with a gas molecule, the structure I hydrate formula would be $(\text{H}_2\text{O})_{46} \cdot (\text{gas})_8$ and the structure II hydrate formula would be $(\text{H}_2\text{O})_{136} \cdot (\text{gas})_{24}$. In fact, the occupancy rate θ_k of a cage of type k depends on pressure and temperature and is inferior to 100%. Adsorption theory, developed by Langmuir, leads to:

$$\theta_k = \frac{C_k f}{1 + C_k f}$$

where C_k is a constant and f is the fugacity of the fluid phase in equilibrium with the hydrate.

The two Langmuir constants C_1 and C_2 are linked to the intermolecular forces in the crystalline lattice and can be calculated theoretically using Van der Waals and Platteeuw [8] model with the Kihara potential. However, given the low sensibility of the final result towards this parameter, we will use the empirical correlation proposed by Parrish and Prausnitz [9]:

$$C_k = \frac{A_k}{T} \exp\left(\frac{B_k}{T}\right)$$

Table 1 gives the constants A_k and B_k for the different gases studied. Numerically, in the range 270–300 K, the constants C_1 and C_2 take values between 0.05 and 70. If the fugacity varies between 2 and 20 MPa, it means that the cages occupancy rates will be between 50 and 100%. It is a very broad range that we could tighten considering the thermodynamical stability of partially filled cages, but that represents a safe basis for the sensibility analysis.

The fugacity f of the fluid phase, described by a Soave Redlich–Kwong-type equation of state, is computed with the compressibility Z of the considered gas:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \ln \frac{Z}{Z + B}$$

The compressibility Z is solution of the cubic equation:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0$$

where T is the absolute temperature and $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ is the universal gas constant. The constants A and B are defined by $A = aP/R^2T^2$ and $B = bP/RT$

Table 1
Langmuir constants K

Gas	A_1	B_1	A_2	B_2
CH_4	7.228E–4	3187	2.335E–2	2653
C_2H_6	N/A	N/A	N/A	N/A
CO_2	2.474E–4	3410	4.246E–2	2813
H_2S	2.5E–5	4568	1.634E–2	3737
C_3H_8	N/A	N/A	5.455E–3	4638
N_2	1.617E–3	2905	6.078E–3	2431

Table 2
Parameters to calculate the gas fugacity

Gas	P_c (MPa)	T_c (K)	ω
CH ₄	4.54	190.6	0.008
C ₂ H ₆	4.82	305.4	0.098
CO ₂	7.28	304.2	0.225
H ₂ S	8.82	373.2	0.100
C ₃ H ₈	4.19	369.8	0.152
N ₂	3.35	126.2	0.040

where a and b are functions of the critical temperature T_c and the critical pressure P_c of the considered gas: $a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left(1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2$ and $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$ with K function of the acentric factor ω : $K = 0.480 + 1.875\omega - 0.176\omega^2$. The numerical data for the gases studied in this article are given in Table 2.

3.3. Polarisabilities

The most relevant experimental situation is represented by hydrates particles in liquid water. Consequently, we are dealing with three types of molecules:

- The host gas trapped in the cavities. Given that all movements are authorised (with the only exception of the translation), its polarisability is taken equal to that of the free gas under atmospheric pressure and at 0°C.
- The liquid water where the hydrate particles are immersed.
- The H₂O molecules that constitute the cavities. Given that the hydrogen bonds that rigidify them, we consider that their volume polarisability is equal to that of the ice at hydrate pressure and temperature.

In what follows, we will study the polarisabilities for these three cases. The polarisability depends on the wavelength but also on the pressure and temperature.

3.3.1. Gas polarisability

The gas polarisability α depends on the wavelength in a complex manner. However, the range of interest is quite narrow (250–750 nm) and a polynomial interpolation is sufficient. So we take the relationship:

$$\alpha = \beta_0 + \frac{\beta_1}{\lambda} + \frac{\beta_2}{\lambda^2} + \frac{\beta_3}{\lambda^3}$$

where the constants β_i depend on the considered gas, as indicated in Table 3. The unit of the constants β_i is such that, if the wavelength is expressed in nm, then the polarisability α is expressed in Å³. Numerically, between 200 and 800 nm, the polarisability decreases with the wavelength and ranges between 1 and 10 Å³ for the considered gases.

These data come from Landolt Börnstein's data tables [10], where we find, as a function of the wavelength λ , the index of refraction n of the pure gas. The polarisability α is

Table 3
Parameters to calculate the gas polarisability

Gas	β_0	β_1	β_2	β_3
CH ₄	2.511837	6.289468E1	-8.709333E3	4.768704E6
C ₂ H ₆	4.354728	1.197474E2	-1.992029E4	9.112365E6
CO ₂	2.578497	4.457932E1	-3.189352E3	3.173479E6
H ₂ S	2.610619	1.473791E3	-6.055990E5	9.286059E7
C ₃ H ₈	6.234656	1.648687E2	-2.759611E4	1.354185E7
N ₂	1.673443	7.525817E1	-1.750347E4	3.387202E6

then deduced with the Lorenz–Lorentz formula:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\alpha N}{3}$$

where N , the number of molecules per unit of volume, is:

$$N = N_A \frac{n}{V} = N_A \frac{P}{RT}$$

where P is the pressure and $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ the constant of Avogadro. This formula is valid if we consider that the perfect gas law correctly describes the gas behaviour in the (P, T) conditions, where indices are experimentally measured. We consider it is true since the pressure is 1 atm and the temperature is 0°C. In this case, the numerical value of N does not depend on the gas and we have $N = 2.687 \times 10^{25}$. The relative deviation between the polarisability value interpolated by the polynomial and the value deduced from the experimental values of the index of refraction is below 0.3%, with the exception of H₂S where it is 2.4%.

3.3.2. Solid water polarisability

The polarisability of the water molecules that constitute the hydrate cages is approximated by the polarisability of water molecules in ice. To justify this assumption, we use the fact that the hydrate crystalline structure is very close from the ice structure and that water is the main component of those two crystals. We use data given by Herri and Gruy [6]:

$$\alpha = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^3}$$

where λ is expressed in nm and α in 10^{-30} m^3 (Table 4).

3.3.3. Polarisability of liquid water

A great precision is required in the calculation of the liquid water refractive index since the relative hydrate index of refraction is very sensitive to this latter. Here, we use data from the International Association for the Properties of Water and Steam [11] which very precisely evaluate the density

Table 4
Parameters to calculate the solid water polarisability

a	b	c
1.4447	17953	-1609200

Table 5
Parameters to calculate the liquid water index of refraction

$a_0 = 0.244257733$	$a_4 = 1.58920570E-3$
$a_1 = 9.74634476E-3$	$a_5 = 2.45934259E-3$
$a_2 = -3.73234996E-3$	$a_6 = 0.900704920$
$a_3 = 2.68678472E-4$	$a_7 = -1.66626219E-2$
$\lambda_{UV} = 0.2292020$	$\lambda_{IR} = 5.432937$

Table 6
 $100 \times (m - 1)$ values for CH₄ hydrate at $\lambda = 350$ nm

P	T					
	0	3	6	9	12	15
30	1.0034	0.9680	0.9330	0.8979	0.8625	0.8264
50	1.0876	1.0659	1.0455	1.0260	1.0071	0.9882
70	1.1104	1.0955	1.0823	1.0705	1.0597	1.0495
90	1.1121	1.1013	1.0925	1.0854	1.0795	1.0747
110	1.1041	1.0961	1.0904	1.0865	1.0841	1.0829
130	1.0910	1.0852	1.0818	1.0803	1.0804	1.0819

Pressure is in bar and temperature in °C.

and refractive index as a function of pressure, temperature and wavelength:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2\bar{\rho}} = a_0 + a_1\bar{\rho} + a_2\bar{T} + a_3\bar{\lambda}^2\bar{T} + \frac{a_4}{\bar{\lambda}^2} + \frac{a_5}{\bar{\lambda}^2 - \bar{\lambda}_{UV}^2} + \frac{a_6}{\bar{\lambda}^2 - \bar{\lambda}_{IR}^2} + a_7\bar{\rho}^2$$

where $\bar{T} = T/T^*$, $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$ and $\bar{\lambda} = \lambda/\lambda^*$. Numerical values for the coefficients are given in Table 5. Besides, we have $T^* = 273.15$ K, $\rho^* = 1000$ kg m⁻³ and $\lambda^* = 0.589$ μm.

4. Results

The calculation method explained above has been encoded⁴ and provides the structure matrices T_{ki} . Then, we apply these results to methane hydrate and a value of 1.346 is found for a pressure of 11 MPa, a temperature of 1 °C and a wavelength of 750 nm. This result is in full agreement with experimental results of Bylov and Rasmussen [3] and of Herri [12]. Appendices 5 and 5 contains the coefficients of the T_{ki} matrices for hydrates of structures I and II. Table 6 shows the quantity $m - 1$ for methane hydrate (of structure I) and a wavelength of 350 nm. It is a function of the pressure and the temperature and it is a key data for light scattering measurements. In Table 7, we can read the quantity $m - 1$ for methane hydrate for different pressures and wavelengths. The temperature is set to 1 °C. Table 8 shows the influence of the gas. We can see that for N₂, the hydrate index of refraction is lower than the liquid water refractive index. In comparison, H₂S hydrates are easier to detect via light scattering than CH₄ hydrates.

⁴ Available on simple request to olivier.bonnefoy@emse.fr.

Table 7
 $100 \times (m - 1)$ values for CH₄ hydrate at 1 °C

P	λ				
	350	450	550	650	750
30	0.9915	0.9881	0.9539	0.9358	0.9380
50	1.0802	1.0745	1.0393	1.0205	1.0223
70	1.1052	1.0990	1.0635	1.0446	1.0463
90	1.1082	1.1020	1.0665	1.0476	1.0493
110	1.1012	1.0952	1.0598	1.0410	1.0428
130	1.0888	1.0832	1.0480	1.0293	1.0312

Pressure is in bar and wavelength in nm.

Table 8
 $100 \times (m - 1)$ values for different gas hydrates (at 1 °C and 350 nm)

P	Gas			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂
30	0.9915	1.0533	4.6008	-0.8941
50	1.0802	1.0673	4.5803	-0.6796
70	1.1052	1.0527	4.5598	-0.5924
90	1.1082	1.0377	4.5391	-0.5522
110	1.1012	1.0221	4.5184	-0.5343
130	1.0888	1.0062	4.4976	-0.5289

5. Sensitivity analysis

A study of sensitivity makes it possible to better appreciate the result precision. The relative index of refraction $h = m - 1$ and the absolute index of refraction n depend on the parameters G , which are affected by an imprecision ΔG and each contribute to the imprecision Δh and Δn of the final results. Table 9 shows the relative influence of the different parameters through the sensitivity coefficient σ defined by the relationships:

$$\frac{|\Delta h|}{h} = \sigma_h \frac{|\Delta G|}{G}$$

$$\frac{|\Delta n|}{n} = \sigma_n \frac{|\Delta G|}{G}$$

Table 9
Influence of parameters' imprecision to the final result's imprecision

Parameter	σ_n	σ_h
Pressure	0.0007	0.0575
Temperature	0.0116	0.6233
Wavelength	0.0100	0.0863
Water polarisability in hydrate	0.2204	21.36
Gas polarisability	0.0656	6.358
Cage 1 occupancy rate	0.0160	1.554
Cage 2 occupancy rate	0.0496	4.795
Liquid water index of refraction	0	95.93
Gas fugacity	0.0010	0.0959
Langmuir constant A_1	0.0006	0.0575
Langmuir constant B_1	0.0066	0.6425
Langmuir constant A_2	0.0004	0.0384
Langmuir constant B_2	0.0038	0.3740

Appendix A. T_{ik} matrices for structure I hydrates

<i>k</i>	<i>d</i> <i>i/e</i>	1			2			3		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	1	-4.7537E-02	2.7114E-17	-4.5110E-18	2.6998E-17	-1.9414E-02	4.9457E-03	-2.8491E-18	4.9457E-03	7.4983E-02
1	2	9.6982E-02	7.1132E-03	7.1132E-03	-4.9363E-03	-4.5022E-02	-2.7216E-02	-5.7038E-03	-2.7984E-02	-5.5486E-02
1	3	-4.2976E-02	-1.1836E-17	-2.1151E-18	-1.2618E-17	3.6912E-02	4.9327E-02	-2.1280E-18	4.9327E-02	5.4930E-02
1	4	-1.4922E-02	-5.2457E-19	5.9130E-19	-1.4099E-18	2.4890E-02	1.6153E-02	-3.1874E-19	1.6153E-02	-9.9683E-03
1	5	1.0212E-02	8.6561E-18	1.1760E-17	8.6701E-18	-9.4493E-03	-1.9796E-02	1.0561E-17	-1.9796E-02	-6.2718E-04
2	1	-1.4619E-16	-2.4129E-02	-2.6440E-02	-2.3319E-02	-1.2109E-04	-2.6319E-02	-2.3319E-02	-2.4008E-02	-1.2109E-04
2	2	1.0125E-02	7.4088E-02	7.4088E-02	7.4088E-02	1.0125E-02	7.4088E-02	7.4088E-02	7.4088E-02	1.0125E-02
2	3	-3.3840E-18	-1.3888E-02	-1.3888E-02	-1.4075E-02	-1.4396E-17	-1.3888E-02	-1.4075E-02	-1.3888E-02	3.0239E-18
2	4	5.6941E-18	1.8000E-02	1.8000E-02	1.8000E-02	-3.2821E-18	1.8000E-02	1.8000E-02	1.8000E-02	-1.2033E-18
2	5	2.1876E-17	-1.3888E-02	-1.3888E-02	-1.4075E-02	-8.9964E-18	-1.3888E-02	-1.4075E-02	-1.3888E-02	-5.6732E-19
3	1	7.5784E-03	2.2967E-17	1.6212E-16	2.1270E-17	-3.9011E-03	-1.9676E-05	1.3965E-16	-1.9676E-05	-4.2766E-03
3	2	-6.4664E-02	-4.7428E-03	-4.7428E-03	2.3714E-03	3.2332E-02	2.3714E-03	2.3714E-03	2.3714E-03	3.2332E-02
3	3	8.9768E-03	3.1481E-18	-7.6790E-20	3.1464E-18	-4.4356E-03	-1.2430E-18	2.5558E-19	-1.1225E-18	-4.4219E-02
3	4	-3.4828E-03	5.5207E-19	4.8318E-19	-2.1425E-19	1.7414E-03	4.5228E-21	5.2793E-19	-1.3825E-19	1.7414E-03
3	5	2.3600E-02	3.1178E-18	-2.2928E-18	-4.9158E-19	-1.1644E-02	3.2437E-19	-2.6332E-18	9.4358E-19	-1.1644E-02
4	1	-1.0917E-16	-9.7105E-18	1.4693E-18	-1.9543E-17	-9.7689E-17	-1.1867E-17	-2.0952E-18	-1.4642E-17	-3.7948E-17
4	2	3.2370E-16	2.5335E-17	2.8555E-17	1.4701E-17	8.5920E-17	6.7482E-18	6.6116E-18	1.7554E-18	2.1345E-17
4	3	8.0786E-17	1.0937E-18	-3.3394E-19	-9.4010E-20	2.4994E-17	1.2881E-18	9.2301E-20	4.0266E-19	-2.7611E-17
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	5	6.0133E-17	-5.2874E-19	-3.5502E-19	-1.7392E-18	-2.2754E-17	1.0457E-19	-3.4613E-19	-1.3493E-19	2.9351E-17
5	1	3.3913E-02	-2.2141E-17	-5.3825E-18	-3.2866E-17	-1.7457E-02	-8.8047E-05	-1.0994E-17	-8.8047E-05	-1.9138E-02
5	2	-6.4664E-02	-4.7428E-03	-4.7428E-03	2.3714E-03	3.2332E-02	2.3714E-03	2.3714E-03	2.3714E-03	3.2332E-02
5	3	2.3600E-02	-5.0358E-18	4.3593E-18	-2.8644E-18	-1.1643E-02	-7.4700E-19	1.1328E-18	-7.1425E-19	-1.1644E-02
5	4	-3.4828E-03	5.0294E-19	-9.2804E-20	4.0748E-19	1.7414E-03	-6.2816E-20	1.0442E-19	-5.1005E-20	1.7414E-03
5	5	8.9768E-03	4.6406E-18	-3.5565E-19	5.1294E-18	-4.4219E-03	8.8530E-19	-3.0843E-20	1.6593E-18	-4.4356E-03

Appendix B. T_{ik} matrices for structure II hydrates

<i>k</i>	<i>d</i> <i>i/e</i>	1			2			3		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	1	0	-2.0788E-18	4.6428E-20	-1.8891E-18	0	-7.4976E-19	3.6264E-20	-2.9194E-19	0
1	2	-1.0669E-16	-1.1952E-17	7.3669E-18	-1.1358E-17	-1.0993E-17	3.7008E-18	7.8279E-18	2.5619E-18	-5.0920E-17
1	3	-3.8597E-03	3.4403E-02	2.0208E-02	2.2502E-02	-3.0491E-03	2.1553E-02	1.8464E-02	3.2000E-02	1.5298E-03
1	4	-3.6282E-17	2.0618E-18	-3.1520E-19	3.0870E-18	5.0601E-17	4.3247E-18	1.5000E-02	4.7430E-18	7.9897E-17
1	5	-1.2868E-17	2.1252E-18	3.4819E-18	2.1252E-18	3.4293E-18	7.2305E-18	3.4879E-18	7.3118E-18	7.2277E-18
2	1	2.3976E-20	4.3290E-02	4.3290E-02	4.3290E-02	-1.2803E-17	4.3290E-02	4.3290E-02	4.3290E-02	-2.0244E-17
2	2	8.3987E-05	6.5015E-03	6.5015E-03	6.5015E-03	8.3987E-05	6.5015E-03	6.5015E-03	6.5015E-03	8.3987E-05
2	3	8.9427E-03	-1.1563E-01	-7.0490E-02	-7.5874E-02	9.4366E-03	-7.0770E-02	-6.4933E-02	-1.0447E-01	-8.1100E-04
2	4	-2.7050E-04	-1.2085E-02	-1.2085E-02	-1.2085E-02	-2.7050E-04	-1.2085E-02	-1.2085E-02	-1.2085E-02	-2.7050E-04
2	5	9.5861E-18	7.5755E-03	7.5755E-03	7.5755E-03	2.3550E-18	7.5755E-03	7.5755E-03	7.5755E-03	6.7279E-18
3	1	-6.3562E-03	-7.6267E-03	7.6021E-03	-7.6267E-03	-6.3562E-03	7.6021E-03	7.6021E-03	7.6021E-03	1.2712E-02
3	2	-3.6267E-02	-1.3966E-02	-2.2217E-02	-1.3966E-02	-3.6267E-02	-2.2217E-02	-2.1569E-02	-2.1569E-02	7.1789E-02
3	3	-8.9956E-02	-1.1686E-01	7.8797E-03	-1.1686E-01	3.9605E-01	2.8253E-03	7.8797E-03	2.8253E-03	-1.4156E-01
3	4	2.2659E-03	-2.9442E-02	1.3226E-02	-2.9442E-02	2.2659E-03	1.3226E-02	1.3631E-02	1.3631E-02	-4.5896E-03
3	5	-2.7524E-03	1.6885E-02	-5.7305E-03	1.6885E-02	-2.7524E-03	-5.7305E-03	-5.7305E-03	-5.7305E-03	5.5049E-03
4	1	-2.0600E-17	3.8033E-02	3.8033E-02	3.8033E-02	4.9741E-18	3.8033E-02	3.8033E-02	3.8033E-02	1.1109E-17
4	2	4.7490E-04	3.6763E-02	3.6763E-02	3.6763E-02	4.7490E-04	3.6763E-02	3.6763E-02	3.6763E-02	4.7490E-04
4	3	4.5675E-03	-6.7864E-02	-4.2744E-02	-4.4430E-02	3.5360E-03	-4.2923E-02	-3.9353E-02	-6.3370E-02	1.3769E-03
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	5	-6.3690E-18	-5.2048E-03	-5.2048E-03	-5.2048E-03	-1.2408E-17	-5.2048E-03	-5.2048E-03	-5.2048E-03	-7.5736E-18
5	1	-1.3351E-17	1.6288E-18	2.3218E-18	6.5306E-19	4.8234E-18	3.6781E-18	1.3325E-18	3.6375E-18	7.1064E-18
5	2	-1.6910E-10	-1.3091E-08	-1.3091E-08	-1.3091E-08	-1.6910E-10	-1.3091E-08	-1.3091E-08	-1.3091E-08	-1.6910E-10
5	3	8.5201E-06	-2.5429E-02	-1.6265E-02	-1.7094E-02	5.7551E-03	-9.0261E-03	-1.5962E-02	-1.2252E-02	-5.3982E-04
5	4	-6.1709E-17	-6.8874E-19	-4.0187E-20	-7.0446E-19	-5.6080E-17	-1.8899E-18	5.4335E-19	-1.1463E-18	-1.8799E-17
5	5	0	-4.7080E-18	-1.0579E-18	-4.7351E-18	0	-1.1591E-18	-1.4916E-18	-1.2680E-18	0

Numerical values are calculated with methane as host gas and for variations around the point ($P = 11$ MPa, $T = 1$ °C, $\lambda = 750$ nm).

1. Comments

Concerning the absolute index of refraction, the most important parameters are the polarisabilities of the water constituting the hydrate cages and of the gas as well as the occupancy rate of the cavities. Concerning the relative index of refraction (with liquid water as reference), the most important parameter is by far the liquid water index of refraction. An error of 1% in its estimation leads to an error of 95% on $m - 1$! This is a justification *a posteriori* of the special emphasis that we have brought to use precise experimental data. Then, the four same parameters come in order.

References

- [1] E.D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, second ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [2] V.P. Melnikov, A.N. Nesterov, V.V. Feklistov, Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Keio University, Yokohama, 2002, p. 706.
- [3] M. Bylov, P. Rasmussen, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 3295.
- [4] E. Durand, Electrostatique et Magnéto-statique, Masson and Cie, Paris, 1953.
- [5] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, International ed., Saunders, Philadelphia, 1976.
- [6] J.-M. Herri, F. Gruy, Mater. Chem. Phys. 42 (1995) 51.
- [7] M. von Stackelberg, H.R. Müller, Z. Elektrochem. 58 (1954) 25.
- [8] J.H. Van der Waals, J.C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys. 2 (1959) 1.
- [9] W.R. Parrish, J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 11 (1972) 26.
- [10] Landolt, Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Part 8, vol. 2, sixth ed., Springer Verlag, Berlin, 1962.
- [11] International Association for the Properties of Water and Steam, Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure, <http://www.iapws.org>, 1997.
- [12] J.-M. Herri, Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1996.

Annexe I

Calcul de la constante de Hamaker dans quelques systèmes contenant des hydrates



Van der Waals interactions in systems involving gas hydrates

O. Bonnefoy*, F. Gruy, J.-M. Herri

Centre SPIN, UMR CNRS 5148, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel, F-42023 Saint-Etienne, France

Received 8 June 2004; received in revised form 3 February 2005; accepted 5 February 2005

Abstract

The goal of this work is to quantify the Van der Waals interactions in systems involving gas hydrates. Gas hydrates are crystalline compounds that are often encountered in oil and gas industry, where they pose problems (pipeline plugging, etc.) and represent opportunities (energy resources, gas transport, etc.). We focus on methane hydrate, which is the most common one, and calculate its Hamaker constant. Two methods are used and lead to results in good agreement. The Hamaker, microscopic, approach gives a first estimate of the Hamaker constant of 4.59×10^{-21} J for the hydrate–water–hydrate system. The Lifshitz, macroscopic, method used in combination with the Kramers–Kronig relationship gives a value of 8.25×10^{-21} J. The Hamaker constant is also computed for three phases systems (gas hydrate clathrate and liquid water with ice, dodecane, quartz, sapphire, Teflon, metals). The interaction potential in different geometrical configurations is then calculated by a hybrid method and various cases of practical interest are studied.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Methane gas hydrate; Hamaker constant; Agglomeration; Dielectric response function; Van der Waals interaction potential

1. Introduction

1.1. Context

Gas hydrate clathrates are crystalline compounds composed of host gas molecules trapped in a lattice of water molecules. In industrial contexts, the host gas is commonly methane, ethane or carbon dioxide but clathrates may form with other gases like light alkanes (up to C_4), hydrogen sulfide, dioxygen, dinitrogen and some rare gases (argon, neon, krypton, etc.). Literature is abundant on gas hydrates and the novice can safely refer to Sloan's book [1] for a detailed presentation of these crystals. Among the industrial contexts where they appear, we shall cite: hydrate plugs obstructing oil or gas pipelines, energy resources in form of methane hydrates trapped in permafrost or submarine sediments, natural gas transport in form of a slurry or gas separation by fractionated crystallisation. The intelligent exploitation of hydrates in these contexts require a considerable amount of scientific data and the research efforts of many nations (United States, Russia, France, Germany, Great Britain, Japan and China,

to cite the most active ones) greatly contribute to this goal. From this perspective, it seems to us that the knowledge of the Hamaker constant of systems involving gas hydrates is a key point, in particular, for those who wish to predict the agglomeration behaviour of these systems. Since we do not expect the Hamaker constant to depend too much from the host gas nature, we restrict our study to methane hydrates.

1.2. Interactions between molecules

As a short reminder, when electrostatic interactions are absent or negligible, molecular interactions are of two natures: the short range, repulsive interactions due to the non-overlapping electronic clouds and the long range, attractive interactions. Three of them are known and they all have a potential that varies as the inverse sixth power of the intermolecular distance. The orientation (or Keesom) interaction tends to correlate the relative orientation of two polar molecules. The induction (or Debye) interaction is observed between an apolar molecule and a polar molecule. The latter creates an electric field that induces a dipole moment on the apolar but polarisable molecule. Eventually, the dispersion (or London) interaction is observed between two apolar molecules and was first explained by Eisenschitz

* Corresponding author. Tel.: +33 4 77420272; fax: +33 4 77499694.
E-mail address: olivier.bonnefoy@emse.fr (O. Bonnefoy).

Table 1
Contributions to the induction, orientation and dispersion interactions
($\times 10^{-79} \text{ J m}^6$)

	C_{ind}	C_{orient}	C_{disp}	C_{total}
H ₂ O–H ₂ O	10	96	33	139
CH ₄ –CH ₄	0	0	102	102
H ₂ O–CH ₄	9	0	58	67

and London [2]. The time fluctuations of the electronic cloud density, produce a transient dipole moment, which average is zero. At every moment, however, this dipole moment generates an electric field that acts on the second molecule and induces a dipole moment.

1.3. Retardation effect

We should note the existence of a retardation effect of the dispersion interaction. When two apolar molecules are separated by a relatively long distance, the time required for the electric field to travel ($t = 2L/c$) can become comparable to the fluctuation period of the dipole itself.¹ In this case, the field that comes back on the first molecule finds that the instantaneous dipole direction changed and produces a smaller attraction. Casimir and Polder [3] showed that the retardation effect is negligible for distances below ≈ 10 nm and that, for distances above ≈ 100 nm, this effect creates a dependence in $-1/r^7$ instead of $-1/r^6$.

1.4. Van der Waals interaction potential

The Van der Waals interaction(s) is the generic name for the three attractive interactions. Its potential is the sum of the corresponding potentials

$$u(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (1)$$

where C is the Van der Waals constant, positive and equal to the sum of the three contributions

$$C = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left[\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2 + \frac{3\alpha_1\alpha_2h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right] \quad (2)$$

Table 1 gives these constants for different pairs of molecules. Data are from Israelachvili [4].

2. Hamaker approach: theory

This Hamaker approach to calculate the interactions between macroscopic bodies is also known as the microscopic approach since it focuses at the molecular structure scale.

¹ The revolution time of the electron of the Bohr atom is equal to the inverse of the first ionisation frequency which is about $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

2.1. Hypothesis

In 1937, Hamaker [5] proposed a method to calculate the interaction force between two macroscopic bodies (1 and 2). He made two assumptions.

- The retardation effect of the dispersion interaction is neglected, whatever the distances are.
- The interaction potential between two molecules keeps the same form even if other molecules surround them. This is often called *additivity assumption*.

Hamaker used a potential in $1/r^6$ to describe the Van der Waals interaction forces between two molecules and the expression (2) to calculate the Van der Waals constant C . Then, he summed up the pair-potentials between molecules in body (1) and molecules in body (2).

2.2. Interaction potential

The Hamaker method leads to expressions in form of a product of two functions A and f . The function f depends only on the shape of the bodies and on the separation distance $d \geq 0$. Table 2 gives this function for different geometries and for different separation distances (the plate width is noted e). The function A is the Hamaker constant. Since we use the Hamaker method, we write ‘‘H’’ as superscript. We can estimate the interaction potential U by the expression

$$U_{(d)}^{\text{H}} = -A^{\text{H}} f_{(d,\text{geometry})} \quad (3)$$

Tadmor [7] proposes an expression for f in the case of two spherical shells, one spherical shell and a sphere as well as one spherical shell and a half-space. These expressions may be of interest, for example, in the case of water droplets undergoing crystallisation into hydrate.

For a sphere in a cylindrical pore, the work of Bhattacharjee and Sharma [8] reviews the existing calculation methods. Zeman and Wales [9] as well as Papadopoulos and Kuo [10] proposed numerical methods to solve this question. However, they require prohibitive computing time. Bhattacharjee and Sharma use the two Hamaker assumptions to simplify these expressions. They study the limiting case of a particle near the revolution axis and near the pore wall. This study is of major interest to evaluate the interaction potential between a particle and the wall of a porous medium. In the particular case of an infinite cylindrical pore containing a spherical particle near the wall, we have the following approximation

$$f_{(d,\text{geometry})} = \frac{\lambda^3}{3[(1 - \eta(1 - \lambda))^2 - \lambda^2] \sqrt{(1 - \eta(1 - \lambda))^2(1 + \eta(1 - \lambda)) - \lambda^2}}$$

where $\lambda = \frac{R_{\text{pore}}}{R_{\text{particle}}}$ and $\eta = \frac{r}{R_{\text{pore}} - R_{\text{particle}}}$ with R_{pore} , R_{particle} and r representing, respectively, the pore radius, the particle

Table 2
Geometric function $f(d, \text{geometry})$ [6]

Geometry	$f(d, \text{geometry})$
Two spheres	$\frac{2r_1r_2/(d^2 + 2r_1d + 2r_2d) + 2r_1r_2/(d^2 + 2r_1d + 2r_2d + 4r_1r_2) + \ln((d^2 + 2r_1d + 2r_2d)/(d^2 + 2r_1d + 2r_2d + 4r_1r_2))}{6}$
Two close spheres	$\frac{r_1r_2}{6d(r_1 + r_2)}$
Sphere—half-space	$\frac{r/d + r/(d + 2r) + \ln(d/(d + 2r))}{6}$
Sphere—close half-space	$\frac{r}{6d}$
Two plates	$\frac{1/d^2 + 1/(d + 2e)^2 - 2/(d + e)^2}{12\pi}$
Two half-spaces	$\frac{1}{12\pi d^2}$

radius and the distance between the particle center and the revolution axis of the pore.

2.3. Hamaker constant according to Hamaker

When bodies (1) and (2) are separated by vacuum, the Hamaker constant A^H is

$$A_{12}^H = \pi^2 C_{12} \rho_1 \rho_2 \quad (4)$$

where C_{12} is the Van der Waals constant for the pair of molecules (1, 2) and ρ_i the molecular density² constituting the body (i). When bodies (1) and (2) are separated by a medium (3), we use again the additivity assumption and the Hamaker constant A^H becomes

$$A_{132}^H = A_{12}^H + A_{33}^H - A_{13}^H - A_{23}^H \quad (5)$$

The Hamaker constant depends only on the intrinsic properties of the materials. It usually ranges between 10^{-21} and 10^{-19} J. The attractive or repulsive force is simply the derivative of the interaction potential with respect to the separation distance between the two bodies.

3. Hamaker approach: calculation

We consider the system hydrate water hydrate and calculate its Hamaker constant. The use of formulae (4) and (5) requires the knowledge of Van der Waals constants for water vacuum water but also water vacuum hydrate and hydrate vacuum hydrate as well as the corresponding molecular densities. For the sake of simplicity, we introduce the notion of hydrate “molecule” which structure is known (structure sI or sII) and composition equally (46 water molecules and 8 gas molecules for sI and, respectively, 136 and 24 for sII).

We begin to study two hydrate molecules (1) and (2) in the vacuum, separated by a distance L . Let us consider a molecule A of water or gas in the molecule (1). All other molecules I

of (1) and all other molecules J of (2) each exert on A a force deriving from the Van der Waals interaction potential. The total force that acts on molecule A is then

$$\vec{F}_A = \sum_{I \in (1)-A} \vec{F}_{AI} + \sum_{J \in (2)} \vec{F}_{AJ}$$

So, the hydrate molecule (1) is submitted to an attractive force from (2)

$$\vec{F} = \sum_{A \in (1)} \vec{F}_A$$

We shall note here that the half of the terms vanishes since the sum of the forces exerted by molecules of (1) on molecules on (1) is zero (internal forces). Consequently,

$$\vec{F} = \sum_{A \in (1)} \sum_{J \in (2)} \vec{F}_{AJ}$$

Given the interaction potential between two molecules A and J , separated by a distance r , $u_{AJ}(r) = \frac{-C_{AJ}}{r^6}$, we can calculate the force exerted by J on A

$$\vec{F}_{AJ}(r) = \frac{-\partial u_{AJ}(r)}{\partial r} \frac{\vec{AJ}}{\|\vec{AJ}\|} = \frac{-6C_{AJ}}{r^7} \frac{\vec{AJ}}{\|\vec{AJ}\|}$$

The calculations have been performed numerically using data in Table 3 and make it possible to compute the intensity of the attractive force between two hydrate molecules as a function of their separation distance. From that, we can deduce the interaction potential and, by formal analogy with the Eq. (1), find the Van der Waals constant C_{hh} . In fact, this “constant” varies with distance and tends to a finite limit $\tilde{C}_{hh} = 3.500 \times 10^{-74} \text{ J m}^6$ for long³ distances (above 30 nm). Fig. 1 represents the Van der Waals constant C_{hh} as a function of the center-to-center distance of two hydrate

² The molecular density, expressed in molecules/m³, is equal to $\rho = \frac{N_A \rho_V}{M}$, where ρ_V is the density (kg/m³), $N_A = 6.02283 \times 10^{23}$ the Avogadro number and M the molar mass of the component (kg/mol).

³ These distances are to be compared with the hydrate lattice parameter which is 1.203 nm for sI hydrates.

Table 3
Hamaker constant for water and hydrocarbons in vacuum

	$C (\times 10^{-79} \text{ J m}^6)$	$\rho (\times 10^{28} \text{ m}^{-3})$	$A_H (\times 10^{-19} \text{ J})$
Hydrocarbons	50	3.3	0.5
Water	139	3.3	1.5

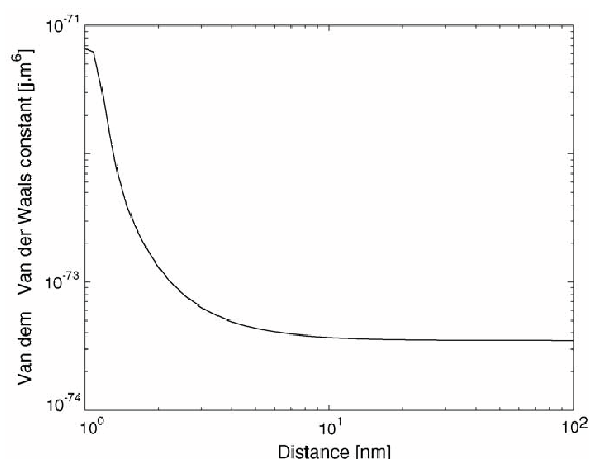


Fig. 1. Van der Waals constant between hydrate molecules.

molecules.⁴ When $d = 1.5 \text{ nm}$, we can see that it is 20 times bigger than its asymptotic value.

We can also calculate the Van der Waals constant between an hydrate molecule and a water molecule. For long distances, this constant tends to $\bar{C}_{hw} = 6.930 \times 10^{-76} \text{ J m}^6$. For short distances, Fig. 2 represents its variation. When the distance is above 1 nm, the value of C_{hw} does not differ from its asymptotic value by more than 38%.

We can now calculate the Hamaker constant for hydrates in vacuum. With the asymptotic values, we have

$$A_{hh}^H = \pi^2 C_{hh} \rho_h^2$$

where ρ_h is the hydrate molecular density. Since the methane hydrate lattice parameter is 1.203 nm, the density is 912.6 kg/m^3 and the molecular density ρ_h is equal to $5.744 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Consequently, the Hamaker constant is $1.140 \times 10^{-19} \text{ J}$ or approximately $30.2kT$.⁵

When vacuum is replaced by liquid water, the Hamaker constant shall be calculated by

$$A_{hwh}^H = A_{hh}^H + A_{ww}^H - 2A_{hw}^H$$

The constant A_{hw}^H is equal to $A_{hw}^H = \pi^2 C_{hw} \rho_h \rho_w$ that is about $1.3130 \times 10^{-19} \text{ J}$ with a molecular density of $\rho_w = 3.342 \times$

⁴ The center of an hydrate molecule is the position of a given water molecule that constitute it. Refer to the description of the hydrate crystalline structure by von Stackelberg and Müller [11].

⁵ Hamaker constants are sometimes expressed in multiples of kT . At 0°C , the kT product is $3.7708 \times 10^{-21} \text{ J}$.

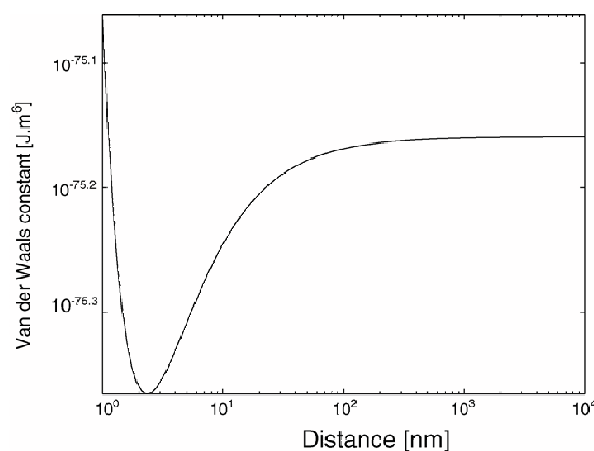


Fig. 2. Van der Waals constant between an hydrate molecule and a water molecule.

$10^{28} \text{ molecules/m}^3$ for water. The constant A_{ww}^H is equal to $A_{ww}^H = \pi^2 C_{ww} \rho_w^2$ or $1.5322 \times 10^{-19} \text{ J}$. Finally, the Hamaker constant of the hydrate water hydrate system is

$$A_{hwh}^H = 4.589 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 1.217kT$$

In the hypothetical case of an hydrate without host gas (methane gas in our case), we would have $\bar{C}_{hw} = 6.394 \times 10^{-76}$ and $\bar{C}_{hh} = 2.9412 \times 10^{-74} \text{ J m}^6$ and then, the constant would be $A_{hwh}^H = 3.928 \times 10^{-20} \text{ J}$. Noting θ the occupancy rate of the hydrate cages, the Hamaker constant can be written

$$A = (3.928 - 3.469\theta) \times 10^{-20} \text{ J}$$

4. Lifshitz approach: theory

4.1. Notations

The Hamaker method suffers from two drawbacks: the additivity assumption is strong and the retardation effect is not taken into account. That is the reason why Lifshitz developed an other theory, called macroscopic theory. This theory was then extended in 1961 by Dzyaloshinskii et al. [12] (known as ‘‘DLP’’ theory). This theory considers the medium as continuous and characterized by interconnected parameters:

- the refractive index $n_{(w)}$ and the absorption coefficient $k_{(w)}$ (both real). The latter measures the fraction of the wave energy that will be dissipated in heat; it is zero for transparent materials;
- the complex index of refraction $N_{(w)} = n_{(w)} + ik_{(w)}$;
- the complex dielectric constant $\epsilon_{(w)}$ such that $\epsilon_{(w)} = N_{(w)}^2$;
- the real part $\epsilon'_{(w)}$ and imaginary part $\epsilon''_{(w)}$ of the complex dielectric constant $\epsilon_{(w)} = \epsilon'_{(w)} + i\epsilon''_{(w)}$.

The complex dielectric constant $\epsilon_{(\omega)}$ of a continuous medium is the linear response, in terms of electric displacement, to an electromagnetic field oscillating at the pulsation ω .⁶ It contains all information on translational, rotational and vibrational relaxations and on the electronic relaxations of the molecules of the considered medium. The imaginary part $\epsilon''_{(\omega)}$ is always positive and represents the absorption of the medium, that is to say the energy dissipation of a propagating wave. The graphical representation of $\epsilon''_{(\omega)}$ is called the absorption spectrum. The real part $\epsilon'_{(\omega)}$ quantifies transmission properties of the medium. Its graphical representation is called transmission spectrum. When $\omega = 0$, the complex dielectric constant is equal to the static dielectric constant ϵ_0 .

In the theory of linear response [13], the definition of the complex dielectric constant ϵ can be extended to complex variables. For ω in the complex ensemble, $\epsilon(-\bar{\omega}) = \overline{\epsilon(\omega)}$, where the bar symbolizes the conjugated complex. For the purely imaginary pulsation $i\omega$, this relationship implies $\epsilon_{(i\omega)} = \overline{\epsilon_{(i\omega)}}$ and consequently that the imaginary part of $\epsilon_{(i\omega)} = \epsilon'_{(i\omega)} + i\epsilon''_{(i\omega)}$ is zero. Hence, $\epsilon_{(i\omega)} = \epsilon'_{(i\omega)}$. This shows the reality of $\epsilon_{(i\omega)}$ that is called dielectric response function. Its knowledge is indispensable to the application of the Lifshitz theory.

4.2. Hamaker constant according to Lifshitz

The Lifshitz theory is complete and exact in that it takes into account the multi-body interactions and the retardation effect. However, its complexity prevents any application to complex geometries. In what follows, we will study the particular case of two parallel semi-infinite plates separated by a very small distance d .

We have previously seen in Eq. (3) that the Hamaker method leads to an approximated expression of the interaction potential⁷

$$U_{(d)}^H = -A^H f(d, \text{geometry})$$

The Lifshitz theory gives the exact expression of this potential. We call Hamaker constant in the sense of Lifshitz the quantity A^L such that the exact potential U is

$$U(d) = -A^L f(d, \text{geometry})$$

where f is the above defined function. Rigorously, A^L depends on the distance d . This is thus not a constant and, for that reason, it is sometimes called Hamaker coefficient. However, when distance d is very small, this dependence disappears and A^L tends to a value A^{L0} that we call non-retarded Hamaker constant in the sense of Lifshitz.

The coefficient $A_{(d)}^L$ can be calculated with the following equations as well as its limit value A^{L0} . Using the

field quantum theory and the Feynman diagrams technique, Dzyaloshinskii et al. [12] proposed the following formula

$$A_{(d)}^L = \frac{-3kT}{2} \sum'_{n=0} \int_{r_n}^{\infty} x \ln D_{(x)} dx$$

where the prime on the sum means that the term $n = 0$ has to be multiplied by $\frac{1}{2}$. The function $D_{(x)}$ is equal to

$$D_{(x)} = (1 - \bar{\Delta}_{13}\bar{\Delta}_{23}e^{-x})(1 - \Delta_{13}\Delta_{23}e^{-x})$$

$$\bar{\Delta}_{j3} = \frac{x\epsilon_{j(i\omega_n)} - x_j\epsilon_{3(i\omega_n)}}{x\epsilon_{j(i\omega_n)} + x_j\epsilon_{3(i\omega_n)}}$$

$$\Delta_{j3} = \frac{x - x_j}{x + x_j}$$

$$x_j = \sqrt{x^2 - \left(1 - \frac{\epsilon_{j(i\omega_n)}}{\epsilon_{3(i\omega_n)}}\right) r_n^2}$$

$$r_n = 2d \frac{2\pi kTn}{\hbar c} \sqrt{\epsilon_{3(i\omega_n)}}$$

$$\omega_n = \frac{2\pi kT}{\hbar} n$$

When the distance d is very small, all the r_n terms can be approximated by zero. Consequently, $x_1 = x_2 = x$ and $\Delta_{13} = \Delta_{23} = 0$. The Hamaker constant becomes

$$A^{L0} = \frac{-3kT}{2} \sum'_{n=0} \int_0^{\infty} x \ln D_{(x)} dx$$

where the function D is now

$$D_{(x)} = 1 - \Delta_{13}\Delta_{23}e^{-x}$$

$$\Delta_{j3} = \frac{\epsilon_{j(i\omega_n)} - \epsilon_{3(i\omega_n)}}{\epsilon_{j(i\omega_n)} + \epsilon_{3(i\omega_n)}}$$

As noticed by Hough and White [14], the function D is comprised between 0 and 1 strictly. So, it is possible to develop this term in a series of powers and integrate it term by term to obtain

$$A^{L0} = \frac{3kT}{2} \sum'_{n=0} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13}\Delta_{23})^s}{s^3}$$

Because of the sampling (summation on n), the knowledge of the permittivities is not necessary on the whole spectrum. Notably, their evolution within the frequency range com-

⁶ The pulsation ω , the frequency ν and the wavelength λ are connected by the relations $\omega = 2\pi\nu$ and $\lambda = \frac{c}{\nu}$.

⁷ In our geometrical configuration, the function f is $1/12\pi d^2$.

prised between 0 and $\nu_1 = 3.578 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ at 0°C ⁸ does not play any role on the interaction potential. More precisely, the main contributions come from the zero-frequency term and the ultra-violet range (between 280 and 400 nm).

5. Lifshitz approach: calculation

5.1. Dielectric data for basic materials

To calculate the Hamaker constant according to the Lifshitz theory, we need the expression of the dielectric response function and the static dielectric constant for the following materials: methane gas molecules, liquid water molecules and water molecules in hydrate structure. For the latter, we will use the dielectric response function of water molecules in ice structure, as will be justified in Section 5.2.1. Additionally, we give the dielectric data for quartz and dodecane.

5.1.1. Liquid water

The dielectric response function $\epsilon_{3(\omega)}$ of liquid water, which is the intermediate medium in our geometric configuration, can be calculated by different methods. We use here a common way, based on a parametric representation of the dielectric behaviour of materials, using a model of damped oscillators proposed by Ninham and Parsegian [15]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{d}{1 - i\hbar\omega\tau} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - ig_j\hbar\omega - (\hbar\omega)^2}$$

The second term of the sum, called Debye relaxation term, models the molecule behaviour in micro-waves. The relaxation time is noted τ and the oscillator strength d . In the third term of the sum, f_j , ω_j and g_j represent, respectively, the oscillator strength, its resonance frequency and its bandwidth. This equation⁹ is valid for any number, real or complex, and in particular for the purely imaginary pulsation $i\omega$

$$\epsilon(i\omega) = 1 + \frac{d}{1 + \hbar\omega\tau} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 + g_j\hbar\omega + (\hbar\omega)^2}$$

Parameters for water, consigned in Table 4, are given by Parsegian [16] and modified by Roth and Lenhoff [17].

Concerning the static dielectric constant of liquid water, Klein and Swift [18] proposed the correlation $\epsilon_0 = 88.045 - 0.4147T + 6.295 \times 10^{-4}T^2 + 1.075 \times 10^{-5}T^3$, where the temperature T is in Celsius. In what follows, we will take the value $\epsilon_{30} = 88.045$. The dielectric response function for liquid water is displayed in Fig. 5.

⁸ It corresponds to a pulsation lower than $2.248 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ or a wavelength greater than $8.385 \mu\text{m}$ or a photon energy below 0.1479 eV . The constant $\frac{\hbar}{1 \text{ eV}}$ is equal to 6.5789×10^{-16} .

⁹ The result of the formula is correct when the parameters (ω_j , f_j , g_j) are expressed in Joule ($1 \text{ eV} = 1.60252 \times 10^{-19} \text{ J}$) and the pulsation in rad/s ($\hbar = 1.0543 \times 10^{-34} \text{ Js/rad}$).

Table 4

Parameters for the dielectric representation of liquid water ($d = 74.8$, $1/\tau = 1.05 \times 10^{11} \text{ rad/s}$)

ω_j (eV)	f_j (eV ²)	g_j (eV)
8.21	3.26	0.63
10.0	3.87	0.84
11.4	12.0	2.05
13.6	63.6	3.9
17.8	114	7.33
25.2	24.3	5.34
2.07×10^{-2}	6.25×10^{-4}	1.5×10^{-2}
6.9×10^{-2}	3.50×10^{-3}	3.8×10^{-2}
9.2×10^{-2}	1.28×10^{-3}	2.8×10^{-2}
2.0×10^{-1}	5.69×10^{-3}	2.5×10^{-2}
4.2×10^{-1}	1.35×10^{-2}	5.6×10^{-2}

5.1.2. Free gas

For the molecule of free gas (f), we use the classical model of a simple harmonic oscillator with an absorption frequency $\nu_e = \frac{\omega_e}{2\pi}$, which means that the gas has only one absorption line. We have then

$$\epsilon_f(\omega) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 - (\omega/\omega_e)^2}$$

where n is the refractive index in the visible range, approximately equal to $\sqrt{\epsilon(\omega_{\text{vis}})}$. Hence, the dielectric response function is

$$\epsilon_f(i\omega) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + (\omega/\omega_e)^2}$$

According to Israelachvili [4], the absorption frequency is about $\nu_e = 3 \times 10^{15} \text{ Hz}$ that is a pulsation $\omega_e = 1.885 \times 10^{16} \text{ rad/s}$. For methane, the index of refraction in the visible range is $n = 1.000444$ [19]. The static dielectric constant of free methane is $\epsilon_{f0} = 1.000944$ at 0°C and 760 mmHg [19].

5.1.3. Ice: parametric method

Elbaum and Schick [20] have used experimental data of Kislovskii [21], Daniels [22] and Seki et al. [23] to propose two parametric representations of the ice dielectric constant. The parameters given in Table 5 correspond to the formula

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - i\hbar\omega g_j - (\hbar\omega)^2}$$

In the following, by *Elbaum Seki's representation*, we will mean the parametric representation proposed by Elbaum and Schick using Kislovskii's data [21] for IR range and Seki et al.'s ones for UV range [23]. At 0°C , ice is slightly birefringent; its static dielectric constant is equal to 106.4 along the c -axis and to 91.6 perpendicularly to the latter [4]. The average is $\frac{1}{3}(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) = 96.5$. In what follows, we take the value $\epsilon_{f0} = 96.5$.

Table 5
Parameters for the dielectric representation of ice [20]

ω_j (eV)	f_j (eV ²)	g_j (eV)
IR parameters [21]		
1.716×10^{-2}	2.110×10^{-3}	8.553×10^{-2}
0.1140	6.754×10^{-3}	5.881×10^{-2}
0.4003	1.089×10^{-2}	2.594×10^{-2}
UV parameters [22]		
8.740	3.081	0.7672
11.55	11.25	2.666
14.49	43.12	4.374
17.54	47.93	5.291
21.81	41.25	8.066
32.83	144.8	22.80
UV parameters [23]		
8.603	5.027	0.7308
10.43	5.124	1.342
12.79	8.885	1.968
15.06	48.44	3.701
18.07	54.57	4.688
22.82	39.92	6.876
32.97	85.35	15.93

5.1.4. Ice: direct calculation

The parametric representation of the complex dielectric constant is based on an oscillators model. This model is sometimes abusively simple and can lead to inaccurate representation of the material properties. Since the final result is very sensitive to the precision of these data, we will use another way. So, we hope, we will introduce as few errors as possible between the experimental data (ice complex refraction index compiled by Warren [24] over a broad wavelength spectrum) and the final output we want, that is to say the complex dielectric constant for imaginary frequencies.

5.1.4.1. *Kramers Kronig relationship.* Generally speaking, the imaginary and real parts of a response function are linked by the Kramers Kronig transformations. This transformation has a mathematical origin and hence is not an approximation but a strict equality. It states

$$\epsilon'_{(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$\epsilon''_{(\omega)} = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'_{(x)} - 1}{x^2 - \omega^2} dx$$

On the other side, Landau and Lifshitz [25] have established an other relation that looks similar

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} dx$$

We shall note here that the integrals are not ordinary ones. It is the principal part of Cauchy integral, which means that the discontinuity in ω is circumvented in the integration. The symbol $\int_0^\infty dx$ used for the sake of simplicity should, rig-

orously, be replaced by $\lim_{\delta \rightarrow 0} (\int_0^{\omega-\delta} dx + \int_{\omega+\delta}^\infty dx)$. Practically, δ must be above 10^2 rad/s to avoid convergence problems and below 10^8 rad/s to ensure an accurate result. In what follows, we take $\delta = 10^5$ rad/s.

5.1.4.2. *Adaptation of the Kramers Kronig formula.* Practically, the experimental data of the ice refractive index of Warren [24] are not sufficient to calculate $\epsilon''_{(x)}$ on the whole spectrum but only in the interval $\Omega_1 = [\omega_1; \omega_4]$. We may write

$$\epsilon'_{(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \left(\int_0^{\omega_1} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} dx + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} dx + \int_{\omega_4}^\infty \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} dx \right)$$

Let us imagine that we want to know $\epsilon'_{(\omega)}$ for ω in the interval $\Omega_2 = [\omega_2; \omega_3] \subset \Omega_1$ such that $(\frac{\omega_2}{\omega_1})^2$ is very high compared to 1 and $(\frac{\omega_3}{\omega_4})^2$ is very small compared to 1. In this case, the first and third integrals may be approximated and we have

$$\epsilon'_{(\omega)} \approx 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{-K(\omega_1)}{\omega^2} + I(\omega) + Q(\omega_4) \right)$$

where K and Q are defined by $K(t) = \int_0^t x\epsilon''_{(x)} dx$ and $Q(t) = \int_t^\infty \frac{\epsilon''_{(x)}}{x} dx$. Since ω_1 and ω_4 are known, $K(\omega_1)$ and $Q(\omega_4)$ are two constants. The integral I is equal to

$$I(\omega) = \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 - \omega^2} dx$$

Fig. 3 represents the residual part $R(\omega) = \frac{\pi}{2}(\epsilon'_{(\omega)} - 1) - I(\omega)$ calculated directly from Warren data for 200 values of $\omega \in \Omega_2 = [\omega_2; \omega_3] = [\omega_1 D; \omega_4/D]$. The calculations have been performed with $D = 50$. No obvious dependence to ω can be observed. We deduce that $\frac{K(\omega_1)}{\omega^2}$ is negligible compared to $Q(\omega_4)$. In what follows, we take $K(\omega_1) = 0$ and $Q(\omega_4) = 0.07867$.

We can now evaluate the dielectric constant on the imaginary axis $\epsilon_{(i\omega)}$. For that, we write

$$\epsilon_{(i\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} \left(\int_0^{\omega_1} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} dx + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} dx + \int_{\omega_4}^\infty \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} dx \right)$$

and, as it has been done above, give the approximation

$$\begin{aligned} \epsilon_{(i\omega)} &\approx 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{K(\omega_1)}{\omega^2} + \int_{\omega_1}^{\omega_4} \frac{x\epsilon''_{(x)}}{x^2 + \omega^2} dx + Q(\omega_4) \right) \\ &\approx 1 + \frac{2}{\pi} (J(\omega) + Q(\omega_4)) \end{aligned}$$

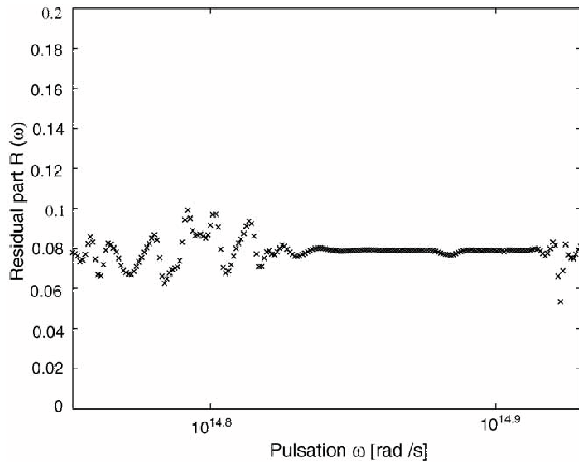


Fig. 3. Residual part R_ω to calculate the ice dielectric response function.

where the integral J is defined by the relation

$$J(\omega) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{x\epsilon''(x)}{x^2 + \omega^2} dx$$

As illustrated in Fig. 4, the calculation on the frequency domain of interest gives a result very close to that obtained with the Elbaum–Seki parametric representation [20].

The dielectric response function of ice is compared to liquid water one in Fig. 5.

5.1.5. Other materials

For other materials, like quartz and dodecane, Hough and White [14] proposed the following representation

$$\epsilon(i\omega) = 1 + \frac{C_{IR}}{1 + (\omega/\omega_{IR})^2} + \frac{C_{UV}}{1 + (\omega/\omega_{UV})^2}$$

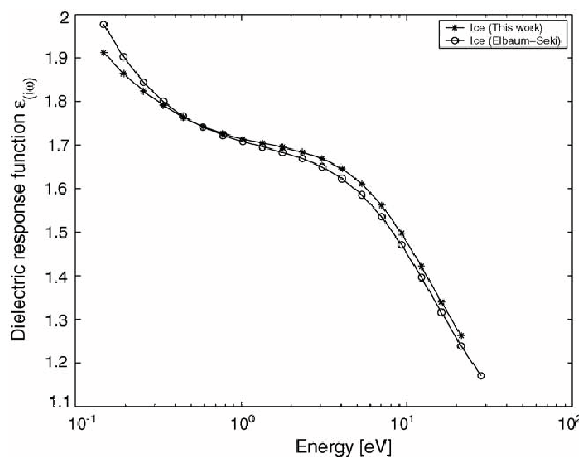


Fig. 4. Ice dielectric response function (Elbaum–Seki [20] and this work).

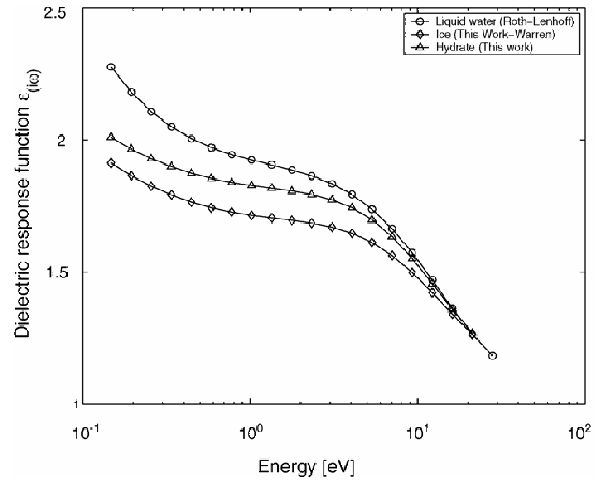


Fig. 5. Dielectric response functions of liquid water, ice and hydrate.

Table 6

Parameters for the dielectric representation of quartz and dodecane

	C_{IR}	$\omega_{IR} (\times 10^{14})$	C_{UV}	$\omega_{UV} (\times 10^{16})$	ϵ_0
Quartz	1.93	2.093	1.359	2.032	4.29
Dodecane	0.026	5.540	0.965	0.873	1.991

where the parameters are given in Table 6. The pulsations ω_{IR} and ω_{UV} are expressed in rad/s.

5.2. Dielectric data for hydrate

5.2.1. Dielectric response function

To calculate the hydrate dielectric response function, we will do the following three assumptions:

1. The hydrate (1) is considered as the superposition of a water structure (e) and of gas (g). For any frequency, its dielectric permittivity ϵ_1 is given by the mixing rule of Clausius–Mosotti that expresses the additivity of the total polarisabilities

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} + \frac{\epsilon_g - 1}{\epsilon_g + 2}$$

2. A water molecule (e) in the hydrate crystalline lattice has the same polarisability¹⁰ as a water molecule in the ice crystalline lattice (i). The Clausius–Mosotti formula states that

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{3V}{4\pi}$$

Noting ϵ_i the dielectric constant of the ice (i), we have

$$\frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} = \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \frac{\rho_e}{\rho_i}$$

¹⁰ Polarisability means total polarisability (electronic and orientation).

Table 7
Coefficients for the polynomial interpolation of the hydrate dielectric response function

a_0	1.8277
a_1	-0.09573
a_2	0.07746
a_3	-0.1089
a_4	-0.16035
a_5	-0.20779
a_6	0.11237
a_7	0.15226
a_8	-0.070614

3. A gas molecule (g) in a hydrate cavity has the same polarisability as a free gas molecule (f) at atmospheric pressure and 0 °C. Thanks to Clausius Mosotti formula, we have

$$\frac{\epsilon_g - 1}{\epsilon_g + 2} = \frac{\epsilon_f - 1}{\epsilon_f + 2} \frac{\rho_g}{\rho_f}$$

The sum of the two contributions allows us to calculate the hydrate dielectric response function. We can give an interpolation of this result. For $\omega \in [2.248 \times 10^{14}; 4.255 \times 10^{16}]$ rad/s, it is correctly approximated by

$$\epsilon_{1(i\omega)} = \sum_{n=0}^8 a_n \log_{10}^n(\hbar\omega)$$

The coefficients are in Table 7.

Fig. 5 gives a graphical summary of the dielectric response functions of liquid water, ice and hydrate.

5.2.2. Static dielectric constant

For water ice, the density is $\rho_i = 917 \text{ kg/m}^3$. The water density in hydrate being $\rho_e = \frac{46 \times 18 \times 10^{-3}}{N_A(12.03 \times 10^{-10})^3} = 790.6 \text{ kg/m}^3$, we have $\epsilon_{e0} = 16.29$ for the static dielectric constant of water in hydrate. In the same logic, for methane gas, with $\rho_g = \frac{8 \times 16 \times 10^{-3}}{N_A(12.03 \times 10^{-10})^3} = 122.1 \text{ kg/m}^3$ and $\rho_f = \frac{PM}{RT} = 0.7139 \text{ kg/m}^3$, we have $\epsilon_{g0} = 1.171$ for the static dielectric constant of methane gas (g) in hydrate. Consequently, with the help of the mixing rule given above, we can calculate the methane hydrate static dielectric constant $\epsilon_{10} = 17.46$.

5.3. Hamaker constant

With all these data, we performed the numerical computations and found the Hamaker constant to be $A^{L0} = 4.8647 \times 10^{-20} \text{ J}$ when the intermediate medium is vacuum and $A^{L0} = 8.2520 \times 10^{-21} \text{ J}$ when it is liquid water. Expressed in multiples of kT , we obtain, respectively, $12.90kT$ and $2.188kT$. Finally, the non-retarded Hamaker constant in the sense of Lifshitz is

$$A_{\text{hwh}}^{L0} = 8.2520 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 2.188kT$$

6. Hybrid approach: theory

6.1. General philosophy

As already mentioned, the full application of the DLP theory has two advantages (the retardation effect and the multi-body interactions are taken into account) but an analytical expression is available only for simple geometries. Inversely, the application of the Hamaker method is applicable for complex geometries but needs the additivity hypothesis and neglects the retardation effect. To circumvent these problems, we will make a *hybridation*.¹¹ The interaction potential will be approximated by

$$\bar{U}_{(d)} = A^{L0} f_{(d,\text{geometry})} \Gamma_{(d,\text{geometry})}$$

We must give some comments on this hybridation:

- The function $f_{(d,\text{geometry})}$ is calculated with the Hamaker approach. Table 2 shows its value for a given geometrical configuration. For other geometries, even complex ones, its value can be easily calculated (cf. [7]).
- The constant A^{L0} is the non-retarded Hamaker constant in the sense of Lifshitz, computed in the case of two parallel, semi-infinite plates. This way, the multi-body interactions and the presence of the intermediate (liquid water in our case) are taken into account.
- The function $\Gamma_{(d,\text{geometry})}$ expresses the retardation effect. When the distance tends to zero, this function Γ tends to 1.

6.2. Retardation effect

To take into account the retardation effect in this hybrid approach, it is usual to modify the London equation (1). So, the interaction potential between two molecules takes the form $u(r) = -\frac{C}{r^6} g(r)$. The function g tends to 1 when the intermolecular distance r tends to zero. The literature gives many expressions for the corrective function $g(r)$. For two infinite half-spaces, we can obtain the exact expression using the Lifshitz theory and a formal analogy. It is the same for two half spheres (cf. [26]). These expressions are, however, complicated and various approximations have been proposed: Casimir and Polder [3] used quantum electrodynamics to find the exact expression for two identical neutral atoms where only one excited state contributes to the London energy. It is the most accurate expression. Overbeek [27] simplified this expression and gave piecewise functions on two domains. Schenkel and Kitchener [28] proposed a unique function for the range $\lambda \geq 8 \text{ nm}$. Anandarajah and Chen [29] proposed a unique function valid between 0 and 1000 nm. These authors used then these corrective functions g to calculate the Γ function for different geometries.

¹¹ The method and the expression is from Parsegian [16].

6.2.1. Two parallel semi-infinite plates

For two parallel semi-infinite plates separated by a distance d , Overbeek [30] used his function g to find the retarded interaction potential d'

$$\Gamma_{(d)}^{\circ} = 1.01 - 1.12ad + 0.696a^2d^2 - 0.229a^3d^3 + 0.031a^4d^4$$

$$\Gamma_{(d)}^{\circ} = \frac{0.490}{ad} - \frac{0.102}{a^2d^2}$$

respectively, for $d \leq \frac{3}{2a}$ and for $d > \frac{3}{2a}$. The constant a is equal to $a = \frac{\pi}{\lambda}$ with $\lambda = 100$ nm. Anandarajah and Chen [29] used their own corrective function g and came to the expression

$$\Gamma_{(d)}^{ac} = 1 - \frac{4d}{c} - \frac{18d^2}{c^2} - \frac{12d^3}{c^3} + \frac{12d^2}{c^4} (d+c)^2 \ln\left(1 + \frac{c}{d}\right)$$

$$c = \frac{b\lambda}{2\pi} \text{ with } \lambda = 100 \text{ nm and } b = 3.1.$$

6.2.2. A sphere and a semi-infinite plate

A sphere of radius r , separated by a distance d of a semi-infinite plate, is submitted to an interaction potential given in the Eqs. (7), (8) and (9) of Chen and Anandarajah [31], who use their corrective function g .

6.2.3. Two spheres

Two spheres of radius r_1 and r_2 , which centers are at a distance h are submitted to an interaction potential given in the Eqs. (18), (19) and (20) of Chen and Anandarajah [31]. In their article, this expression is compared to the exact expression that Clayfield et al. [32] proposed for two spheres using the corrective function of Casimir and Polder [3]. Langbein [26] applied the Lifshitz theory to this geometric configuration and obtained the exact solution. However, it requires heavy calculations and numerical convergence problems make it difficult to use. The Lifshitz theory can also be applied indirectly using the Derjaguin approximation [33] or the one of Papadopoulos Cheh [34]. The article of Thennadil and Garcia-Rubio [35] proposes a complete review of their calculation methods and their respective advantages.

7. Hybrid approach: calculation

As an example for this hybrid approach, we consider two spherical hydrate particles. According Chen and Anandarajah [31], two spheres of radius r_1 and r_2 placed at a center-to-center distance h are submitted to the interaction potential

$$U(h) = A^{L0}[U_0(h) + U_1(h)]$$

$$U_0(h) = \frac{-1}{6} \left[\frac{2r_1r_2}{d_1d_3} + \frac{2r_1r_2}{d_2d_4} + \ln \frac{d_1d_3}{d_2d_4} \right]$$

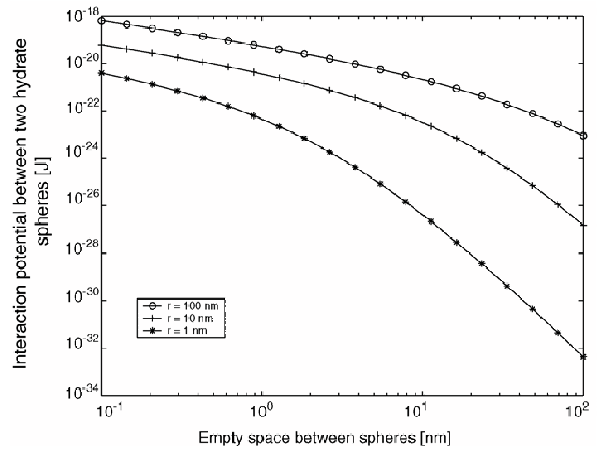


Fig. 6. Interaction potential between two hydrate spheres.

$$U_1(h) = \frac{-1}{30c^4h} \left[4cr_1r_2(4r_1^2 + 4r_2^2 + 2h^2 + 7hc + 9c^2) + c^4(c + 5h) \ln \frac{d_2d_4}{d_1d_3} + \sum_{i=1}^4 b_i \ln \frac{e_i}{d_i} \right]$$

with following notations

$$d_1 = h - r_1 - r_2$$

$$d_2 = h + r_1 - r_2$$

$$d_3 = h + r_1 + r_2$$

$$d_4 = h - r_1 + r_2$$

$$e_i = d_i + c$$

$$b_i = (-1)^{i+1} e_i^4 [4e_i - 5(h+c)] - 20r_1r_2e_i^3$$

$$c = \frac{b\lambda}{2\pi}$$

with $b = 3.1$ and $\lambda = 100$ nm.

Figs. 6 and 7 show the absolute value of the interaction potential as well as the attractive force between two equal spheres, when the radius varies.

8. Discussion

Concerning hydrate, we find a value of $\epsilon_{10} = 17.46$ for its static dielectric constant. This value is 70% smaller than the value of 58 found experimentally by Makogon [36]. However, these values are both credible since they both are between the static dielectric constant of liquid water (88.045) and of gas

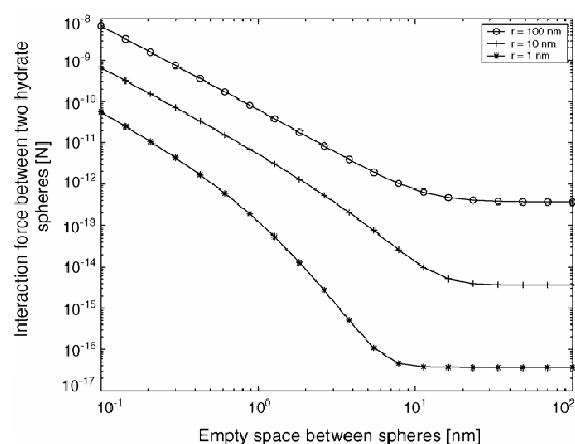


Fig. 7. Attractive force between two hydrate spheres.

(1.171), dodecane (1.991) or quartz (4.29). With Makogon's value, the non-retarded Hamaker constant is $A^{L0} = 7.03 \times 10^{-21}$ J instead of 8.25×10^{-21} J, that is a difference of only 15%.

We shall cite here the work of Camargo and Palermo [37] who use Israelachvili's formula [4] to get a first estimate of the Hamaker constant. They found a value of 5.2×10^{-21} J, which is used in Yang et al.'s work [38]. Qualitatively, our results valid their estimate a posteriori.

Concerning the ice dielectric response function, which is the base to calculate hydrate's one, we have seen that our result, obtained by application of the Kramers Kronig transformations, is slightly different from the result obtained using the parametric representation that Elbaum and Schick [20] built from Seki et al.'s data [23]. If we use this dielectric response function, the Hamaker constant would be $A^{L0} = 8.36 \times 10^{-21}$ J instead of 8.25×10^{-21} J that is a difference of the order of 1%. Here again, the robustness of our result seems reassessed.

If we use Makogon's value [36] for the ice static dielectric constant and the parametric representation of Elbaum and Schick [20] for ice, then the Hamaker constant would be $A^{L0} = 7.13 \times 10^{-21}$ J instead of 8.25×10^{-21} J that is a difference of the order of 14%.

We can extend our work to systems containing a third material M . Table 8 shows the Hamaker constants A^{L0} for hydrate water M or hydrate vacuum M systems. The dielectric response functions $\epsilon_{(i\omega)}$ are from Hough and White [14] for dodecane, quartz, sapphire and Teflon. For the three metals (gold, silver and copper), data are from Parsegian and Weiss [39].

Finally, we can predict the most probable configurations. For instance, the Hamaker constant of the system quartz hydrate water (6.509×10^{-21} J) is higher than that of the system quartz water hydrate (2.890×10^{-21} J). It means that quartz attracts more water than hydrate and thus that the

Table 8

Hamaker constants for different systems involving hydrates (10^{-21} J)

M	Hydrate–water– M	Hydrate–vacuum– M
Hydrate	8.252	9.460
Dodecane	1.989	0.899
Quartz	2.890	2.780
Teflon	1.991	0.874
Sapphire	4.506	5.329
Gold	5.018	9.711
Copper	5.029	9.722
Silver	5.031	9.724
Ice	6.975	9.923

stable situation is an hydrate particle separated from quartz by a liquid film. Also, the Hamaker constant of the hydrate dodecane water system (10.35×10^{-21} J) is positive. It means that, in a water in dodecane emulsion, water droplets will agglomerate with hydrate particles. Inversely, for an dodecane in water emulsion, dodecane droplets will tend to agglomerate to hydrate particles. In this case, we shall notice that the Hamaker constant of the hydrate dodecane water system (10.35×10^{-21} J) is higher than for the hydrate water dodecane system (1.989×10^{-21} J). Consequently, the hydrate attracts more water than dodecane and thus the stable situation is an hydrate particle with a double layer: a water film in contact with the hydrate particle and a dodecane layer on the outside. This situation will happen only if the dodecane surface tension is small enough to allow the droplet-to-shell transition. In the same logic, data from Table 8 show that hydrates in suspension in water will aggregate, in order of preference, with metal, sapphire and quartz. Experiment with unconsolidated quartz grains placed in a metallic reactor have to be interpreted with precaution.

9. Conclusion

In this article, we give an insight of Van der Waals forces acting in systems involving gas hydrates. The microscopic, Hamaker approach to calculate the Hamaker constant of the hydrate water hydrate system leads to a value of 4.59×10^{-21} J which is close to the value of 8.25×10^{-21} J found with the macroscopic, Lifshitz theory. To apply the latter, we used the Kramers Kronig relationship and adapted it to use the full information contained in optical experimental data of ice, since water molecules *frozen* in a rigid structure appear in both ice and gas hydrate solids. Although the Hamaker constant obtained with the Lifshitz theory appears to us more representative of the reality, the difference between the two values is rather low in terms of agglomeration kinetics. In effect, the characteristic agglomeration time is proportional to the inverse agglomeration efficiency α , which is proportional to the Hamaker constant at the power 0.18 [40]. Numerically, this means that the two Hamaker constants lead to a difference of 10% only between the two characteristic agglomeration times. We then applied this theory to different other systems. Notably, we studied the geometry of

two spherical hydrate particles interacting across water and we compared different three-phase systems to predict what configurations would be more stable. In this optic, we applied the theory to systems containing hydrates and water but also ice, dodecane, quartz, sapphire, Teflon and metals. These data may appear of interest for industrial and experimental purposes.

References

- [1] E.D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, second ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [2] R. Eisenschitz, F. London, Z. Phys. 60 (1930) 491.
- [3] H.B.G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. 73 (1948) 360.
- [4] J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, second ed., Academic Press, London, 1992.
- [5] H.C. Hamaker, Physica 4 (1937) 1059.
- [6] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, Particle Deposition and Aggregation, Butterworth & Heinemann Ltd., Oxford, 1995.
- [7] R. Tadmor, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 195–202.
- [8] S. Bhattacharjee, A. Shama, J. Colloid Interface Sci. 171 (1995) 288–296.
- [9] L. Zeman, M. Wales, in: A.F. Turbak (Ed.), Synthetic Membranes: HF and UF Uses, ACS Symposium Series, vol. 154, American Chemical Society, Washington, DC, 1981, p. 411.
- [10] K.D. Papadopoulos, C. Kuo, Colloids Surf. 46 (1990) 115.
- [11] M. von Stackelberg, H.R. Müller, Feste Gashydrate. II. Struktur und Raumchemie, Z. Elektrochem. 58 (1) (1954) 25–39.
- [12] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, Adv. Phys. 10 (1961) 165–209.
- [13] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statistical Physics, second ed., Pergamon, Oxford, 1980 (Part 1).
- [14] D.B. Hough, L.R. White, Adv. Colloid Interface Sci. 14 (1980) 3–41.
- [15] V.A. Parsegian, B.W. Ninham, Nature 224 (1969) 1197;
B.W. Ninham, V.A. Parsegian, Biophys. J. 10 (1970) 646;
B.W. Ninham, V.A. Parsegian, J. Chem. Phys. 52 (1970) 4578;
V.A. Parsegian, B.W. Ninham, Biophys. J. 13 (1973) 209.
- [16] V.A. Parsegian, Van der Waals Interactions, Physical Chemistry, Theorex, La Jolla, CA, 1975.
- [17] C.M. Roth, A.M. Lenhoff, J. Colloid Interface Sci. 179 (1996) 637–639.
- [18] L.A. Klein, C.T. Swift, IEEE Trans. Antenna Propag. 25 (1977) 104–111.
- [19] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1987.
- [20] M. Elbaum, M. Schick, Phys. Rev. Lett. 66 (3) (1991) 1713–1716.
- [21] L.D. Kislovskii, Opt. Spectrosc. (USSR) 7 (1959) 201;
W.M. Irvine, J.B. Pollack, Icarus 8 (1968) 324.
- [22] J. Daniels, Opt. Commun. 3 (1971) 240.
- [23] M. Seki, K. Kobayashi, J. Nakahara, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2643.
- [24] S.G. Warren, Appl. Opt. 23 (8) (1984) 1206–1225.
- [25] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960.
- [26] D. Langbein, Phys. Rev. B 2 (1970) 3371;
D. Langbein, Theory of Van der Waals Attraction, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 72, Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- [27] J.Th.G. Overbeek, in: H.R. Kruyt (Ed.), Colloid Science, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1952, p. 266.
- [28] J.H. Schenkel, J.A. Kitchener, Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 161.
- [29] A. Anandarajah, J. Chen, J. Colloid Interface Sci. 176 (1995) 293–300.
- [30] J.Th.G. Overbeek, Kon. Ned. Akad. Wetensch. Proc. Ser. B 69 (1966) 161.
- [31] J. Chen, A. Anandarajah, J. Colloid Interface Sci. 180 (1996) 519–523.
- [32] E.J. Clayfield, E.C. Lumb, P.H. Marckey, J. Colloid Interface Sci. 37 (1971) 382.
- [33] B.V. Derjaguin, Kolloid Z. 69 (1934) 155–164.
- [34] K.D. Papadopoulos, H.Y. Cheh, AIChE J. 30 (1984) 7.
- [35] S.N. Thennadil, L.H. Garcia-Rubio, J. Colloid Interface Sci. 243 (2001) 136–142.
- [36] Y.F. Makogon, Hydrates of Hydrocarbons, Penn Well Publishing Co., Tulsa, Oklahoma, 1997.
- [37] R. Camargo, T. Palermo, Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002, pp. 880–885.
- [38] S. Yang, D.M. Kleehammer, Z. Huo, E.D. Sloan, K.T. Miller, Micromechanical measurements of hydrate particle attractive forces, in: Proceedings of the 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 2003.
- [39] V.A. Parsegian, G.H. Weiss, J. Colloid Interface Sci. 81 (1) (1981) 285–289.
- [40] T.G.M. Van de Ven, S.G. Mason, Colloid Polym. Sci. 255 (1977) 468.

Annexe I. Calcul de la constante de Hamaker dans quelques systèmes contenant des hydrates

Bibliographie

- [1] A.V. MILKOV. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments : how much is really out there? *Earth-Science Reviews*, 66 :183–197, 2004.
- [2] K.A. KVENVOLDEN. Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, 71 :41–51, 1988.
- [3] P. HESSELBO, D.R. GROECKE, H.C. JENJYNS, C.J. BJERRUM, P. FARRIMOND, H.S. MORGANS BELL, and O.R. GREEN. Massive dissociation of gas hydrate during a jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, 406 :392–395, 2000.
- [4] O. BONNEFOY, F. GRUY, and J.-M. HERRI. Van der waals interactions in systems involving gas hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, 231 :176–187, 2005.
- [5] O. BONNEFOY, J.-M. HERRI, J.-P. MONTFORT, P. HENRY, P. BERNADA, and R. OHMURA. A new experimental set-up for the study of the formation and dissociation of methane hydrates in sediments. In *Proc. Of the 63rd EAGE Conference, Amsterdam*, 2001. HERRI.
- [6] E.D. SLOAN. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, New-York, 2 edition, 1998.
- [7] J. MUNCK, S. SKJOLD-JORGENSEN, and P. RASMUSSEN. Computations of the formation of gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, 43(10) :2661–2672, 1988.
- [8] Y. MAKOGON. *Hydrates of hydrocarbons*. PennWell, Texas AM University, 1997.
- [9] ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface forces*. 2nd edition, 1992.
- [10] M. ELIMELECH, J. GREGORY, X. JIA, and R. WILLIAMS. *Particle Deposition and Aggregation*. Oxford, 1995.
- [11] *Thermophysical properties of liquid secondary refrigerants*. International Institute of Refrigeration, 1997.
- [12] J. BEAR. *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications Inc., New-York, 1972.
- [13] Journal Officiel. Vocabulaire des termes généraux de la chimie, 2003.
- [14] *Le Petit Robert*. Paris, 1987.
- [15] M. VON STACKELBERG. *Naturwiss.*, 36 :327–359, 1949.
- [16] R.K. McMULLAN and G.A. JEFFREY. *J. Chem. Phys.*, 42 :2725, 1965.
- [17] T.C.W. MAK and R.K. McMULLAN. *J. Chem. Phys.*, 42 :2732, 1965.
- [18] J.A. RIPMEESTER, J.A. TSE, C.I. RATCLIFFE, and B.M. POWELL. *Nature*, 325 :135, 1987.
- [19] D.W. DAVIDSON. *Can. J. Chem.*, 49 :1224, 1971.
- [20] D.W. DAVIDSON and J.A. RIPMEESTER. In J.L. ATWOOD, DAVIES J.E.D., and D.D. MacNICHOIL, editors, *Inclusion Compounds*, volume 3(3). Academic Press, 1984.
- [21] G.A. JEFFREY and R.K. McMULLAN. *Prog. Inorg. Chem.*, 8(43), 1967.
- [22] O. BONNEFOY, F. GRUY, and J.-M. HERRI. A priori calculation of the refractive index of some simple gas hydrates of structures i and ii. *Materials Chemistry and Physics*, 89 :336–344, 2005.
- [23] E. GALLICCHIO, M.M. KUBO, and R.M. LEVY. Enthalpy-entropy and cavity decomposition of alkane hydration free energies : numerical results and implications for theories of hydrophobic solvation. *J. Phys. Chem. B*, 104 :6271–6285, 2000.

- [24] G.A. MILLS and H.C. UREY. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 :1019, 1949.
- [25] G.D. HOLDER, S.P. ZETTS, and N. PRADHAN. Phase behavior in systems containing clathrate hydrates : a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 5(1-4) :janv-70, 1988.
- [26] M.S. SELIM and E.D. SLOAN. Heat and mass transfer during the dissociation of hydrates in porous media. *AIChE Journal*, 35(6) :1049-1052, 1989.
- [27] R.M. BARRER and W.I. STUART. In *Proc. Roy. Soc.*, volume 1223(243), page 172, London, 1957.
- [28] J.H. VAN DER WAALS and J.C. PLATTEEUW. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, 2(1) :1-57, 1959.
- [29] M.M. MOOIJER-VAN DEN HEUVEL. *Phase behaviour and structural aspects of ternary clathrate hydrate systems*. PhD thesis, Technical University, 2004.
- [30] V.A. KAMATH. *Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media*. PhD thesis, Univ. of Pittsburgh, 1984.
- [31] S.O. YANG, S.H. CHO, H. LEE, and C.S. LEE. Measurement and prediction of phase equilibria for water+methane in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 185 :53-63, 2001.
- [32] J.E. LENNARD-JONES and A.F. DEVONSHIRE. In *Proc. Roy. Soc.*, volume A163, page 53, London, 1937.
- [33] J.E. LENNARD-JONES and A.F. DEVONSHIRE. In *Proc. Roy. Soc.*, volume A165, page 1, London, 1938.
- [34] G.H. CADY. *J. Phys. Chem.*, 85 :4437, 1983.
- [35] G.D. HOLDER and D.J. MANGANIELLO. Hydrate dissociation pressure minima in multicomponents systems. *Chem. Eng. Sci.*, 37(1) :sept-16, 1982.
- [36] J.A. RIPMEESTER and D.W. DAVIDSON. *J. Mol. Struct.*, 75 :67, 1981.
- [37] A. KLAPPROTH, E. GORESHNIK, D.K. STAYKOVA, H. KLEIN, and W.F. KUHS. Structural studies of gas hydrates. *Can. J. Phys.*, 81(1-2) :503-518, 2003.
- [38] R. OHMURA and Y.H. MORI. Critical conditions for CO₂ hydrate films to rest on submarine CO₂ pond surfaces a mechanistic study. *Environmental Science and Technology*, 32(8) :1120-1127, 1998.
- [39] K.S. PITZER. Ion interaction approach : theory and data correlation. In *Activity coefficients in electrolyte solutions*, pages 75-153. CRC Press, Boca Raton, Fla., 1991.
- [40] G.D. HOLDER, G. CORBIN, and K.D. PAPADOPOULOS. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon and krypton. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19 :282-286, 1980.
- [41] W.R. PARRISH and J.M. PRAUSNITZ. Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11(1) :26-35, 1972.
- [42] V. McKOY and O. SINAGOGLU. *J. Chem. Phys.*, 38 :2946, 1963.
- [43] Y. DU and T.M. GUO. Prediction of hydrate formation for systems containing methanol. *Chem. Eng. Sci.*, 45(4) :893-900, 1990.
- [44] I. NAGATA and R. KOBAYASHI. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 :466, 1966.
- [45] M.Z. BAZANT and B.L. TROUT. A method to extract potentials from the temperature dependence of langmuir constants for clathrate hydrates. *Physica A*, 300 :139-173, 2001.
- [46] J. VIDAL. *Thermodynamique : méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique*. Ed. technip edition, 1973.
- [47] CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 68th edition, 1987-1988.
- [48] G. SOAVE. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6) :1197-1203, 1972.
- [49] D.Y. PENG and D.B. ROBINSON. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1) :59-64, 1976.
- [50] M.A. TREBBLE and P. R. BISHNOI. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 35(1-3) :1-18, 1987.

- [51] M.A. TREBBLE and P. R. BISHNOI. Extension of the trebble-bishnoi equation of state to fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 40 :1–21, 1988.
- [52] *Thermodynamic tables hydrocarbons*. THERMODYNAMICS RESEARCH CENTER. Texas, an university system edition.
- [53] Z. DUAN, N. MOLLER, and J.H. WEARE. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system : I. pure systems for 0 to 1000°c and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 :2605–2617, 1992.
- [54] R. KRUSE and E.U. FRANCK. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 86 :1036–1038, 1982.
- [55] Z. DUAN and R. SUN. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 k and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193 :257–271, 2003.
- [56] L.W. DIAMOND and N.N. AKINFIEV. Solubility of CO₂ in water from -1,5 to 100°c and from 0,1 to 100 MPa : evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, 208(1-2) :265–290, 2003.
- [57] P.G. HILL. A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 :1233–1274, 1990.
- [58] I.R. KRICHEVSKY and J.S. KASARNOVSKY. *J. Am. Chem. Soc.*, 57 :2168–2171, 1935.
- [59] R.H. PERRY and GREEN DON. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, volume 6th edition. Mcgraw-hill international ed. edition, 1984.
- [60] T. ENNS, P.F. SCHOLANDER, and E.D. BRADSTREET. *J. Phys. Chem.*, 69 :389, 1965.
- [61] Y.P. HANDA. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *J. Phys. Chem.*, 94 :2652–2657, 1990.
- [62] I. AYA, K. YAMANE, and H. NARIAI. Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30 MPa. *Energy*, 22(2-3) :263–271, 1997.
- [63] S.O. YANG, I.M. YANG, Y.S. KIM, and C.S. LEE. Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 175 :75–89, 2000.
- [64] P. SERVIO and P. ENGLEZOS. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. *Fluid Phase Equilibria*, 190 :127–134, 2001.
- [65] R. KOJIMA, K. YAMANE, and I. AYA. Dual nature of CO₂ solubility in hydrate forming regions. In *6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 2002.
- [66] Y. SEO and H. LEE. Hydration number and two-phase equilibria of CH₄ hydrate in the deep ocean sediments. *Geophys. Res. Letter.*, 29, 2002.
- [67] G. BESNARD, K.Y. SONG, J.W. HIGHTOWER, R. KOBAYASHI, D. ELLIOT, and R. CHEN. New method of temperature-ramping, isobaric experiments to study the hydrate formation and composition. In *Proc. 213th ACS National Meeting San Francisco, CA*, volume 42-2, pages 551–557, 1997.
- [68] H. TENG and A. YAMASAKI. *J. Chem. Eng. Data*, 43 :2–5, 1998.
- [69] R. OHMURA and Y.H. MORI. Comments on « solubility of liquid CO₂ in synthetic sea water at temperatures from 278k to 293k and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions » (teng h. and yamasaki a., chem. eng. data 1998, 43, no 2-5). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(6) :1432–1433, 1999.
- [70] S.L. MILLER. Natural gases in marine sediments. pages 151–177. New-York, 1974.
- [71] Y.F. MAKOGON and D.W. DAVIDSON. *Gas Ind.*, 4 :37, 1983.
- [72] O.Ye. ZATSEPINA and B.A. BUFFET. Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the sea floor. *J. Geophys. Res.*, 103(B10) :24127–24139, 1998.
- [73] A. MERSMANN. *Crystallization technology Handbook*. Marcel Dekker, Inc., New-York, 1995.
- [74] O. SOHNEL and J. GARSIDE. *Precipitation. Basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann, Ltd., Oxford, 1992.
- [75] D. KASHCHIEV. *Nucleation : basic theory with applications*. Oxford, 2000.
- [76] D. KASHCHIEV and A. FIROOZABADI. Nucleation of gas hydrates. *Journal of Crystal Growth*, 243 :476–489, 2002.

- [77] L.A. STERN, S.H. KIRBY, and W.B. DURHAM. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice. *Science*, 273 :1843–1848, 1996.
- [78] D. Lysne. *An Experimental study of Hydrate Plug Dissociation by Pressure reduction*. PhD thesis, Unisversitetet I Trondheim Norges Tekniske kogskole, Norvège, 1995.
- [79] L.A. STERN, S.H. KIRBY, W.B. DURHAM, S. CIRCONE, and W .F. WAITE. Synthesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behavior. In M.D. MAX, editor, *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, pages 323–349. KLUWER, Dorecht, 2000.
- [80] G.D. HOLDER and D.A. WRIGHT. Heat and mass transfer during the growth and dissociation of gas hydrates in porous media. Technical report, University of Pittsburgh, 1984.
- [81] S.L. MILLER. The occurence of gas hydrate in the solar system. In *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, volume 47, page 1798, 1961.
- [82] D. NGUYEN HONG. *Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2005.
- [83] B. TOHIDI, R. ANDERSON, M. BEN, CLENNELL, R.W. BURGASS, and A.B. BIDERKAB. Visual observation of gas hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels. *Geology*, 29(9) :867–870, 2001. TOHIDI.
- [84] B. TOHIDI, R. ANDERSON, CLENNELL BEN, J. YANG, A. BASHIR, and R.W. BURGESS. Application of high pressure glass micromodels to gas hydrates studies. In *Annals ICGH IV*, pages 761–765, 2002. TOHIDI.
- [85] B.A. BUFFETT and O.Ye. ZATSEPINA. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media. *Marine Geology*, 164(1-2) :69–77, 2000.
- [86] I.L. MOUDRAKOVSKI, C.I. RATCLIFFE, and J.A. RIPMEESTER. Application of magnetic resonance microimaging to monitor the formation of gas hydrate. In *Fourth Int. Conf. on Gas hydrates*, pages 444–448, Yokohama, 2002.
- [87] I.L. MOUDRAKOVSKI, G.E. McLAURIN, C.I. RATCLIFFE, and J.A. RIPMEESTER. Methane and carbon dioxide hydrate formation in water droplets : spatially resolved measurements from magnetic resonance microimaging. *J. Phys. Chem. B*, 108 :17591–17595, 2004.
- [88] L.H.S. ROBLEE, R.M. BAIRD, and J.W. TIERNEY. Radial porosity variations in packed beds. *AICHE J*, 4 :460–464, 1958.
- [89] R.F. BENENATI and C.W. BROSILOW. Void fraction distribution in beds of spheres. *AICHE J*, 8 :359–361, 1962.
- [90] S. LIU, A. AFACAN, and J. MASLIYAH. Steady incompressible laminar flow in porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 49(21) :3565–3586, 1994.
- [91] G.R. JERAULD and S.J. SALTER. *Transp. Porous Media*, 5 :103, 1990.
- [92] I. NIKURADSE. Laws governing turbulent flow in smooth tubes. In M.A. VELIKANOV and N.G. SHVEIKOVSKY, editors, *Probl. Turbulentnosti*, pages 75–150. ONTI Press, 1936.
- [93] G. SCHNEEBELI. Expériences sur la limite de validité de la loi de darcy et l'apparition de la turbulence dans un écoulement de filtration. *La Houille Blanche*, 2(10) :141–149, 1955.
- [94] C.R. DUDGEON. An experimental study of the flow of water through coarse granular media. *La Houille Blanche*, 7 :785–801, 1966.
- [95] D.E. WRIGHT. Nonlinear flow through granular media. *Proc. Amer. Soc. Civil Eng. Hydraulic. Div*, 94(HY4) :851–872, 1968.
- [96] G. CHAUVETEAU and C. THIRRIOT. Régimes d'écoulement en milieu poreux et limite de la loi de darcy. *La Houille Blanche*, 1(22) :1–8, 1967.
- [97] S. IRMAY. Flow of liquid through cracked media. *Bull. Res. Council of Israel*, 1(5A) :84, 1955.
- [98] J. KOZENY. Uber kapillare leitung des wassers im boden. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 136 :271–306, 1927.

- [99] T.B. HOVEKAMP. *Experimental and numerical investigation of porous media flow with regard to the emulsion process*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- [100] S. ERGUN. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Progr.*, 48(2) :89–94, 1952.
- [101] R. HAAS and F. DURST. Die charakterisierung viskoelastischer fluide mit hilfe ihrer stroemungeigen-schaften in kugelschuettingen. *Rheologica Acta*, 21 :150–166, 1982.
- [102] J. VORWERK and P.O. BRUNN. Shearing effects for the flow of surfactant and polymer solutions through a packed-bed of spheres. *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 51(1) :79–95, 1994.
- [103] S.P. BURKE and W.B. PLUMMER. Gas flow through packed columns. *Ind. Eng. Chem.*, 20 :1196–1200, 1928.
- [104] C. MARLE. *Les écoulements polyphasiques en milieu poreux*, volume IV of *Cours de Production*. Paris, 1972.
- [105] W.F. BRACE. Permeability of crystalline rocks : new in situ measurements. *J. Geophys. Res.*, 89(B6) :4327–4330, 1984.
- [106] C. DAVID, M. DAROT, and D. JEANNETTE. Pore structure and transport properties of sandstone. *Transp. Porous Media*, 11 :161–177, 1993.
- [107] C. MORROW, D. LOCKNER, S. HICKMAN, M. RUSANOV, and T. ROCKEL. Effects of lithology and depth on the permeability of core samples from the kola and ktb drill holes. *J. Geophys. Res.*, 99(B4) :7263–7274, 1994.
- [108] Y. BERNABE. The effective pressure law for permeability in chelmsford granite and barre granite. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. and Geomech. Abstr.*, 23(3) :267–275, 1986.
- [109] J. GEERSTMA. The effect of fluid pressure decline on volumetric changes of porous rock. *Soc. Petroleum. Eng.*, pages 331–340, 1957.
- [110] A.W. SKEMPTON. *Effective Stress in soils, concrete and rock, in pressure and suction soils*. London, 1961.
- [111] D.C. WIGGERT, O.B. ANDERSLAND, and S.H. DAVIES. Movement of liquid contaminants in partially saturated frozen granular soils. *Cold Regions Science and Technology*, 25 :111–117, 1997.
- [112] C.A. McCAULEY, D.M. WHITE, M.R. LILLY, and D.M. NYMAN. A comparison of hydraulic conductivities, permeabilities and infiltration rates in frozen and unfrozen soils. *Cold Regions Science and Technology*, 34 :117–125, 2002.
- [113] C.R. STEWART, A. LUBINSKI, and K.A. BLENKARN. The use of alternating flow to characterize porous media having storage pores. *J. Petroleum Technology*, 222 :383–389, 1961.
- [114] A.A. TROFIMUK, N.V. CHERSKIY, and V.P. TSAREV. Accumulation of natural gases in zones of hydrate formation in the hydrosphere. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 212 :931–934, 1973.
- [115] V.A. SOLOVIEV. Global estimation of gas content in submarine gaz hydrate accumulations. *Russian Geology and Geophysics*, 43 :609–624, 2002.
- [116] K.A. KVENVOLDEN. Potential effects of gas hydrate on human welfare. In *National Academy of Science*, volume 96, pages 3420–3426, 1999.
- [117] G.R. DICKENS, C.K. PAULL, P. WALLACE, and ODP Leg 164 Scientific Party. Direct measurement of in-situ methane quantities in a large gaz hydrate reservoir. *Nature*, 385 :426–428, 1997.
- [118] A.V. MILKOV and R. SASSEN. Estimate of gas hydrate resource, northwestern gulf of mexico conti-nental slope. *Marine Geology*, 179 :71–83, 2001.
- [119] K.A. KVENVOLDEN. A primer on the geological occurrence of gas hydrate. In J.P. HENRIET and J. MEINERT, editors, *Gas Hydrates : relevance to world margin stability and climate change*, volume 137, pages 9–30. Geological Society of London, London, 1998.
- [120] D. GRAULS. Gas hydrates : importance and applications in petroleum exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 18 :519–523, 2001.
- [121] A.V. MILKOV and R. SASSEN. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provin-cies. *Marine and Petroleum Geology*, 19 :01–nov, 2002.

- [122] T.S. COLLETT and G.D. GINSBURG. Gas hydrates in the messoyakha gas field of the west siberian basin : a re-examination of the geologic evidence. *International Journal of Offshore polar Engineering*, 8(1) :22–29, 1998.
- [123] H. KOBAYASHI . Researches in gas hydrates at the national institute for resources and environment. *Journal of NIRE*, 8(5) :307–313, 1999. In Japanese with english abstract.
- [124] M.D. MAX and A. LOWRIE. Oceanic methane hydrate development : reservoir character and extraction. In *Offshore Technology Conference*, volume OTC8300, pages 235–240, Houston, 1997.
- [125] M.D. MAX and K. CHANDRA. The dynamic oceanic hydrate system : production constraints and strategies. In *Offshore Technology Conference*, volume OTC8684, pages 217–226, Houston, 1998.
- [126] M.D. MAX and M. CRUICKSHANK. Extraction of methane from oceanic hydrate system deposits. In *Offshore Technology Conference*, volume OTC10727, Houston, 1999.
- [127] S. LAMMERS, E. SUESS, and M. HOVLAND. A large methane plume east of bear island (barents sea) : implications for the marine methane cycle. *Geologische Rundschau*, 84 :56–66, 1995.
- [128] U. TSUNOGAI, N. YOSHIDA, J. ISHIBASHI, and T. GAMO. Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, myojin knoll caldera, izu-bonin arc : implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 :2439–2452, 2000.
- [129] J.M. BROOKS. Deep methane maxima in the northwest caribbean sea : possible seepage along the jamaica ridge. *Science*, 206 :1069–1071, 1979.
- [130] G. REHDER, R.S. KEIR, and E. SUESS. Methane in the northern atlantic controlled by microbial oxidation and atmospheric history. *Geophys. Res. Letter.*, 26 :587–590, 1999.
- [131] S. WATANABE, N. HIGASHITANI, N. TSURUSHIMA, and S. TSUNOGAI. Methane in the western north pacific. *Journal of Oceanography*, 51 :39–60, 1995.
- [132] J.P. KENNETT, K.G. CANNARIATO, I.L. HENDY, and R.J. BEHL. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials. *Science*, 288 :128–133, 2000.
- [133] S.C. TYLER. The global methane budget. In J.E. ROGERS and W.B. WITHMAN, editors, *Microbial production and consumption of greenhouse gases : methane, nitrogen oxides, and halomethanes*, pages 7–38. American Society for Microbiology, Washington DC, 1991.
- [134] G.P. GLASBY. Potential impact on climate of the exploitation of methane hydrate deposits offshore. *Marine and Petroleum Geology*, 20(2) :163–175, 2003.
- [135] B.U. HAQ. Natural gas hydrates : searching for the long-term climatic and slope-stability records. *Geological Society Special Publication*, 137 :303–318, 1998.
- [136] B.U. HAQ. Climatic impact of natural gas hydrate. In M.D. MAX, editor, *Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments*, pages 137–148. Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
- [137] G.S. ODIN. *Numerical Dating in Stratigraphy*. 1982.
- [138] C. POMEROL and M. RENARD. *Éléments de géologie*. 11ème édition edition, 1997.
- [139] I. COJAN and M. RENARD. *Sédimentologie*. Paris, 2nde édition edition, 1999.
- [140] J.R. MARCHESI, A.J. WEIGHTMAN, B.A. CRAGG, R.J. PARKES, and J.C. FRY. Methanogen and bacterial diversity and distribution in deep gas hydrate sediments from the cascadia margin as revealed by 16s rRNA molecular analysis. *FEMS Microbiology Ecology*, 34 :221–228, 2001.
- [141] B.A. CRAGG, R.J. PARKES, J.C. FRY, A.J. WEIGHTMAN, P.A. ROCHELLE, and J.R. MAXWELL. Bacterial populations and processes in sediments containing gas hydrates (odp leg 146 : Cascadia margin). *Earth and Planetary Science Letters*, 139 :497–507, 1996.
- [142] K.A. KVENVOLDEN. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry*, 23(11-12) :997–1008, 1995.
- [143] M.J. WHITICAR, E. FABER, and M. SCHOELL. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments : CO₂ reduction vs. acetate fermentation - isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 :693–709, 1986.

- [144] B. BERNARD, J.M. BROOKS, and SACKETT W.M. Natural gas seepage in the gulf of mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 131 :48–54, 1976.
- [145] T. UCHIDA, T. EBINUMA, S. TAKEYA, J. NAGAO, and H. NARITA. Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media. *J. Phys. Chem. B*, 106 :820–826, 2002.
- [146] M. BEN CLENNELL, M. HOVLAND, J.S. BOOTH, P. HENRY, and W.J. WINTERS. Formation of natural gas hydrates in marine sediments : I. conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *J. Geophys. Res.*, 104(B10) :22985–23003, 1999.
- [147] Y.P. HANDA and D. STUPIN. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *J. Phys. Chem.*, 96 :8599–8603, 1992.
- [148] P. HENRY, M. THOMAS, and M.B. CLENNELL. Formation of natural gas hydrates in marine sediments : 2. thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research*, 104(B10) :23005–23022, 1999.
- [149] IAPWS. Iapws release on surface tension of ordinary water substance. Technical report, International Association for the Properties of Water and Steam, 1994.
- [150] W. SACHS and V. MEYN. Pressure and temperature dependence of the surface tension in the system natural gas/water. principle of investigation and the first experimental data for pure methane/water at 25°C up to 46,8 mpa. *Colloids and Surfaces A :Physicochemical and Engineering aspects*, 94 :291–301, 1995.
- [151] H.Y. JENNINGS and G.H. NEWMAN. The effect of temperature and pressure on the interfacial tension of water against methane-normal decane mixtures. *J. Soc. Pet. Eng.*, page 171, 1971.
- [152] E.W. HOUGH, M.J. RZASA, and B.B. WOOD. Interfacial tensions of reservoir pressures and temperatures ; apparatus and the water-methane system. *Trans. AIME*, 192 :57–60, 1951.
- [153] S.C. HARDY. Grain-boundary groove measurement of surface-tension between ice and water. *Philosophical Magazine*, 35 :471, 1977.
- [154] W.B. HILLIG. Measurement of interfacial free energy for ice/water system. *Journal of Crystal Growth*, 183 :463–468, 1998.
- [155] *Water : a comprehensive treatise*, volume 7. Plenum Press, New-York, 1982.
- [156] Y.P. HANDA and M. ZAKRZEWSKI. Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice. *J. Phys. Chem.*, pages 8594–8599, 1992.
- [157] Y.P. HANDA. Calometric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodynamics*, 18 :915, 1986.
- [158] E.D. SLOAN and F. FLEYFEL. Hydrate dissociation enthalpy and guest size. *Fluid Phase Equilibria*, 76 :123–140, 1992.
- [159] K. SESHADRI, J.W. WILDER, and D.H. SMITH. Measurements of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica gels with different pore-size distributions. *J. Phys. Chem. B*, 105 :2627, 2001.
- [160] J.W. WILDER, K. SESHADRI, and D.H. SMITH. Modeling hydrate formation in media with broad pore-size distributions. *Langmuir*, 17 :6729–6735, 2001.
- [161] R.R. GILPIN. Wire regelation at low temperatures. *J. Colloid Interface Sci.*, 77(2) :435–448, 1980.
- [162] M.B. BAKER and J.G. DASH. Charge transfer in thunderstorms and the surface melting of ice. *J. Crystal Growth*, 97(3-4) :770–776, 1989.
- [163] T. ISHIZAKI, M. MARUYAMA, Y. FURUKAWA, and J.G. DASH. Premelting of ice in porous silica glass. *Journal of Crystal Growth*, 163(4) :455–460, 1996.
- [164] P. HENRY. Modèles de cristallisation des hydrates en milieu poreux, 2001.
- [165] C. BILY and J.W.L. DICK. Naturally occurring gas hydrates in the mackenzie delta, n.w.t. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 22(3) :340–352, 1974.

- [166] W.S. BOROWSKI. A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the blake ridge region, offshore southeastern north america. *Chemical Geology*, 205 :311–346, 2004.
- [167] R.G. MARKL, G.M. BRYAN, and J.I. EWING. Structure of the blake-bahama ridge. *J. Geophys. Res.*, 75 :4539–4555, 1970.
- [168] J.I. EWING and C.H. HOLLISTER. Regional aspects of deep sea drilling in the western north america. In C.D. HOLLISTER and J.I. EWING, editors, *Intitial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, volume XI, pages 951–973. U.S. Government Printing Office, Washington, 1972.
- [169] M.E. TORRES, J. McMANUS, D.E. HAMMOND, M.A. de ANGELIS, K.U. HEESCHEN, S.L. COLBERT, M.D. TRYON, K.M. BROWN, and E. SUESS. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on hydrate ridge, or, i :hydrogeological provinces. *Earth and Planetary Science Letters*, 201 :525–540, 2002.
- [170] M.E. TORRES, K. WALLMANN, A.M. TREHU, G. BOHRMANN, W.S. BOROWSKI, and H. TOMARU. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of hydrate ridge, cascadia margin off oregon. *Earth and Planetary Science Letters*, 226 :225–241, 2004.
- [171] R. LUFF and K. WALLMANN. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at hydrate ridge, cascadia margin : Numerical modeling and mass balances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18) :3403–3421, 2003.
- [172] M. HAECKEL, E. SUESS, K. WALLMANN, and D. RICKERT. Rising methane gaz bubbles form massive hydrate layers at the seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21) :4335–4345, 2004.
- [173] E. BERTRAND. *Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [174] R. EISENSCHITZ and F. LONDON. Ueber das verhaeltnis der van der waalsschen kraefte zu den homoeopolaren bindungskraeften. *Zeit. für Physik*, 60 :491, 1930.
- [175] H.B.G. CASIMIR and D. POLDER. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Phys. Rev.*, 73(4) :360–372, 1948.
- [176] W.H. KEESOM. Die van der waalsschen kohäsionskräfte. *Physikalische Zeit.*, 22 :129, 1921.
- [177] P. DEBYE. Molekularkraefte und ihre elektrische deutung. *Physikalische Zeitschr.*, 22 :302, 1921.
- [178] F. LONDON. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 33 :8–26, 1937.
- [179] H.C. HAMAKER. The london-van der waals attraction between spherical particles. *Physica A*, 4 :1058–1072, 1937.
- [180] R. TADMOR. The london-van der waals interaction energy between objects of various geometries. *J. Phys. :Condens. Matter*, 13 :195–202, 2001.
- [181] S. BHATTACHARJEE and A. SHARMA. Lifshitz-van der waals energy of spherical particles in cylindrical pores. *J. of Colloid and Interface Science*, 171 :288–296, 1995.
- [182] L. ZEMAN and M. WALES. volume 154 of *Synthetic Membranes : HF and UF Uses*. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., Washington DC, 1981.
- [183] K.D. PAPADOPOULOS and C. KUO. The van der waals interaction between a colloid and its host pore. *Colloids and Surfaces*, 46(2) :115–125, 1990.
- [184] M. VON STACKELBERG and H.R. MULLER. Feste gashydrate ii. struktur und raumchemie. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 58(1) :25–39, 1954.
- [185] I.E. DZYALOSHINSKII, E.M. LIFSHITZ, and L.P. PITAEVSKII. The general theory of van der waals forces. *Adv. Phys.*, 10 :165–209, 1961.
- [186] L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ. Statistical physics. volume 1. Pergamon, Oxford, 2nd edition, 1980.
- [187] B.W. NINHAM and V.A. PARSEGAN. Van der waals forces : special characteristics in lipid-water systems and a general method of calculation based on the lifshitz theory. *Biophys. J.*, 10(7) :646–663, 1970.
- [188] V.A. PARSEGAN and B.W. NINHAM. Application of the lifshitz theory to the calculation of van der waals forces accross thin lipid films. *Nature*, 224(5225) :1197–1198, 1969.

- [189] B.W. NINHAM and V.A. PARSESIAN. Van der waals forces across triple-layer films. *J. Chem. Phys.*, 52(9) :4578–4587, 1970.
- [190] V.A. PARSESIAN and B.W. NINHAM. Van der waals forces in many-layered structures : generalizations of the lifshitz result for two semi-infinite media. *Biophys. J.*, 13 :209, 1973.
- [191] V.A. PARSESIAN. *Physical Chemistry : Enriching Topics from Colloid and Surface Science*. Theorex, La Jolla, 1975.
- [192] C.M. ROTH and A.M. LENHOFF. Improved parametric representation of water dielectric data for lifshitz theory calculations. *J. of Colloid and Interface Science*, 179 :637–639, 1996.
- [193] L.A. KLEIN and C.T. SWIFT. An improved model for the dielectric constant of seawater at microwave frequencies. *IEEE Trans. Antenna and Propagation*, AP-25 :104–111, 1977.
- [194] L.D. KISLOVSKII. *Opt. Spectroscop. (USSR)*, 7 :201, 1959.
- [195] W.M. IRVINE and J.B. POLLACK. Infrared optical properties of water and ice spheres. *Icarus*, 8(1-3) :324–360, 1968.
- [196] J. DANIELS. Bestimmung der optischen konstanten von eis aus energie - verlustmessungen von schnellen elektronen. *Opt. Commun.*, 3(4) :240–243, 1971.
- [197] M. SEKI, K. KOBAYASHI, and J. NAKAHARA. Optical spectra of hexagonal ice. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50(8) :2643–2648, 1981.
- [198] S.G. WARREN. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave. *Applied optics*, 23(8) :1206–1225, 1984.
- [199] L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ. *Electrodynamics of continuous media*. Reading, Mass., 1960.
- [200] D.B. HOUGH and L.R. WHITE. The calculation of hamaker constants from lifshitz theory with applications to wetting phenomena. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 14 :3–41, 1980.
- [201] D. LANGBEIN. *Phys. Rev. B*, 2 :3371, 1970.
- [202] D. LANGBEIN. *Theory of Van der Waals attraction*, volume 72 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- [203] J. Th. G. OVERBEEK. *Colloid science*. volume 1, page 266. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [204] J.H. SCHENKEL and J.A. KITCHENER. A test of the derjaguin-verwey-overbeek theory with a colloidal suspension. *Trans. Faraday Soc.*, 56 :161, 1960.
- [205] A. ANANDARAJAH and J. CHEN. Single correction function for computing retarded van der waals attraction. *J. Colloid and Interf. Sci.*, 176 :293–300, 1995.
- [206] G. OVERBEEK. *Kon. Ned. Akad. Wetensch. Proc. Se. B*, 69 :161, 1966. cité par A. van Silhout.
- [207] J. CHEN and A. ANANDARAJAH. Van der waals attraction between spherical particles. *J. of Colloid and Interface Science*, 180 :519–523, 1996.
- [208] E.J. CLAYFIELD, E.C. LUMB, and P.H. MACKEY. Retarded dispersion forces in colloidal particles. exact integration of the casimir and polder equation. *J. Colloid Interf. Sci.*, 37(2) :382–389, 1971.
- [209] B.V. DERJAGUIN. Untersuchungen ueber die reibung und adhesion. *Kolloid Zeitschr.*, 69(2) :155–164, 1934.
- [210] K.D. PAPADOPOULOS and H.Y. CHEH. Theory on colloidal double-layer interactions. *AIChE J.*, 30(1) :7–14, 1984.
- [211] S.N. THENNADIL and L.H. GARCIA-RUBIO. Approximations for calculating van der waals interaction energy between spherical particles - a comparison. *J. of Colloid and Interface Science*, 243 :136–142, 2001.
- [212] R. CAMARGO and T. PALERMO. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil. In *4th Int. Conf. on Gas Hydrates*, pages 880–885, Yokohama, 2002.
- [213] S. YANG, D.M. KLEEHAMMER, Z. HUO, E.D. SLOAN, and K.T. MILLER. Micromechanical measurements of hydrate particle attractive forces. In *15th Symp. on Thermophysical Properties*, Boulder, USA, 2003.

- [214] M. ELBAUM and M. SCHICK. Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice. *Phys. Rev. Letters*, 66(13) :1713–1716, 1991.
- [215] V.A. PARSEGHIAN and G.H. WEISS. Spectroscopic parameters for computation of van der waals forces. *J. Colloid Interf. Sci.*, 81(1) :285–289, 1981.
- [216] P.V. HOBBS. *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [217] *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, volume 9. Wiley Interscience, 4th edition, 1994.
- [218] IAPWS. Revised release on the iaps formulation 1985 for the viscosity of ordinary water substance. Technical report, International Association for the Properties of Water and Steam, 2003.
- [219] P. FOFONOFF and R. C. MILLARD. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *Marine Sciences*, 44, 1983.
- [220] C. JI, G. AHMADI, W. ZHANG, and D.H. SMITH. Natural gas production from hydrate dissociation : a comparison of axisymmetric models. In *ICGH IV, Yokohama*, pages 791–796, 2002.
- [221] E.A. BONDAREV and T.A. KAPITONOVA. Simulation of multiphase flow in porous media accompanied by gas hydrate formation and dissociation. *Russ. J. Eng. Thermophys.*, 9(1-2) :83–95, 1999.
- [222] A.W. REMPEL and B.A. BUFFETT. Formation and accumulation of gas hydrate in porous media. *Journal of Geophysical Research*, 102(B5) :10151–10164, 1997.
- [223] J.B. KLAUDA and S.I. SANDLER. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media. *Marine and Petroleum Geology*, 20 :459–470, 2003.
- [224] M.K. DAVIE and B.A. BUFFET. A numerical model for the formation of gas hydrate below the sea floor. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*, 104(B12) :29261–29274, 2001.
- [225] F.A.L. DULLIEN. *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [226] Y. MASUDA, M. KURIHARA, H. OHUCHI, and T. SATO. A field-scale simulation study on gas productivity of formations containing gas hydrates. In *ICGH IV, Yokohama*, pages 40–46, 2002.
- [227] L. JEANNIN, R. VIALLY, O. BONNEFOY, and J.-M. HERRI. Numerical modelling of formation and dissociation of methane hydrates in sediments, 2004.
- [228] R. COSSE. *Techniques d'exploitation pétrolière*. Le Gisement. Collection des cours de l'enspm edition, 1988.
- [229] M.H. YOUSIF and E.D. SLOAN. Experimental investigation of hydrates formation and dissociation in consolidated porous media. In *SPE Reservoir Eng.*, volume SPE 20172, pages 452–458, 1991.
- [230] G.J. MORIDIS, T.S. COLLETT, S.R. DALLIMORE, T. SATOH, S. HANCOCK, and B. WEATHERILL. Numerical studies of gas production from several CH₄ hydrate zones at the mallik site, mackenzie delta, canada. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43 :219–238, 2004.
- [231] A. CHAPOY, C. COQUELET, and D. RICHON. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 k and pressures up to 34.5 mpa. *Fluid Phase Equilibria*, 2003.
- [232] W.J.A.M. SWINKELS and R.J.J. DRENTH. Thermal reservoir simulation model of production from naturally occurring gas hydrate accumulations. In *Society of Petroleum Engineers. Annual Conference, Houston, Texas*, volume SPE 56550, pages 465–477, 1999.
- [233] H.C. KIM, P.R. BISHNOI, R.A. HEIDEMANN, and S.S. RIZVI. Kinetics of methane hydrate dissociation. *Chemical Engineering Science*, 42(7) :1645–1653, 1987.
- [234] K.S. PITZER and R.F. CURL. The volumetric and thermodynamic properties of fluids-iii. empirical equation for the second virial coefficient. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 :2369, 1957.
- [235] C. TSONOPOULOS. An empirical correlation of second virial coefficients. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 20 :263, 1974.
- [236] J.M. SMITH and H.C. VAN NESS. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 3rd edition, 1975.

- [237] J.D. VAN DER WAALS. *Over de Constinuiteit van den gas-en Vloeistof- toestand*. PhD thesis, Leiden, 1873.
- [238] O. REDLICH and J.N.S. KWONG. On the thermodynamic of solutions-an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44 :233–244, 1949.
- [239] M. BENEDICT, G.B. WEBB, and L.C. RUBIN. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. i. methane, ethane, propane and n-butane. *J. Chem. Phys.*, 8(4) :334–345, 1940.
- [240] J.O. HIRSCHFELDER, R.J. BUELHER, H.A. McGEE, and J.R. SUTTON. Generalized equations of state for gases and liquids. *Ind. Eng. Chem.*, 50(3) :375–385, 1958.