



Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane

Jean-Stéphane Pic

► To cite this version:

Jean-Stéphane Pic. Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique sur la cristallisation de l'hydrate de méthane. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000. Français. NNT: . tel-00820320

HAL Id: tel-00820320

<https://theses.hal.science/tel-00820320>

Submitted on 3 May 2013

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

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

**ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE**

**N° d'ordre : 229 CD
Année 1999**

THESE

présentée par

Jean-Stéphane PIC

Ingénieur des Industries Chimiques (E.N.S.I.C. Nancy)

D.E.A. en Génie des Procédés (I.N.P. Lorraine)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

**Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique
sur la cristallisation de l'hydrate de méthane**

soutenue à Saint-Etienne le **14 janvier 2000**, devant le jury composé de :

M.	M. RENAUD	Président
MM.	E. PLASARI P. RASMUSSEN	Rapporteurs
Melle	A. SINQUIN	Examineurs
MM.	R. BOUCHARD	
	M. COUNIL	
	P.-C. GRAVELLE	
	J.-M. HERRI	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

**ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE**

**N° d'ordre : 229 CD
Année 1999**

THESE

présentée par

Jean-Stéphane PIC

Ingénieur des Industries Chimiques (E.N.S.I.C. Nancy)

D.E.A. en Génie des Procédés (I.N.P. Lorraine)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

**Etude du mécanisme d'action d'un inhibiteur cinétique
sur la cristallisation de l'hydrate de méthane**

soutenue à Saint-Etienne le **14 janvier 2000**, devant le jury composé de :

M.	M. RENAUD	Président
MM.	E. PLASARI P. RASMUSSEN	Rapporteurs
Melle	A. SINQUIN	Examineurs
MM.	R. BOUCHARD	
	M. CURNIL	
	P.-C. GRAVELLE	
	J.-M. HERRI	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Processus et Réacteurs du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Elle s'est déroulée dans le cadre d'un Groupe De Recherches associant l'Institut Français du Pétrole, les sociétés ELF et TOTAL, l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie Chimique de Toulouse et le CNRS.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Monsieur Michel Cournil, Professeur à l'ENSMSE, pour m'avoir accueilli dans son équipe et m'avoir encadré tout au long de ces trois années. La disponibilité dont il a toujours fait preuve, pour me conseiller et répondre à mes questions, m'a permis de progresser dans ce travail de recherche. Je tiens également à faire part de ma gratitude à Monsieur Jean-Michel Herri, Maître Assistant à l'ENSMSE, qui a su me faire profiter de toute son expérience dans le domaine des hydrates de gaz et a considérablement participé à l'avancement de ce travail. Je souligne en particulier leur enthousiasme pour ces recherches et la manière dont ils ont su me le communiquer.

Je souhaite également remercier les autres membres de l'équipe Processus et Réacteurs : Monsieur Frédéric Gruy, Maître Assistant, et mes coreligionnaires Mademoiselle Carine Ablitzer, Monsieur Christoph Tontrup et Monsieur Philippe Sessiecq, pour leur amicale contribution, directe ou indirecte, à ce travail.

Merci aussi à Monsieur Cederick Allwardt, stagiaire à l'ENSMSE, pour la quantité impressionnante d'expériences qu'il a réalisées durant les quatre mois qu'il a passés au laboratoire.

Je remercie tous les membres du Groupe De Recherches, dont l'apport, au cours des différentes réunions que nous avons tenues, a été bénéfique pour mener à bien l'ensemble de nos travaux :
MM. Pierre-Charles Gravelle, Henry Mellottee, Directeurs de Recherches au CNRS ;

M. Jean-Paul Canselier, Professeur à l'ENSIGC ;

MM. Jean-Louis Peytavy et Philippe Glénat, Ingénieurs de Recherche à ELF et TOTAL respectivement.

Je remercie plus particulièrement Monsieur Jean-Pierre Monfort, Maître de Conférences à l'ENSIGC, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Enfin, j'ai également eu l'occasion d'effectuer quelques stages à l'IFP, et j'exprime toute ma gratitude à M. Thierry Palermo, Directeur du projet hydrates, ainsi qu'aux autres Ingénieurs et Techniciens qui m'ont assisté à ces différentes occasions, en particulier Madame Marie Velly.

J'adresse mes amitiés à Mademoiselle Anne Sinquin, Ingénieur de Recherches à l'IFP pour ses conseils scientifiques, sa disponibilité et pour son entrain, ainsi qu'à mes deux collègues qui ont réalisé leur thèse en parallèle au sein du GDR, Mesdemoiselles Béatrice Cingotti et Lisebelle Jussaume, que je remercie également pour leur bonne humeur communicative.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Maurice Renaud, Professeur à l'INPG, pour avoir accepté la Présidence de mon jury de thèse, ainsi qu'à Monsieur Rodolphe Bouchard pour avoir représenté la société TOTALFINA au sein de ce jury. Que Monsieur Edouard Plasari, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy et Monsieur Peter Rasmussen, Professeur à l'Université Technique du Danemark de Lingby, reçoivent mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail.

Enfin, que les personnes de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui m'ont apporté leur soutien scientifique, technique ou amical pendant ces trois années trouvent en ces quelques lignes toute ma reconnaissance.

Notations pour les chapitres II, III et IV

Lettres latines et indices :

<i>variable</i>	Dénomination	dimension
a	Surface spécifique de l'interface gaz/liquide	L^{-1}
A	Consommation gazeuse cumulée	Mol
A_g	Vitesse nette de création de particules par agglomération	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
A_j	Intégrale d'agglomération d'ordre j	$Mol.L^{j-2}.T^{-1}$
A_{Ham}	Constante de HAMAKER	
B	Constante exponentielle de la germination primaire	
$b_0 = [B_{I,I}]_{min}$	Vitesse minimale de germination primaire (dans le film superficiel)	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
B_I	Vitesse totale de germination primaire	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
$B_{I,I}$	Vitesse de germination primaire dans le film superficiel	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
$B_{I,2}$	Vitesse de germination primaire dans le bulk	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
B_{II}	Vitesse de germination secondaire catalytique (vraie)	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
B_{III}	Vitesse de germination par attrition	$Mol.L^{-3}.T^{-1}$
BP	Pression de dissociation	$M.L^{-1}.T^{-2}$
C	Concentration	$Mol.L^{-3}$
C_0	Concentration en additif dans la solution-mère	$Mol.L^{-3}$
C_I	Concentration en additif dissous initialement	$Mol.L^{-3}$
C_2	Concentration en additif après injection	$Mol.L^{-3}$
C_{eq}	Concentration d'équilibre méthane/eau/hydrate	$Mol.L^{-3}$
C_{ev}	Concentration d'équilibre de dissolution méthane/eau	$Mol.L^{-3}$
C_{ini}	Concentration initiale	$Mol.L^{-3}$
C^*	Concentration seuil de la croissance (zone morte)	$Mol.L^{-3}$
C_b	Concentration en méthane dissous dans le bulk	$Mol.L^{-3}$
C_c	Concentration critique de changement de régime pour la croissance	$Mol.L^{-3}$
ΔC	Ecart à l'équilibre en termes de concentration	$Mol.L^{-3}$
ΔC_b	Ecart à l'équilibre dans le bulk	$Mol.L^{-3}$
ΔC_M	Ecart à l'équilibre maximal	$Mol.L^{-3}$
C_A	Coefficient de capture par agglomération	
C_{vca}	Section efficace de diffusion d'une particule	L^2
C_{geom}	Section géométrique d'une particule	L^2
D	Diamètre de particule	L
$\overline{D}$	Diamètre moyen de particule	L
D_0	Diamètre moyen initial des particules	L
$\Delta D / \Delta t$	Pente du diamètre moyen des particules (assimilé à une droite)	$L.T^{-1}$
D_a	Diamètre de l'agitateur	L
D	Intégrale de dissociation	$\theta.T^{-1}$
D	Coefficient de diffusion du méthane dissous dans l'eau	$L^2.T^{-1}$
$f(D,t)$ ou $f(D)$	Fonction densité de population	L^{-4}
$f(R,t)$ ou $f(R)$	Fonction densité de population	L^{-4}
F_I	Débit molaire total de transfert de matière	$Mol.T^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$L.T^{-2}$
G	Vitesse linéaire de croissance des particules	$L.T^{-1}$
G_{diff}	Vitesse de croissance limitée par la diffusion	$L.T^{-1}$
$G_{réac}$	Vitesse de croissance limitée par l'intégration du soluté au cristal	$L.T^{-1}$
H	Hauteur de liquide dans la cuve	L
H_a	Hauteur de l'agitateur par rapport au fond de la cuve	L

HP	Pression de seconde formation	$M.L^{-1}.T^{-2}$
i	Exposant du temps dans l'expression asymptotique du nombre de particules par unité de volume	
I_0	Intensité lumineuse incidente	V
I_L	Intensité lumineuse transmise	V
k_1	Constante de vitesse de la germination primaire	$Mol^{1-q}L^{3(q-1)}T^{-1}$
$k_{1,1}$	Constante de vitesse de la germination primaire dans le film	$Mol^{1-q}L^{3(q-1)}T^{-1}$
$k_{1,2}$	Constante de vitesse de la germination primaire dans le bulk	$Mol^{1-q}L^{3(q-1)}T^{-1}$
k_2	Constante de vitesse de la germination secondaire vraie	$Mol^{1-m}L^{2-3m}T^{-1}$
k_3	Constante de vitesse de la germination par attrition	$Mol.L^{-2}T^{-1}$
k_d	Constante de diffusion dans la couche limite entourant les particules	$Mol^2L.T^{-1}$
k_g	Constante de vitesse de la croissance	$Mol^{p+1}L^{3p+1}T^{-1}$
$k_g' = k_{gdiff}$	Constante de vitesse de la croissance limitée par la diffusion	$Mol.L^4T^{-1}$
k_g''	Constante de vitesse de la croissance limitée par l'intégration	$Mol^{p+1}L^{3p+1}T^{-1}$
$K(v, v')$	Noyau d'agglomération	L^3T^{-1}
$K_{o,i}$	Noyau d'agglomération	L^3T^{-1}
K	Noyau d'agglomération pseudo constant	L^3T^{-1}
K_G	Constante asymptotique de la croissance	$L.T^{-\alpha-1}$
k_l	Constante de transfert interfacial côté liquide	$L.T^{-1}$
L	Trajet optique	L
m	Exposant de la concentration dans l'expression de la vitesse de germination secondaire vraie	
M_j	Moment d'ordre j de la distribution en nombre	L^{-3}
m_2	Rapport d'indices de réfraction particules / milieu	
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre	$M.Mol^{-1}$
M_p	Masse moléculaire moyenne en poids	$M.Mol^{-1}$
n	Exposant de la vitesse de croissance dans l'expression simplifiée de la vitesse de germination primaire [RANDOLPH et LARSON, 1988]	
n_0	Indice de réfraction du milieu	
n_1	Indice de réfraction du cœur de la fibre	
n_2	Indice de réfraction de la gaine de la fibre	
Np	Nombre de particules par unité de volume	L^{-3}
Np_I	Nombre de particules par unité de volume créées par germination primaire	L^{-3}
Np_{II}	Nombre de particules par unité de volume provenant de la germination secondaire et de l'attrition	L^{-3}
Np_{∞}	Nombre de particules par unité de volume asymptotique	L^{-3}
$\Delta Np / \Delta t$	Vitesse initiale de création des particules	$L^{-3}T^{-1}$
N_p	Nombre de puissance du mobile d'agitation	
p	Exposant de la concentration dans l'expression de la vitesse de croissance	
P	Pression	$M.L^{-1}T^{-2}$
P_{eq}	Pression d'équilibre méthane/eau/hydrate	$M.L^{-1}T^{-2}$
P_{ext}	Pression du méthane dans le ciel gazeux	$M.L^{-1}T^{-2}$
P_{mi}	Pression initiale	$M.L^{-1}T^{-2}$
P_{ref}	Pression du ballast de référence	$M.L^{-1}T^{-2}$
q	Exposant de la concentration dans l'expression de la vitesse de germination primaire	
Q_{sca}	Coefficient de diffusion de Mie d'une particule	
r	Vitesse de consommation gazeuse	$Mol.T^{-1}$
r_c	Vitesse de consommation stationnaire	$Mol.T^{-1}$
r_{max}	Vitesse de consommation maximale	$Mol.T^{-1}$
R	Rayon de particule	L
$\bar{R}$	Rayon moyen des particules	L
$\bar{R}_{\infty}$	Rayon moyen asymptotique des particules	L
Re_A	Nombre de REYNOLDS d'agitation	

Re_p	Nombre de REYNOLDS de particule	
S	Rapport de sursaturation (ou sursaturation)	
S_b	Sursaturation dans le bulk	
S_M	Sursaturation maximale (à l'interface méthane/eau)	
Sp_{turb}	Surface des particules par unité de volume	L^{-1}
Sc	Nombre de SCHMIDT	
Sh_p	Nombre de SHERWOOD de particule	
t	Temps	T
t_0	Temps initial	T
t_2	Temps à partir duquel la germination secondaire devient prépondérante	T
t_l	Temps de latence	T
t_{sat}	Temps de dissolution nécessaire pour atteindre C_{eq}	T
t_{sd}	Temps de surdissociation	T
t_{ω}	Instant de mise en marche de l'agitation	T
T	Température	θ
T_a	Diamètre de la cuve	L
VHP	Pression de première formation	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$V_{injecté}$	Volume de solution-mère injecté	L^3
V_l	Volume de liquide dans la cuve	L^3
V_p	Fraction volumique totale des particules	
W_{cp}	Largeur des contre-pales	L
W_a	Hauteur des pales du mobile d'agitation	L
x	Profondeur adimensionnée par rapport à l'interface méthane/eau	
x_i	Teneur initiale en additif (avant injection)	
x_s	Teneur en additif après injection	
z	Profondeur par rapport à l'interface méthane/eau	L

Lettres grecques :

α	Taille de particule adimensionnée	
α	Exposant du temps dans l'expression asymptotique de la vitesse de croissance	
α_A	Facteur d'efficacité de collision pour l'agglomération	
δ	Epaisseur du film superficiel	L
ε	Vitesse spécifique de dissipation d'énergie turbulente	$L^2.T^{-3}$
γ	Tension interfaciale méthane/eau	$M.T^{-2}$
γ	Gradient de vitesse sous cisaillement moyen	T^{-1}
θ_{lim}	Demi-angle d'ouverture de la fibre optique	
λ	Longueur d'onde	L
μ	Viscosité	$M.L^{-1}.T^{-1}$
$[\mu]$	Viscosité intrinsèque	
μ_r	Viscosité relative	
μ_{sp}	Viscosité spécifique	
μ_{spred}	Viscosité spécifique réduite	$L^3.M^{-1}$
ν	Viscosité cinématique de l'eau	$L^2.T^{-1}$
ρ	Variable adimensionnée pour le calcul de Q_{sca}	
ρ_l	Masse volumique du liquide	$M.L^{-3}$
Σ	Surface de l'interface gaz/liquide	L^2
τ_λ	Turbidité pour la longueur d'onde λ	L^{-1}
$\mathcal{G}_m$	Volume molaire de l'hydrate (par mole de méthane incorporée)	$Mol^{-1}.L^3$
ω	Vitesse d'agitation	T^{-1}
ω_L	Vitesse d'agitation limite pour l'apparition du vortex	T^{-1}

Table des matières

Introduction générale	1
I : Analyse bibliographique	3
I-1- Le système physico-chimique méthane/eau/hydrate de méthane	5
I-1-1- Introduction	5
I-1-2- Structure des hydrates de méthane	5
I-1-2-1- Clathrates et hydrates	5
I-1-2-2- Les cavités	5
I-1-2-3- Les structures cristallines	7
I-1-2-4- Compétition entre les structures	8
I-1-3- Le gaz méthane	13
I-1-3-1- Propriétés thermodynamiques	13
I-1-3-2- Le système eau liquide et gaz dissous	15
I-1-4- Thermodynamique de la réaction de cristallisation de l'hydrate de méthane	19
I-1-4-1- Expression de l'équilibre	19
I-1-4-2- Calcul du potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate $\Delta\mu_s$	19
I-1-4-3- Calcul du potentiel chimique de l'eau liquide $\Delta\mu_w$	19
I-1-4-4- Détermination de la courbe d'équilibre	21
I-2- La cristallisation	23
I-2-1- Introduction	23
I-2-2- Solubilité et sursaturation	23
I-2-3- Germination primaire	25
I-2-3-1- Introduction	25
I-2-3-2- Thermodynamique de la germination homogène	27
I-2-3-3- Dynamique de la germination homogène	30
I-2-3-4- Germination hétérogène	31
I-2-3-5- Autres modèles de germination	32
I-2-3-6- Conclusion	32
I-2-4- Germination secondaire et fragmentation des cristaux	32
I-2-4-1- Les différents mécanismes mis en jeu	32
I-2-4-2- Expression de la vitesse de germination secondaire	33
I-2-5- Croissance cristalline	35
I-2-5-1- Influence des phénomènes de diffusion dans la croissance des cristaux	35
I-2-5-2- Croissance cristalline limitée par l'intégration	37

I-2-5-3- Expression générale de la vitesse de croissance	38
I-2-6- Agglomération	39
I-2-6-1- Les différents mécanismes mis en jeu	39
I-2-6-2- Aspect physico-chimique	40
I-2-6-3- Aspect hydrodynamique	40
I-2-6-4- Aspect cinétique	41
I-2-6-5- Expression du noyau d'agglomération	42
I-3- Modèles cinétiques de formation des hydrates de gaz	43
I-3-1- Introduction	43
I-3-2- Cinétique de germination des premiers cristaux	43
I-3-2-1- Introduction	43
I-3-2-2- Le phénomène de « clustering »	45
I-3-2-3- Les études expérimentales : influence des conditions opératoires	47
I-3-2-4- Le modèle de germination des hydrates à partir de la glace	53
I-3-3- La formation des hydrates après l'apparition des premiers cristaux	55
I-3-3-1- Appareillages d'études cinétiques	55
I-3-3-2- Données expérimentales	55
I-3-3-3- Les modèles macroscopiques	56
I-3-3-4- Les modèles microscopiques	57
I-3-3-5- Les modèles de cristallisation	65
I-4- Les additifs	71
I-4-1- La cristallisation en présence d'additifs	71
I-4-1-1- Les différents buts recherchés	71
I-4-1-2- Mode d'action des additifs inhibiteurs de germination et croissance	71
I-4-2- Les inhibiteurs cinétiques d'hydrates de gaz	73
I-4-2-1- Les composés amphiphiles	73
I-4-2-2- Les différentes catégories d'inhibiteurs	73
I-4-3- Etudes des modes d'action des inhibiteurs de la cristallisation d'hydrates de gaz	74
I-4-3-1- Les simulations moléculaires	74
I-4-3-2- Les expérimentations	75
I-4-3-3- Conclusion	76
II : Dispositifs et protocoles expérimentaux	77
II-1- Appareillage et dispositifs de mesure	79
II-1-1- Introduction	79
II-1-2- Dispositif d'analyse macroscopique	79
II-1-3- Dispositif d'injection de l'additif	83
II-1-4- Dispositif d'analyse microscopique	85
II.2- Déterminations granulométriques par turbidimétrie	91
II-2-1- Expression de la turbidité	91
II-2-1-1- Cas des suspensions monodisperses	91

II-2-1-2- Cas des suspensions polydisperses	93
II-2-2- Détermination de l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane	93
II-2-3- Expression du coefficient de diffusion de Mie	95
II-2-3-1- Calcul rigoureux	95
II-2-3-2- Simplifications dans le calcul du coefficient de diffusion pour l'hydrate de méthane	95
II-2-4- L'obtention de la distribution granulométrique	96
II-2-4-1- Expression matricielle du problème	96
II-2-4-2- Calcul de la distribution granulométrique	97
II-2-5- Conclusion	97
II-3- Protocole expérimental et exploitation des mesures	99
II-3-1- Introduction	99
II-3-2- Protocole expérimental : étude de cycles formation – dissociation	99
II-3-3- Les mesures expérimentales accessibles et leur exploitation	103
II-3-3-1- Introduction : les mesures expérimentales brutes	103
II-3-3-2- La période d'induction de la cristallisation	103
II-3-3-3- La consommation gazeuse	105
II-3-3-4- La cinétique de dissolution du méthane dans l'eau	105
II-3-3-5- La granulométrie de la suspension	106
II-4- Présentation des constituants du système physico-chimique	107
II-4-1- Le méthane	107
II-4-2- L'eau	107
II-4-3- Les additifs polymères	107
II-4-3-1- La PolyVinylPyrrolidone (PVP)	107
II-4-3-2- Le FXAP 1000 L	111
II-4-4- Les additifs anti-moussants	111
II-4-4-1- Formation de mousse dans le réacteur	111
II-4-4-2- Tentatives d'élimination du moussage	113
II-4-4-3- Sélection d'un additif anti-moussant	114
III : Résultats expérimentaux	117
III-1- Etude préliminaire : validation et optimisation du protocole opératoire	119
III-1-1- Conditions opératoires	119
III-1-1-1- Température	119
III-1-1-2- Pression	119
III-1-1-3- Agitation	119
III-1-2- Résultats bruts et analyse statistique	121
III-1-3- Interprétation	121
III-1-4- Evaluation de la méthode	122
III-1-5- Conclusion	122
III-2- Cinétique de dissolution du méthane dans l'eau	123
III-2-1- Paramètres influant sur la cinétique de transfert gaz/liquide	123

III-2-2- Influence des conditions opératoires	123
III-2-2-1- Influence de l'additif anti-moussant	123
III-2-2-2- Influence de la pression de méthane	125
III-2-2-3- Influence de la vitesse d'agitation	125
III-2-3- Influence de la PVP	127
III-2-4- Influence du FXAP 1000 L	129
III-3- Etude de la germination des cristaux	131
III-3-1- Introduction	131
III-3-2- Cas de l'eau sans inhibiteur cinétique	131
III-3-2-1- Effet de l'anti-moussant	131
III-3-2-2- Effet des conditions opératoires	131
III-3-3- Effet des additifs	137
III-3-3-1- Introduction	137
III-3-3-2- Protocole expérimental	137
III-3-3-3- Résultats expérimentaux	139
III-3-3-4- Conclusion sur l'effet des additifs	139
III-4- Etude de l'évolution de la population de cristaux	141
III-4-1- Cristallisation en l'absence d'inhibiteur cinétique	141
III-4-1-1- Vitesse de consommation du méthane	141
III-4-1-2- Evolution de la granulométrie	143
III-4-1-3- Récapitulation des résultats	147
III-4-2- Influence des additifs cinétiques	149
III-4-2-1- Introduction	149
III-4-2-2- Influence de l'inhibiteur ajouté dans le milieu avant la première formation d'hydrates	149
III-4-2-3- Influence de l'inhibiteur ajouté dans le milieu après la première formation d'hydrates	165
IV : Modélisation	185
IV-1- Présentation des équations bilan et de la méthode de résolution	186
IV-1-1- Bilan de population	186
IV-1-2- Méthode de résolution	187
IV-1-3- Bilan molaire en méthane dissous	187
IV-2- Expression des contributions des différents processus élémentaires de cristallisation	189
IV-2-1- Germination primaire	189
IV-2-1-1- Modèle à deux zones	189
IV-2-1-2- Expression de la vitesse de germination	189
IV-2-2- Germination secondaire	193
IV-2-2-1- Germination secondaire catalytique	193
IV-2-2-2- Germination secondaire de contact (attrition)	193

IV-2-3- Croissance	193
IV-2-3-1- Croissance cristalline limitée par la diffusion	193
IV-2-3-2- Croissance cristalline limitée par la réaction d'intégration au cristal	196
IV-2-3-3- Expression générale de la vitesse de croissance	197
IV-2-4- Agglomération	199
IV-2-4-1- Expression du noyau d'agglomération	199
IV-2-4-2- Expression du facteur d'efficacité de collision	199
IV-2-4-3- Expression des intégrales d'agglomération	199
IV-2-4-4- Résolution numérique : approximation du terme d'agglomération	200
IV-3- Résolution du modèle	203
IV-3-1- Résolution numérique du modèle complet	203
IV-3-1-1- Système différentiel complet	203
IV-3-1-2- Modèle simplifié de germination primaire et croissance	205
IV-3-1-3- Modèle « intermédiaire » de germination primaire, croissance et agglomération	207
IV-3-1-4- Modèle complet : germination primaire et secondaire, croissance et agglomération	207
IV-3-1-5- Conclusion sur le modèle numérique	207
IV-3-2- Résolution analytique du modèle simplifié : comportements initial et asymptotique	209
IV-3-2-1- Introduction	209
IV-3-2-2- Etude des instants initiaux : modèle simplifié de germination primaire	209
IV-3-2-3- Etude du comportement asymptotique du modèle	219
IV-3-2-4- Conclusion sur le modèle asymptotique	228

Conclusion et perspectives	229
-----------------------------------	------------

Références bibliographiques

Annexes

Principe de fonctionnement du débitmètre régulateur massique	A1
Expression mathématique du coefficient de diffusion d'une particule sphérique	A2
Fiche technique relative à l'additif anti-moussant BYK 023	A3
Résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude préliminaire : validation du protocole opératoire	A4
Résultats expérimentaux obtenus pour l'injection de PVP K30 en cours de cristallisation	A5

Introduction générale

Dans l'exploitation de gisements pétrolifères en eaux profondes, des problèmes de colmatage de conduites et blocages de vannes apparaissent, notamment suite à la cristallisation d'hydrates de gaz. Ces composés solides se forment lorsque l'eau de production ou de forage est mise en présence d'hydrocarbures légers. Ce phénomène est fréquemment rencontré lorsque les conditions thermodynamiques sont réunies (haute pression et basse température), par exemple au niveau des têtes de puits sous-marines.

Actuellement, la solution préventive la plus utilisée consiste à empêcher la formation des hydrates en jouant sur l'équilibre thermodynamique du système triphasique, soit par isolation et chauffage des conduites, soit par ajout de composés inhibiteurs thermodynamiques (méthanol, glycol). Bien qu'efficaces, ces techniques sont limitées par des coûts élevés et des normes environnementales de plus en plus sévères. Aussi la recherche s'oriente aujourd'hui vers deux nouveaux types d'additifs : les agents dispersants et les inhibiteurs cinétiques. Les premiers, déjà au stade du développement industriel, permettent le transport des cristaux sous la forme d'une suspension dans une émulsion eau / huile. Les seconds retardent ou ralentissent la formation des hydrates en agissant directement sur les processus élémentaires de la cristallisation. Le mode d'action de ces additifs est encore mal connu et fait l'objet d'une recherche fondamentale qui intéresse directement les industriels.

Dans cette optique, deux compagnies pétrolières, TOTAL et ELF, ainsi que l'INSTITUT FRANÇAIS du PETROLE ont décidé de collaborer avec des laboratoires universitaires, dans le cadre de trois thèses, et de fonder un Groupe De Recherche sur les mécanismes d'action des additifs anti-hydrates de gaz.

Un premier travail de recherche, mené à l'INSTITUT FRANÇAIS du PETROLE, est relatif à l'action inhibitrice d'une famille de copolymères acrylamide / amino-2 méthylpropane sulfonate de sodium sur la cristallisation de l'hydrate de méthane, [CINGOTTI, 1999].

Une deuxième approche, adoptée par [JUSSAUME, 1999] à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie Chimique de Toulouse, en relation avec ELF, est consacrée à l'évaluation de l'efficacité de différents polymères sur la cinétique d'hydratation du propane et de l'éthane.

Enfin, la troisième étude, menée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec TOTAL, concerne l'influence de la Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP) sur la cristallisation de l'hydrate de méthane. Elle fait l'objet de ce manuscrit.

Bien que différents dans la conception et la fabrication, les dispositifs expérimentaux de chaque groupe suivent une même logique. Pour les trois études, l'effet des additifs est quantifié en réacteur agité par la mesure, d'une part, au niveau macroscopique, de la consommation de gaz et d'autre part, à l'échelle microscopique, de la distribution granulométrique de la suspension.

Le but spécifique à notre travail de recherche est donc l'identification des mécanismes intervenant dans la cristallisation de l'hydrate de méthane, puis la détermination du mode d'action de la PVP dont les propriétés inhibitrices étaient déjà connues, sans pour autant être comprises. A cet effet, nous présenterons notre étude par les quatre thèmes suivants :

Dans un premier temps, nous analyserons les données de la littérature nécessaires à l'appréhension des phénomènes mis en jeu lors de la réaction étudiée. Ce chapitre aborde les aspects structuraux relatifs aux hydrates de gaz, la caractérisation thermodynamique des constituants et de la réaction, puis les différents modèles précédemment proposés pour interpréter la cinétique de la transformation. Nous rappellerons également les fondements théoriques de la cristallisation en solution, phénomène qui gouverne la réaction étudiée. Enfin, nous aborderons l'état des connaissances actuelles quant à l'effet des additifs sur ces différents processus physico-chimiques.

Dans une seconde partie, nous présenterons le dispositif expérimental que nous avons installé dans notre laboratoire, avec une attention plus particulière pour notre outil d'analyse granulométrique par turbidimétrie, développé dans le cadre d'une thèse précédente, par [HERRI, 1996]. Puis nous mettrons l'accent sur le protocole opératoire original que nous avons établi, dont l'application a fait progresser la qualité des mesures expérimentales : le nombre d'expériences conduites sur une journée est devenu conséquent, ce qui autorise une amélioration statistique de la qualité des résultats, et la reproductibilité des mesures a également été accrue. Nous détaillerons alors l'ensemble des mesures auxquelles nous avons accès et présenterons l'exploitation qui peut en être faite.

Dans une troisième section, nous récapitulerons les résultats expérimentaux obtenus au cours d'une étude complète quant à l'influence des paramètres opératoires sur les grandeurs caractéristiques de la cristallisation (temps de latence, consommation de méthane et granulométrie de la suspension de particules). Nous montrerons alors les différences observées entre des mesures effectuées d'une part dans un solvant constitué uniquement d'eau et d'autre part dans une solution aqueuse contenant l'additif. Enfin nous présenterons des résultats originaux, obtenus dans le cadre d'expériences d'injection de l'inhibiteur à différents stades de la réaction de cristallisation.

En dernier lieu, nous proposerons un modèle cinétique permettant d'interpréter les résultats précédents en termes de processus élémentaires de cristallisation. Nous développerons alors deux approches complémentaires :

- une résolution numérique des équations décrivant l'ensemble du procédé physico-chimique. Le couplage des processus élémentaires nous conduira alors à effectuer une étude paramétrique afin d'établir l'influence relative de ces différentes étapes élémentaires.
- une résolution analytique établie à partir d'un modèle simplifié, dans lequel les processus élémentaires seront découplés. Elle nous fournira des renseignements précieux quant à l'influence de l'additif à différents stades de la cristallisation.

Ces deux approches nous permettront alors de déterminer les étapes élémentaires les plus influentes sur l'évolution de la population de cristaux, et par conséquent d'identifier les propriétés inhibitrices de la PVP.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les hydrates de gaz naturel (essentiellement du méthane) se forment dans des conditions de faibles températures et fortes pressions. Ils sont naturellement présents à partir de 300 m de fond dans les sédiments marins sous la forme de couches d'épaisseur variable en fonction de la profondeur, de la température, de la concentration en gaz et de la salinité de l'eau, ainsi que dans le permafrost. Ils ont suscité de nombreuses études que l'on peut classer en deux catégories :

- celles relatives à leur *dissociation*, motivées par les craintes des pétroliers de déstabiliser les marges continentales par des forages dans ces couches sous-marines (qui parfois emprisonnent des gisements de gaz), ce qui risque d'entraîner des catastrophes. On a pu ainsi démontrer l'existence de cratères sous-marins liés à la déstabilisation naturelle massive de couches d'hydrates au large de la Norvège. Les conséquences sont nombreuses : perte de flottabilité des bateaux confrontés à une eau « en ébullition », génération de tsunamis, ou encore libération de nuages de méthane explosifs. De plus, le méthane participe largement à l'effet de serre. La déstabilisation de certaines couches d'hydrates peut conduire au réchauffement des eaux marines, ce qui a pour effet d'amplifier encore la dissociation des hydrates.

Ces études sont également intéressantes en vue de la mise en place future d'exploitations de gaz à partir de ces gisements naturels d'hydrates (les réserves sont estimées à 10^{16} kg pour le méthane, soit quatre fois plus que le pétrole).

- celles relatives à leur *formation*. Le stockage de gaz sous forme d'hydrates représente une voie intéressante. En effet, une même quantité de gaz occupe un volume beaucoup plus faible sous forme d'hydrate que sous forme fluide (rapport d'environ 164). De plus, le transport de solides est beaucoup plus aisé que celui de gaz. Rappelons enfin que la principale préoccupation actuelle des producteurs pétroliers concerne la recherche de solutions économiquement viables au colmatage des conduites. Ce problème est fréquemment rencontré dans l'industrie, tant dans l'exploitation des gisements pétroliers, que dans des opérations de séparation cryogéniques.

C'est ce second aspect qui nous concerne ici.

La connaissance de la structure de ces composés et des conditions thermodynamiques dans lesquelles ils apparaissent constituent l'étape préliminaire à la compréhension des mécanismes qui gouvernent leur formation.

Ceux-ci relèvent de phénomènes de transferts entre les phases présentes et en particulier des principes fondamentaux de la cristallisation.

C'est à la lumière de ces fondements que les modèles cinétiques de cristallisation des hydrates de gaz ont pu être élaborés et sont toujours en cours de développement.

Enfin, l'accent mis sur l'inhibition de la formation des hydrates implique une bonne connaissance tant des additifs utilisés que de leur mode d'action au niveau microscopique.

structure cavité	H			I		II	
	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$
symétrie				$3m$	$42m$	$3m$	$43m$
nombre de cavités/structure	3	2	1	2	6	16	8
nombre et site des O				8 (i)	4 (c)	2 (a)	4 (e)
				12 (k)	8 (i)	6 (e)	12 (g)
					8 (k)	12 (g)	12 (g)
					4 (k)		
distance au centre [Å]				3,83	4,25	3,748	4,729
				3,96	4,47	3,845	4,715
					4,06	3,956	4,635
					4,65		
distance moyenne [Å]	3,90	2,65	4,80	3,91	4,33	3,902	4,683
variation du rayon ¹ [%]				3,4	14,4	3,9	4,68
nombre de coordination	20	20	36	20	24	20	28

1 : variation de la distance entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau la plus proche du centre de la cavité et la plus éloignée.

Tableau 1-1 : Caractéristiques géométriques des cavités [SLOAN, 1990]

I-1- LE SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE METHANE/EAU/HYDRATE DE METHANE

I-1-1- Introduction

Dans cette première partie, nous nous consacrerons à la description du système physico-chimique et de la réaction de cristallisation de l'hydrate de méthane. Nous présenterons d'abord la structure des hydrates de gaz, au niveau moléculaire puis au niveau cristallin. Ensuite nous caractériserons le gaz (méthane) à l'aide d'une équation d'état et nous décrirons son absorption physique dans l'eau, préalable à la réaction de cristallisation de l'hydrate. La caractérisation thermodynamique de cette réaction fera l'objet de la dernière section de cette partie.

I-1-2- Structure des hydrates de méthane

I-1-2-1- Clathrates et hydrates

Les hydrates de gaz appartiennent à la famille des clathrates. Ce sont des composés d'insertion dans lesquels des molécules « étrangères » présentes dans une phase liquide (dans notre cas l'eau) sont piégées dans des cavités approximativement sphériques. L'arrangement tridimensionnel obtenu est constitué de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène, la présence de la molécule invitée permettant de stabiliser la cavité.

Dans le cas des hydrates de gaz, trois principales structures cristallines sont recensées : les structures cubiques I et II, et la structure hexagonale H. Elles sont constituées par l'association de plusieurs types de cavités, de taille variable, parmi cinq géométries courantes.

I-1-2-2- Les cavités

I-1-2-2-a- Nomenclature de JEFFREY

Les cavités sont des polyèdres plus ou moins réguliers, qui peuvent être décrits de manière simple à l'aide de la nomenclature de [JEFFREY, 1984].

Un polyèdre est composé de faces indexées i , caractérisées par leur nombre de côtés n_i et par le nombre de fois où elles interviennent dans le volume tridimensionnel m_i . On les note alors $n_i^{m_i}$.

Ainsi, une cavité notée $5^{12}6^2$ est constituée de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales.

I-1-2-2-b- Les cinq cavités courantes

Selon l'arrangement spatial des molécules d'eau, on obtient des cavités plus ou moins grandes. Leur taille va conditionner la taille des molécules susceptibles d'y être incorporées. Cinq types de cavités sont rencontrées dans le cas des hydrates de gaz :

- **La petite cavité 5^{12}** (dodécaèdre pentagonal)

C'est la seule cavité commune aux trois types d'hydrates. Elle est constituée de 12 faces à 5 côtés, soit un nombre total de 20 molécules d'eau.

- **La grande cavité $5^{12}6^2$** (tétradécaèdre)

Elle comporte 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales (soit 24 atomes d'oxygène). Elle est spécifique à la structure I.

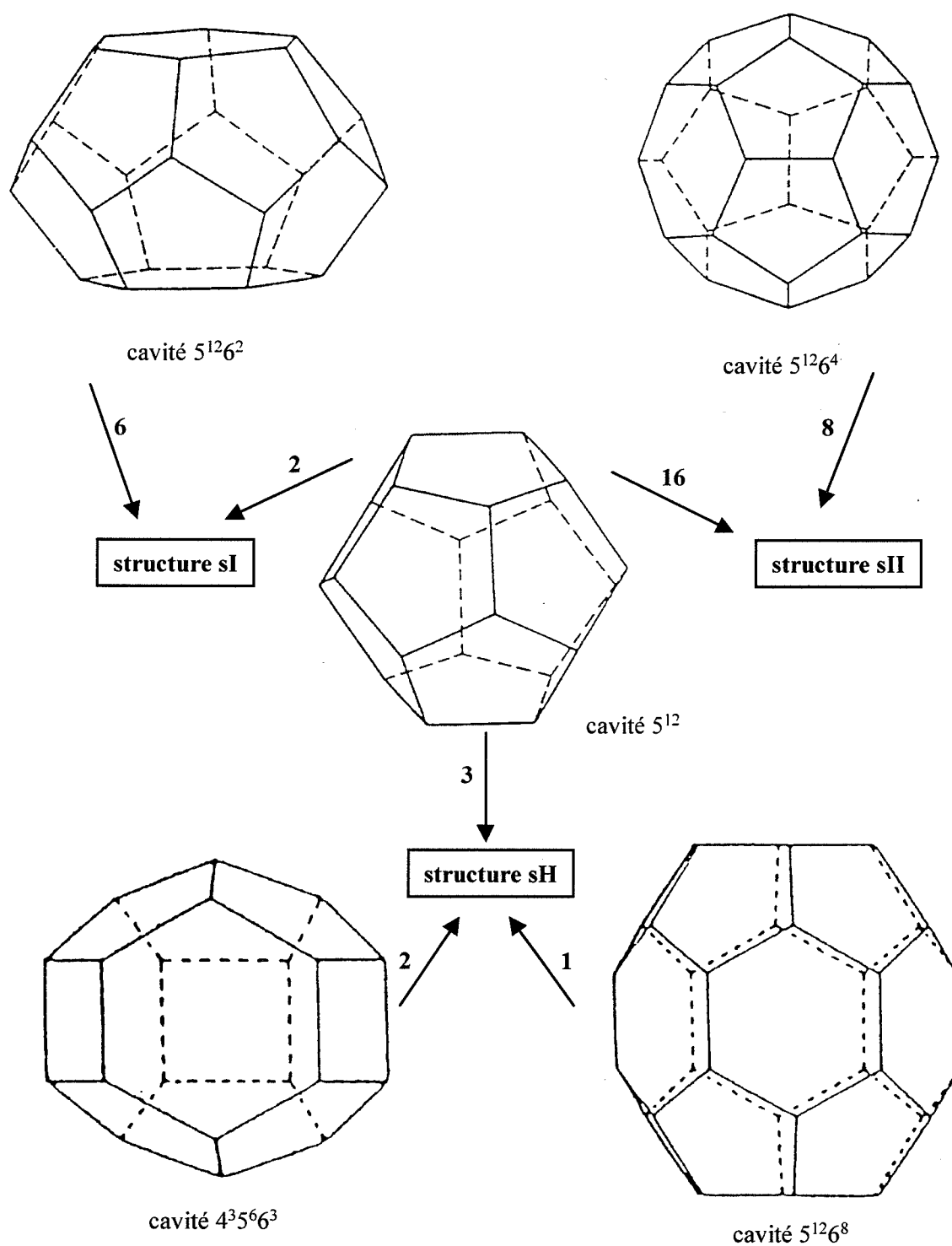


Figure 1-1 : Les cinq cavités [SLOAN, 1990 ; 1994]

- **La grande cavité $5^{12}6^4$** (hexadécaèdre)

Elle présente 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales et est spécifique à la structure II. Isolément, sa construction implique 28 molécules d'eau.

- **La petite cavité $4^35^66^3$** (tridécaèdre tétraédrique)

Cette cavité ne se rencontre que dans le cas de la structure H. Elle est composée de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales, qui représentent 20 molécules d'eau.

- **La grande cavité $5^{12}6^8$** (icododécaèdre)

Constituée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales, c'est la plus grande des cavités. Elle fait intervenir 36 atomes d'oxygène. Elle ne se rencontre que dans le cas de la structure H.

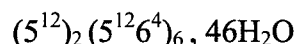
Le **tableau 1-1** récapitule les propriétés géométriques de ces cavités, et la **figure 1-1** en donne une représentation tridimensionnelle. Les atomes d'oxygène sont localisés aux sommets des polyèdres, et les lignes représentent une liaison O — H - - O, c'est à dire que chaque atome d'hydrogène possède une liaison moléculaire propre à la molécule d'eau et une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène d'une molécule voisine.

Les cavités 5^{12} , $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$, intervenant dans les structures I et II sont les mieux connues. [VON STACKLEBERG *et al.*, 1954] ont montré que la conformation des molécules d'eau dans ces configurations est très proche de celle rencontrée dans le cas de la glace hexagonale. Les angles O-O-O et les distances O-O ont pratiquement les mêmes valeurs que dans le réseau cristallin de la glace (respectivement $109,5^\circ$ et $2,76 \text{ \AA}$).

I-1-2-3- Les structures cristallines (Figure 1-2)

I-1-2-3-a- La structure I

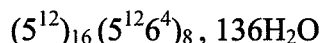
Elle est construite à partir de deux petites cavités 5^{12} et de six grandes cavités $5^{12}6^2$, constituant une maille élémentaire à 46 molécules d'eau. On la note :



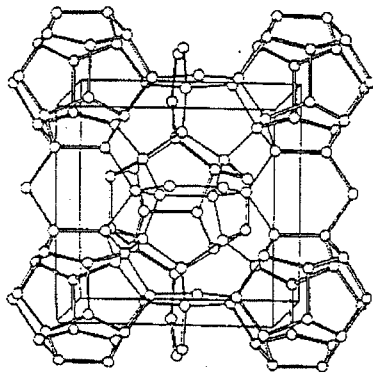
La structure cristalline est de type cubique Pm3n, de paramètre de maille variant entre $12,03 \pm 0,06 \text{ \AA}$ pour des molécules invitées de diamètre inférieur à $5,5 \text{ \AA}$ et $12,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour les tailles supérieures. L'angle des liaisons O-O-O, varie en moyenne de $3,7^\circ$ par rapport à la glace.

I-1-2-3-b- La structure II

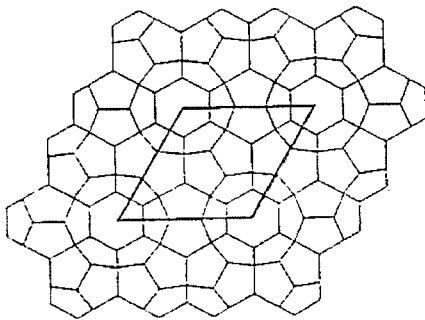
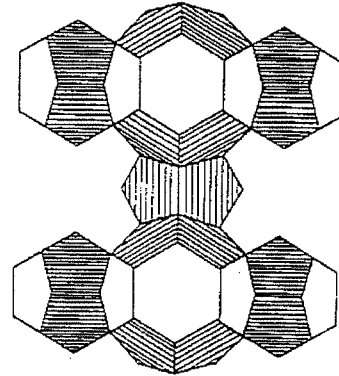
La maille élémentaire comporte 136 molécules d'eau, elle est construite à partir de seize petites cavités 5^{12} et de huit grandes cavités $5^{12}6^4$. On la note :



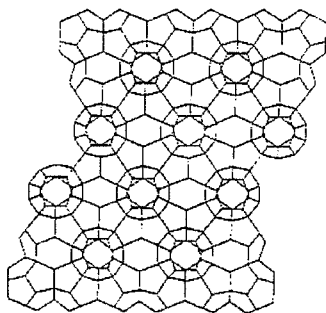
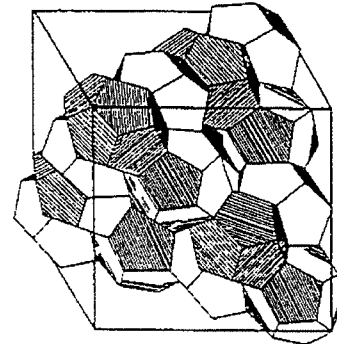
La structure cristalline est de type cubique F3dm. Le paramètre de maille vaut $17,32 \pm 0,11 \text{ \AA}$ pour des molécules invitées de diamètre inférieur à $6,5 \text{ \AA}$ et $17,51 \pm 0,09 \text{ \AA}$ pour les tailles supérieures. L'angle des liaisons O-O-O, varie en moyenne de $3,0^\circ$ par rapport à la glace.



Structure sI



Structure sII



Structure sH

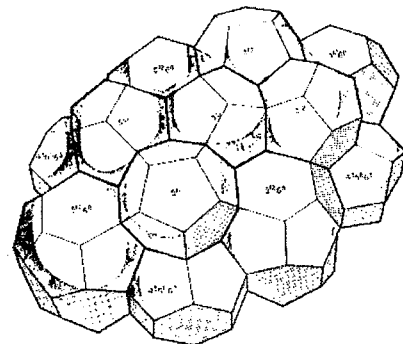
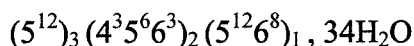


Figure 1-2 : Les trois structures cristallines des hydrates de gaz. [SLOAN, 1990 ; 1994]

I-1-2-3-c- La structure H

Cette structure est rare à l'état naturel. Elle a été mise en évidence après les deux autres par [RIPMEESTER *et al.*, 1987] et est encore relativement peu connue. La maille élémentaire comporte trois types de cavités s'organisant en une symétrie hexagonale P6/mmm de paramètres de maille $a = 12,26 \text{ \AA}$ et $c = 10,17 \text{ \AA}$. Seules 34 molécules d'eau la constituent, provenant de l'arrangement de trois cavités 5^{12} , deux cavités $4^3 5^6 6^3$ et d'une grande cavité $5^{12} 6^8$, soit :



I-1-2-4- Compétition entre les structures

I-1-2-4-a- Hydrates simples, doubles et mixtes

Le choix entre les trois structures est essentiellement imposé par la taille des molécules invitées. En effet, leur présence stabilise les cavités qui sinon s'effondreraient sur elles-mêmes sous les forces attractives entre les molécules d'eau du squelette.

Selon la composition de la phase gazeuse, il est possible de former plusieurs types d'hydrates :

- les hydrates simples, dans lesquels toutes ou partie des cavités sont occupées par une seule espèce,
- les hydrates doubles où deux espèces différentes se répartissent entre deux types de cavités suivant leur taille : les petites [respectivement grandes] molécules occupent seulement les petites [respectivement larges] cavités. Par exemple, dans le cas des hydrates de structure H, la différence de taille entre les trois types de cavités est trop importante pour qu'une seule espèce puisse les stabiliser simultanément. On a affaire à un hydrate double.
- les hydrates mixtes dont les cavités d'un type donné sont occupées indifféremment par l'une ou l'autre des espèces présentes.

I-1-2-4-b- Influence de la taille des molécules invitées

[SLOAN, 1990] a représenté sous la forme d'une échelle de taille les composés formateurs d'hydrates et les structures qui leur sont associées (**figure 1-3**). Cette échelle présente plusieurs cas, dus aux différences de taille assez importantes existant entre les différentes cavités :

- Les molécules trop petites (H_2 , He, Ne) ne restent pas à l'intérieur des cavités car elles peuvent en traverser les faces, elles ne peuvent donc pas former d'hydrates.
- Les petites molécules (Ar, Kr) favorisent la structure II, dans le cas d'un hydrate simple. En effet, leur taille restreinte leur permet de stabiliser uniquement les cavités 5^{12} . Celles-ci étant proportionnellement plus nombreuses dans la sII (2 petites pour une grande) que dans la sI (1 petite pour 3 grandes), c'est la structure II qui sera la plus stable. Les invités pourront également occuper les larges cavités mais la cohésion du cristal sera assurée par les petites cavités.
- Les molécules de taille moyenne (CH_4 , Xe, H_2S), seront capables de stabiliser simultanément les petites et les grandes cavités de la structure I. Cette structure sera favorisée par rapport à la structure II, car la stabilisation de la cavité $5^{12} 6^2$ sera meilleure que celle de la cavité $5^{12} 6^4$.
- Des molécules encore plus grandes (N_2O , C_2H_6 , C_3H_8) ne pourront plus s'insérer dans les cavités 5^{12} . La stabilité de l'hydrate sera alors assurée par les larges cavités. Selon la taille de l'invité, on aura donc une structure I (cavité $5^{12} 6^2$) ou II (cavité $5^{12} 6^4$).

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

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

Tableau 1-2 : Rapport des dimensions cellule / cavité [SLOAN, 1990]

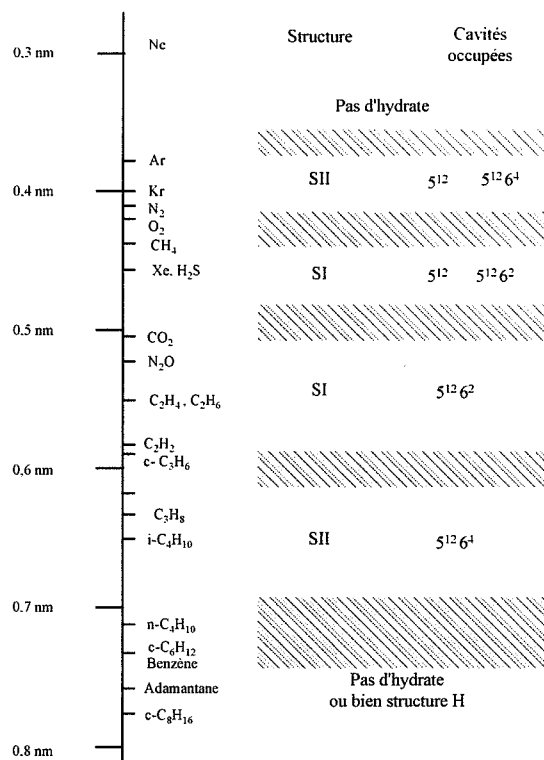


Figure 1-3 : Taille des molécules et structure des hydrates [SLOAN, 1994]

- Enfin, les molécules de taille supérieure à 7,5 Å ne pourront pas entrer dans les cavités 5¹², 5¹²6² ou 5¹²6⁴. Elle ne pourront donc stabiliser aucune des deux structures I ou II.

Ces affirmations sont faciles à établir dans le cas des hydrates simples, mais lorsqu'on se trouve en présence d'une phase gazeuse hétérogène, la répartition des espèces dans les cavités sera beaucoup plus complexe. Le **tableau 1-2** présente les cavités susceptibles d'être remplies par différentes molécules, en fonction du rapport des dimensions entre la molécule invitée et la cavité. Lorsque ce rapport dépasse 1, la molécule étrangère ne peut pas être admise dans la cavité, lorsque le rapport est inférieur à 0,5 la cavité ne peut pas être stabilisée par l'occupant.

I-1-2-4-c- Taux de remplissage des cavités

Comme nous venons de le voir dans le cas des hydrates simples, il est possible d'obtenir des structures au sein desquelles certaines cavités ne sont pas remplies. Par exemple, dans le cas de l'éthane pur (sI), les cavités 5¹² restent vides, alors que la stabilité de l'hydrate est assurée par le remplissage des cavités 5¹²6².

Même lorsque les molécules invitées peuvent s'insérer dans toutes les cavités, certaines demeurent inoccupées ; on observe alors une non stœchiométrie de l'hydrate.

On peut définir pour chaque type de cavité (j), dans la structure (s) un taux de remplissage θ^j . On exprime alors le taux de remplissage global de l'hydrate en fonction de celui des cavités qui le constituent.

$$\text{Structure I : } (1) = 5^{12} - (2) = 5^{12}6^2$$

$$\theta^{sI} = \frac{1}{8} (2\theta^{sI,1} + 6\theta^{sI,2})$$

$$\text{Structure II : } (1) = 5^{12} - (3) = 5^{12}6^4$$

$$\theta^{sII} = \frac{1}{24} (16\theta^{sII,1} + 8\theta^{sII,3})$$

Ce taux de remplissage dépend de la composition du gaz et de la pression.

[VAN DER WAALS ET PLATTEEUW, 1959] ont donc considéré qu'une expression analogue aux isothermes d'adsorption de LANGMUIR était à même de décrire ce système. Pour une espèce (i), insérée dans une cavité (j), au sein d'une structure (s), le taux de remplissage $\theta_i^{s,j}$ s'exprime en fonction de la fugacité f_i et du coefficient d'adsorption de LANGMUIR $C_i^{s,j}$, selon:

$$\theta_i^{s,j} = \frac{C_i^{s,j} \cdot f_i}{1 + \sum_k C_k^{s,j} \cdot f_k}, \text{ soit dans le cas d'un gaz pur : } \theta^{s,j} = \frac{C^{s,j} \cdot f}{1 + C^{s,j} \cdot f}$$

Les auteurs ont établi l'expression du coefficient d'absorption de LANGMUIR à l'aide d'un modèle d'interaction moléculaire de type LENNARD - JONES - DEVONSHIRE.

[PARRISH et PRAUSNITZ, 1972] puis [MUNCK *et al.*, 1988] ont établi une expression simplifiée pour ce potentiel, sous la forme d'un puits carré :

$$C = \frac{A_1}{T} \exp\left(\frac{A_2}{T}\right)$$

Les valeurs des constantes d'interpolation A_1 et A_2 pour différentes espèces sont rassemblées dans le **tableau 1-3**.

Molécule	Structure I				Structure II			
	cavité 5 ¹²		cavité 5 ¹² 6 ²		cavité 5 ¹²		cavité 5 ¹² 6 ⁴	
	A ₁ [K/atm]	A ₂ [K]	A ₁ [K/atm]	A ₂ [K]	A ₁ [K/atm]	A ₂ [K]	A ₁ [K/atm]	A ₂ [K]
CH ₄	7,228×10 ⁻⁴	3,87×10 ³	2,335×10 ⁻²	2,653×10 ³	2,207×10 ⁻⁴	3,453×10 ³	1,0×10 ⁻¹	1,916×10 ³
C ₂ H ₄			3,039×10 ⁻³	3,861×10 ³			2,4×10 ⁻¹	2,967×10 ³
C ₃ H ₈							5,455×10 ⁻³	4,638×10 ³
i-C ₄ H ₁₀							1,893×10 ⁻¹	3,8×10 ³
n-C ₄ H ₁₀							3,051×10 ⁻²	3,699×10 ³
N ₂	1,617×10 ⁻³	2,905×10 ³	6,078×10 ⁻³	2,431×10 ³	1,742×10 ⁻⁴	3,082×10 ³	1,8×10 ⁻²	1,728×10 ³
CO ₂	2,474×10 ⁻⁴	3,41×10 ³	4,246×10 ⁻²	2,813×10 ³	8,45×10 ⁻⁵	3,615×10 ³	8,51×10 ⁻¹	2,025×10 ³
H ₂ S	2,5×10 ⁻⁵	4,568×10 ³	1,634×10 ⁻²	3,737×10 ³	2,98×10 ⁻⁵	4,878×10 ³	8,72×10 ⁻²	2,633×10 ³
C ₃ H ₆							2,0174×10 ⁻²	4,0057×10 ³
C ₂ H ₂	8,3×10 ⁻⁵	2,396×10 ³	5,448×10 ⁻⁴	3,6638×10 ³	6,41×10 ⁻⁵	2,0425×10 ³	3,494×10 ⁻²	3,1071×10 ³
Ar	2,5778×10 ⁻²	2,227×10 ³	7,5413×10 ⁻²	1,9181×10 ³	2,1892×10 ⁻²	2,3151×10 ³	1,866043	1,5387×10 ³
Kr	1,6862×10 ⁻²	2,8405×10 ³	5,7202×10 ⁻²	2,446×10 ³	1,3993×10 ⁻²	2,9478×10 ³	1,547221	1,9492×10 ³
O ₂	1,7363×10 ⁻²	2,2893×10 ³	5,7732×10 ⁻²	1,9354×10 ³	1,4431×10 ⁻²	2,3826×10 ³	1,5382×10 ⁻¹	1,5187×10 ³
Xe	4,0824×10 ⁻³	3,6063×10 ³	2,0657×10 ⁻²	3,4133×10 ³	3,2288×10 ⁻³	3,6467×10 ³	8,358×10 ⁻²	2,709×10 ³
c-C ₃ H ₆			1,449×10 ⁻³	4,5796×10 ³			1,3136×10 ⁻²	4,6534×10 ³

Tableau 1-3 : Paramètres pour le calcul des coefficients de LANGMUIR [MUNCK *et al.*, 1988]

I-1-3- Le gaz méthane

I-1-3-1- Propriétés thermodynamiques

Dans le cas des hydrates de gaz, on décrit généralement le gaz par une équation d'état de [PENG et ROBINSON, 1976].

La pression est la somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif entre les molécules de gaz :

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

Au point critique (T_c, P_c), les dérivées première et seconde de la pression par rapport au volume molaire s'annulent. On peut alors calculer :

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Le long de la courbe de vapeur saturante, les fugacités du liquide et du gaz sont égales. Il est alors possible de déterminer le coefficient $a(T)$ pour n'importe quelle température.

Les auteurs proposent l'expression : $a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega)$

La température réduite est définie par $T_r = \frac{T}{T_c}$ et le coefficient acentrique ω , représentant l'écart

à la réalité, est tabulé. La fonction α s'exprime en fonction de ces deux paramètres, suivant :

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + K(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$
$$K = 0,37464 + 1,54266\omega - 0,26992\omega^2$$

Dans le cas du méthane, le point critique est $T_c = 190,60$ K et $P_c = 45,40$ atm et le coefficient acentrique vaut $\omega = 0,008$.

Les gaz réels sont caractérisés par leur coefficient de compressibilité Z , qui représente l'écart par rapport au gaz parfait, selon $P\bar{V} = ZRT$. Ce coefficient peut être déterminé expérimentalement ou bien à l'aide de relations semi-empiriques.

L'équation d'état de PENG et ROBINSON donne la valeur du coefficient de fugacité $\gamma = f/P$ selon :

$$\ln \gamma = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right)$$
$$\text{avec } A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \text{ et } B = \frac{bP}{RT}$$

Le coefficient de compressibilité se déduit de l'équation d'état exprimée sous la forme cubique :

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

La valeur de Z est alors calculée par recherche des racines de cette équation, par une méthode de NEWTON, en prenant le gaz parfait ($Z=1$) comme point de départ des itérations.

Les valeurs des coefficients Z et γ dans le cas du méthane sont reportés dans le **tableau 1-4**.

		<i>P</i> [atm]										
		30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
<i>T</i> [°C]	0	<i>Z</i>	0,913	0,886	0,860	0,836	0,813	0,793	0,775	0,760	0,747	0,738
		<i>γ</i>	0,915	0,890	0,865	0,841	0,819	0,798	0,778	0,759	0,741	0,725
	2	<i>Z</i>	0,915	0,889	0,864	0,840	0,818	0,799	0,781	0,766	0,754	0,745
		<i>γ</i>	0,917	0,892	0,868	0,845	0,823	0,802	0,783	0,764	0,747	0,731
	4	<i>Z</i>	0,917	0,892	0,867	0,844	0,823	0,804	0,787	0,773	0,761	0,751
		<i>γ</i>	0,919	0,894	0,871	0,848	0,827	0,806	0,787	0,769	0,752	0,737
	6	<i>Z</i>	0,919	0,894	0,871	0,848	0,828	0,809	0,793	0,779	0,767	0,758
		<i>γ</i>	0,921	0,897	0,874	0,852	0,831	0,811	0,792	0,774	0,758	0,742
	8	<i>Z</i>	0,921	0,897	0,874	0,852	0,832	0,814	0,798	0,784	0,773	0,764
		<i>γ</i>	0,923	0,899	0,876	0,855	0,834	0,815	0,797	0,779	0,763	0,748
	10	<i>Z</i>	0,923	0,900	0,877	0,856	0,837	0,819	0,803	0,790	0,779	0,770
		<i>γ</i>	0,924	0,901	0,879	0,858	0,838	0,819	0,801	0,784	0,768	0,753
	12	<i>Z</i>	0,925	0,902	0,880	0,860	0,841	0,824	0,809	0,796	0,785	0,776
		<i>γ</i>	0,926	0,904	0,882	0,861	0,842	0,823	0,805	0,789	0,773	0,758
	14	<i>Z</i>	0,927	0,904	0,883	0,863	0,845	0,828	0,814	0,801	0,790	0,782
		<i>γ</i>	0,928	0,906	0,884	0,864	0,845	0,827	0,810	0,793	0,778	0,764
	16	<i>Z</i>	0,929	0,907	0,886	0,867	0,849	0,833	0,818	0,806	0,796	0,788
		<i>γ</i>	0,929	0,908	0,887	0,867	0,848	0,831	0,814	0,798	0,783	0,769
	18	<i>Z</i>	0,930	0,909	0,889	0,870	0,853	0,837	0,823	0,811	0,801	0,793
		<i>γ</i>	0,931	0,910	0,889	0,870	0,852	0,834	0,818	0,802	0,787	0,774
	20	<i>Z</i>	0,932	0,911	0,891	0,873	0,856	0,841	0,828	0,816	0,806	0,798
		<i>γ</i>	0,932	0,912	0,892	0,873	0,855	0,838	0,822	0,806	0,792	0,778

Tableau 1-4 : Coefficients de compressibilité *Z* et de fugacité *γ* du méthane gazeux calculés à partir de l'équation d'état de PENG et ROBINSON [HERRI, 1996].

I-1-3-2- Le système eau liquide et gaz dissous

I-1-3-2-a- Solubilité du méthane

L'équation de [KRICHEVSKY et KASARNOVSKY, 1935] permet de rendre compte de la solubilité des gaz dans l'eau, pour des températures inférieures à 25 °C. Elle s'exprime suivant :

$$\ln \frac{f}{x} = \ln H + \bar{V}_G \frac{P}{RT}$$

[HOLDER *et al.*, 1988] proposent de calculer la constante de HENRY en fonction de la température en Kelvin, suivant l'expression :

$$\ln H = H_1 + \frac{H_2}{T} + H_3 T$$

Les valeurs des constantes H_1 , H_2 et H_3 , ainsi que celles du volume molaire partiel du gaz dissous $\bar{V}_G$ sont reportées dans le **tableau 1-5** pour quelques composés formateurs d'hydrates.

La **tableau 1-6** donne alors les valeurs de la fraction molaire x du méthane dissous dans l'eau, calculées à partir de l'équation de KRICHEVSKY- KASARNOVSKY, en fonction de la pression et de la température.

Notons que [CHANG et MORSI, 1991] ont également observé une déviation à la loi de HENRY, ils proposent d'interpoler les variations de la solubilité avec la pression par une fonction quadratique.

I-1-3-2-b- Diffusivité moléculaire du méthane dissous

D'après [BIRD *et al.*, 1960] et [CHANG et MORSI, 1991], la corrélation de [WILKE et CHANG, 1955] est bien adaptée au calcul de la diffusivité des gaz dans l'eau. Elle s'exprime suivant :

$$D_{CH_4 \text{ } H_2O} = 7,4.10^{-8} \cdot \frac{T \cdot \sqrt{\Psi_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}}{\mu_{H_2O} \cdot \bar{V}_{CH_4}^{0,6}} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ où :}$$

La température T est prise égale à 0°C = 273,2 K

La masse molaire de l'eau vaut $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

La viscosité dynamique de l'eau est $\mu_{H_2O} = 1,787 \text{ cP}$ à 0°C

Le volume molaire normal du méthane est $\bar{V}_{CH_4} = 32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0°C, 1 atm

Enfin, le paramètre d'association est estimé à la valeur $\Psi_{H_2O} = 2,6$

Les unités sont celles utilisées pour le calcul.

Dans ces conditions, on trouve :

$$D_{CH_4 \text{ } H_2O} = 9,673.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

composé	H_1	H_2 [K]	H_3 [K ⁻¹]	$\bar{V}_G$ [cm ³ .mol ⁻¹]
CH ₄	15,826277	-1559,0631	0	32
C ₂ H ₆	18,400368	-2410,4807	0	32
C ₃ H ₈	20,958631	-3109,3918	0	32
n-C ₄ H ₁₀	22,150557	-3407,2181	0	32
i-C ₄ H ₁₀	20,108263	-2739,7313	0	32
C ₂ H ₄	18,057885	-2627,6108	0	60
c-C ₃ H ₆	60,924000	-9177,5340	-0,072775	32
N ₂	17,934347	-1933,3810	0	32
O ₂	17,160634	-914,1440	0	32
H ₂ S	15,103508	-2603,9795	0	32
CO ₂	14,283146	-2050,3269	0	32

Tableau 1-5 : Constantes pour le calcul du coefficient de HENRY dans le modèle de KRICHEVSKY-KASARNOVSKY [HOLDER *et al.*, 1988].

		P [atm]									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T [°C]	0	0,39	0,74	1,06	1,36	1,62	1,87	2,09	2,30	2,48	2,65
	2	0,37	0,71	1,02	1,30	1,56	1,80	2,02	2,22	2,40	2,57
	4	0,36	0,68	0,98	1,26	1,51	1,74	1,95	2,14	2,32	2,48
	6	0,34	0,66	0,95	1,21	1,45	1,68	1,88	2,07	2,24	2,40
	8	0,33	0,63	0,91	1,17	1,40	1,62	1,82	2,00	2,17	2,33
	10	0,32	0,61	0,88	1,12	1,35	1,56	1,76	1,93	2,10	2,25
	12	0,30	0,59	0,85	1,09	1,31	1,51	1,70	1,87	2,03	2,18
	14	0,29	0,57	0,82	1,05	1,26	1,46	1,64	1,81	1,97	2,11
	16	0,28	0,54	0,79	1,01	1,22	1,41	1,59	1,75	1,91	2,05
	18	0,27	0,53	0,76	0,98	1,18	1,37	1,54	1,70	1,85	1,99
	20	0,26	0,51	0,73	0,94	1,14	1,32	1,49	1,65	1,79	1,93
	25	0,24	0,47	0,67	0,87	1,05	1,22	1,38	1,52	1,66	1,79

Tableau 1-6 : Fraction molaire de méthane dissous en phase aqueuse ($10^3 \times x$) calculée à partir de l'équation de KRICHEVSKY-KASARNOVSKY [HERRI, 1996].

I-1-3-2-c- Cinétique de dissolution du méthane

D'après la théorie du double film de WHITMAN (**figure 1-4**), le transfert d'une molécule depuis la phase gazeuse jusqu'au sein de la phase liquide se fait suivant un processus de convection et de diffusion. Au sein des phases homogènes, la convection assure ce transfert. Les gradients de concentration y sont alors négligeables. Au voisinage de l'interface, le transfert est régi par un régime diffusionnel selon la loi de FICK. Ainsi, le régime hydrodynamique liquide aura une influence importante sur l'absorption, puisqu'il va conditionner les coefficients de transfert et la surface d'échange entre les phases a .

Un bon transfert est obtenu avec un bon niveau de turbulence, un fort cisaillement afin de réduire la taille des bulles et une bonne recirculation de ces bulles dans tout le volume du liquide V_L .

La force motrice dans le film gazeux est égale à la différence de pression partielle ($P - P_i$) pour le gaz considéré entre la phase gazeuse P et l'interface P_i . La vitesse de transfert s'écrit alors :

$$\frac{r}{V_L} = k_G a (P - P_i)$$

où k_G représente le coefficient de transfert de matière du côté gazeux.

Dans le film liquide, c'est la différence de concentration en gaz dissous entre le cœur de la solution et l'interface qui assure le transport moléculaire, à la vitesse :

$$\frac{r}{V_L} = k_L a (C_i - C)$$

En général, la concentration à l'interface est prise égale à la solubilité correspondant à la pression partielle du gaz à l'interface, soit $C_i = C_{ext}(P_i)$. Dans le cas d'un gaz pur, la résistance du côté gazeux est nulle et $P_i = P$.

Toute la résistance au transfert se situe donc du côté du liquide. En général, on la caractérise par le produit $k_L a$, homogène à une fréquence. Nous devons déterminer cette valeur en fonction des conditions hydrodynamiques, afin d'évaluer la vitesse de transfert de matière r .

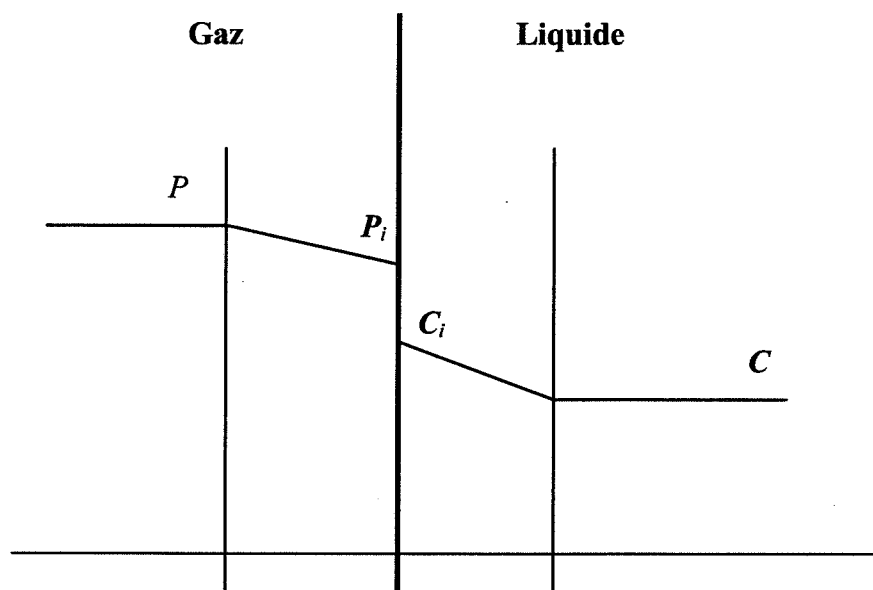


Figure 1-4 : Profil de concentration en soluté au voisinage de l'interface liquide/gaz
(modèle des deux films)

I-1-4- Thermodynamique de la réaction de cristallisation de l'hydrate de méthane

I-1-4-1- Expression de l'équilibre

Nous nous trouvons dans le cas d'une réaction à trois phases : liquide + gaz = solide. Le système est alors monovariant, il suffit de fixer une variable intensive pour avoir accès aux autres. On a coutume de représenter l'équilibre des phases par un diagramme à deux dimensions P, T .

La description mathématique de l'équilibre repose sur l'égalité des potentiels chimiques de l'eau, dans la phase liquide μ_w^L et dans l'hydrate μ_w^S .

En introduisant le potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate vide $\mu_w^{S_v}$, il est possible de réécrire cette égalité sous la forme :

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

I-1-4-2- Calcul du potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate $\Delta\mu_S$

Ce calcul de thermodynamique statistique a été élaboré par [VAN DER WAALS ET PLATTEEUW, 1959] qui ont adapté la théorie des isothermes d'adsorption de LANGMUIR. Ils supposent que le potentiel chimique des molécules invitées μ_M^S correspond à la différence de potentiel chimique de l'eau dans l'hydrate vide et dans l'hydrate occupé, et ils l'expriment en fonction du taux de remplissage des cavités. En envisageant tous les états possibles du système (fonction de partition), ils aboutissent à la relation finale :

$$\mu_M^S = \mu_w^{S_v} - \mu_w^S = \Delta\mu_S = -kT \sum_j v_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_i^{s,j} \right)$$

Le taux de remplissage $\theta_i^{s,j}$ calculé précédemment apparaît comme la probabilité qu'une molécule d'espèce (i) occupe une des v_j cavités de type (j), dans une structure (s). Nous avons déjà vu qu'il dépend de la pression et la température.

Ce modèle présente quelques limites. Il ne prend pas en compte toutes les interactions qui existent entre les molécules d'eau et les molécules invitées (en particulier les distorsions du réseau dues aux cavités vides, [RODGER, 1991]), ni les interactions entre molécules invitées qui semblent significatives ([KWAMME *et al.*, 1993]).

I-1-4-3- Calcul du potentiel chimique de l'eau liquide $\Delta\mu_w$ [HOLDER *et al.*, 1988]

Ce calcul de thermodynamique classique dérive de l'équation :

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

Plusieurs auteurs ont proposé des solutions à cette équation ; la formulation de [HOLDER *et al.*, 1980] est une expression simplifiée, qui permet de prendre en compte la présence d'inhibiteurs thermodynamiques par l'intermédiaire du coefficient d'activité de l'eau γ_w . Elle s'écrit :

$$\frac{\Delta\mu_w}{RT_F} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_F} \frac{\Delta H'_w}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V'_w}{RT_F} dP - \ln \gamma_w x_w$$

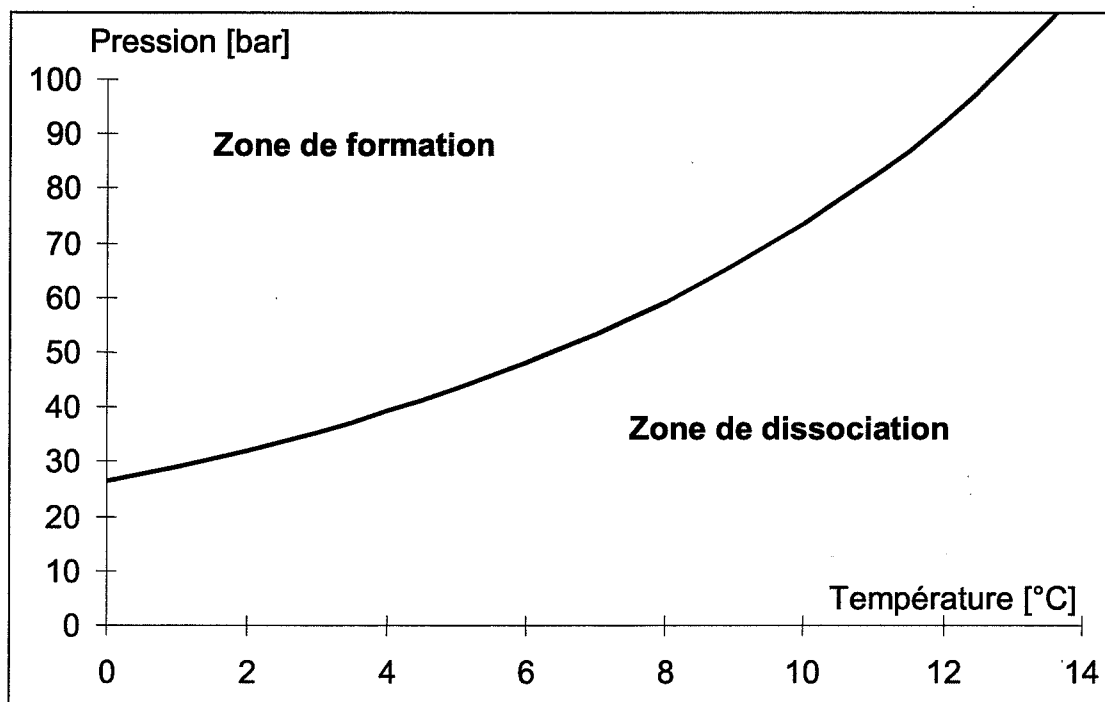


Figure 1-5 : Courbe d'équilibre de dissociation de l'hydrate dans le système eau liquide / hydrate / méthane gazeux.

θ [°C]	P [bar]	P [bar]	θ [°C]
0	26,31	20	-2,17
1	29,04	25	-0,30
2	32,06	30	1,37
3	35,43	35	2,87
4	39,18	40	4,20
5	43,38	45	5,39
6	48,07	50	6,45
7	53,34	55	7,38
8	59,29	60	8,21
9	66,02	65	8,95
10	73,68	70	9,61
11	82,40	75	10,21
12	92,43	80	10,75
13	103,99	85	11,26
14	117,43	90	11,75
15	133,05	95	12,23

Tableau 1-7 : Température et pression d'équilibre de l'hydrate de méthane dans le système eau liquide / hydrate / méthane gazeux.

où x_w est la fraction molaire de l'eau dans la phase riche (eau ou glace).

L'état de référence est, selon [PARRISH et PRAUSNITZ, 1972] : $T_0 = 273,15$ K et $P_0 = 0$,

P_R est la pression de dissociation de l'hydrate à T et T_F est la température effective.

Les auteurs expriment alors le terme enthalpique en fonction de la température et de la différence de capacité calorifique entre l'hydrate vide et l'eau :

$$\Delta H'_w = \Delta H_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C'_{P_w} dT$$

$$\Delta C'_{P_w} = \Delta C_{P_w}^0 + b(T - T_0)$$

I-1-4-4- Détermination de la courbe d'équilibre [HOLDER *et al.*, 1988]

[NG et ROBINSON, 1977] ont développé un autre calcul de l'équilibre des phases qui prend en compte les mélanges d'hydrocarbures ou de gaz associés et ont élaboré un programme informatique : EQUIPHASE. Celui-ci permet de prédire la courbe d'équilibre pour un hydrate donné.

Dans le cas de l'hydrate de méthane, cette courbe est représentée sur la **figure 1-5**.

En interpolant les points expérimentaux par des polynômes de degré 3, on obtient les deux relations entre la température θ [°C] et la pression P [bar] :

$$\theta = -10,569 + 0,50208 P - 0,0038508 P^2 + 1,1475 \cdot 10^{-5} P^3 \quad (R = 0,9996)$$

$$P = 25,887 + 3,3029 \theta - 0,067761 \theta^2 + 0,0021429 \theta^3 \quad (R = 0,99991)$$

Le **tableau 1-7** donne quelques valeurs de températures et pressions d'équilibre.

I-2- LA CRISTALLISATION

I-2-1- Introduction

De l'extraction du sel de mer à la précipitation sélective d'énantiomères dans les formulations pharmaceutiques, la cristallisation en solution est un procédé appliqué depuis longtemps à la séparation et la purification de nombreux composés. Cependant, les connaissances théoriques que nous en avons sont relativement récentes, et, de plus, sont incomplètes. Si la description qualitative des phénomènes impliqués est relativement bien établie, il n'en va pas de même pour leur mise en équations. En effet, lorsque tous les processus sont pris en considération, les expressions mathématiques obtenues sont difficiles, voire impossibles à résoudre. Leur application dans la pratique n'est pas envisageable et le recours à de nombreuses simplifications s'avère indispensable, mais elles induisent alors une large disparité des résultats. Enfin, les processus élémentaires mis en jeu sont simultanés, ce qui impose une difficulté supplémentaire quant à leur étude individuelle. Ainsi, l'expérimentation demeure la seule méthode fiable pour établir les modèles.

Nous présentons dans ce paragraphe une revue des concepts fondamentaux de la théorie de la cristallisation, en relation avec le cas particulier de l'hydrate de méthane.

I-2-2- Solubilité et sursaturation

Une cristallisation en solution est la transformation d'un composé depuis sa forme dissoute vers une forme de solide cristallisé, sous l'effet d'une solubilité insuffisante à la température considérée. Il s'agit d'une opération légèrement exothermique. Thermodynamiquement, la formation du solide a lieu lorsque la concentration du soluté dépasse sa limite de solubilité. En réalité, il faut atteindre des concentrations plus élevées pour voir se former les premiers cristaux. La solution est alors dite sursaturée.

On distingue en général quatre types de cristallisations :

- la cristallisation par refroidissement (la solubilité d'un solide diminue généralement lorsqu'on abaisse la température)
- la cristallisation par évaporation du solvant (et donc concentration du soluté dans la phase liquide)
- le relargage par ajout d'un second solvant dans lequel la solubilité du soluté est plus faible
- la cristallisation réactive (ou précipitation) : production par réaction chimique d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. Cette réaction est donc suivie par la cristallisation du produit
- la variation du pH de la solution peut encore être utilisée. Elle permet de générer des phases solides sans trop modifier la solution mère. De plus, l'ajustement du pH permet de favoriser sélectivement certaines formes cristallines.

Ces opérations sont de plus en plus employées dans l'industrie car elles permettent de produire des solides d'une grande pureté tout en limitant les coûts de séparation du solvant. De plus, la maîtrise accrue des procédés permet la préparation de cristaux de tailles données et reproductibles.

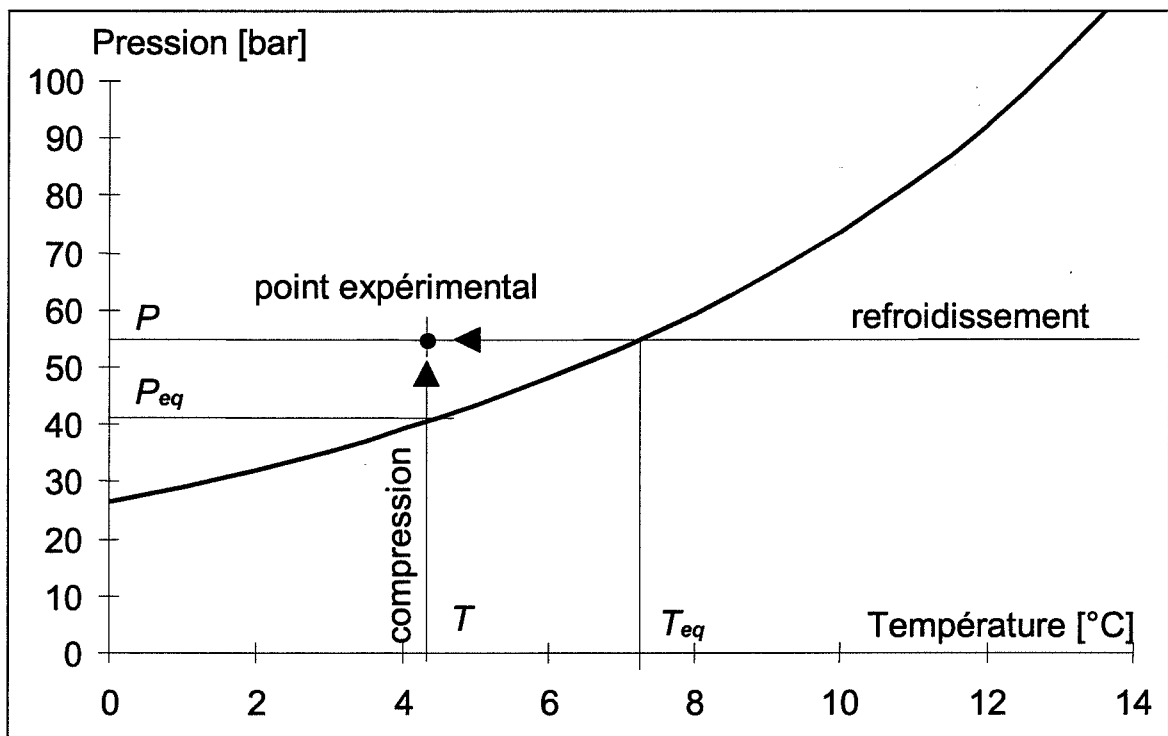


Figure 1-6 : Courbe d'équilibre du système eau / méthane / hydrate et mise en état de sursaturation

Dans le cas particulier de l'hydrate de méthane, la sursaturation peut être obtenue de deux façons, schématisées sur la **figure 1-6** représentant la courbe d'équilibre du système eau / méthane / hydrate de méthane :

- par refroidissement isobare de la solution jusqu'à une température inférieure à la température de formation de l'hydrate T_{eq} à la pression considérée,
- par compression isotherme du système afin d'atteindre une pression supérieure à la pression d'équilibre P_{eq} pour la température considérée. Ce processus est analogue à une augmentation de concentration du soluté dans la phase liquide.

L'écart à l'équilibre, définissant l'état de sursaturation, peut alors être représenté par différentes grandeurs :

- le sous-refroidissement $\Delta T = T_{eq} - T$, critère très employé par les producteurs pétroliers,
- la surpression $\Delta P = P - P_{eq}$, aussi très utilisée dans le cas des hydrates de gaz,

et d'autres grandeurs, plus universelles, prenant en compte la concentration du soluté au point expérimental $C(T, P)$ et au point d'équilibre correspondant $C_{eq}(T, P_{eq})$:

- la sursaturation absolue : $\Delta C = C - C_{eq}$
- la sursaturation relative : $\sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}}$
- le rapport de sursaturation : $S = \frac{C}{C_{eq}} = \sigma + 1$

Une fois la sursaturation atteinte, la cristallisation des hydrates fait intervenir des étapes de germination primaire et secondaire, de croissance des cristaux et d'agglomération des particules.

I-2-3- Germination primaire

I-2-3-1- Introduction

La germination primaire de type homogène n'est réellement observée que pour la condensation des vapeurs saturantes. En effet, même en milieu homogène, on n'observe généralement que de la germination primaire hétérogène car les conditions idéales d'un milieu continu, constitué de la seule phase-mère, ne sont jamais atteintes (ne serait-ce que par l'existence incontournable des parois du réacteur ou encore la présence d'impuretés au sein de la phase liquide, qui constituent autant de sites propices à l'apparition des germes). Ainsi, le phénomène de germination primaire est généralement très irréproductible. Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de cette étape primordiale en cristallisation, certains issus de récentes études menées sur la structure des solutions aqueuses.

La théorie classique de la germination est encore largement reconnue. Elle résulte, sous sa forme actuelle, de l'unification par [KATZ et WIDERSICH, 1977] de la théorie thermodynamique initiale de [VOLMER et WEBER, 1926] et de la modélisation cinétique sous forme d'étapes élémentaires proposée par [BECKER et DÖRING, 1938].

Certaines approches plus récentes remettent en cause la formulation de la tension superficielle et proposent une loi de variation de ce paramètre avec la taille des germes, [DILLANN et MEIER, 1989 ; KOZISEK, 1991].

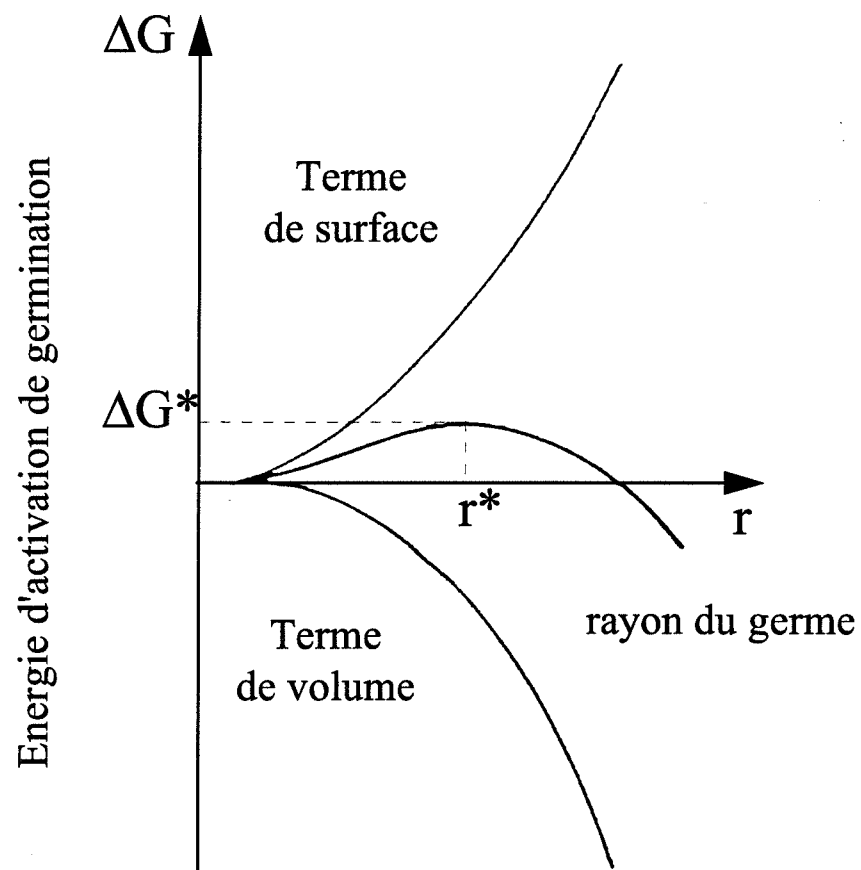


Figure 1-7 : Enthalpie libre de germination et germe de taille critique [BOISTELLE, 1985]

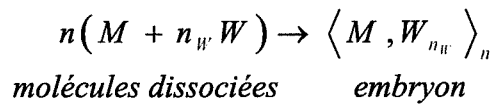
D'autres auteurs s'appuient sur de récentes études concernant la structure des solutions aqueuses et la mise en évidence de l'existence des embryons pour décrire l'évolution des clusters au sein de la solution sursaturée à l'aide de considérations de physique statistique, [LOTHE et POUND, 1962]. [OXTOBY, 1992] prend en compte les potentiels d'interaction entre les molécules ou les ions et remet en cause la notion même d'interface.

I-2-3-2- Thermodynamique de la germination homogène

I-2-3-2-a- Modèle de VOLMER, [VOLMER et WEBER, 1926]

Ce modèle historique a été élaboré dans le cas de la germination de gouttelettes d'eau liquide à partir d'une phase vapeur, mais il peut être étendu à la cristallisation en solution. Le système peut être décrit de la manière suivante :

le soluté M (le méthane) est libre de s'associer avec les molécules de solvant W (l'eau) pour former des embryons qui ensuite pourront soit grossir pour former des germes stables, soit se redissocier :



Ainsi, un monomère liquide - noté (monomère) - sera composé d'une molécule de soluté associée à n_W molécules d'eau (dans le cas de l'hydrate de méthane, $n_W = 5,75$) et un agrégat solide - noté $\langle \text{agrégat} \rangle$ - est formé de n monomères.

• Germe de taille critique

Des considérations thermodynamiques classiques fournissent une condition sur la valeur minimale de n permettant d'assurer la stabilité des agrégats. En effet, la variation d'enthalpie libre au cours de la formation d'un germe composé de n moles de monomère peut s'écrire

$$\Delta G_n = \Delta G_s + \Delta G_v = \gamma S_n + \Delta g V_n$$

ΔG_s est la contribution surfacique positive due à la création d'une interface solide / liquide de surface S_n et de tension interfaciale γ .

ΔG_v est la contribution volumique résultant de la formation d'une nouvelle phase de volume V_n . Δg est la variation par unité de volume d'énergie libre de cette nouvelle phase. Cette contribution est toujours négative.

Aussi, la fonction $\Delta G = \Delta G_n(n)$ passe par un maximum pour la valeur critique n_c du nombre de moles de monomère. On obtient alors la dimension du germe critique correspondant, valeur de la taille r_c pour laquelle la fonction $\Delta G(r)$ atteint ce maximum. La dérivée de la fonction par rapport à r s'annule en ce point, soit finalement :

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta g}$$

Ce rayon critique délimite la barrière de potentiel accompagnant la formation des agrégats.

La **figure 1-7** représente schématiquement la variation de l'enthalpie libre de germination avec la taille des agrégats.

- **Détermination de l'enthalpie libre de formation Δg**

Elle se calcule à partir du volume molaire de l'hydrate ν_m et des potentiels chimiques μ des trois espèces : eau liquide, méthane dissous (fraction molaire $x_{(M)}$) et hydrate de méthane solide, de composition chimique $\langle M, n_W W \rangle$. On définit :

$$\nu_m \Delta g = \mu_{\langle hydrate \rangle} - \mu_{(M)} - n_W \mu_{(W)}$$

En exprimant la condition d'équilibre thermodynamique, on obtient :

$$\Delta g = \frac{RT}{\nu_m} \ln \frac{x_{(M)}}{x_{(M)}^{eq}} = \frac{RT}{\nu_m} \ln S$$

- **Cinétique de germination**

La théorie de VOLMER permet également de rendre compte du temps de latence précédant la formation des hydrates de méthane, en le considérant comme le temps nécessaire à la formation des germes de taille critique.

Les auteurs ont évalué le flux de germination en assimilant la barrière de potentiel Δg_c à une énergie d'activation et l'expriment suivant :

$$J \propto \exp \left(\frac{-16\pi\gamma^3 \nu_m^2}{3R^3 T^3 \ln^2 S} \right)$$

Enfin, ils supposent que le temps de latence t_l est inversement proportionnel à J .

Les germes primaires ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ils sont donc beaucoup plus petits que les particules d'hydrates observées au cours des expériences (de l'ordre de la dizaine de μm). Aussi, nous supposerons dans la suite que les germes primaires ont une taille nulle.

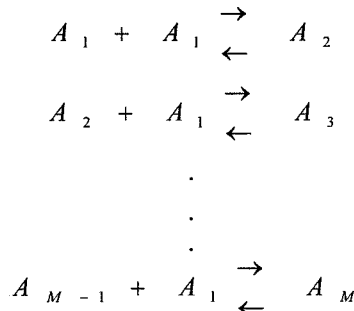
Ce modèle suppose que le processus de germination est discontinu, et ne prend pas en compte les étapes élémentaires qui accompagnent la croissance d'un embryon depuis le monomère jusqu'au germe de dimension critique.

I-2-3-2-b- Modèle des solutions associées, [COURNIL et GOHAR, 1989].

Dans l'hypothèse des solutions associées, une solution d'un composé A et d'un solvant est considérée comme une solution idéale des constituants suivants :

monomères A_1 , agrégats $A_2, \dots, A_b, \dots, A_M$ (M degré maximum d'association) et solvant (indexé 0).

Il s'agit d'un processus continu de croissance des embryons depuis le monomère (A_1) jusqu'au germe de dimension critique suivant une série de condensations :



- **Condition d'équilibre global**

La satisfaction à l'équilibre global requiert que tous les équilibres partiels soient réalisés, soit :

$$i A_l \rightarrow A_i \text{ pour } i=2, \dots, M$$

chaque condition d'équilibre s'écrit alors : $\frac{x_i}{x_l} = K_i$ avec $K_i = e^{\frac{\Delta G_i^0}{RT}}$

L'enthalpie libre standard de cet équilibre se décompose en une contribution volumique (négative) et une contribution due à l'interface solide/liquide (positive).

On a alors $\Delta G_i^0 = \Delta G_l + \Delta G_s$ que l'on peut encore exprimer en fonction de la tension superficielle γ et la surface externe d'un agrégat sphérique ($s_i = s_l i^{2/3}$) suivant :

$$\Delta G_i^0 = i.RT.\ln(x_s) + \gamma.s_l.i^{\frac{2}{3}}$$

On en tire alors finalement l'expression :

$$\boxed{\begin{aligned} x_i &= e^{\frac{\Delta G_i}{RT}} \text{ avec } \Delta G_i = RT \left(\Theta i^{\frac{2}{3}} - i.\ln S \right) \\ \text{où } S &= \frac{x_l}{x_s} \text{ est la sursaturation et } \Theta = \frac{\gamma.s_l}{RT} \end{aligned}}$$

On retrouve souvent une expression approchée en termes de concentration sous la forme :

$$\boxed{C_i = C_0.e^{\frac{\Delta G_i}{RT}}}$$

- **Distribution en taille des agrégats à l'équilibre**

En milieu sous saturé ($S < 1$), x_i est uniformément décroissant vers zéro.

En milieu sursaturé, soit pour $S > 1$, x_i présente un minimum pour $i^* = \left(\frac{2\Theta}{3.\ln S} \right)^3$

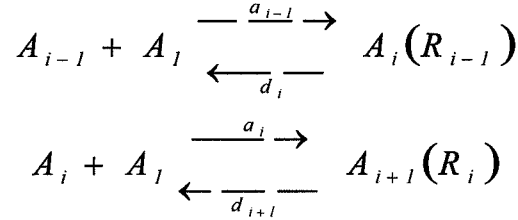
C'est la taille critique, correspondant à un maximum de ΔG_i . Nous retrouvons ici des résultats analogues à ceux de la théorie de VOLMER.

I-2-3-3- Dynamique de la germination homogène

I-2-3-3-a- Modèle cinétique

Seules les étapes faisant intervenir un monomère sont considérées, les autres étant trop peu fréquentes pour être significatives.

Le modèle cinétique s'écrit sous la forme d'une succession d'étapes réversibles :



Le flux de germination J_i de chaque étape est la vitesse nette de la réaction (R_i). Il s'exprime en fonction des constantes cinétiques d'association et de dissociation et des concentrations en agrégats suivant :

$$J_i = a_i \cdot C_i - d_{i+1} \cdot C_{i+1}$$

Le bilan molaire pour un agrégat A_i s'écrit quant à lui :

$$\frac{dC_i}{dt} = J_{i-1} - J_i$$

Les constantes d'association se calculent aisément à l'aide de modèles classiques de collisions, celles de dissociation sont établies par l'expression de l'équilibre contraint de chaque étape.

Après résolution il reste l'expression finale du flux de germination suivant l'approche discrète, établi par [GIRSHICK et CHIU, 1990] :

$$J_i = a_i \cdot C_i^{eq} \cdot \left(\frac{C_i}{C_i^{eq}} - \frac{a_i^{eq}}{a_i} \frac{C_{i+1}}{C_{i+1}^{eq}} \right)$$

L'application de cette équation sous la forme continue relie la concentration $C(i,t)$ en agrégats à la concentration à l'équilibre de référence C^{eq} et à la constante d'association $a(i,t)$ selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial i} \left[a \cdot C^{eq} \cdot \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{C}{C^{eq}} \right) \right] \text{ c'est l'équation de [ZELDOVICH, 1943].}$$

I-2-3-3-b- Vitesse de germination stationnaire

D'après [KASHCHIEV, 1984], un flux de germination stationnaire J est rapidement atteint. A ce moment, tous les flux J_i sont égaux.

L'expression finale de ce flux est alors : $J = \beta \cdot s_1 N \cdot \sqrt{\frac{2\Theta}{9\pi}} \cdot e^{-\frac{4\Theta^3}{27 \cdot \ln^2 S}}$ qui peut aussi se présenter sous la forme condensée $J = Z \cdot a_{i^*} \cdot C_{i^*}$, Z étant le facteur de ZELDOVICH. Il est donc proportionnel à la vitesse d'association du germe critique.

I-2-3-3-c- Vitesse de germination transitoire

Elle est déterminée par la résolution de l'équation de ZELDOVICH en tenant compte de conditions initiales et de méthodes de « couche limite ».

Une des expressions de la littérature est : $J(t) = J_{stat} \cdot \exp\left(e^{-2\frac{t-\lambda_{SF}}{\tau_{SF}}}\right)$ [SHI *et al.*, 1990] où λ est une constante et τ_{SF} est une constante de temps caractérisant la durée nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire de germination : $\tau_{SF} = \frac{1}{2\pi Z^2 a_{j*}}$

I-2-3-3-d- Période d'induction (temps de latence t_L)

La période d'induction est un concept purement empirique puisqu'elle dépend des moyens expérimentaux de détection de la germination. Elle peut être définie comme le temps nécessaire au front de germes de taille maximale (A_M) pour atteindre une valeur détectable par l'expérimentateur.

Couramment, on trouve $t_L \approx \frac{1}{J_{stat}}$, ce qui sous-entend que le régime stationnaire de germination est déjà atteint (soit $\tau_{SF} < t_L$) lorsqu'on observe l'apparition des premiers cristaux.

I-2-3-4- Germination hétérogène

Les modèles de germination hétérogène sont des adaptations des modèles homogènes qui prennent en compte deux facteurs supplémentaires.

L'activation catalytique de la germination par un support procède d'une part d'une modification géométrique. En effet, les germes qui se développent sur un site privilégié ne sont plus sphériques, mais ont la forme de calottes sphériques. Un coefficient multiplicatif $\Psi < 1$ intervient dans l'expression de ΔG_c dans le modèle de VOLMER et, dans le modèle des solutions associées, ΔG_i et i^* , correspondant à un abaissement de la barrière de potentiel. Par exemple, dans le cas d'une calotte sphérique se formant sur une surface plane, avec l'angle de contact θ ($\theta = \pi$ dans le cas d'une sphère complète en contact ponctuel), on a :

$$\Psi = \frac{1}{4}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)$$

D'autre part, la formation d'un germe hétérogène modifie aussi l'énergie de surface de son support, ce qui peut influencer sur les paramètres régissant la germination.

• Expression de la loi de vitesse de la germination primaire

En exprimant le flux de germination sous la forme simplifiée $J = K \exp\left(-\frac{\Gamma(T)}{\ln^2 S}\right)$, le nombre de cristaux apparaissant par unité de temps et de volume de solution peut finalement s'écrire :

$$B_i(C) = \left(\frac{df(0)}{dt}\right)_{GI} = k_i \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S}\right) \text{ avec } B = \Psi \cdot \Gamma(T)$$

où k_i et B sont les seules constantes ajustables.

I-2-3-5- Autres modèles de germination

D'autres modèles empiriques ont été établis. Ils expriment la vitesse de germination comme une puissance de la concentration :

$$[\text{NIELSEN, 1964}] : B_I = k_I \cdot C^n ,$$

de la sursaturation relative :

$$[\text{RANDOLPH et LARSON, 1988}] : B_I = k_I \cdot \sigma^n \ (n > 3) ,$$

ou encore directement de la vitesse de croissance :

$$[\text{RANDOLPH et LARSON, 1988}] : B_I = k_I \cdot G^n$$

Ces modèles s'appliquent en général dans des conditions particulières de faible sursaturation.

I-2-3-6- Conclusion

La plupart des théories cinétiques de germination ont été établies pour des systèmes gaz/liquide. Leur extension à la cristallisation en solution est possible, mais les modèles ne sont pas universels. De plus, les mécanismes n'ont pas encore été compris dans toute leur complexité, notamment en ce qui concerne l'influence des conditions extérieures (agitation, histoire thermique...).

Aussi, c'est avec une grande prudence que nous appliquerons un de ces modèles de germination au cas particulier des hydrates de méthane, puisque la nature stochastique du phénomène limite la reproductibilité des résultats expérimentaux.

Enfin, il s'avère également indispensable d'établir un protocole opératoire immuable pour l'étude des phénomènes ultérieurs à la première formation des hydrates, et en particulier lors de l'évaluation de l'efficacité des additifs cinétiques testés.

I-2-4- Germination secondaire et fragmentation des cristaux

I-2-4-1- Les différents mécanismes mis en jeu

La germination secondaire apparaît dans des solutions sursaturées contenant déjà des cristaux de la substance dissoute. Elle permet de rendre compte de l'apparition de cristaux pour de faibles valeurs de la sursaturation auxquelles la germination primaire n'est plus possible. La présence d'une agitation de la solution est le plus souvent indispensable.

La germination secondaire peut procéder principalement de trois types de mécanismes [GARSIDE, 1985 ; BOTSARIS, 1976] :

I-2-4-1-a- Germination secondaire apparente ou Initial breeding (génération initiale)

L'introduction d'un cristal parent dans la solution sursaturée libère les petits fragments et poussières qui couvraient sa surface, créant ainsi des germes.

I-2-4-1-b- Germination secondaire vraie ou mécanisme catalytique

La présence des cristaux de soluté perturbe l'équilibre des embryons ordonnés présents dans la solution et permet à des agrégats de taille inférieure à la taille de germe critique d'évoluer malgré tout vers un germe stable. Ainsi, même à de faibles sursaturations n'autorisant pas la germination primaire pure, des embryons de taille sous-critique peuvent conduire à une germination secondaire quantitative.

I-2-4-1-c- Germination secondaire de contact par fragmentation des cristaux parents.

De fines particules sont créées par la réduction de taille des cristaux parents suivant divers mécanismes. Il est possible de classer ces modes de fragmentation en trois catégories selon l'intensité de la contrainte mécanique à appliquer :

- **L'abrasion** : enlèvement de dendrites, de bords ou de sommets des grains parents, générant ainsi des particules cristallines beaucoup plus petites que les cristaux parents. Ce phénomène est sensible à la sursaturation.
- **L'attrition** : rupture du cristal parent en un cristal de dimensions similaires et de nombreuses fines.
- **La rupture** du cristal en deux ou plusieurs morceaux de dimensions comparables.

Ces phénomènes de fragmentation sont dus à des forces mécaniques agissant sur les cristaux que l'on peut scinder en deux groupes principaux :

- les contraintes induites par des impacts de type cristal/cristal, cristal/agitateur ou cristal/paroi du réacteur
- les contraintes induites par le fluide : cisaillement, traînée ou pression (contraintes normales).

Plusieurs théories tentent de modéliser les mécanismes physiques régissant la fragmentation. Les sources de cassure sont généralement attribuées à l'existence de fissures, micro-fissures ou lignes de fragilité existant dans les grosses particules. De nombreux tests expérimentaux ont été élaborés pour essayer de comprendre les phénomènes physiques complexes qui interviennent et pour évaluer l'influence des différents paramètres (milieu extérieur solvant ou non-solvant, dureté des matériaux, état de surface et forme des cristaux, géométrie du réacteur et de l'agitateur...) sur les lois de fragmentation. [AYAZI-SHAMLOU *et al*, 1990] ont établi une revue de ces théories.

La taille des cristaux secondaires varie entre 1 et 50 μm selon le type de mécanisme qui leur a donné naissance. Une dispersion de leur vitesse de croissance a été démontrée, mais non encore comprise. Ces mécanismes sont encore l'objet de nombreuses études, et leur compréhension ouvrira de nouvelles voies d'applications pratiques comme par exemple la séparation de plusieurs solutés présents au sein d'une même solution.

I-2-4-2- Expression de la vitesse de germination secondaire

A l'heure actuelle, la germination secondaire est toujours quantifiée par une loi empirique. D'après [GARSIDE et DAVEY, 1980], quel que soit le type de mécanisme envisagé, la vitesse de germination secondaire peut toujours s'écrire sous la forme :

$$B_{II} = k_2 f(\text{Géom}). (C - C_{eq})^m . M_j^p . N^h$$

où $f(\text{Géom})$ représente un facteur géométrique dépendant de la forme du réacteur et de l'agitateur, M_j est le moment d'ordre j de la distribution granulométrique, et N la vitesse de circulation du fluide (agitation ou pompage).

Dans la plupart des cas, on a

$$\begin{aligned} 0,5 < m < 2,5 \\ 2 < j < 4 \\ 1 < p < 2 \\ 0 < h < 8 \end{aligned}$$

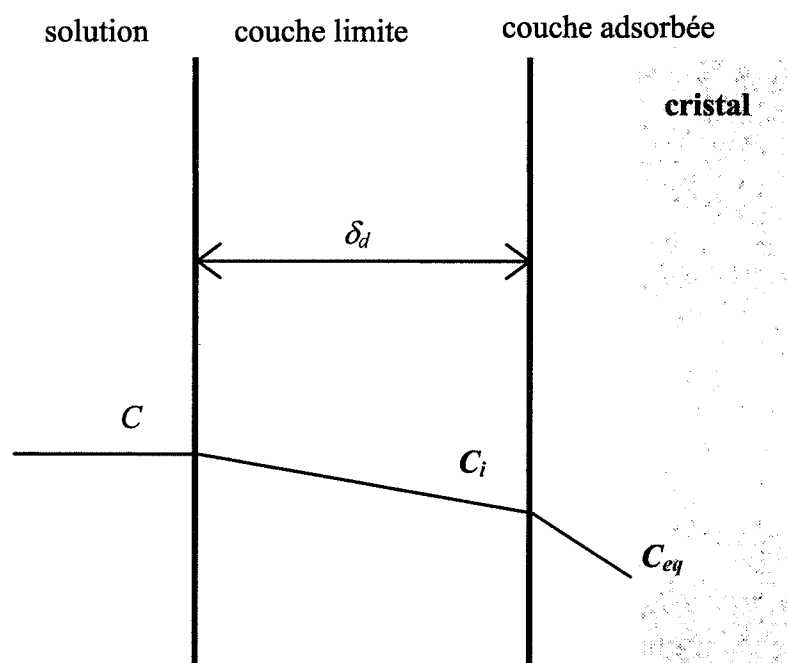


Figure 1-8 : Profil de concentration au voisinage d'un cristal en croissance

La valeur de p est en général proche de l'unité, ce qui traduit la prédominance des collisions cristal/parois (ou agitateur) par rapport aux collisions cristal/cristal ($p = 2$).

D'autres paramètres peuvent encore intervenir dans la quantification de la germination secondaire, tels les modules d'élasticité des cristaux ou les inclusions de solution à l'intérieur des cristaux qui créent des points de rupture.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour la prédiction des vitesses de germination secondaire lors du dimensionnement de réacteurs de cristallisation. Par exemple, vitesse d'agitation constante, dissipation d'énergie turbulente constante, vitesse d'agitation égale à la vitesse minimale de mise en suspension, etc. Ces différents protocoles expérimentaux tendent à relier la vitesse de germination secondaire aux dimensions du cristalliseur (diamètre T) sous la forme d'une loi puissance : $B_{II} \propto T^q$.

L'exposant q varie alors entre des valeurs négatives (-1 à -0,05) et positives (0 à +3) selon le critère de dimensionnement utilisé [GARSIDE, 1985].

I-2-5- Croissance cristalline

I-2-5-1- Influence des phénomènes de diffusion dans la croissance des cristaux, [MERSMANN 1994 ; GARSIDE 1971, 1984, 1985]

La croissance cristalline en solution sursaturée agitée est un phénomène complexe qui n'est toujours pas bien compris à l'heure actuelle. De nombreuses étapes peuvent être prises en compte lorsqu'on veut modéliser la croissance, parmi lesquelles des phases de diffusion des espèces solvatées au sein de la couche limite puis dans la couche d'adsorption entourant le cristal, puis adsorption de ces espèces, qui peuvent ensuite diffuser en surface du cristal, auxquelles s'associe une rétrodiffusion des molécules d'eau libérées [MULLIN, 1972 ; 1975].

La croissance d'une surface cristalline se déroule suivant un protocole de transport diffusionnel et convectif des entités en solution sursaturée, puis intégration de ces espèces à la surface du cristal. Selon les conditions hydrodynamiques, la sursaturation ou simplement les espèces étudiées, le phénomène de croissance peut être limité soit par la diffusion, soit par l'intégration ou encore simultanément par les deux étapes (**figure 1-8**). On se trouve alors dans le cas typique de deux résistances au transfert de matière en série.

Dans le cas de particules sphériques de rayon R , et en supposant que l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ_d entourant ces particules est négligeable devant R , il est possible d'exprimer les quantités de matière transportées depuis la solution jusqu'au cristal à travers les surfaces d'échange (toutes deux égales à $4\pi R^2$) :

- débit molaire de transport externe : $F_T = 4\pi R^2 k_d (C - C_i)$

- débit molaire d'intégration au cristal : $F_I = \frac{4\pi R^2}{\mathcal{V}_m} G$

où G représente la vitesse linéaire moyenne de croissance des cristaux, $\mathcal{V}_m$ leur volume molaire et k_d le coefficient de diffusion molaire.

En régime permanent, le débit molaire global est $F = F_I = F_T$ puisqu'il n'y a pas d'accumulation dans la couche limite.

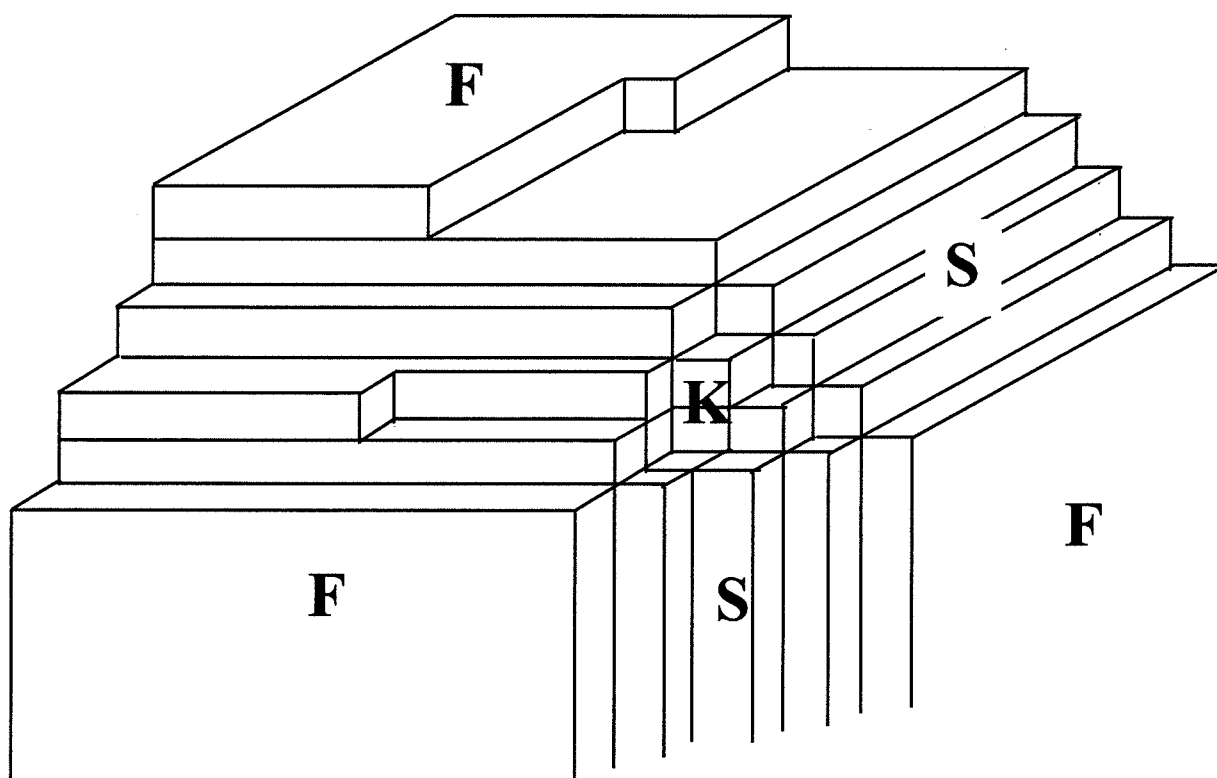


Figure 1-9 : Les sites de croissance cristalline, [BOISTELLE, 1985]

I-2-5-2- Croissance cristalline limitée par l'intégration

Dans ce cas, le transport externe de matière est très rapide devant l'étape d'intégration au cristal, aussi la couche limite de diffusion est-elle inexistante. On a alors $C_i = C$, la croissance cristalline est déterminée par la structure de l'interface cristal/solution.

La croissance est décrite par un modèle de diffusion de surface en trois étapes :

- adsorption de l'espèce à la surface du cristal
- diffusion de l'espèce adsorbée vers un site de croissance (marche ou cran)
- incorporation de l'espèce à la marche.

La probabilité de rencontrer un site de croissance dépend essentiellement de l'état de rugosité de la surface. La théorie des Periodic Bond Chains ([HARTMAN et PERDOCK, 1955]) permet de répartir les faces en trois groupes : les faces lisses F, les marches S et les faces parfaitement rugueuses K. Une surface rugueuse est riche en sites de croissance (kinks) et peut induire une croissance continue, alors qu'une surface lisse (F), à l'échelle moléculaire, ne présente des sites de croissance qu'en certaines localisations précises, ce qui conduit à une croissance beaucoup plus difficile (figure 1-9).

Le modèle Solid On Solid développé par [JACKSON, 1958] et [TEMKIN, 1964] caractérise l'état de rugosité de la surface cristalline à l'aide d'un *facteur entropique de surface*, α .

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} \text{ où } \varepsilon = \frac{\phi_{ss} + \phi_{ll}}{2} - \phi_{sl}$$

où ε permet de quantifier l'intensité de l'interaction liquide/solide.

ϕ_{ss} , ϕ_{ll} , ϕ_{sl} désignent respectivement les énergies d'interaction entre molécules de la phase solide, de la phase liquide et entre solide et liquide.

Trois cas se présentent selon les valeurs de α , pour lesquels la vitesse linéaire de croissance s'exprime différemment en fonction de la sursaturation relative σ .

- **Les petites valeurs de α ($< 3,2$)** sont représentatives de surfaces rugueuses, entièrement couvertes de kinks, où prendra place une croissance continue.

Dans ce cas, la vitesse de croissance s'exprime linéairement en fonction de la sursaturation :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g \cdot \sigma$$

- **Pour les valeurs intermédiaires de α (entre 3,2 et 5) et de fortes sursaturations**, un phénomène de germination bidimensionnelle à la surface du cristal est possible. La croissance du cristal peut alors se faire par croissance d'un germe, c'est-à-dire l'expansion d'une nouvelle couche cristalline sur toute la surface à partir de l'incorporation de nouvelles entités autour du germe initial. Il peut également s'agir d'un mécanisme de recouvrement de germes : des germes apparaissent en plusieurs endroits de la surface, mais ne s'étendent pas. La croissance du cristal se fait alors par intégration de nouveaux germes sur les sites disponibles à la surface. Enfin les deux processus peuvent avoir lieu simultanément.

[OHARA et REID, 1973] ont déterminé trois cas principaux, pour lesquels la vitesse de croissance s'exprime suivant la relation :

$$G = \frac{dL}{dt} = A \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) \sigma^p$$

- Dans le cas d'un modèle à un seul germe critique, la croissance se fait par intégration des espèces autour de celui-ci. La vitesse d'expansion de la couche ainsi formée est élevée et on a $p = 1/2$.
 - Dans le cas de plusieurs germes, le mécanisme de croissance se fait par recouvrement de la surface par d'autres germes de taille critique, qui ne croissent pas. On a alors $p = -3/2$.
 - Enfin, dans le cas où les deux phénomènes sont simultanés, on a possibilité de recouvrement de germes : les germes existants s'étendent sur la surface et de nouveaux germes peuvent se former sur une couche non encore complète. Le modèle s'applique alors sous le nom de Birth and Spread (B+S) ou Nuclei Above Nuclei, et la valeur de l'exposant correspondante est $p = 5/6$.
- **Les grandes valeurs de α (> 5)** caractérisent des interactions liquide-solide beaucoup plus faibles que les interactions moléculaires au sein d'une seule phase. La surface est alors pratiquement lisse et la croissance ne peut avoir lieu qu'en présence de marches. Celle-ci est attribuée à l'existence de dislocations vis dans le cristal, qui va générer une croissance en spirale. [BURTON, CABRERA et FRANK, 1951] ont établi un modèle adapté à une telle situation, en considérant ces défauts comme une source permanente de sites favorables à la croissance. Le calcul de la vitesse linéaire de croissance conduit à une relation de la forme :

$$G_{BCF} = \frac{dL}{dt} = k_g \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)$$

où k_g et σ_c sont des paramètres dépendant en particulier de la température, de la taille des espèces adsorbées, de leur concentration, de la distance entre deux sites de croissance ou encore du libre parcours moyen d'une espèce adsorbée.

Deux cas limites se présentent dans lesquels cette expression peut être simplifiée :

- à faible sursaturation, $\sigma \ll \sigma_c$ on obtient une loi parabolique $G_{BCF} = k_g \sigma^2$
- à forte sursaturation, $\sigma \gg \sigma_c$ on obtient une loi linéaire $G_{BCF} = k_g \sigma$

I-2-5-3- Expression générale de la vitesse de croissance

Ainsi, au vu de ces différentes théories, il est souvent possible d'écrire la cinétique de croissance

sous la forme d'une loi puissance : $G = \frac{dL}{dt} = k_g \sigma^i$, avec

$i = 1$ dans le cas d'une croissance avec limitation diffusionnelle à l'interface

$i = 1$ ou 2 dans les deux cas limites de la théorie BCF

$i = 5/6$ dans le cas de la théorie B+S sur un certain domaine de sursaturation.

I-2-6- Agglomération

I-2-6-1- Les différents mécanismes mis en jeu

L'agglomération des particules relève d'un mécanisme très complexe qui dépend de nombreux paramètres (agitation, taille des particules, sursaturation, quantité de cristaux formés...). Son influence sur la distribution en taille des particules est importante et il est donc indispensable de la prendre en compte.

Nous ne pouvons détailler la théorie qui régit ce phénomène car elle fait l'objet d'ouvrages complets, mais il apparaît néanmoins intéressant d'en rappeler les grandes lignes [SAINT-RAYMOND, 1995].

L'agglomération est la conséquence de collisions cristal/cristal dans des suspensions de particules en solution sursaturée. Elle a lieu en général après l'apparition de particules provenant de la germination primaire. C'est à elle que nous allons nous intéresser par la suite. Nous pouvons décomposer ce phénomène en plusieurs étapes.

I-2-6-1-a- Mécanismes de chocs entre les cristaux

On distingue deux mécanismes qui sont :

- **l'agglomération péricinétique** causée par le mouvement brownien de particules primaires submicroniques monodisperses, soumises à des collisions au sein d'une solution au repos. Ce phénomène est donc contrôlé par la diffusion.
- **l'agglomération orthocinétique** induite par des forces de mécanique des fluides agissant sur les particules. Ce phénomène est contrôlé par des forces de cisaillement et a lieu dans une solution « en mouvement ». Il est incontournable au sein de cristalliseurs industriels caractérisés par de fortes contraintes de cisaillement, particulièrement au voisinage des agitateurs.

I-2-6-1-b- Cohésion de l'agglomérat

La seconde étape est le maintien d'une unité entre les deux cristaux parents qui forment l'agglomérat. Celle-ci est assurée par une force de cohésion résultant d'un équilibre entre plusieurs forces physico-chimiques.

Ultérieurement, l'agglomérat peut encore évoluer vers une particule unique par intégration de molécules pour former un pont cristallin entre les deux cristaux parents. Ce phénomène de coalescence est gouverné par la cinétique de croissance des cristaux et dépend fortement de la sursaturation.

I-2-6-1-c- Brisure des agglomérats

Enfin, sous des actions mécaniques diverses, l'agglomérat peut, au contraire, se dissocier en ses deux cristaux parents, il y a alors rupture. En effet, les expérimentateurs observent pratiquement toujours une taille maximale d'agrégats, qu'ils attribuent à la brisure des agglomérats. Celle-ci est régie par deux paramètres dont la modélisation divise encore les auteurs :

- **le mouvement du fluide** et, en particulier à forte agitation, les contraintes de cisaillement générées par des gradients de vitesse locale. Cette influence se traduit par les variables ε (dissipation d'énergie turbulente) et μ (viscosité du fluide).
- **la taille et la forme des agglomérats** (diamètre extérieur, dimension fractale, distance séparant les particules primaires, etc..) qui vont influencer sur le type de fragmentation (érosion de surface ou brisure des agglomérats en plusieurs fragments).

I-2-6-2- Aspect physico-chimique

La formation d'un agrégat est le résultat de la combinaison de deux potentiels principaux.

- Les particules sont soumises à une force électrostatique attractive de LONDON-VAN DER WAALS. Cette force de type dipôle induit / dipôle induit relève des propriétés physiques intrinsèques des atomes constituant les particules. Elles sont décrites par la mécanique quantique et la physique ondulatoire. Le potentiel attractif entre deux particules n'a pu être calculé que dans certaines géométries simples (par exemple pour deux sphères de même rayon, [HAMAKER, 1937]).
- D'autre part, la formation des agglomérats est limitée par une force répulsive, elle aussi de type électrostatique, qualifiée d'interaction de la double couche. La surface des particules est porteuse de charges générant un potentiel de surface, celui-ci engendre la formation d'une couche externe de liquide, composée de contre-ions, de manière à maintenir la neutralité de la solution. Les particules acquièrent finalement un potentiel de surface apparent (assimilé au potentiel ζ) qui est l'origine de la force répulsive entre deux particules. Ainsi, le potentiel résultant de la combinaison de ces deux types d'interactions peut revêtir plusieurs allures et, en particulier, présenter une barrière énergétique que les particules devront franchir pour s'agglomérer.

I-2-6-3- Aspect hydrodynamique

La dynamique des fluides influe à double titre sur les propriétés agglomérantes d'une suspension.

- Elle gère tout d'abord la nature et la fréquence des collisions, selon que le mouvement des particules est de type brownien ou soumis à un écoulement laminaire ou turbulent.
- D'autre part, des interactions dynamiques visqueuses introduisent une résistance au mouvement de deux particules allant à la rencontre l'une de l'autre.

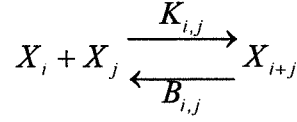
Pour rendre compte de ces effets, on calcule la fréquence de collision entre une particule i (de taille a_i) et une particule j (de taille a_j). Celle-ci est exprimée sous la forme d'un produit de deux termes : $J = J^0 \cdot \alpha_{ij}$ où :

J^0 est la fréquence de collision calculée par [SMOLUCHOVSKI, 1917] dans le cas d'un écoulement sous cisaillement sans interaction électrostatique, ni hydrodynamique,

α_{ij} est le facteur d'efficacité de collision (ou de capture) rendant compte des autres contributions.

I-2-6-4- Aspect cinétique

Nous reprenons la théorie développée par SMOLUCHOVSKI dans le cadre de rencontres bi-particulaires. Il s'agit d'un modèle simple composé d'étapes successives, dont chacune peut être représentée par une écriture quasi-réactionnelle :



X_i représente un agglomérat de i particules

$K_{i,j}$ est le noyau d'agglomération, $B_{i,j}$ est le noyau de fragmentation, tous deux assimilables à des constantes cinétiques.

La formation d'une particule X_i procède donc de deux mécanismes :

- l'agglomération de deux particules plus petites suivant $X_j + X_{i-j} \xrightarrow{K_{j,i-j}} X_i$ ($j \leq i$), de constante cinétique $K_{j,i-j}$
- la fragmentation d'une particule plus grosse $X_k \xrightarrow{B_{i,j}} X_i + X_j$ ($j = k-i$), de constante cinétique $B_{i,j}$.

Il est alors très facile de relier la fréquence de collisions à la concentration numérique n_j de l'espèce X_j suivant : $J_{i,j} = K_{i,j} \cdot n_i \cdot n_j$

L'équation bilan de population relative à l'agglomération peut alors s'exprimer par une sommation de toutes les contributions à la formation ou la disparition d'une entité X_i . C'est l'équation de SMOLUCHOVSKI :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-j} n_j n_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{i,k} n_i n_k + \sum_{k=1}^{\infty} B_{i,k} n_{i+k} - \sum_{k=1}^{i-1} B_{k,i-k} n_k$$

Si on néglige le processus de fractionnement, on obtient une expression du processus d'agglomération irréversible :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-j} n_j n_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{i,k} n_i n_k$$

Enfin, en passant à une formulation continue introduite par [MÜLLER, 1928], l'agglomération d'une particule de volume v' et une particule de volume v'' pour former un agglomérat de volume $v = v' + v''$ s'écrit :

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = A_g = \frac{1}{2} \int_0^v K(v-v', v') n(v-v') \cdot n(v') \cdot dv' - n(v) \cdot \int_0^{\infty} K(v, v') n(v') \cdot dv'$$

Il ne reste donc qu'à exprimer le noyau d'agglomération adapté aux conditions dans lesquelles on veut évaluer l'influence du phénomène d'agglomération.

I-2-6-5- Expression du noyau d'agglomération

De nombreux auteurs ont proposé différentes formulations mathématiques des noyaux d'agglomération à partir de modèles physiques de rencontre de deux particules. Il en ressort une classification en deux groupes suivant le type d'écoulement considéré.

- les noyaux browniens : qui prennent en compte ou non les interactions particulières,
- les noyaux turbulents, étudiés en particulier par [CAMP et STEIN, 1943], qui supposent que les collisions entre particules ont lieu au sein des petits tourbillons isotropes correspondant à l'échelle de KOLMOGOROV. Ils considèrent le mouvement du fluide dans ces tourbillons comme laminaire et adaptent l'étude de SMOLUCHOVSKI sur la collision de particules en écoulement laminaire sous cisaillement à l'écoulement turbulent, en introduisant la notion de cisaillement turbulent.

Ils proposent alors un noyau d'agglomération analogue à celui établi par SMOLUCHOVSKI :

$$K_{i,j}^0 = \frac{4}{3} \gamma (r_i + r_j)^3$$

D'autres auteurs se sont consacrés à des études analogues, en se plaçant dans des conditions de travail un peu différentes. Nous ne reprendrons pas leur résultats ici.

Exprimons enfin le gradient de vitesse sous cisaillement moyen en reprenant les résultats de [LANDAU *et al.*, 1984] qui, à l'aide d'une description statistique de la turbulence, ont obtenu :

$\gamma = \sqrt{\frac{2}{15}} \frac{\varepsilon}{\nu}$ où $\varepsilon \approx N_p \cdot \frac{\omega^3 D_a^5}{V_L}$ est la dissipation spécifique d'énergie turbulente [BALDI *et al.*, 1978] ; ν est la viscosité cinématique du fluide, V_L représente le volume du réacteur, D_a est le diamètre de l'agitateur, N_p son nombre de puissance et ω la vitesse d'agitation (s^{-1}).

Nous reviendrons ultérieurement sur l'expression de ce noyau d'agglomération, ainsi que sur la formulation du facteur d'efficacité de capture dans le cadre restreint de notre modèle.

I-3- MODELES CINETIQUES DE FORMATION DES HYDRATES DE GAZ

I-3-1- Introduction

La cristallisation des hydrates de gaz a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Alors que la thermodynamique de la formation de ces composés est établie de manière pratiquement unanime, la cinétique de ce phénomène en est encore au stade des expérimentations et des conjectures.

Il existe actuellement six laboratoires qui étudient la cinétique de formation des hydrates de gaz de façon permanente. Les équipes de BISHNOI et de SLOAN ont été les premières à s'intéresser à ce sujet après avoir essentiellement travaillé sur la thermodynamique de la formation. Les travaux de SKOVBOG, NZIHOU, HERRI et GAILLARD sont plus récents.

Après les premières études phénoménologiques menées par les précurseurs, qui s'attachaient essentiellement à établir des cinétiques macroscopiques en termes d'avancement de la réaction globale (ou de consommation de gaz), les travaux de recherche menés plus récemment s'accordent à considérer le phénomène comme un analogue à la cristallisation qui peut être subdivisé en deux processus : la germination - c'est à dire la cinétique de formation de nucléi stables de taille critique à partir des espèces présentes dans la solution - , puis la croissance de ces nucléi pour former le cristal macroscopique [SLOAN et FLEYFEL, 1991 ; BISHNOI *et al.*, 1996].

Nous reprendrons tout d'abord les travaux portant sur la germination primaire des premiers cristaux : résultats expérimentaux et modélisations.

Ensuite, nous décrirons les études portant sur les mécanismes de formation après que les premiers cristaux soient apparus, depuis les premières expérimentations et les premières interprétations, jusqu'aux modèles actuels, beaucoup plus élaborés. Dans cette partie, nous commencerons par présenter les appareillages utilisés car le dimensionnement des réacteurs, la façon de mettre en contact le gaz et le liquide, et la vitesse d'agitation peuvent être à l'origine de différences entre les résultats de chaque équipe.

I-3-2- Cinétique de germination des premiers cristaux

I-3-2-1- Introduction

La germination est un processus qui met en jeu des entités de très petites tailles. En effet, le germe critique (au sens de VOLMER), a une taille de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètres. [NERHEIM *et al.*, 1992], en utilisant la spectroscopie de corrélation de photons, ont pu mettre en évidence l'existence de germes d'hydrates dont la taille varie entre 30 et 50 nm.

Nous avons pu voir que la cinétique de germination se traduisait, au niveau macroscopique, par l'existence d'une période de latence. Cette période sépare le moment où l'on porte le système dans la zone de formation du moment où l'expérimentateur constate l'apparition des premiers cristaux (apparition d'une turbidité en solution).

Cette cinétique dépend essentiellement des propriétés intrinsèques de l'eau, à la fois constituant majoritaire des hydrates de gaz et solvant, et en particulier de sa capacité à s'organiser en polyèdres par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

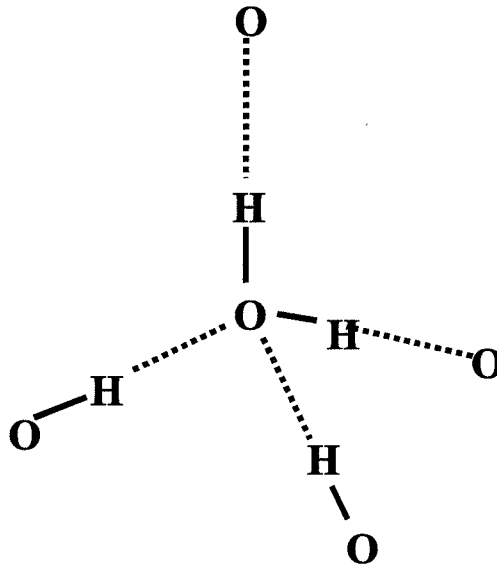
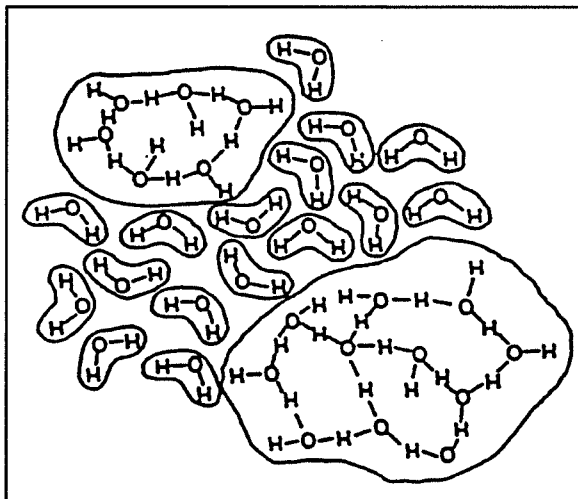
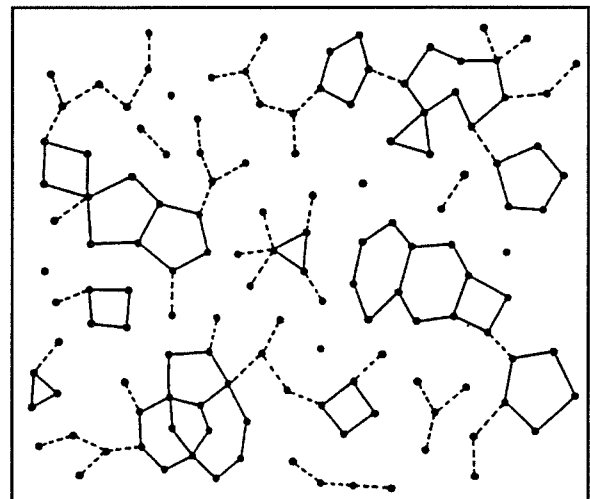


Figure 1-10 : La liaison hydrogène.



La théorie des icebergs,
[NEMETHY et SCHERAGA, 1962]



L'eau, continuum de liaisons hydrogène,
[STILLINGER, 1980]

Figure 1-11 : La structure moléculaire de l'eau.

La bibliographie que nous allons présenter concerne tout d'abord une présentation rapide du phénomène de « clustering », en rapport avec la structure moléculaire de l'eau, puis nous présenterons un mécanisme moléculaire permettant de schématiser la germination des hydrates de gaz à partir de la glace. Enfin, nous décrirons quelques études expérimentales antérieures concernant l'étude de la période de latence en fonction des grandeurs que maîtrise l'expérimentateur : écart à l'équilibre, vitesse d'agitation, « histoire thermique » des solutions et ajout de particules étrangères.

I-3-2-2- Le phénomène de « clustering »

La grande analogie existant entre la structure moléculaire des hydrates de gaz et celle de la glace a incité de nombreux auteurs à s'intéresser aux mécanismes de refroidissement de l'eau.

I-3-2-2-a- La liaison hydrogène

La liaison hydrogène assure une cohésion entre les molécules d'eau, qui est responsable des propriétés spécifiques de ce solvant : fortes températures de fusion et d'ébullition, capacité calorifique élevée, etc. Les molécules d'eau étant constituées uniquement d'atomes d'hydrogène et d'oxygène, elles sont à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. La configuration géométrique non linéaire de la molécule favorise l'établissement de toutes les liaisons hydrogène possibles. Chaque doublet libre de l'atome d'oxygène se lie avec un atome d'hydrogène voisin et chacun des deux H est aussi lié à un atome O d'une molécule voisine. On aboutit ainsi à une symétrie tétraédrique, où l'atome O d'une molécule occupe le centre d'un tétraèdre régulier, dont les sommets sont les atomes d'oxygène des molécules avoisinantes (**figure 1-10**). Ainsi, un réseau tridimensionnel peut se mettre en place, comme dans le cas de la glace ou des hydrates.

*I-3-2-2-b- La structure moléculaire de l'eau (**figure 1-11**)*

[NEMETHY et SCHERAGA, 1962] considéraient l'eau comme un milieu discontinu, au sein duquel coexistaient des agrégats de molécules, reliées par liaison hydrogène, et des monomères ; c'est la « théorie des icebergs ». A partir de ces hypothèses, [MAKOGON, 1974] a établi un mécanisme moléculaire de formation de la glace (**figure 1-12**), et l'a extrapolé au cas de l'encapsulation de gaz qui donne naissance aux hydrates. Ces schémas ont été invalidés par des simulations moléculaires, mais l'idée d'une germination séquentielle, par intégration progressive de molécules d'eau dans un cluster, jusqu'à l'obtention du germe stable, reste d'actualité. Elle rejoint le processus de germination continue exposé au paragraphe I-2. [RODGER, 1999] a montré récemment qu'un ordre résiduel subsiste après la dissociation d'hydrates, sous la forme d'agrégats dont la structure est proche de celle de la glace.

Actuellement, l'eau est plutôt considérée comme un milieu continu dans lequel les molécules demeurent associées par liaison hydrogène, sous forme de tétraèdres, qui subissent des distorsions et elongations en fonction des variations de pression ou de température (**figure 1-11**). Un réseau tridimensionnel se constitue entre ces tétraèdres, et une modélisation statistique rend compte de l'équilibre entre création et rupture des liaisons. [STILLINGER, 1980] montre que lors d'un refroidissement, ces tétraèdres s'assemblent en polygones à 5 ou 6 côtés essentiellement, générant ainsi un ordre local de l'eau. Cet ordre devient maximal dans le cas de la glace, chaque molécule étant associée à ses plus proches voisins par liaisons hydrogène. Dans le cas de la glace hexagonale ordinaire I (**figure 1-13**), le nombre de voisins liés est quatre, mais il existe d'autres types de glaces plus denses, dans lesquels ce nombre peut atteindre 8.

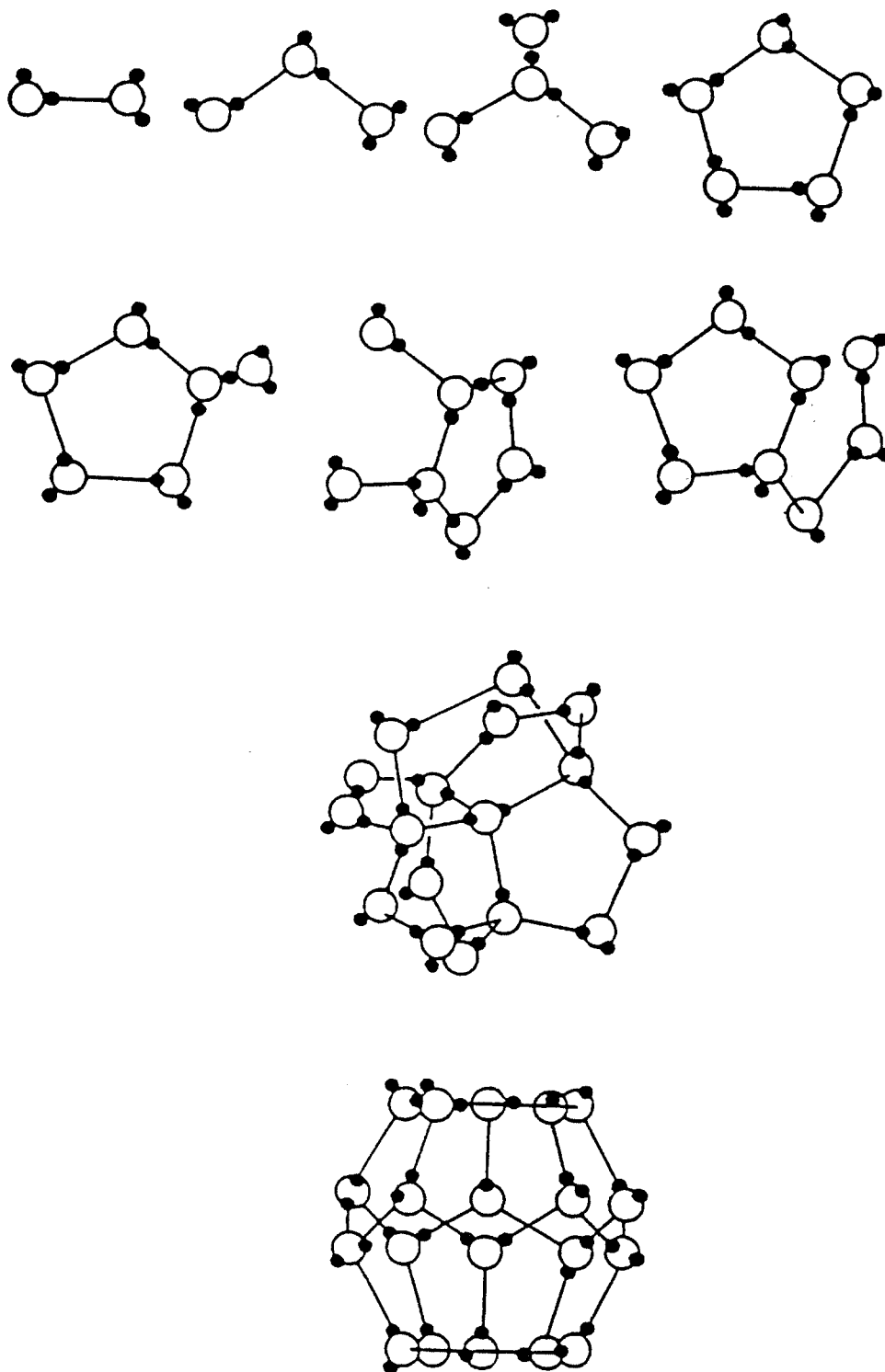


Figure 1-12 : Mécanisme de germination primaire au cours du refroidissement de l'eau.
Formation d'une cavité 5¹², [MAKOGON, 1974].

Associée à des simulations moléculaires, cette description explique les propriétés spécifiques de l'eau et en particulier son comportement en tant que solvant. Elle constitue par conséquent une première étape dans la compréhension de la formation des composés de type clathrates.

I-3-2-2-c- La solvation des molécules apolaires ; l'interaction hydrophobe

La solvation de molécules non polaires (gaz rares et hydrocarbures gazeux) est longtemps demeurée mystérieuse. Nous avons vu précédemment que la solubilité de ces gaz dans l'eau est très faible. Cependant, des expériences ont établi, dans le cas de gaz formateurs d'hydrates, qu'il est possible d'atteindre des concentrations en gaz dissous bien supérieures à la valeur d'équilibre, [ENGLEZOS et BISHNOI, 1988]. Les auteurs en ont conclu que la formation de clusters piègeait les molécules de gaz dans la solution. De plus, des considérations thermodynamiques montrent que la solubilisation de ces molécules engendre une variation d'entropie négative, c'est à dire un accroissement de l'ordre moléculaire [FRANKS, 1968]. Ce phénomène est plus marqué pour des molécules formant des hydrates que pour les autres de tailles comparables (H, He). Enfin, des simulations de dynamique moléculaire, par [LONG et SLOAN, 1993], font apparaître que la présence de méthane dissous engendre la formation de clusters sphériques labiles des molécules d'eau liquide : les cages de solvation, similaires aux cavités des hydrates solides, dont la taille et le nombre de coordination dépendent de la taille des molécules de soluté. Ces auteurs ont vérifié que le nombre de coordination des molécules d'eau dans la cage de solvation est le même que dans la cavité la plus stable de l'hydrate. Le gaz dissous semble donc avoir un effet de promotion de structure.

Cet effet a été expliqué par le phénomène d'interaction hydrophobe. En présence d'une molécule de soluté non polaire, les molécules d'eau s'orientent de manière à « pointer » vers l'extérieur. Cette disposition permet de réorganiser localement le réseau de liaisons hydrogène, en favorisant les liaisons ultérieures, et par conséquent la formation d'une cage autour du soluté. Enfin, les solutés apolaires en solution s'attirent, ce qui permet la construction progressive des germes de cristal par partage des faces entre les cages de solvation (**figure 1-14**).

I-3-2-3- Les études expérimentales : influence des conditions opératoires

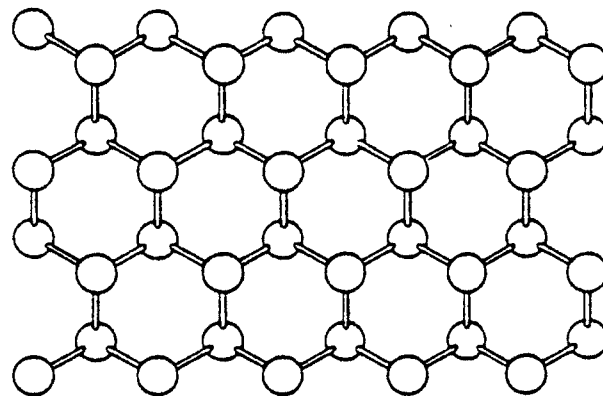
La plupart des expériences concernant la cinétique de formation des hydrates de gaz comportent une phase initiale de germination des cristaux. Aussi, de nombreuses données sont disponibles dans la littérature. Les différents auteurs se sont attachés à représenter l'influence des paramètres opératoires sur la période d'induction mesurée. Nous présentons une classification de ces résultats en fonction du paramètre envisagé.

I-3-2-3-a- Influence de l'écart à l'équilibre

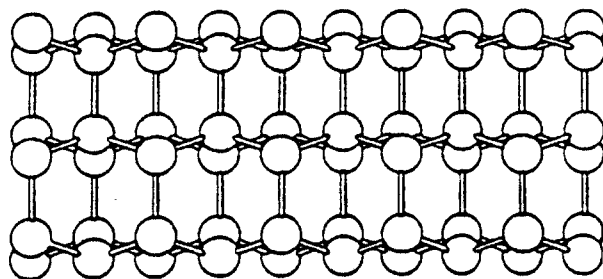
[MAJEED ET LINGELEM, 1988] ont examiné l'évolution du temps de latence en fonction du sous refroidissement ($T_{eq}(P_{exp}) - T_{exp}(P_{exp})$). Ils ont constaté :

- à faible sous refroidissement : pas de formation d'hydrate,
- à sous refroidissement intermédiaire : formation après une période de latence,
- à grand sous refroidissement : les hydrates se forment immédiatement.

L'existence d'une telle zone métastable est un résultat tout à fait classique en cristallisation qui traduit un contrôle des processus par la cinétique, cinétique qui est d'autant plus rapide que la force motrice (i.e. l'écart de pression par rapport à l'équilibre $P_{exp} - P_{eq}$, ou dans ce cas le sous refroidissement) est importante.



vue de dessus



vue de côté

Figure 1-13 : Structure cristalline de la glace I.

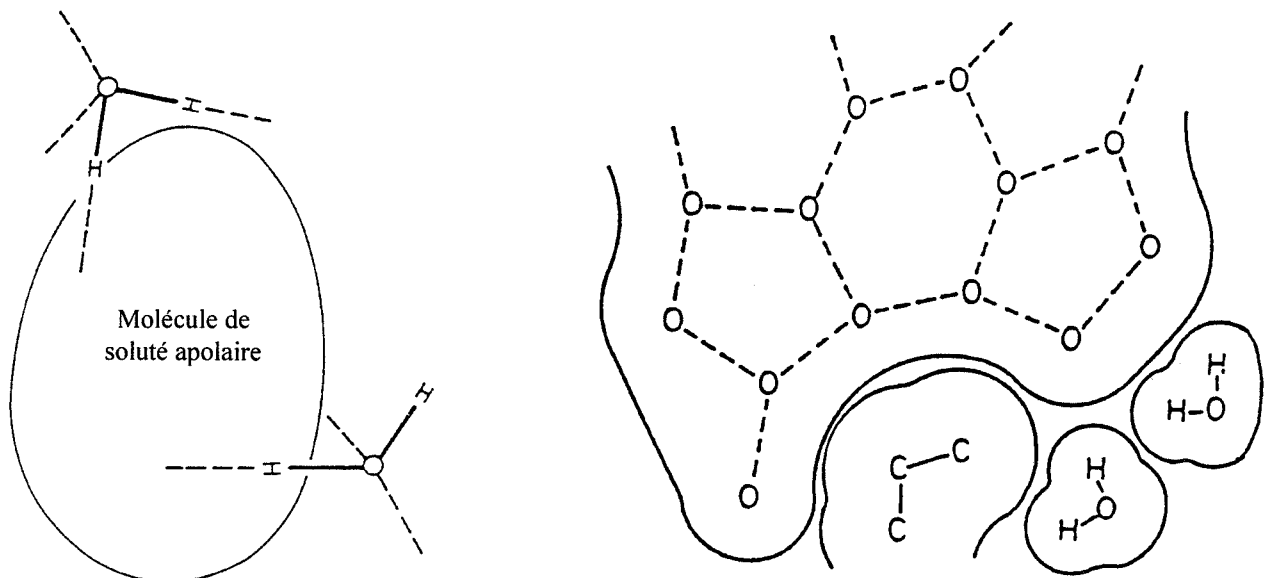


Figure 1-14 : Solvation des molécules apolaires : l'effet hydrophobe.

[POLIDORI, 1991], [SKOVBOG *et al.*, 1993], [NZIHO, 1994], [HERRI, 1996] et [JUSSAUME, 1999] ont vérifié ce comportement en étudiant les variations du temps de latence avec le degré de sous refroidissement et la pression. Sur la **figure 1-15**, on constate ainsi l'existence formelle d'une valeur critique de la sursaturation $S = C/C_{eq}$ en dessous de laquelle la solution est dans une zone métastable qui ne voit pas l'apparition des cristaux d'hydrates bien que ceux-ci soient thermodynamiquement stables pour toutes les valeurs de la sursaturation supérieures à 1.

I-3-2-3-b- Influence de la vitesse d'agitation

[NZIHO, 1994] (hydrate de cyclopropane) et [HERRI, 1996] (hydrate de méthane) ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur le temps de latence. Sur la **figure 1-15**, on peut comparer les largeurs des zones métastables entre les expériences (a : série 1) et (a : série 2) réalisées dans les mêmes conditions, avec la même solution et aux vitesses d'agitations respectives de 400 tr/min et 800 tr/min. Dans le cas d'une forte vitesse d'agitation, on n'observe aucune zone de métastabilité puisque la germination se produit dès que la sursaturation est supérieure à 1.

Dans le cas de la faible vitesse d'agitation, il existe une zone de métastabilité pour les sursaturations comprises entre 1 et 2 (temps de latence infini). On retrouve un résultat classique de cristallisation : l'agitation favorise la germination primaire (**figure 1-16**).

[SKOVBOG *et al.*, 1993] ont également vérifié que le temps de latence diminue lorsqu'augmente la vitesse d'agitation. Ils attribuent cet effet à l'augmentation de la surface de contact gaz/liquide, qui accélère le transfert du gaz depuis la phase gazeuse jusqu'au cœur de la solution.

I-3-2-3-c- Influence de l'histoire thermique

[VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1983] ont montré une influence de l'histoire thermique des solutions sur la durée précédant la formation des hydrates de méthane (**tableau 1-8**). Les auteurs ne précisent ni la coordonnée thermodynamique du test, ni la vitesse d'agitation. Si leurs résultats sont très qualitatifs, ils permettent néanmoins de conforter le raisonnement de MAKOGON qui stipule que la dissociation peut ne pas décomposer totalement l'état d'association du «tissu moléculaire» de la solution [SLOAN, 1990]. La période de latence est d'autant plus courte que l'eau avait antérieurement une structure plus ou moins ordonnée (glace fondue, hydrates dissociés). Elle est très grande lorsque l'eau a une structure complètement désordonnée (eau bi-distillée).

Ce comportement a été vérifié plus quantitativement par [NZIHO, 1994] pour l'hydrate de cyclopropane. L'auteur a effectué une série de mesures à même coordonnée thermodynamique et même vitesse d'agitation. Chaque expérience est séparée de la précédente par une étape de dissociation toujours conduite à même pression, mais à une température différente. Il a montré que le temps de latence augmentait lorsque l'on augmentait la température et la durée de la dissociation, c'est-à-dire lorsque l'on détruit de plus en plus l'organisation du tissu moléculaire.

Une autre tentative de quantification de cet état de dissociation partielle (quoique le milieu dissocié présente un caractère totalement limpide) a été effectué par [HERRI, 1993]. Après une première étape de formation conduite à l'identique (refroidissement isobare (95 bar) depuis l'ambiante jusqu'à la formation), les hydrates sont dissociés à 30 bar en suivant un profil de température qui les conduit dans la zone de dissociation plus ou moins longtemps et à plus ou moins haute température. Ensuite, l'auteur effectue une étape de deuxième formation (65 bar, 4 °C) dont il étudie le temps de latence. Il définit une intégrale de dissociation qui est l'intégrale sur le temps de l'écart entre la température suivie et la température d'équilibre.

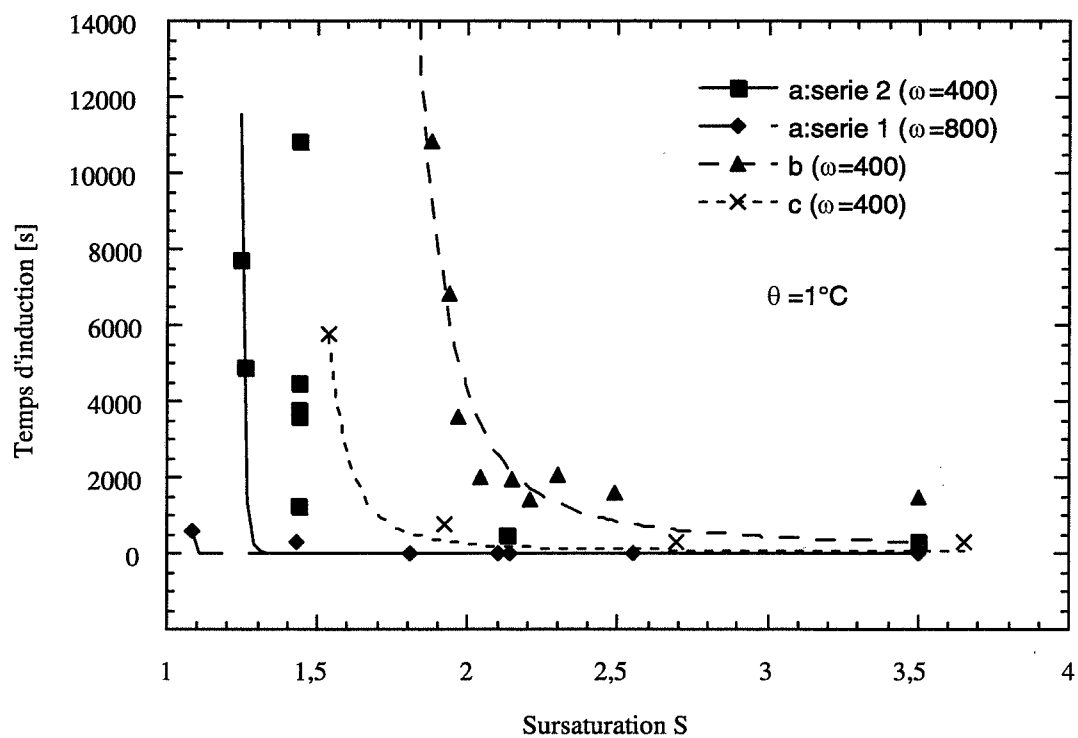


Figure 1-15 : Détermination expérimentale du temps de latence en fonction de la sursaturation $S = P_{exp} / P_{eq}$, [HERRI, 1996]

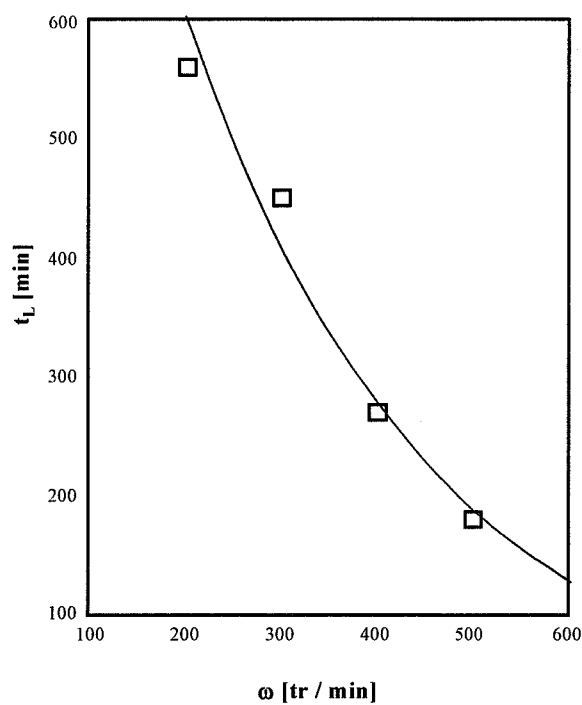


Figure 1-16 : Influence de la vitesse d'agitation sur le temps de latence, [NZIHOU, 1994]

(i) Temps de latence

État de l'eau	Temps d'induction (min)	Temps d'induction moyen (min)
eau froide du robinet (10-15°C)	6; 4; 5; 4,75	4,95
eau chaude du robinet (env, 50°C)	20,5; 15,75	18,13
eau distillée double	4,5; 11,75; 19	11,75
glace fondue (*)	0,75	0,75
hydrates dissociés (**)	2,5	2,5
hydrates dissociés (***)	0,00	0,00

(*) l'expérience commence juste après la fusion complète de la glace

(**) l'expérience commence juste après une étape de dissociation durant toute une nuit

(***) l'expérience commence après l'étape de dissociation

(ii) Vitesse de consommation

État de l'eau	Pression d'exercice (bar)	Température d'exercice (K)	vitesse de consommation (cm ³ .min ⁻¹) (§)
eau distillée double	60,2	274,3	157,9
hydrates dissociés	60,2	274,4	161,2
eau distillée double	39,9	274,1	49,4
hydrates dissociés	39,9	273,9	49,5

(§) La vitesse de consommation est reportée aux conditions standard de pression et de température

Tableau 1-8 : Influence de l'histoire thermique des solutions d'hydrate de méthane sur le temps de latence (i) et sur la vitesse de consommation (ii), [VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1983]

Intégrale de dissociation (°C.s)	Temps de latence (min)
15600	20
16250	15
18400	76
22400	70
25000	89
30700	109
21000	232
40600	544
58500	646

Tableau 1-9 : Influence de l'histoire thermique des solutions d'hydrate de méthane (caractérisée par l'intégrale de dissociation) sur le temps de latence, [HERRI, 1996]

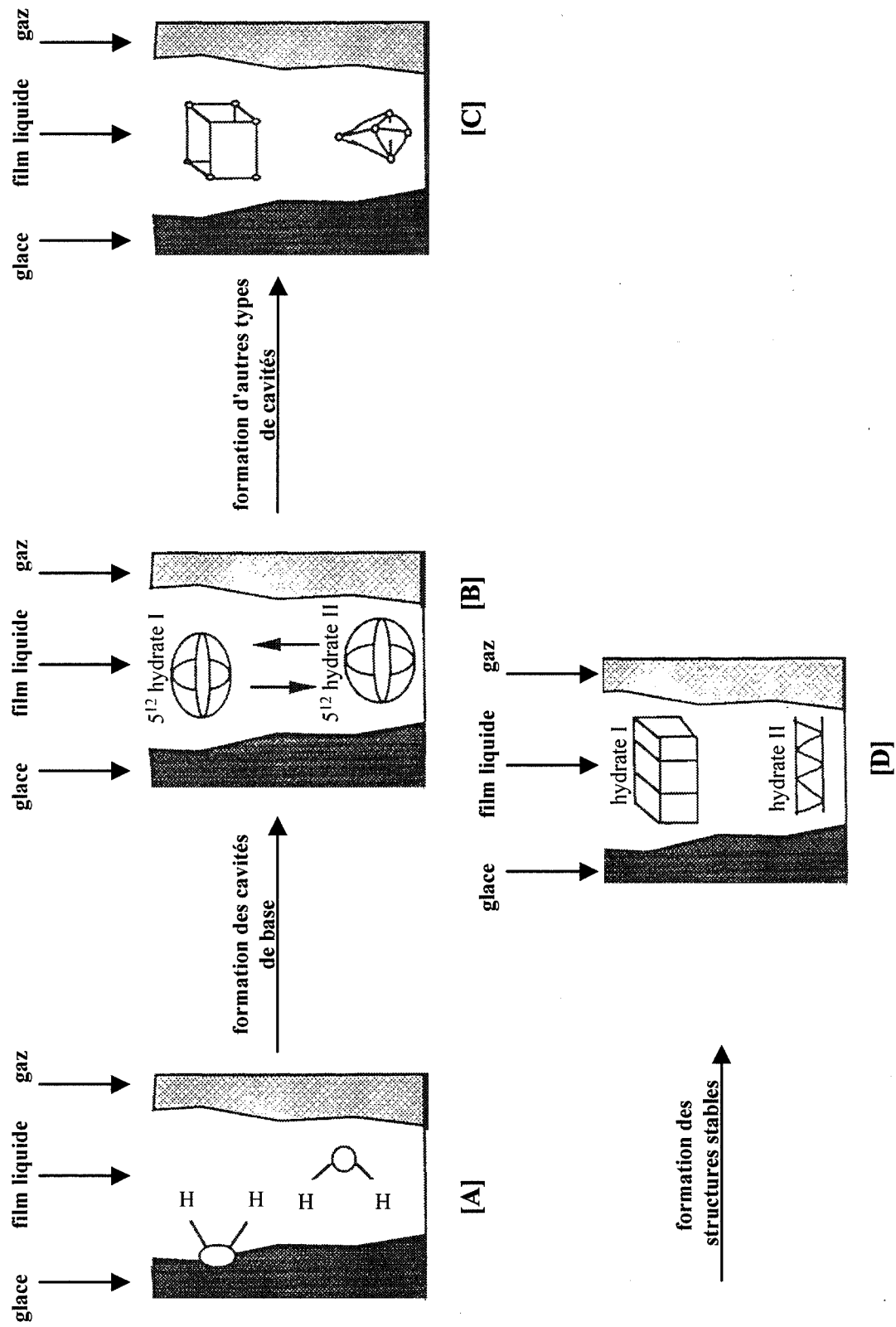


Figure 1-17 : Modèle de germination des hydrates à partir de la glace, [SLOAN *et al.*, 1991]

Il constate alors que plus l'intégrale de dissociation est grande, et plus le temps de latence est important et qu'il tend vers une valeur observée en germination primaire (**tableau 1-9**). Ceci signifie que si la solution est parfaitement limpide, il peut subsister en solution un ordre local qui favorise la germination.

I-3-2-3-d- Influence des particules étrangères

[POLIDORI, 1991] a étudié le temps de latence lorsque l'on introduit des corps solides dans le volume réactionnel liquide (hélices de Frenske en verre, rondelles de Plexiglas, lamelles en acier inox, sable de Fontainebleau et zéolite en poudre (faujasite NaY)). Elle a conduit ses expériences avec un faible écart à l'équilibre. En l'absence de corps solide, elle a observé un temps de latence infini. En présence de chacun de ces corps solides elle a observé soit un temps de latence nul, soit faible. L'introduction de particules solides dans le réacteur semble donc provoquer une cristallisation plus rapide, confirmant ainsi un mécanisme de germination primaire hétérogène. Cependant, [HERRI, 1993] n'a pas pu mettre en évidence un effet du sable sur le temps de latence.

I-3-2-4- Le modèle de germination des hydrates à partir de la glace [SLOAN et FLEYFEL, 1991]

A partir des connaissances concernant la structure moléculaire de l'eau, de la glace et l'hypothèse de promotion de structure par la solvation d'une molécule apolaire, l'équipe de SLOAN a proposé un premier modèle moléculaire de germination. Les auteurs ont examiné les résultats de la littérature [BARRER et EDGE, 1967] pour les hydrates de Ar, Kr et Xe formés à partir de glace, [FALABELLA, 1975] pour les hydrates de méthane, éthane, éthylène, acétylène, dioxyde de carbone, krypton et air, et ont mené une campagne d'expériences dans le cas du cyclopropane, qui a la particularité d'occuper à la fois les larges cages ($5^{12}6^2$) de la structure I et ($5^{12}6^4$) de la structure II. Ils réalisent leurs expériences à partir de la glace, de manière à réduire la durée de la période d'induction, mais supposent que le mécanisme dans le cas de l'eau liquide est similaire.

Ils ont alors établi un modèle « universel » de germination en trois étapes d'ordre cinétique 1, que nous détaillons pour le cas d'une espèce dissoute de petite taille (occupant une petite cavité 5^{12}).

La première espèce [A] est la glace fondue. Un milieu liquide est en effet nécessaire à la solvation du gaz et à la réorganisation des molécules d'eau depuis une structure hexagonale (provenant de la glace) vers une structure pentagonale (cavité 5^{12} de l'hydrate de gaz, espèce [B]). Selon la taille de la molécule solvatée, la cage 5^{12} peut s'étirer plus ou moins. Un probable équilibre entre les deux structures (I et II) est envisagé à ce stade. Cette seconde espèce instable évolue vers l'entité mère du cristal [C], soit par partage des côtés de la cage (sI), soit par mise en commun des faces (sII). Le monomère obtenu est instable et peut soit se dissocier pour conduire à la cage de solvation [B], soit s'agglomérer avec ses semblables pour conduire au germe stable [D]. Ce dernier pourra alors donner lieu à la croissance du cristal. Le même schéma peut être reproduit pour les autres types de cavités.

L'expression des cinétiques réactionnelles permet de calculer la concentration de chaque espèce et de déterminer la conversion de la glace en hydrate. Elle rend aussi compte des variations de temps d'induction mesurées pour les différents gaz étudiés.

Une représentation schématique de ce modèle est donnée sur la **figure 1-17**.

	BISHNOI <i>et al</i>		MONFORT (ENSIGC)	SKOVBOG (TECNICAL UNIV. OF DENMARK)	HERRI (EMSE) ou (*) SINQUIN (IFP)
Système d'étude	eau méthane et/ou éthane	eau cyclopropane ou éthane		eau méthane	eau méthane
Volume de liquide	300 ml	700 ml		1000 ml	2000 ml
Température d'exercice	[-5, 20 °C]	[-5, 20 °C]		[-20, 20 °C]	[-5, 20 °C]
Pression maximale	140 bar	12 bar		200 bar	100 bar
Type d'agitateur et vitesse d'agitation	barreau magnétique [0-600 tr/min]	tige plongeante (2 pales) [0-700 tr/min]		barreau magnétique ?	tige plongeante (4 pales) [0-1200 tr/min]
Autoclave	autoclave en acier avec 2 hublots de visualisation	autoclave en verre		autoclave en acier avec 4 hublots de visualisation	autoclave en acier avec 2 hublots de visualisation
Cellule de réaction	parois du réacteur (acier)	parois du réacteur (verre)		parois du réacteur (acier)	cellule en pyrex
Mesure de la taille des particules	non	oui granulomètre placé en dérivation sur une boucle de circulation (assurée par une pompe à engrenages).		Multi wavelength extinction technique	oui <i>in situ</i>
échange de matière entre le gaz et le liquide	<i>via</i> le ciel gazeux	<i>via</i> le ciel gazeux et par un diffuseur de bulles de gaz placé au fond du réacteur, sous l'agitateur		<i>via</i> le ciel gazeux	<i>via</i> le ciel gazeux
Maintien de la pression constante au cours de l'expérience	oui	oui		non	oui

(*) Le réacteur construit à L'Ecole des Mines de Saint-Etienne est une copie conforme de celui de l'IFP

**Tableau 1-10 : Bibliographie sur les appareillages d'étude de la cinétique de formation des hydrates
(réacteurs fermés ou semi-fermés).**

I-3-3- La formation des hydrates après l'apparition des premiers cristaux

I-3-3-1- Appareillages d'études cinétiques

Le **tableau 1-10** présente un récapitulatif des appareillages utilisés par les principaux auteurs travaillant sur la cinétique de formation des hydrates.

Ces auteurs possèdent tous le même type d'appareillage. Il s'agit d'une cuve cylindrique en acier ou en verre pouvant résister aux hautes pressions. Sa capacité varie entre 100 et 2000 cm³. Le volume réactionnel est composé d'un milieu gazeux et d'un milieu liquide. La phase liquide est généralement de l'eau, mais peut également contenir des hydrocarbures liquides et du sable pour reproduire un milieu pétrolier.

La plupart des autoclaves sont maintenant munis de hublots pour visualiser la cristallisation des particules. Il est à noter l'utilisation aujourd'hui abandonnée d'un réacteur totalement en verre qui permettait d'atteindre des pressions modérées (12 bar) tout en observant complètement l'évolution du milieu réactionnel [NZIHOU, 1994].

L'échange de matière entre le gaz et le liquide se fait généralement par l'interface liquide/gaz qui sépare le volume liquide du ciel gazeux. Il peut également se faire grâce à un diffuseur placé au fond du réacteur qui augmente en conséquence considérablement la surface d'échange : le gaz arrive par ce diffuseur et les bulles sont ensuite dispersées dans tout le volume liquide.

L'agitateur est soit un barreau magnétique placé sur le fond du réacteur, soit une tige plongeante munie de pales.

Le principe de l'étude cinétique adopté par tous les auteurs est de suivre la consommation en gaz qui accompagne la formation des hydrates. Pour les appareillages les plus simples, on mesure l'abaissement de pression. Pour les appareillages plus perfectionnés, la pression est maintenue constante et l'expérimentateur mesure alors la consommation en gaz grâce à un débitmètre qui complète la demande en molécules gazeuses.

Enfin, certains appareillages sont maintenant équipés d'un granulomètre qui permet de suivre l'évolution au cours du temps de la distribution en taille des particules. Ce granulomètre est placé soit *in situ*, soit sur une boucle de dérivation.

I-3-3-2- Données expérimentales

Jusqu'à un passé très récent, la façon de suivre la formation des hydrates consistait à analyser la quantité de gaz absorbée par la suspension, soit en mesurant l'abaissement de pression du ciel gazeux dans le cas des réacteurs fermés, soit en mesurant le débit de gaz nécessaire au maintien de la pression dans un réacteur semi-fermé. Ainsi, les données expérimentales dont nous disposons donnent essentiellement la vitesse de consommation initiale (au moment de la formation des premiers cristaux) en fonction des conditions de pression et de température.

[POLIDORI, 1991], pour l'hydrate de méthane, et [VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1985], pour l'hydrate d'éthane, ont observé l'accroissement de la vitesse de consommation avec une augmentation de pression ou une diminution de température.

Avec l'apparition des mesures granulométriques, on est passé des modélisations macroscopiques (i.e. de la vitesse d'absorption du gaz) à des modélisations microscopiques (i.e. du nombre et de la taille des particules). En effet, le granulomètre fournit une information globale sur la distribution en taille des particules. L'observation de l'évolution dans le temps de cette

distribution ne permet pas directement d'en déduire les mécanismes à l'origine de la cristallisation (i.e. germination primaire, secondaire, croissance, agglomération...). Ainsi, si on observe une amélioration très sensible de la compréhension des mécanismes de cristallisation des hydrates ([NZIHO, 1994], [HERRI, 1996], [GAILLARD, 1996]), il n'en reste pas moins vrai que la résolution des bilans de population implique des hypothèses simplificatrices qui méritent d'être étudiées et comparées.

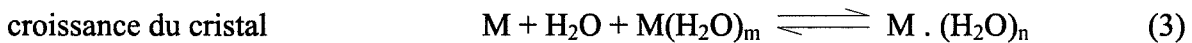
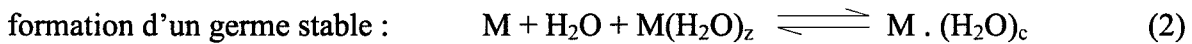
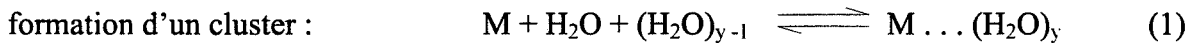
I-3-3-3- Les modèles macroscopiques

Les mesures de consommation gazeuse traduisent l'avancement de la réaction et les premiers auteurs ont développé des modèles empiriques, essentiellement sous la forme de corrélations expérimentales, pour quantifier l'influence de la pression ou de la température. Par exemple, [MILLER et SMYTHE, 1970] proposent, pour la croissance d'hydrate de CO₂ à partir de la glace, une loi cinétique globale du premier ordre de la forme :

$$\ln \frac{P_0 - P_\infty}{P(t) - P_\infty} = kt$$

où P_0 , P_∞ et $P(t)$ sont respectivement les pressions initiale, d'équilibre et à l'instant t .

Cependant, la compréhension du mécanisme de la cristallisation n'était pas du tout intégrée dans ces premières modélisations, ce qui leur ôtait tout caractère prédictif. [VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1983] ont été les premiers à proposer une modélisation permettant de relier la mesure macroscopique de la vitesse de consommation au comportement microscopique des particules en introduisant un schéma réactionnel qui intègre la germination primaire (étapes 1 et 2) et la croissance (étape 3) :



Ils expriment alors la vitesse de consommation du gaz suivant l'équation cinétique :

$$r = k_r a_s [H_2O]^m [H_2O]_c^n [M]^q$$

Cependant, il leur était impossible de calculer la concentration en clusters $[H_2O]_c$ et ils ont dû recourir à une expression empirique de cette vitesse :

$$r = A a_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a}{\Delta T^b}\right) P^\gamma$$

I-3-3-4- Les modèles microscopiques

Ces modèles prennent en considération les mécanismes de transfert des entités, depuis la phase gazeuse, jusqu'à l'intérieur du cristal. Ils sont décomposés en plusieurs étapes de diffusion et d'absorption essentiellement.

I-3-3-4-a- Le modèle de SLOAN

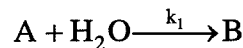
[SLOAN, 1990] a repris la description moléculaire de la croissance des hydrates de gaz initialement proposée par [BARRER et EDGE, 1967] qui supposent que la surface du cristal est formée de petites cavités partielles dans lesquelles sont piégées les molécules de gaz. Il ne manque que quelques molécules d'eau pour compléter cette structure, empêcher la molécule de gaz d'en sortir et reformer un nouveau site d'absorption. Il suggère un mécanisme à quatre étapes :

⇒ étape 1

Les molécules d'eau diffusent à la surface de l'hydrate. Cette étape offre une résistance négligeable due à la forte concentration en eau.

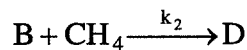
⇒ étape 2

Les molécules d'eau s'adsorbent sur la cage initiale et se réorientent pour former une cage partielle [B]. Cette étape est traduite par une réaction physique du premier ordre :



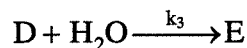
⇒ étape 3

Le méthane s'adsorbe sur la cage partielle [B] depuis l'interface gaz/liquide pour former une entité [D]. Instantanément, les liaisons de la molécule d'eau se réorientent pour minimiser les interactions moléculaires entre la structure et la molécule de gaz. La cage partielle est le composé [D].



⇒ étape 4

Les molécules d'eau diffusent vers la cage [D]. Comme au cours de la première étape, la résistance est négligeable. Ainsi, la cage partielle est refermée et l'on obtient un composé [E] présentant une structure cristalline superficielle identique à celle du composé [A].



La croissance du réseau cristallin à partir des premiers germes [A] se justifie par l'enchaînement de ces quatre étapes. Les concentrations en eau et en méthane sont prises constantes. La réaction est supposée prendre place dans le milieu aqueux à l'interface gaz/liquide. Les cinétiques des quatre étapes physiques s'expriment à l'aide d'équations de réaction du premier ordre, soient :

$$d[A]/dt = -k_1[A]$$

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$$

$$d[D]/dt = k_2[B] - k_3[D]$$

$$d[E]/dt = k_3[D] - k_1[E]$$

La concentration en espèces [E] est alors proportionnelle à la concentration en espèces [A]. Le nombre de cristaux n'évolue donc pas dans le temps. Ainsi, cette modélisation explique la

vitesse de consommation de méthane par un processus de croissance des cristaux sans germination secondaire et sans agglomération.

SLOAN calcule k_1 , k_2 et k_3 à partir des résultats expérimentaux de [FALABELLA, 1975] et trouve que ces valeurs sont indépendantes de la température sur un intervalle de 40 °C, ce qui implique une énergie d'activation apparente pour la croissance des hydrates proche de 0.

En conclusion, ce modèle propose une description élémentaire de la croissance des cristaux mais ne prend pas en compte le problème du transfert des molécules de méthane depuis la phase gazeuse jusqu'à l'interface liquide/cristal. Notamment, il ne considère pas la vitesse d'absorption du gaz à l'interface gaz/liquide et la vitesse de diffusion du soluté vers le cristal en cours de croissance. Par ailleurs, on ne peut pas vraiment le considérer comme un modèle de cristallisation.

I-3-3-4-b- Le modèle de POLIDORI

[POLIDORI, 1991] reprend le formalisme de SLOAN. Elle suppose que la cinétique de consommation s'explique uniquement par la croissance des cristaux, sans tenir compte de la germination ou l'agglomération. Elle considère donc un nombre de cristaux constant au long de l'expérience. Cependant, elle aborde les problèmes du transfert de matière et de l'agitation. Elle propose un mécanisme en quatre étapes. Les étapes 3 et 4 sont identiques à celles du modèle de SLOAN, c'est-à-dire à l'incorporation de la molécule de soluté sur la surface d'hydrate en cours de croissance. Les étapes 1 et 2 modélisent la façon dont la molécule de méthane migre de la phase gazeuse jusqu'à la surface du cristal. Deux cas limites sont présentés.

- Dans le cas d'une **agitation non efficace** (vitesse d'agitation inférieure à 350 tr / min), les cristaux moins denses que l'eau viennent s'immobiliser à l'interface gaz/liquide. Il se forme une couche surnageante d'épaisseur croissante et de surface constante a_{gs} . Dans cette modélisation, la couche d'hydrate s'accroît par le bas. On retrouve trois étapes élémentaires et une diffusion :

- ⇒ diffusion du gaz au travers de la couche solide surnageante,
- ⇒ solvation du gaz au voisinage des cristaux d'hydrate,
- ⇒ incorporation et formation d'une cavité partielle,
- ⇒ fermeture de la cavité.

L'auteur montre que l'étape limitante est alors la diffusion du gaz au travers de la couche d'hydrate surnageante et que la consommation cumulée $A = \int r(t)dt$ peut se mettre sous la forme :

$$A^2(t) \propto a_{gs}^2 (f - f_{eq})(t - t_0).$$

- Dans le cas d'une **agitation efficace**, c'est-à-dire lorsque l'interface gaz/liquide est renouvelée, le mécanisme est décomposé en trois étapes élémentaires et une diffusion :

- ⇒ absorption du gaz dans le liquide,
- ⇒ diffusion du soluté vers la surface des cristaux d'hydrates,
- ⇒ incorporation et formation d'une cavité partielle,
- ⇒ fermeture de la cavité.

POLIDORI a utilisé un protocole opératoire (méthode des décrochements) qui lui permet d'étudier l'influence de la pression à surface de cristal constante. L'auteur a constaté expérimentalement que la vitesse de consommation en méthane r présente deux comportements extrêmes. Initialement, c'est une fonction affine de la fugacité f du gaz et de la vitesse d'agitation. Par contre, elle observe une diminution de r après une longue durée. Elle déduit de ces résultats que l'étape de diffusion (étape 2) est limitante. Malheureusement, elle n'apporte pas d'expérience complémentaire pour étayer son raisonnement.

• Conclusion sur le modèle de POLIDORI

L'étude expérimentale et la modélisation de l'agitation non efficace montre que, lorsqu'il y a présence d'une couche d'hydrate surnageante épaisse, l'étape de diffusion du gaz au travers de cette couche est limitante.

Nous verrons qu'il est aussi possible, dans le cas d'une agitation efficace, d'expliquer la diminution de la vitesse de consommation par une occupation de la surface gaz/liquide par des grosses particules surnageantes, ce qui conduit à une diminution de a_{gs} .

I-3-3-4-c- Le modèle de BISHNOI

Dans leur approche des mécanismes de la cristallisation, l'équipe de BISHNOI ([VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1983 ; 1985] ; [ENGLEZOS *et al.*, 1987]) comparent l'hydrate à un matériau poreux qui agit comme un absorbant vis-à-vis des molécules de soluté. Comme SLOAN et POLIDORI, ils interprètent les résultats en termes de croissance des cristaux et ne tiennent pas compte de l'agglomération. Ils traduisent la croissance des particules par un processus à trois étapes :

- ⇒ étape 1 dissolution du gaz dans la phase liquide et transport vers les particules en cours de croissance.
- ⇒ étape 2 diffusion du gaz dissous au travers d'une couche limite entourant chaque particule (coefficient de diffusion k_d).
- ⇒ étape 3 réaction à l'interface liquide/solide, assimilée à un processus d'adsorption de constante k_r qui décrit l'incorporation des molécules de soluté dans les cavités de l'hydrate.

• Mise en équation de la vitesse d'incorporation

Pour la transcription mathématique du modèle, [ENGLEZOS *et al.*, 1987] considèrent que les hydrates se forment à la température expérimentale et à la pression d'équilibre. Cette hypothèse suppose que la vitesse de transfert thermique est nettement plus grande que la vitesse de transfert de matière dans la couche limite de diffusion. Les auteurs considèrent également qu'il n'y a pas d'accumulation de matière dans la couche limite de diffusion. La vitesse d'incorporation r' [mole/cm³/s] pour l'ensemble des particules est alors proportionnelle à la force motrice, exprimée par l'écart de fugacité par rapport à l'équilibre :

$$r'(t) = 4\pi K^* M_2 (f - f_{eq}) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad \text{et} \quad M_2 = \int_0^\infty R^2 f(R, t) dR \quad (\text{Eq 1-1})$$

M_2 est le moment d'ordre 2 de la fonction $f(R, t)$ de distribution en taille par unité de volume des particules de rayon R à l'instant t , représentatif de la surface totale des particules.

- **Mise en équation de la vitesse de solvation**

Le problème du transfert de matière depuis la phase gazeuse jusque dans la phase liquide est traité à partir du formalisme de [KARPINSKI, 1980]. Ce formalisme avait été utilisé par [POLIDORI, 1991] et suppose l'existence d'une couche stagnante d'épaisseur moyenne δ qui sépare l'interface gaz/liquide des particules d'hydrates.

Dans cette couche, un état pseudo stationnaire est supposé et l'accumulation est négligée. La concentration en soluté C à la distance y de l'interface gaz/liquide se déduit alors de l'équation de [FROMENT et BISCHOFF, 1979] :

$$D \frac{d^2 C}{dy^2} = K(f - f_{eq}) \text{ avec } K = 4\pi K^* M_2$$

où D est le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau.

- Les auteurs déterminent d'abord la fugacité à la distance y de l'interface par l'intégration de cette équation sur l'épaisseur de la couche de solvation :

pour $y = 0$, f est égale à la fugacité du gaz f_g

pour $y = \delta$, f est la fugacité du soluté dans le volume du liquide f_b .

- Ils expriment ensuite la vitesse de solubilisation du gaz r (en mole par unité de volume liquide) :

$$r(t) = \frac{D^* \eta a (f_g - f_{eq}) \cosh \eta - (f_b - f_{eq})}{\delta \sinh \eta}$$

où η est le nombre de HATTA qui permet de comparer les vitesses de réaction et de diffusion :

$$\eta = \delta \sqrt{\frac{4\pi K^* M_2}{D^*}}$$

$$D^* = \frac{DC_{w0}}{H}$$

C_{w0} est la concentration en molécules d'eau (supposée constante au cours de la réaction),

H est la constante de HENRY,

a est la surface de l'interface gaz/liquide par unité de volume liquide.

- Enfin, la fugacité f_b du gaz dans le volume réactionnel est calculée à partir d'un bilan matière sur le soluté :

$$\frac{dC_b}{dt} = -D^* a \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=\delta} - 4\pi K^* M_2 (f_b - f_{eq})$$

- **Détermination de l'épaisseur δ**

L'épaisseur du film est obtenue grâce à la relation :

$$\delta = \frac{D a}{k_L a}$$

k_L est le coefficient de transfert de matière côté liquide. La grandeur $k_L a$ est déterminée par les auteurs à partir de mesures physiques et confirmée par une méthode chimique [ENGLEZOS *et al.*, 1987]. Pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min, une pression de 66 bar et une température de 274 K, les auteurs donnent $k_L = 0,2996 \times 10^{-4}$ m/s et $a = 0,456$ cm²/cm³.

- **Expression de la vitesse linéaire de croissance**

Les auteurs considèrent que la vitesse de croissance est proportionnelle à $(f - f_{eq})$. La variation de la fugacité en fonction de la profondeur impose donc une dispersion des vitesses de croissance. Les auteurs définissent alors une vitesse de croissance moyenne qui est la moyenne des vitesses prises dans les tranches de volume du réacteur :

$$G_{\text{moy}} = \frac{1}{H} \left(\int_0^\delta \left(\frac{dR}{dt} \right)_y dy + (H - \delta) \left(\frac{dR}{dt} \right)_b \right)$$

H est la hauteur de liquide dans le réacteur. La vitesse linéaire de croissance dR/dt est déterminée à l'aide de la vitesse d'incorporation, de la masse molaire de l'hydrate M et sa densité ρ .

- **Bilan de population**

Afin de déterminer M_2 , les auteurs examinent le bilan de population du système :

$$\frac{\partial (f(R, t) dR)}{\partial t} + d(G \cdot f(R, t)) = B_{II} s(R, t) dR$$

où $s(R, t)$ est la fraction de nouvelles particules apparaissant par germination secondaire dans l'intervalle $[R, R + dR]$, $G = dR/dt$ est la vitesse linéaire de croissance, et B_{II} est la vitesse de germination secondaire.

Les auteurs retiennent les hypothèses classiques en cristallisation continue de type MSMPR :

- ⇒ la vitesse linéaire de croissance est indépendante de la taille des cristaux et égale à la vitesse moyenne G_{moy} ,
- ⇒ les nouveaux cristaux naissent avec une taille pratiquement nulle, et ils apparaissent uniquement par germination secondaire,
- ⇒ la vitesse de germination secondaire B_{II} est prise proportionnelle à la surface totale de particules, donc proportionnelle au moment d'ordre 2 : $B_{II} = k_2 M_2$. [ENGLEZOS *et al.*, 1987] suggèrent donc que l'apparition de nouveaux cristaux est liée à l'attrition (mécanisme indépendant de l'état de sursaturation) et non pas à un mécanisme catalytique.

Avec ces hypothèses, on obtient les relations suivantes entre les différents moments :

$$M_i = \int_0^\infty R^i f(R, t) dR \quad ; \quad \frac{dM_0}{dt} = k_2 M_2 \quad ; \quad \frac{dM_1}{dt} = G_{\text{moy}} M_0 \quad ; \quad \frac{dM_2}{dt} = 2 G_{\text{moy}} M_1$$

• Conditions aux limites

Les auteurs calculent le nombre initial de particules issues de la germination primaire Np en considérant que l'excès des molécules de gaz dissoutes par rapport à l'équilibre Δn_g est utilisée pour la formation des cristaux :

$$M_o(t=0) = M_o^0 = \frac{Np}{V_L} = \frac{3 M \Delta n_g}{4 \pi V_L \rho r_{cr}^3}$$

où V_L est le volume liquide et r_{cr} est le rayon du germe critique au sens de VOLMER.

Ils déterminent ce rayon en fonction de la tension interfaciale du système hydrate/eau liquide, des volumes molaires de l'eau liquide et de l'hydrate et de la stœchiométrie de l'hydrate.

• Résultats expérimentaux

Dans le modèle proposé, la seule inconnue est la constante K^* qui caractérise la vitesse de croissance des cristaux. Les auteurs la déterminent à partir de leurs résultats expérimentaux.

[ENGLEZOS *et al.*, 1987] observent une très bonne corrélation entre les données expérimentales et les données calculées au début de l'expérience. Ils montrent que la vitesse de consommation est proportionnelle à $(f-f_{eq})$, ce qui leur permet de calculer une valeur de K^* en supposant que les étapes 2 et 3 de leur modèle sont limitantes :

- à forte vitesse d'agitation, la valeur de K^* reste pratiquement constante. Les auteurs en déduisent que la réaction à l'interface liquide/solide (étape 3) est limitante
- à faible vitesse d'agitation, la valeur de K^* décroît de façon très brutale, d'un facteur 1000 entre 400 et 300 tr / min. Les auteurs en déduisent que la diffusion dans la couche limite entourant les particules (étape 2) devient alors l'étape limitante puisque celle-ci est dépendante de l'agitation et décroît lorsque la vitesse d'agitation diminue.

Cependant, ils observent une diminution de la vitesse de consommation expérimentale après une certaine durée tandis que la vitesse calculée conserve une valeur constante. Lorsque la pression d'exercice est moins importante, les courbes expérimentales et calculées restent confondues sur une durée plus longue.

• Conclusions sur le modèle

La modélisation de [ENGLEZOS *et al.*, 1987] interprète les résultats expérimentaux en termes de limitation par la couche laminaire ou par la réaction à l'interface liquide/solide. Dans cette hypothèse, la vitesse de consommation se retrouve théoriquement proportionnelle au moment d'ordre 2 de la distribution en taille des particules (M_2). Ainsi, la vitesse de consommation devrait augmenter avec le temps. Expérimentalement, les auteurs constatent que la vitesse de consommation est constante au début puis décroît. Le jeu de constantes utilisé par les auteurs (notamment D et k_2) permet d'obtenir une vitesse de consommation pratiquement constante, mais ne peut en aucun cas prévoir une diminution de cette vitesse. Ce modèle présente donc quelques limites.

D'autre part, ils ont introduit pour la première fois une approche relevant du génie de la cristallisation en utilisant la méthode des bilans de population. Ne disposant pas de mesure granulométrique, ils ont alors dû utiliser des hypothèses simplificatrices dans la résolution du bilan de population, hypothèses qui s'avèrent aujourd'hui injustifiables, et qui témoignaient de la nécessité de mesurer le nombre et la taille des particules.

I-3-3-4-d- Le modèle de SKOVBORG ET RASMUSSEN

[SKOVBORG et RASMUSSEN, 1994] ont repris les résultats expérimentaux de l'équipe de BISHNOI et en ont proposé une nouvelle modélisation.

- **Analyse paramétrique du modèle de [ENGLEZOS *et al.*, 1987]**

Dans un premier temps, ils effectuent une analyse complète de ce modèle. Ils notent que la diminution de la vitesse de consommation expérimentale est certainement liée à une limitation de la surface de contact gaz/liquide a , due à l'encombrement de l'interface par une couche de particules flottantes. D'autre part, ils indiquent que la vitesse de consommation théorique augmente au cours du temps, puisqu'elle est proportionnelle à la surface totale des particules, qui elle même est une fonction croissante du temps.

En faisant varier le paramètre K^* , ils mettent en évidence trois comportements :

- à forte valeur de K^* , la réaction est très rapide et a lieu uniquement dans le film de dissolution. Tout le gaz en excès par rapport à l'équilibre est consommé dans le film et le transport de gaz à travers le film n'affecte pas la vitesse de consommation. Celle-ci est donc effectivement régie par l'équation 1-1, c'est à dire proportionnelle à la surface des particules.
- à faible valeur de K^* , la réaction a lieu majoritairement dans la solution, à une vitesse lente. La diffusion du gaz dissous dans le film a lieu suffisamment rapidement pour alimenter la réaction en gaz nécessaire. La vitesse globale est donc à nouveau limitée par la cinétique de réaction.
- pour des valeurs modérées de K^* , la réaction a essentiellement lieu dans la solution. Elle est suffisamment rapide pour consommer tout le gaz transporté à travers la couche de solvation. La vitesse globale est alors limitée par le transport du gaz dans la couche stagnante, elle est donc liée à la résistance de ce film..

Les auteurs pensent que le modèle de [ENGLEZOS *et al.*, 1987] surestime la valeur de K^* . Ils montrent qu'en diminuant ce paramètre d'un facteur 100, il est possible d'obtenir une vitesse de consommation théorique constante, qui soit compatible avec les mesures expérimentales initiales. Ils en déduisent alors une nouvelle valeur de la constante de transfert gaz/liquide ($k_L = 0,4494 \times 10^{-4}$ m/s) peu éloignée de celle proposée par ENGLEZOS *et al.*

Ensuite, ils constatent que la constante de germination secondaire k_2 n'a pas d'influence sur les résultats des calculs. Ils en concluent que la germination secondaire est insignifiante et que donc la population de cristaux est constituée d'un nombre constant de particules qui ont toutes la même taille. Dans ce cas, il est possible de substituer au bilan de population une relation simple entre la taille des particules et la surface totale de solide.

Enfin, SKOVBORG et RASMUSSEN notent que le nombre initial de particules issues de la germination primaire N_p a une très forte influence sur les simulations. En particulier, ils signalent que le modèle de ENGLEZOS *et al.* ne peut pas interpréter les expériences au cours desquelles la germination est instantanée. En effet, dans ce cas, la solution n'a pas le temps de se saturer et l'on ne peut alors estimer un nombre initial de particules N_p à partir de la quantité de méthane dissoute préalablement.

- **Modèle simplifié**

SKOVBORG et RASMUSSEN simplifient l'expression du modèle en adoptant les hypothèses suivantes :

- dans le volume de liquide, il existe un équilibre entre les particules d'hydrate, l'eau liquide et le gaz dissous,
- à l'interface entre le gaz et le liquide, les deux phases sont en équilibre,
- le gaz est transporté depuis l'interface gaz/liquide vers le cœur de la solution à suivant la théorie du simple film.

La vitesse de consommation r est alors proportionnelle à la surface de l'interface gaz/liquide et à la force motrice exprimée comme la différence entre la concentration C_{ext} en soluté à l'interface, et la concentration C_b dans le volume de liquide :

$$r = \frac{1}{V_L} \frac{dn}{dt} = k_L a (C_{ext} - C_b)$$

Il décrivent alors une méthode algorithmique de résolution du modèle, qui peut également être étendue à des systèmes gazeux polyconstituants.

SKOVBORG et RASMUSSEN reprennent les données expérimentales de l'équipe de BISHNOI, en particulier les courbes des vitesses de consommation en fonction du temps et de la température, à une vitesse d'agitation de 400 tr/min. Ils déterminent ainsi une valeur de la constante k_L égale à $0,2694 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour le méthane. Cette valeur permet d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, tout au moins en ce qui concerne les premiers temps de l'expérimentation où la vitesse de consommation reste constante. Cette modélisation ne permet pas de rendre compte de la diminution de la vitesse de consommation qui apparaît au bout de quelques dizaines de minutes car la flottabilité des particules n'est pas considérée.

- **Conclusion**

SKOVBORG et RASMUSSEN remettent en cause l'interprétation de ENGLEZOS *et al.* quant à l'étape limitante lors de la formation des hydrates qui supposait une limitation par la vitesse de croissance des cristaux. Ils montrent que l'on peut réinterpréter les résultats en supposant le transfert gaz/liquide limitant. Ils en déduisent la valeur de la constante de transfert $k_L = 0,2694 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Celle-ci permet d'interpréter les vitesses de consommation initiales (lorsque la surface d'échange est constante) lors de la formation des hydrates de méthane à une vitesse d'agitation de 400 tr/min.

I-3-3-5- Les modèles de cristallisation

Ces modèles microscopiques abordent la formation des hydrates de gaz comme un phénomène de cristallisation classique. Ils prennent en considération certains des processus élémentaires que nous avons décrits au paragraphe I-2. Enfin, ils font appel à la fonction densité de population, afin de rendre compte de la distribution granulométrique des particules.

I-3-3-5-a- Le modèle de NZIHOU

Les travaux de [NZIHOU, 1994] ont porté sur la cinétique de cristallisation de l'hydrate de cyclopropane. Son réacteur est équipé d'un granulomètre placé sur une boucle de dérivation. L'auteur a cherché à déterminer la vitesse linéaire de croissance des particules d'hydrate en fonction de la température, de la pression et de la vitesse d'agitation.

A partir des distributions en taille des particules mesurées pendant les dix premières minutes, il calcule la vitesse de croissance de chacune des classes de particules. Il utilise pour cela un bilan de population simplifié dans lequel on ne tient pas compte des germinations et de l'agglomération. Il suppose que ces phénomènes sont inhibées par la présence de chlorure de potassium ajouté dans le volume réactionnel (0,1 M).

Il en déduit une vitesse linéaire de croissance G de la forme :

$$G = \frac{dD}{dt} = 151,5 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{45,12}{T}\right) \omega^{0,4} (D - 7,06)^{0,61} (f - f_{eq})$$

G = vitesse linéaire de croissance [$\mu\text{m/s}$], T = température [K], ω = vitesse d'agitation [s^{-1}]

D = diamètre de particule [μm], f et f_{eq} = fugacité du gaz et fugacité d'équilibre [bar].

L'auteur introduit cette vitesse de croissance dans le modèle de [ENGLEZOS *et al.*, 1987]. Le moment M_2 est calculé à partir de la distribution en taille des particules de diamètres compris entre 5 et 30 μm . Il vérifie que la cinétique de consommation mesurée à partir de la consommation en gaz est proportionnelle à M_2 . NZIHOU montrerait donc que la cinétique de consommation en gaz s'explique par la croissance des cristaux. Cette proportionnalité est vérifiée sur les premières minutes de l'expérimentation. La modélisation de ENGLEZOS *et al.* est donc bien adaptée aux résultats expérimentaux de NZIHOU.

Cependant, l'allure de la vitesse de consommation en fonction du temps montre que NZIHOU observe un comportement similaire à celui de ENGLEZOS *et al.* : la vitesse de consommation diminue avec le temps. Cette constatation est encore une fois incompatible avec une vitesse de consommation limitée par la vitesse de la croissance des cristaux. En effet, dans ce cas, la vitesse de consommation devrait croître avec le temps puisqu'elle est proportionnelle à la surface totale de particules. D'autre part, NZIHOU constate que plus les cristaux sont gros, plus ils croissent vite (G proportionnel à $(D-7,06)^{0,61}$). Ceci devrait donc conduire encore à une augmentation de la vitesse de consommation avec le temps.

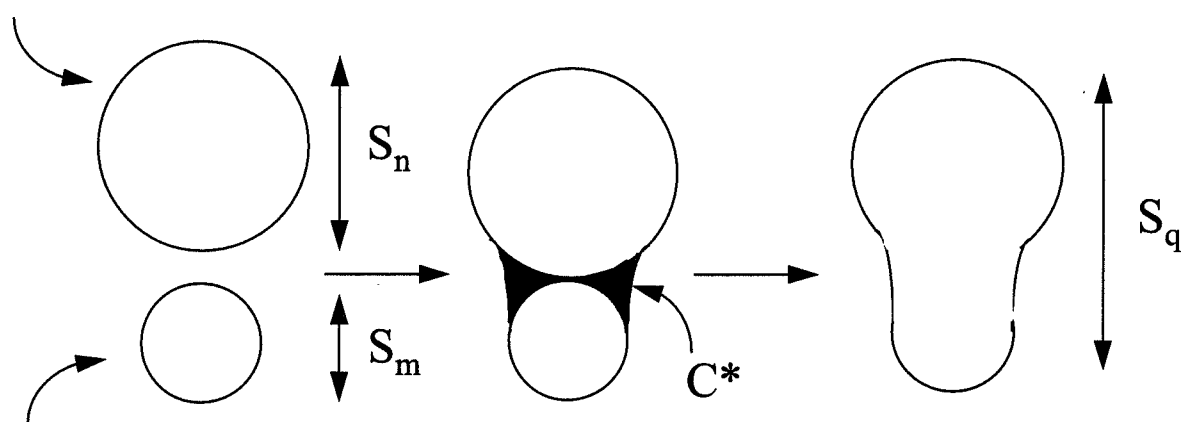


Figure 1-18 : Mécanisme de l'agglomération binaire, [DAVID *et al.*, 1991]

I-3-3-5-b- Le modèle de GAILLARD

[GAILLARD, 1996] a étudié la cinétique de cristallisation de l'hydrate de méthane dans une boucle de laboratoire, dans laquelle circule la phase liquide (eau contenant éventuellement un hydrocarbure liquide). Les grandeurs expérimentales accessibles sont la consommation gazeuse au cours du temps r en fonction de la pression constante P , la température T (et le sous refroidissement ΔT), la vitesse de circulation de la phase condensée u et sa teneur en hydrocarbures liquides. Un granulomètre Laser peut être monté en dérivation, ainsi qu'une caméra, mais l'emploi de phases mixtes contenant un mélange eau/hydrocarbures a empêché l'utilisation de ces dispositifs.

- **Première approche macroscopique**

Dans un premier temps, GAILLARD a effectué une étude expérimentale relative à l'influence des paramètres opératoires.

Elle obtient d'une part une expression empirique du sous refroidissement $\Delta T = Ku^a P^b$ avec $a < 0$ et $b > 0$.

Elle propose d'autre part une expression de la vitesse maximum de croissance (correspondant au pic de consommation gazeuse) sous la forme :

$$r = K'u^c \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \text{ avec } c > 0 \text{ et } T = T_{eq} - \Delta T$$

En conclusion de cette première étude, GAILLARD indique que l'étape limitante dans la formation de l'hydrate de méthane dans sa boucle est l'absorption du gaz dans le liquide.

- **Seconde approche microscopique**

Dans l'optique de décrire la répartition granulométrique des cristaux d'hydrate dans son système expérimental, GAILLARD a élaboré un modèle de cristallisation qui s'appuie sur un bilan de population complet prenant en compte les étapes de germination primaire, croissance et agglomération. La brisure des cristaux n'est pas prise en considération, car ce processus est considéré comme minoritaire devant l'agglomération, tout du moins dans le cas particulier de conduites de transport d'effluents pétroliers.

⇒ *Bilan de population*

Elle établit finalement un modèle de cristallisation, basé sur le bilan de population suivant :

$$r_N(t) \delta[L - L_0] + r_{ag}(t, L) = 2 \frac{\partial f(t, L)}{\partial t} + \frac{\partial [f(t, L).G(t, L)]}{\partial L}$$

$f(t, L)$ est la fonction densité de population

$G(t, L)$ est la vitesse de croissance des particules. L'auteur reprend l'expression de la croissance cristalline établie par [MONFORT et NZIHOU, 1994] dans le cas de l'hydrate de cyclopropane en réacteur agité et l'adapte à la géométrie de son système, soit :

$$G = \frac{dL}{dt} = K \exp\left(-\frac{\Delta E_G}{RT}\right) u^p L^b \Delta f^g$$

r_N est la vitesse de germination primaire hétérogène. Les particules naissent avec une taille initiale L_0 . Le flux de germination est proportionnel à l'écart à l'équilibre $J_p = k_p(T) \cdot \Delta f^n \cdot u^{n'}$

r_{ag} est la vitesse nette de création des particules de taille L par agglomération.

Cette vitesse s'exprime à partir de la probabilité d'agglomération de deux particules de classe m et n suivant le produit :

$$r_{ag}(l) = k_{ag}(T) \cdot P_1 \cdot P_2, \text{ [DAVID et al., 1991]}$$

P_1 est la probabilité de rencontre des deux particules, elle s'exprime en fonction des sections apparentes des particules de tailles S_m et S_n , de leur concentration et de leur vitesse relative.

P_2 est la probabilité d'adhésion de ces particules par croissance d'un pont cristallin entre elles. Elle est proportionnelle à la probabilité de non dissociation de deux particules et inversement proportionnelle au temps de construction du pont cristallin. Elle dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement (**figure 1-18**).

La somme sur tous les chocs binaires pouvant conduire à une particule de taille L (donc dans la classe i) fournit la vitesse d'agglomération pour cette classe.

Ce bilan de population est résolu par discrétisation en classes de particules. La classe i représente les particules dont la taille se situe dans l'intervalle $[L_{i-1}, L_i]$.

⇒ *Comparaison entre modèles et expériences*

La seule donnée expérimentale étant la vitesse de consommation, les constantes du modèle ont été ajustées sur ce paramètre. Les simulations permettent alors de calculer la consommation de méthane au cours du temps. Un bon accord est trouvé entre les calculs et les résultats expérimentaux.

Elles permettent également de déterminer l'évolution, au cours du temps, de la répartition granulométrique en nombre des particules. Cependant, la comparaison entre expériences et simulations est encore à effectuer, puisque GAILLARD n'a pu mettre en œuvre les dispositifs d'analyse granulométrique dont elle disposait.

• Conclusion

Le modèle de GAILLARD s'avère intéressant au niveau de la description microscopique de la formation des hydrates de méthane par des processus de cristallisation, et l'établissement de lois cinétiques distinctes pour chacun d'entre eux. De plus, l'utilisation d'un bilan de population permet de calculer la distribution granulométrique à chaque instant. Cependant il présente quelques lacunes. En effet, l'expression de la vitesse de consommation du gaz, qui rend bien compte d'un processus d'absorption limitante, est purement empirique, et difficilement transposable à d'autres types de dispositifs ou protocoles expérimentaux. D'autre part le manque de résultats expérimentaux concernant la granulométrie des particules est regrettable. En effet, l'ajustement des paramètres sur la seule vitesse de consommation ne permet en rien de valider les simulations obtenues pour la distribution granulométrique.

I-3-3-5-c- Le modèle de HERRI

[HERRI, 1996] a étudié la cinétique de cristallisation de l'hydrate de méthane dans le réacteur agité que nous utilisons. Il a établi l'influence des paramètres opératoires (pression et vitesse d'agitation) sur la vitesse de consommation du gaz et sur la granulométrie moyenne (diamètre moyen et concentration en nombre des particules).

Il a développé un modèle de cristallisation complet prenant en compte les étapes simultanées de

- dissolution du gaz dans le liquide,
- germination primaire des cristaux,
- germination secondaire par attrition,
- croissance cristalline,
- agglomération,

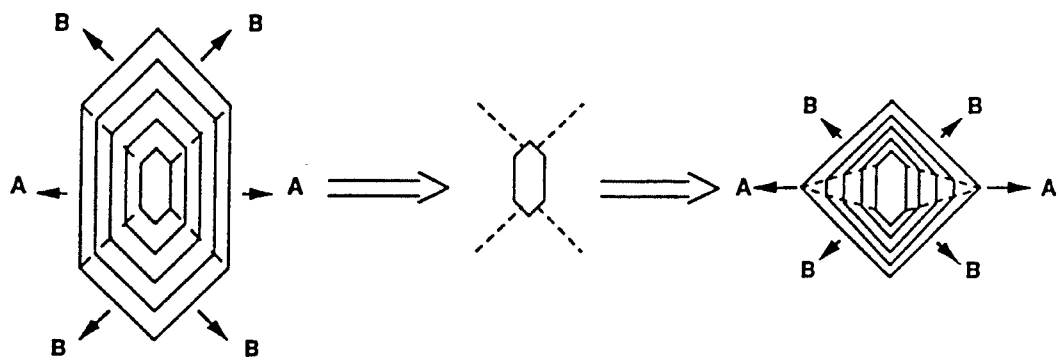
Il a établi un bilan de population complet qu'il a résolu par la méthode des moments.

Les résultats principaux de cette étude sont :

- le processus global de formation des hydrates est limité par l'absorption du méthane à l'interface gaz-liquide,
- à faible vitesse d'agitation, l'augmentation lente du nombre de particules et du diamètre moyen est attribuée à une agglomération importante,
- à forte vitesse d'agitation, l'augmentation explosive du nombre de particules et la forte diminution de leur diamètre moyen, sont expliquées par une attrition prépondérante.

Enfin, l'auteur mentionne l'influence du phénomène de flottation (ou crémage) des particules d'hydrate de méthane qui limite le transfert gaz/liquide à l'interface, sans toutefois l'intégrer dans les simulations numériques.

Nous reviendrons plus en détails sur ce modèle, et les équations qui le gouvernent, dans le chapitre IV de ce manuscrit consacré à la modélisation de nos expériences.



**Figure 1-19 : Modification du faciès du cristal en présence d'additif,
[MERSMANN, 1994]**

I-4- LES ADDITIFS

I-4-1- La cristallisation en présence d'additifs

I-4-1-1- Les différents buts recherchés

L'adjonction volontaire d'un additif dans le milieu de cristallisation permet de mieux contrôler les cinétiques de germination et croissance. Les buts recherchés sont variables, on peut vouloir contrôler la granulométrie des cristaux (nombre et taille), mais également changer leur morphologie en favorisant un faciès particulier par modification des vitesses de croissance relatives des faces. Enfin, on peut aussi désirer une totale inhibition de la cristallisation afin d'éviter des dépôts (entartrage ou bouchage de canalisations, comme dans le cas particulier des bouchons d'hydrates).

Pour atteindre ces différents objectifs, plusieurs types d'additifs sont généralement utilisés :

- Les promoteurs de germination qui favorisent une germination hétérogène. L'abaissement de sursaturation qui en résulte permet de désactiver une germination explosive. Ils sont généralement employés conjointement à des inhibiteurs de croissance. La suspension obtenue est alors composée de petits cristaux.
- Les inhibiteurs de germination sont des composés qui peuvent réorganiser l'arrangement moléculaire du soluté et empêcher la formation des nucléi.
- Les inhibiteurs de germination et de croissance conduisant à des cristaux plus gros et de tailles sensiblement égales, mais en plus petit nombre. La maîtrise de la croissance consiste à ralentir l'avancement des faces de manière plus ou moins sélective, afin d'obtenir des faciès de cristaux adaptés à leur utilisation ou traitement ultérieurs.
- Notons enfin qu'il existe aussi des additifs empêchant l'agglomération des cristaux et leur prise en masse.

Dans la suite de cette section, nous ne parlerons que des inhibiteurs de germination et croissance, puisque c'est vers ce type d'additifs que s'orientent les recherches concernant l'inhibition de la formation de bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites.

I-4-1-2- Mode d'action des additifs inhibiteurs de germination et croissance

I-4-1-2-a- Cinétique d'adsorption des impuretés

En général, ces additifs ralentissent à la fois la germination et la croissance. Ils agissent tous par un mécanisme d'adsorption sur les sites actifs du cristal. La molécule d'inhibiteur (ou un groupe fonctionnel de celle-ci) prend alors la place d'une molécule de substrat et ralentit l'adsorption des unités de construction du cristal, soit par modification de l'énergie de surface du cristal (barrière énergétique), soit par réduction du transfert de matière depuis la solution (barrière stérique), soit simplement par occupation préférentielle des sites de croissance, engendrant ainsi une diminution de la surface libre offerte à la croissance.

Ainsi, la construction d'un germe est ralentie. Suite à l'encombrement d'une partie de la surface par les impuretés, la taille critique nécessaire à la stabilisation du nucleus est plus élevée. De même, la croissance ultérieure de celui-ci est plus lente.

En général, l'adsorption de l'inhibiteur est temporaire et réversible. Il en résulte une compétition entre cinétique de désorption de l'additif et cinétique d'incorporation des molécules de soluté.

Ainsi, plus la sursaturation est importante, plus la croissance du cristal est rapide, et plus la quantité d'additif nécessaire à son blocage est importante.

I-4-1-2-b- Blocage des sites de croissance

Quel que soit le mécanisme de croissance du cristal (voir **figure 1-9**), l'additif est capable d'en affecter la cinétique. L'adsorption de l'inhibiteur peut en effet se faire sur une face K (kinked) ; dans ce cas, elle génère une augmentation de distance entre deux sites de croissance voisins, c'est-à-dire une réduction du nombre de sites disponibles. Lorsque la molécule étrangère s'adsorbe sur une marche (site S), elle gêne l'adsorption sur les sites voisins et provoque une déformation du gradin, qui s'incurve afin de contourner l'impureté [CABRERA et VERMILEYA, 1968]. Plus les impuretés sont proches les unes des autres, plus la sursaturation doit être importante pour permettre la croissance. Enfin, si l'additif occupe les quelques sites de croissance d'une face plane (F), la croissance est ralentie, voire totalement inhibée par limitation du nombre de sites.

Ainsi, on comprend pourquoi ces additifs peuvent être efficaces, même utilisés dans de faibles proportions.

Une relation simple a été établie par [BLIZNAKOV, 1965] afin de rendre compte de la vitesse macroscopique de croissance du cristal en présence de l'additif :

$$R_a = R (1-\theta) + R_\infty \theta$$

R , R_a et R_∞ sont les vitesses de croissance, respectivement en milieu pur, en présence d'additif et lorsque la surface est entièrement polluée par l'additif. θ est le taux de recouvrement de la surface (par rapport au nombre total de sites disponibles).

I-4-1-2-c- Modification du faciès des cristaux

Dans la majorité des cas, l'adsorption des inhibiteurs est sélective, c'est-à-dire qu'elle se fait préférentiellement sur une des faces du cristal, ralentissant la croissance de celle-ci par rapport aux autres. C'est ainsi que l'on observe souvent des changements de faciès des cristaux (puisque c'est la face qui croît le plus lentement qui impose la morphologie du cristal). La **figure 1-19** schématise ce phénomène.

La correspondance stéréochimique entre la surface du cristal et la structure moléculaire de l'additif permet d'envisager la synthèse d'inhibiteurs sur mesure. Il suffit de créer des molécules composées de deux parties : une identique au substrat qui cristallise et la seconde modifiée de manière à orienter sélectivement la croissance des faces.

L'application de ce principe constitue une des pistes suivies dans la recherche d'inhibiteurs de cristallisation des hydrates de gaz et explique le nombre important de travaux portant sur la modélisation moléculaire.

I-4-2- Les inhibiteurs cinétiques d'hydrates de gaz

I-4-2-1- Les composés amphiphiles

La majorité des additifs inhibiteurs de la formation d'hydrates de gaz sont des molécules qui présentent deux affinités duales :

- un groupement polaire contenant un hétéroatome (O, N, P ou S) qui a une affinité particulière pour un solvant polaire comme l'eau. C'est la partie hydrophile de la molécule que l'on rencontre dans le cas de groupements fonctionnels du type alcools, thiols, phosphonates, sulfates, etc.
- un groupement apolaire (ou peu polaire), constituant la partie lipophile ou hydrophobe de la molécule. Cette fonction a une affinité pour les phases organiques (huiles ou condensats). Il s'agit généralement de chaînes carbonées de type alkyle ou alkylbenzène, parfois halogénées ou oxygénées.

Lorsque deux phases sont présentes, les molécules s'organisent de deux différentes façons :

- soit elles s'adsorbent aux interfaces solide / liquide c'est-à-dire sur les faces cristallines, ou liquide / gaz sous la forme de films,
- soit elles engendrent des associations en solution : micelles, micelles inverses, vésicules, micro-émulsions, etc. L'arrangement des molécules obtenu est alors défavorable à la cristallisation, les nucléi sont solubilisés, c'est-à-dire isolés de leur milieu de croissance.

Selon leur nature, ces composés auront une action sur la germination, la croissance, l'agglomération, ou le mouillage des particules, ces actions pouvant être simultanées et générant parfois des résultats opposés (par exemple limitation de la germination mais accélération de la croissance dans le cas du dodécylsulfate de sodium SDS).

I-4-2-2- Les différentes catégories d'inhibiteurs

La lecture des brevets relatifs à ces additifs révèle trois catégories de produits [SINQUIN, 1995].

I-4-2-2-a- Les polymères

Ils présentent en général une fonction latérale qui a une forte affinité pour le cristal, c'est-à-dire dont la géométrie est proche de celle des cavités d'hydrates. Cette fonction va s'adsorber sur les sites de croissance et bloquer les centres actifs. De plus, la chaîne carbonée principale du polymère peut occasionner une gêne stérique. Les principales structures revendiquées sont les :

- polyacrylates, polyacrylamides et dérivés (AA-AMPS)
- (co)polymères à cycles lactame en chaîne latérale (PVP, PVCap, VC713, FXAP)
- polysaccharides, alkylglycosides
- iminoéthercycliques
- polyéthercycles polyols
- copolymères hydrosolubles amphiphiles

Leur efficacité dépend de la longueur de chaîne, de la masse moléculaire, de la distance séparant les chaînes latérales, mais aussi des propriétés du milieu (pH, force ionique, etc.).

I-4-2-2-b- Les tensio-actifs

Ils sont classés en quatre classes suivant la nature de leur tête polaire : anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères. Ce sont, par exemple, des :

- carboxylates de métaux alcalins ou d'ammonium, sulfates d'alkyle, alkylarylsulfonates (anioniques)
- ammoniums quaternaires (cationiques)
- alkylpolyglucosides, nonylphénols polyéthoxylés (non ioniques)
- autres substances amphiphiles : acide phosphoniques et phosphonates sous formes de sels et d'esters, sels alkyl sulfonium ou ammonium, acides α -aminés dérivés de la tyrosine.

Ces additifs peuvent être utilisés dans le but d'empêcher les cristaux de s'agglomérer (anti-agglomérants) ou encore de les maintenir en suspension dans l'eau (dispersants). Ils permettent d'obtenir une suspension d'hydrates dans l'huile ou le condensat. Cependant, ils présentent certaines limitations, en particulier la viscosité de la suspension peut être supérieure à celle du fluide transporté. Enfin, ces additifs peuvent également agir sur les cinétiques de germination et croissance.

I-4-2-2-c- Les formulations

Ces sont des mélanges complexes d'acides α -aminés, de colloïdes, de sels d'ammonium, d'antimoussants organosiliconés et d'inhibiteurs de corrosion, dont les compositions sont gardées secrètes par leurs inventeurs.

Par exemple, la société TR Oil Services (TROS, Aberdeen) commercialise le THI 178D, composé, entre autres, de plusieurs polymères (à cycles lactame), d'éthanol, d'iso-propanol et d'amine quaternaire. Cet additif cinétique est à la fois un inhibiteur de germination dans des conditions de sursaturation pas trop poussées et un inhibiteur de croissance. D'autres produits de nouvelle génération ont été formulés par cette société, qui se révèlent encore plus efficaces.

I-4-3- Etudes des modes d'action des inhibiteurs de la cristallisation d'hydrates de gaz

Quelques études ont été publiées. Elle relèvent de deux approches principales : les simulations moléculaires permettant de décrire les interactions additif / cristal et les approches expérimentales qualitatives ou quantitatives.

I-4-3-1- Les simulations moléculaires

Cet outil mathématique est fondamental dans l'évaluation des mécanismes à l'échelle moléculaire. Cependant, les calculs sont très lourds et se trouvent limités dans des boîtes de simulations très étroites. Actuellement, les interactions superficielles sont à peu près maîtrisées dans le cas de l'eau pure et d'additifs monomères (par exemple : [CARVER *et al.*, 1995, 1996] ; [KVAMME *et al.*, 1996]), mais les calculs doivent encore être étendus aux polymères, voire au cristal en entier. Les simulations de dynamique moléculaire sont, quant à elles, encore plus gourmandes en temps de calcul. Enfin, ces résolutions numériques doivent être alimentées par des résultats expérimentaux qui ne sont parfois pas encore disponibles pour des raisons technologiques. Les nombreux modèles proposés relèvent donc d'hypothèses vraisemblables mais qui demandent à être confirmées par l'expérimentation. Ainsi certains inhibiteurs cinétiques potentiels ont été suggérés par les résultats de simulations et se sont avérés inefficaces dans la pratique.

Cependant, les progrès constants dans les méthodes de calcul donnent une place de plus en plus importante à cet outil, comme en témoignent les nombreuses présentations à la dernière conférence internationale sur les Hydrates de Gaz [Gas Hydrates and Challenges for the Future, Salt Lake City, Utah, USA, July 17-22, 1999].

I-4-3-2- Les expérimentations

I-4-3-2-a- Les tests de présélection

Afin de s'affranchir de la majorité des difficultés expérimentales liées aux conditions de formation des hydrates de gaz dans les conduites (pression, température, immiscibilité des phases eau et gaz, phénomènes de transfert), [LONG *et al.*, 1994] ont élaboré une procédure de « screening » simplifiée.

Dans des proportions stœchiométriques, le tétrahydrofurane (THF) forme des hydrates de structure II à la pression atmosphérique, pour une température de l'ordre de 4°C. De plus, ce solvant est totalement miscible avec l'eau.

Une batterie de tubes a donc été remplie d'un mélange stœchiométrique d'eau et de THF, additionné de l'additif à tester. Une bille d'acier est introduite dans le tube afin d'une part d'assurer le mélange de la suspension et d'autre part de fournir des sites de germination hétérogène. Les tubes sont assemblés sur un support, dont l'axe subit un mouvement de rotation assuré par un moteur. Ainsi, l'homogénéité du liquide est maintenue tout au long de l'expérience. Enfin, l'ensemble est plongé dans un bain composé de glace fondante.

Certains tubes contiennent les additifs, à des concentrations variables, d'autres n'en contiennent pas, afin de constituer une référence.

La formation des hydrates est alors caractérisée par deux paramètres : le temps d'apparition du trouble de la solution, caractérisant la germination, et le temps de blocage de la bille d'acier, représentatif des processus ultérieurs de croissance et agglomération.

L'avantage de ce procédé réside dans la quantité importante d'additifs qui peut être testée. Ainsi, [LEDERHOS *et al.*, 1996] ont évalué l'efficacité d'environ 1500 combinaisons de produits commerciaux. Ensuite, ces produits peuvent être testés dans des conditions de pression, de température et de composition plus réalistes : dans des réacteurs de laboratoire ou même directement sur des champs d'exploitation pétroliers.

I-4-3-2-b- Les tests de laboratoire

Ils consistent à réaliser la cristallisation des hydrates dans des réacteurs pressurisés en fonction de l'additif et de sa concentration.

[KELLAND *et al.*, 1994] reportent des expériences menées en cellules de saphir agitées, dans le cas d'inhibiteurs de germination et d'anti-agglomérants. Ils caractérisent la cristallisation par le temps de latence et par la chute de pression.

[URDAHL *et al.*, 1995] et [LUND *et al.*, 1996] simulent une conduite pétrolière dans une boucle mise en rotation à vitesse constante. Ils appliquent une rampe de température et caractérisent la germination des cristaux par le sous-refroidissement atteint lors de leur formation. La mesure de la perte de pression permet de déterminer la quantité d'hydrates formée. Enfin des mesures de couple sur l'arbre de rotation de la boucle leur permettent de caractériser la viscosité de la solution, le dépôt des hydrates sur les parois et enfin le bouchage de la canalisation. Ils ont testé l'efficacité de divers tensio-actifs et polymères amphiphiles.

[LEDERHOS *et al.*, 1996] utilisent un réacteur agité, maintenu à pression et température constantes (analogue au notre) et mesurent les temps de latence et les consommations gazeuses qui accompagnent la formation des cristaux. Ils ont comparé les performances relatives de différents polymères : PVP, PVCap, poly(VP/VC), VC713.

Des études plus fondamentales, faisant appel à des techniques spectroscopiques très poussées, (diffusion de la lumière, Raman, RMN, etc.) permettent de caractériser les interactions moléculaires entre l'additif et l'hydrate. [KOH *et al.*, 1996] ont ainsi observé les sites d'adsorption de la PVP, qui se positionne sur les plans spécifiques du cristal, à la différence de la tyrosine qui s'incorpore dans les cavités.

Enfin, [LARSEN *et al.*, 1998], reportent des observations concernant la croissance de monocristaux d'hydrates de THF (sII) ou d'oxyde d'éthylène (sI), en présence de différents additifs (PVP, PVCap et, VC713). Ils ont identifié les faces d'adsorption préférentielle de l'eau puis des inhibiteurs et suggèrent un mécanisme de croissance de l'hydrate dans ces deux cas.

I-4-3-2-c- Les tests sur champs

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

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

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

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

I-4-3-3- Conclusion

Comme nous venons de le constater, la recherche concernant les inhibiteurs de formation d'hydrates de gaz est très active. Certains produits brevetés se révèlent efficaces, mais toujours dans des conditions d'exploitation relativement douces. Lorsque la pression ou la température atteignent des valeurs extrêmes, il est encore indispensable de recourir aux additifs thermodynamiques. Si on commence à comprendre les mécanismes d'action de ces inhibiteurs, de nombreux progrès restent à accomplir dans la modélisation et surtout l'extrapolation des résultats de laboratoire aux conditions de champ. La découverte de gisements importants en eaux profondes accroît l'intérêt pour des additifs de plus en plus performants, car dans les conditions très difficiles qui caractérisent ces nouveaux puits, le méthanol se révèle économiquement non rentable, au vu des volumes à utiliser.

Chapitre II : Dispositifs et protocoles expérimentaux

Afin d'étudier la cinétique de cristallisation des hydrates de gaz, nous avons développé un appareillage permettant de reproduire les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation de ces composés.

Cependant, le système étudié a été simplifié par rapport aux conditions réelles rencontrées par les industriels pétroliers. Nous étudierons la réaction de formation entre le méthane gazeux et l'eau liquide, en l'absence de toute phase hydrocarbure.

De plus, afin de travailler dans des conditions hydrodynamiques déjà connues, nous utilisons un réacteur de type agité semi-continu, équipé d'une sonde turbidimétrique qui permet l'accès à la distribution granulométrique des cristaux dans les premiers instants de l'expérimentation.

Nous exposerons donc dans un premier temps le principe et le schéma du dispositif expérimental, puis nous présenterons les fondements théoriques et la méthode de calcul permettant l'évaluation de la granulométrie de la suspension.

Ensuite, nous décrirons le protocole expérimental original que nous avons adopté afin d'améliorer la reproductibilité de la germination de l'hydrate.

Enfin, nous caractériserons l'ensemble des produits que nous avons utilisés pour l'étude de la cinétique : le gaz, l'eau et les additifs.

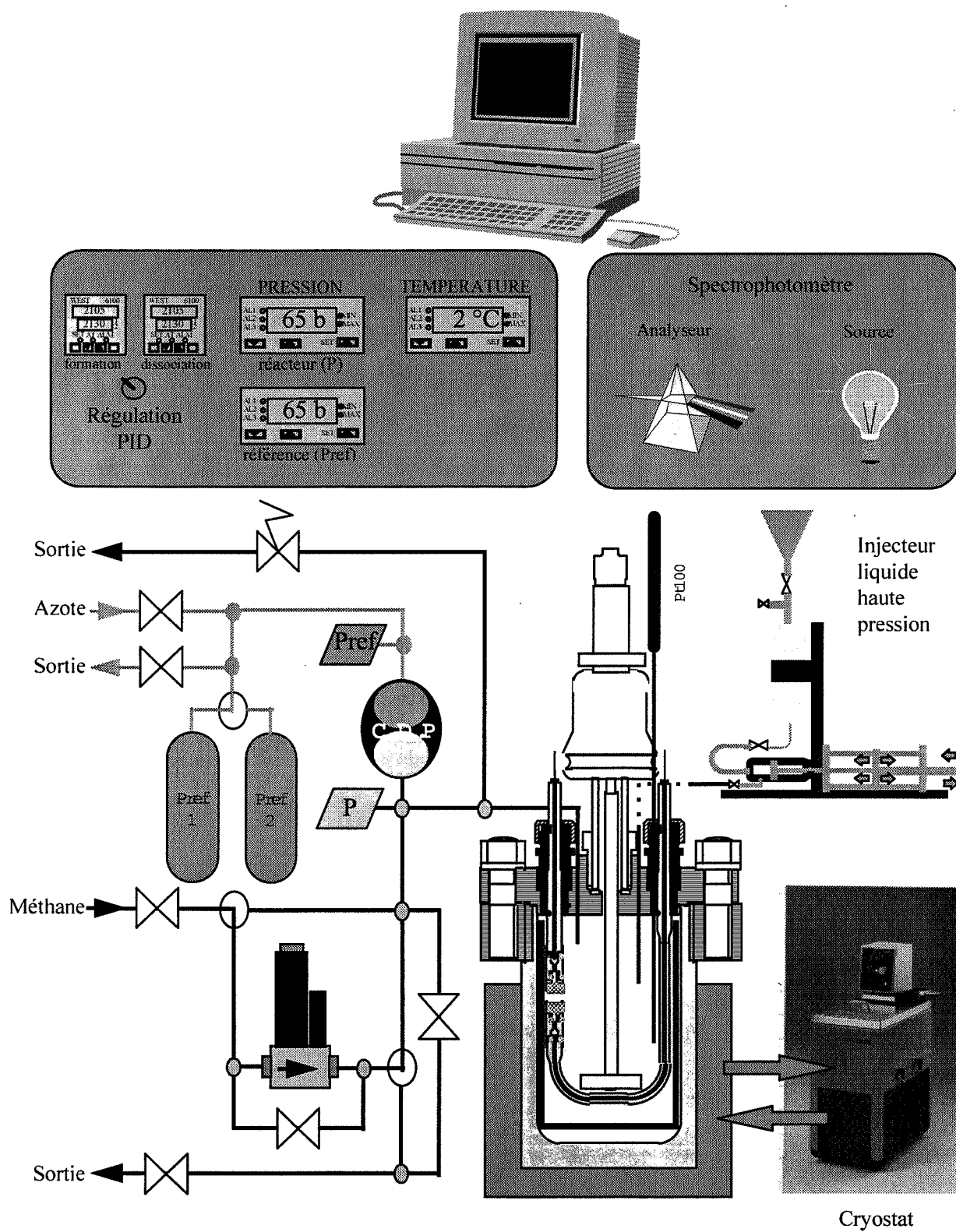


Figure 2-1 : Appareillage

II-1- APPAREILLAGE ET DISPOSITIFS DE MESURE

II-1-1- Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de l'appareillage mis en œuvre : il comporte notamment une présentation de l'ensemble original d'acquisition turbidimétrique qui avait été conçu et réalisé dans le cadre de la thèse de [HERRI, 1996]. Ce montage a été reproduit pratiquement à l'identique tout en y apportant quelques modifications sur lesquelles nous reviendrons et qui peuvent se résumer ainsi :

- * amélioration de la sensibilité de l'ensemble optique dans le domaine UV grâce à l'utilisation de lentilles moins absorbantes et à un spectrophotomètre sensible dans la gamme [190-773 nm],
- * possibilité de faire des mesures de cinétique de dissociation ou de formation avec le même débitmètre grâce à un système de vannes trois voies et à deux ballasts de référence de pression,
- * acquisition des signaux par un interfacement direct sur le PC et reprogrammation avec le logiciel LABVIEW,
- * possibilité d'effectuer des injections d'additif en cours d'expérimentation à l'aide d'une pompe haute pression.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les outils qui permettent une analyse macroscopique des phénomènes de germination et de croissance : mesure du temps de latence et mesure de la consommation en méthane lors d'une expérimentation isobare et quasi isotherme.

Nous présentons ensuite l'appareillage original conçu lors d'une collaboration entre l'Institut Français du Pétrole et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui permet de mesurer l'atténuation lumineuse d'un faisceau polychromatique UV-visible traversant une suspension d'hydrate. La théorie de MIE qui ensuite conduit au calcul de la distribution granulométrique de la suspension est explicitée dans la thèse de [HERRI, 1996].

II-1-2- Dispositif d'analyse macroscopique

Ce montage (**figure 2-1**) est constitué d'un réacteur, d'un agitateur, d'un régulateur de pression et d'une sonde de température. Les mesures de température, de pression et de consommation en gaz sont relevées et enregistrées sur le PC via une carte d'acquisition COMPUTER BOARD (CIO DAS 08/JR).

- **Le réacteur** est une cuve cylindrique en verre de 108 mm de diamètre (T_a) et de 175 mm de hauteur (**figure 2-2**). Cette cuve peut être lisse ou munie de contrepales. Nous disposons de deux cuves à paroi lisse et une cuve à contrepales. Cette dernière possède 4 contrepales diamétralement opposées deux à deux et séparées par un angle de 90°. La largeur des contrepales est $W_{cp} = 10$ mm. Cette cuve à contrepales a été fabriquée à partir d'une cuve cylindrique lisse dont la paroi a été déformée à chaud pour créer les contrepales.

Dans la majorité des expériences, la cuve est remplie d'un volume liquide $V_L = 1000 \text{ cm}^3$, ce qui correspond à une hauteur H de liquide de 109 mm.

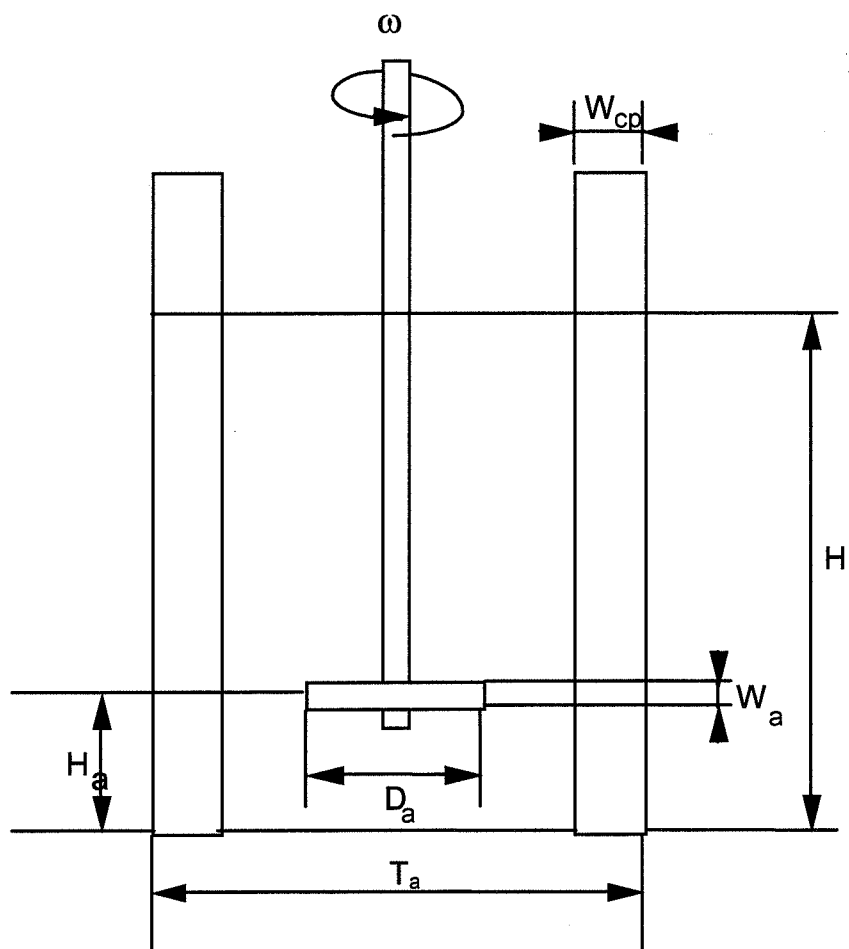


Figure 2-2
Caractéristiques géométriques du réacteur et de l'agitateur

La cuve est enfermée dans un autoclave muni de hublots de visualisation et de toutes les arrivées et départs de fluides nécessaires. La pression de travail sera fixée à une valeur inférieure à 100 bar pour le domaine de température étudié (-5 à +15 °C).

- **L'autoclave** est réfrigéré grâce à une double paroi de circulation située sur sa surface extérieure et reliée à un cryostat (LAUDA RML 6 S). Le contact thermique entre l'autoclave et la cuve en verre est réalisé en remplissant d'eau (environ 330 cm³) le volume mort qui les sépare. Le mélange réfrigérant de circulation est un mélange eau/glycol à 30 % de glycol.

Pratiquement, on impose au cryostat une température de consigne plus basse que la température de fonctionnement désirée, variant entre -3 °C et -7 °C suivant la température ambiante. pour faire descendre rapidement la température dans le réacteur.

Aspects pratiques :

Le refroidissement de la solution est limité à la fois par le transfert thermique aux parois du réacteur et par la capacité réfrigérante du réacteur :

- pour augmenter la vitesse de descente en température du bain réfrigérant, on peut rajouter de la carboglace dans le bain.

- pour faciliter l'échange de chaleur, il convient de faire circuler un liquide le plus froid possible. Cependant, il n'est pas possible d'appliquer une température trop basse de manière à éviter la formation de glace dans le volume mort qui sépare la cuve de verre de la paroi de l'autoclave. Cette prise en glace est suffisamment importante pour casser la cuve en verre.

Généralement une expérimentation coïncide avec le début de journée : la température du bain réfrigérant et de l'eau du réacteur sont à la température ambiante après une nuit de repos (20 °C environ). Pour faire baisser la température du bain réfrigérant de l'ambiante à -6 °C sans apport de carboglace, une durée de une heure environ est nécessaire. L'abaissement de température de l'eau dans le réacteur demande alors plus de temps : deux heures environ pour passer de l'ambiante à 1 °C. Ainsi, nous avons muni notre installation de prises électriques à programmeurs qui permettent la mise en marche du cryostat et de l'agitateur tôt le matin, afin de pouvoir réaliser la cristallisation dès le début de la journée.

- **L'agitateur** est une tige plongeante munie de deux pales de diamètre $D_a = 71,4$ mm et de hauteur $W_a = 10,2$ mm. L'agitateur est positionné par défaut à une hauteur $H_a = 45$ mm du fond de la cuve (cette hauteur peut varier de 45 à 95 mm par pas de 10 mm). Le mobile d'agitation fournit une composante de vitesse à prédominance axiale avec refoulement vers le bas et vers le haut. La tige de l'agitateur est entraînée magnétiquement avec une vitesse de rotation ω pouvant aller jusqu'à 800 tr/min. La mesure de la vitesse d'agitation se fait à l'aide d'un **tachymètre** optique portatif (LUTRON DT-2236) qui lit directement la vitesse de rotation de l'arbre en tr/min.

- **Le capteur de température** est une sonde Pt100 plongeant dans le liquide réactionnel. Elle est reliée à un boîtier WEST (8010) qui convertit le signal de tension en donnée de température exprimée en degrés Celsius.

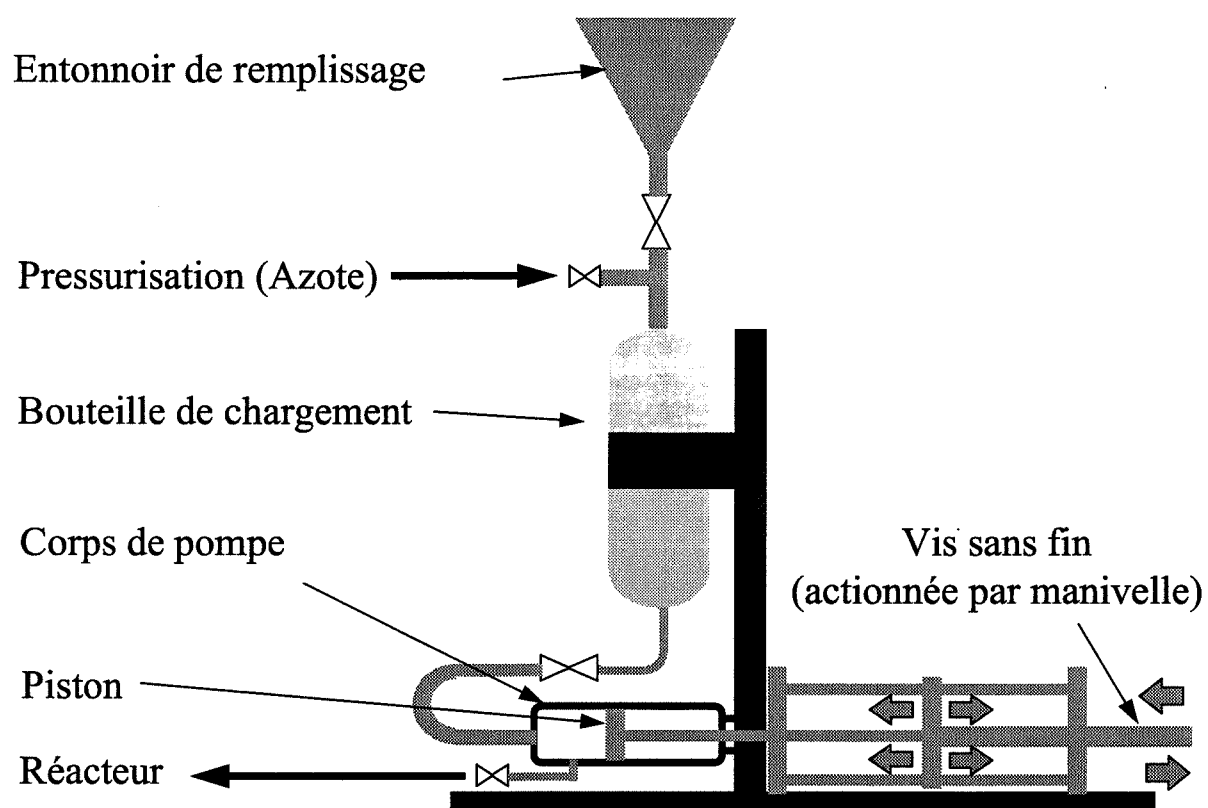


Figure 2-3
Dispositif d'injection de l'additif

- Le principe du **régulateur de pression** est donné sur la **figure 2-1** et il peut-être utilisé soit lors de la formation, soit lors de la dissociation par commutation simple des vannes trois voies. Une bouteille d'azote alimente un réservoir appelé ballast qui est ajusté à la pression expérimentale choisie. Le premier ballast tient lieu de référence haute P_{ref1} pour les expériences de formation, et le deuxième ballast tient lieu de référence basse P_{ref2} pour les étapes de dissociation. Une vanne trois voies permet de sélectionner l'une des deux références.

Lors d'une étape de formation, le capteur différentiel de pression ROSEMOUNT (C.D.P.) mesure en permanence la différence entre la pression P dans le réacteur et la pression P_{ref1} . Si P baisse, un signal proportionnel à $P_{ref1} - P$ est envoyé au régulateur P.I.D contrôlant le débitmètre régulateur massique qui compense la disparition en gaz en réajustant la pression. Après intégration du signal, on mesure ainsi en continu la consommation de méthane. Cette consommation peut-être relative à la germination, à la croissance et à l'agglomération des cristaux ou bien relative à la solubilisation du méthane dans l'eau s'il n'y a pas de cristaux en solution. Lors d'une étape de dissociation, si P augmente, le régulateur PID ouvre le débitmètre pour réajuster la pression à P_{ref2} et l'on peut donc mesurer ainsi une cinétique de dissociation. Le principe de fonctionnement du débitmètre massique est présenté en **Annexe A1**.

Ce dispositif expérimental permet donc une maîtrise fine de la pression dans le réacteur. On est ainsi en état de faire des mesures isobares. Par contre la régulation de la température est moins précise : sous conditions de haute pression (90 bar) et de forte agitation (800 tr/min), la germination de l'hydrate peut être très brutale et provoquer une élévation de température de plusieurs degrés qu'il est impossible de compenser rapidement. Généralement, si l'agitation est modérée, celle-ci n'est pas supérieure à 1 °C, même pour des pressions de 90 bar, et l'expérimentation sera alors considérée comme quasi-isotherme. Cependant la régulation de la température ne représente pas le point fort de ce dispositif expérimental.

- **En conclusion**, cet appareillage permet une analyse macroscopique :

- du temps de latence : l'apparition des premiers cristaux d'hydrate est en effet marquée par une augmentation de la température du milieu réactionnel, par l'observation d'une consommation de gaz et enfin par l'apparition visuelle d'un trouble en solution,
- de la cinétique de consommation en gaz : connaissant la pression et la température, nous sommes en mesure de calculer la stœchiométrie de l'hydrate et ainsi de donner le volume total de particules dans le réacteur. Après dérivation, on peut donc connaître la cinétique d'évolution globale.
- de la cinétique de dissociation des particules.

II-1-3- Dispositif d'injection de l'additif

Ce dispositif (**figure 2-3**) est constitué d'une bouteille de chargement de volume 1L pressurisable par de l'azote jusqu'à 76 bar, et d'une pompe à manivelle, de cylindrée 50 cm³, utilisable à température ambiante jusqu'à une pression de 150 bar. Le volume injecté par tour de manivelle est de 0,1 cm³.

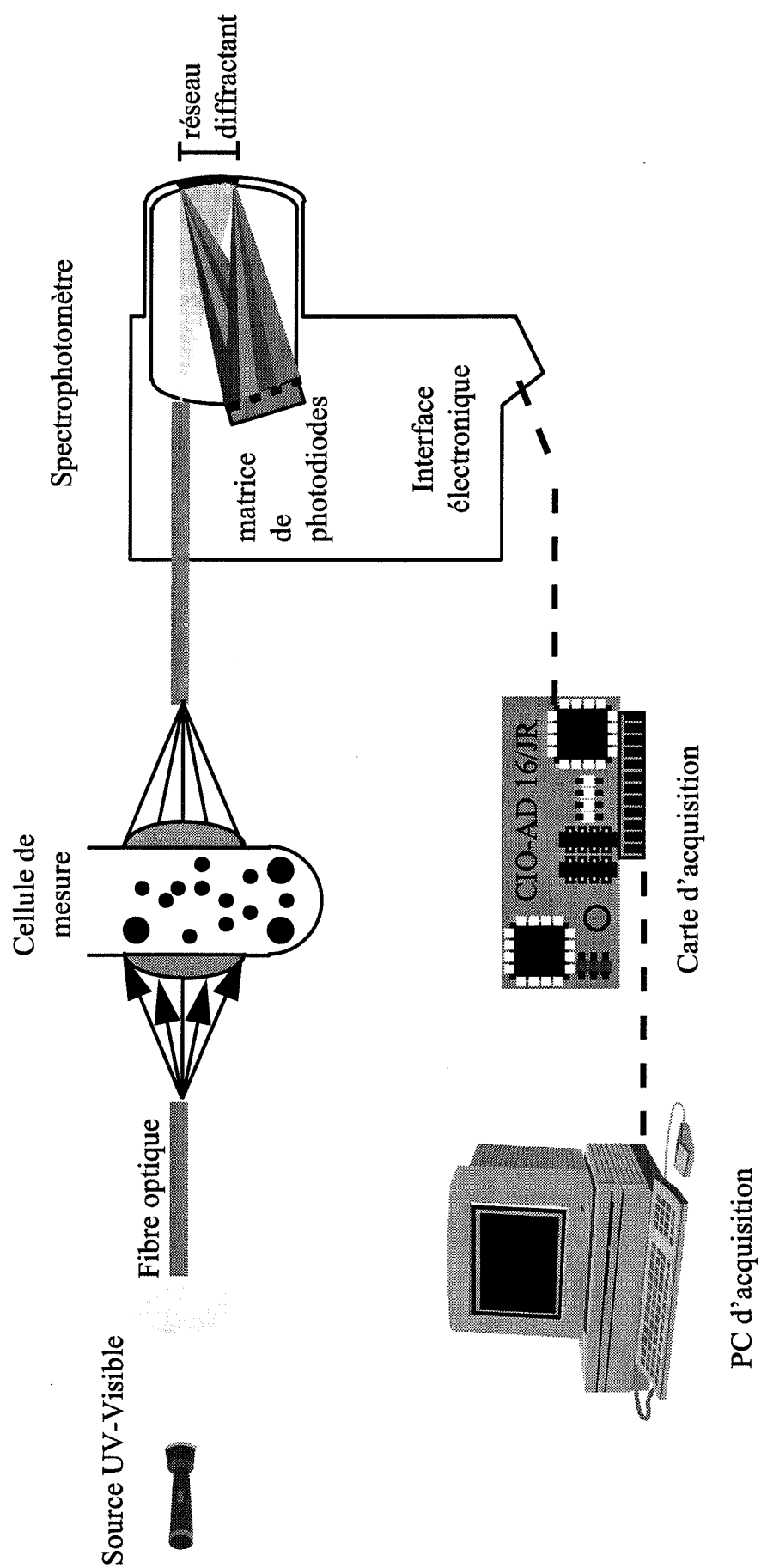


Figure 2-4
Schéma de l'acquisition turbidimétrique

II-1-4- Dispositif d'analyse microscopique

Les caractéristiques granulométriques d'une suspension d'hydrate peuvent être calculées à partir des propriétés d'interaction de la lumière avec les particules contenues dans la suspension [HERRI, 1996], car les particules diffusent la lumière de façons différentes suivant leur taille.

Lorsqu'un pinceau lumineux traverse une suspension, seule une partie I_L de l'intensité incidente I_0 est transmise après un trajet optique de longueur L dans la suspension. La part non transmise provient à la fois de l'absorption de l'onde par le milieu et de la diffusion de l'onde dans toutes les directions lorsqu'elle rencontre les particules.

La mesure de la turbidité τ_λ est la mesure de la part transmise. Elle se définit comme :

$$\tau_\lambda = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I_L} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Cette définition est similaire à celle de l'absorbance en colorimétrie. Nous verrons plus loin que la mesure de la turbidité pour plusieurs longueurs d'ondes du domaine UV-visible permet d'accéder à la granulométrie de la suspension.

Ainsi, le principe de la mesure est simple : il suffit de faire passer dans la suspension un faisceau polychromatique et d'en mesurer son atténuation.

Pour cela, il faut disposer d'un spectrophotomètre (lampe + analyseur) et d'une sonde déportant la mesure vers le réacteur.

La délocalisation de la mesure est indispensable puisque l'hydrate de méthane dont on veut étudier la germination-croissance n'est stable qu'à haute pression. Il n'est pas envisageable d'échantillonner la solution et de réaliser ensuite une analyse avec un spectrophotomètre UV-visible habituel. Il faudrait pour cela pouvoir maintenir l'échantillon à sa pression d'origine, bloquer sa cinétique et assurer une agitation efficace pour éviter la flottaison des cristaux dont la densité est inférieure à celle de l'eau. Une deuxième solution consiste à réaliser une boucle de circulation qui amène la suspension dans les mêmes conditions de pression et de température vers un granulomètre adapté [MONFORT et NZIHOU, 1993].

La mesure *in situ* résout tous ces problèmes et présente l'avantage de suivre en continu la cinétique de germination - croissance.

• Présentation du dispositif d'acquisition de la turbidité

Schématiquement, l'ensemble d'analyse turbidimétrique se divise en 8 segments (**figure 2-4**) :

- 1- une lampe capable de produire un rayonnement de forte intensité dans le domaine UV - visible ;
- 2- deux fibres optiques, l'une pour amener le rayonnement incident, l'autre pour récupérer le rayonnement transmis ;
- 3- deux lentilles de collimation, permettant, pour la première, de transformer le faisceau issu de l'embout de la fibre optique en un faisceau parallèle, et, pour la deuxième, de procéder à la focalisation du même faisceau après passage dans la suspension ;
- 4- une fente d'ouverture égale à la largeur des barrettes de photodiodes : dans notre cas, cette fente est remplacée par 30 fibres optiques qui recueillent l'intensité lumineuse puis qui se positionnent en ligne à l'entrée de la chambre de mesure du réseau diffractant ;
- 5- un monochromateur à réseau diffractant générant un spectre plan ;

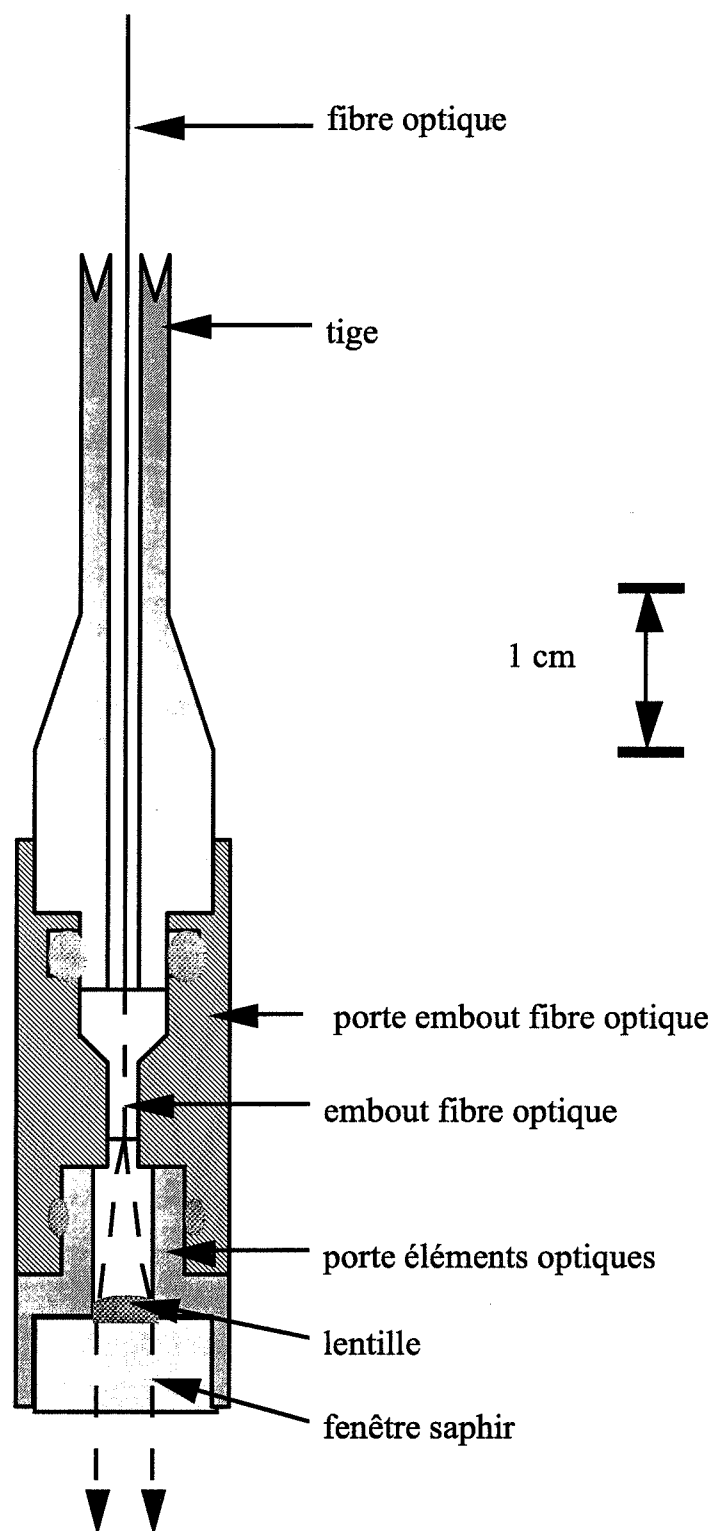


Figure 2-5
Têtes d'émission et de réception de la sonde turbidimétrique

- 6- un détecteur plan à barrettes de photodiodes enregistrant l'intensité sur N longueurs d'ondes réparties uniformément sur le spectre ;
- 7- une carte de gestion et d'acquisition du signal délivré par les barrettes ;
- 8- un PC d'acquisition.

Les composants 1 et 4 définissent la sonde turbidimétrique. Les autres composants définissent le spectrophotomètre.

• La sonde turbidimétrique

Le principe de la sonde est très simple : une source lumineuse quasi-ponctuelle (embout de fibre optique) placée au foyer d'une lentille permet l'obtention d'un faisceau parallèle qui traverse la solution sur une longueur L . Celui-ci est ensuite focalisé à l'aide d'une deuxième lentille, puis envoyé vers le spectrophotomètre via une deuxième fibre optique.

Du fait de nos conditions opératoires et de notre matériel, cette sonde devait répondre à trois contraintes principales :

- être de dimensions réduites pour occuper le minimum de volume dans le réacteur,
- s'adapter à la géométrie du réacteur,
- résister aux hautes pressions.

- Positionnement et dimensionnement du système de focalisation.

Le cône de lumière issu de la fibre optique est caractérisé par un demi angle limité θ_{lim} dépendant des propriétés optiques traversés par l'onde suivant la relation :

$$n_0 \sin \theta_{lim} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

- Avec :
- n_1 : indice de réfraction du cœur de la fibre optique,
 - n_2 : indice de réfraction de la gaine de la fibre optique,
 - n_0 : indice de réfraction à la sortie de la fibre optique,
 - $\sqrt{n_1^2 - n_2^2}$: ouverture numérique de la fibre.

L'ouverture numérique de la fibre optique utilisée (cœur de silice dopée, gaine de silice pure) est de 0,21 (ce qui correspond à un angle de 12 à 13°).

La **figure 2-5** représente l'ensemble des pièces mécaniques et optiques relatives à la focalisation du faisceau. Ces pièces constituent les têtes d'émission et de réception. Une matrice en inox maintient l'embout de fibre optique de telle façon que le foyer de la lentille corresponde au bout de la fibre. La distance séparant ces deux éléments doit être minimisée pour diminuer la dimension des têtes mais doit être suffisamment grande pour que les conditions de Gauss soient respectées (il faut que la source lumineuse puisse être considérée comme ponctuelle vis-à-vis de la lentille). Pour éviter que cette matrice ne soit trop volumineuse, nous avons utilisé une lentille de 5 mm de diamètre et de 10,9 mm de focale qui s'inscrit parfaitement dans le cône de lumière et qui permet d'obtenir un pinceau lumineux suffisamment large (MELLES GRIOT, lentille silice traitée UVGSFS, 01LQP147).

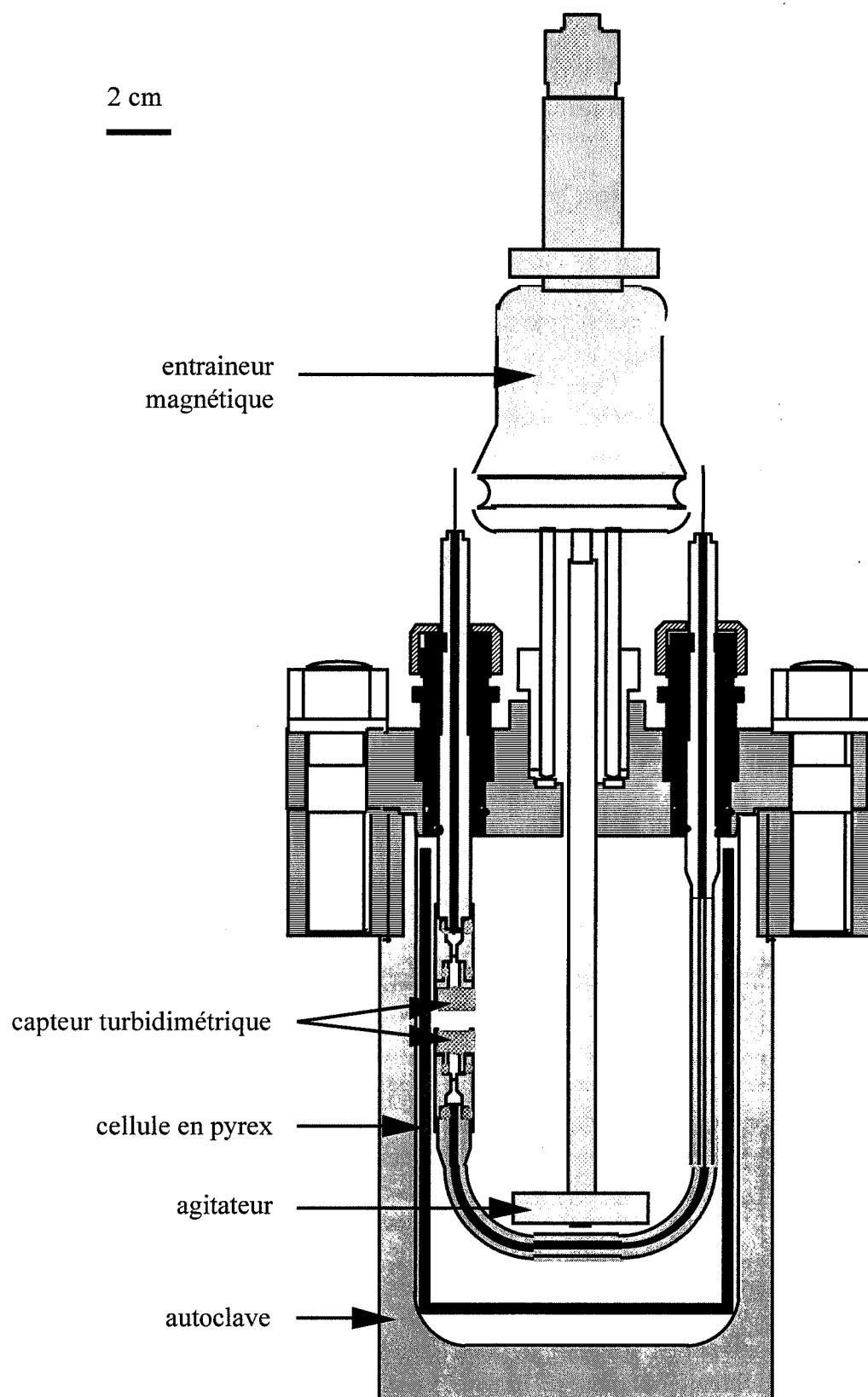


Figure 2-6

Schématisation du réacteur, de l'agitateur, de l'autoclave et de la sonde turbidimétrique

- Adaptation à la géométrie du réacteur

La cuve de travail est un cylindre de verre de 108 mm de diamètre et de 175 mm de hauteur (**figure 2-6**) enfermé dans un autoclave haute pression. Les tiges d'émission et de réception du faisceau lumineux doivent entrer par le couvercle de ce réacteur, l'une des deux tiges étant courbée pour se présenter face à la deuxième. La dimension importante des têtes de tiges et le besoin que nous avons de descendre au plus profond du réacteur nous ont obligés à donner un rayon de courbure important (20 mm), incompatible avec les fibres de 600 μm couramment utilisées et qui impose d'utiliser des fibres de 200 μm (SEDI, fibre Silice/Silice T° UV 200/220/250, TCGMA200H).

- Résistance aux hautes pressions

Les fibres optiques utilisées ne peuvent affronter sans risques les pressions de travail que nous utilisons. Elles pourraient se décoller de l'embout dans lequel elles sont insérées; les gaz pourraient alors s'évacuer vers l'extérieur par l'intérieur des tiges d'émission et de réception. Il faut donc que le volume entre l'embout de fibre optique et la lentille soit isolé et maintenu à pression atmosphérique. Il suffit pour cela de disposer des joints entre certaines parties métalliques. Par contre, la lentille ne peut résister à la différence de pression qui s'établit entre ce volume mort et le réacteur. Il faut la protéger avec un hublot qui doit être transparent aux rayonnements UV-visible. On utilise pour cela des cylindres en saphir.

Cette contrainte mécanique augmente considérablement le diamètre des têtes qui, en l'absence de saphir, aurait pu être de 7 mm, mais qui est en fait de 12 mm.

De plus, nous avons dû coller la lentille sur le saphir avec un gel d'indice (EPOTECHNY, résine époxyde transparente optique E501) afin de diminuer les pertes d'intensité par réflexion, laquelle est observée chaque fois que le faisceau lumineux change de milieu (par exemple lorsque le faisceau passe de l'air au verre de la lentille, l'intensité de la lumière diminue de 8%).

• Le spectrophotomètre d'analyse

Le spectrophotomètre choisi est un appareil fourni par la société DLK (Modèle MMS UV - VIS). Le système de diffraction est un réseau holographique à champ plan et le système de détection est une barrette linéaire de 256 détecteurs étalés sur le spectre UV-visible (190-730 nm).

• La lampe

La lampe est une source Xénon continue (Hamamatsu, type L2174). Cette lampe nécessite une mise en température de 1 heure environ avant que son spectre d'émission ne soit parfaitement stabilisé.

• L'ensemble d'acquisition

L'acquisition est faite sur le PC déjà utilisé pour la mesure de la température et de la consommation. La liaison PC $\leftrightarrow$ Spectrophotomètre est assurée une carte CIO AD-16/JR de la société COMPUTER BOARD. La lecture d'un spectre entier nécessite environ une seconde, ce qui est compatible avec les autres mesures qui se font toutes les dix secondes et qui peuvent être espacées si le besoin s'en faisait ressentir.

L'acquisition du signal est effectuée avec le langage de programmation LABVIEW fourni par la société NATIONAL INSTRUMENT.

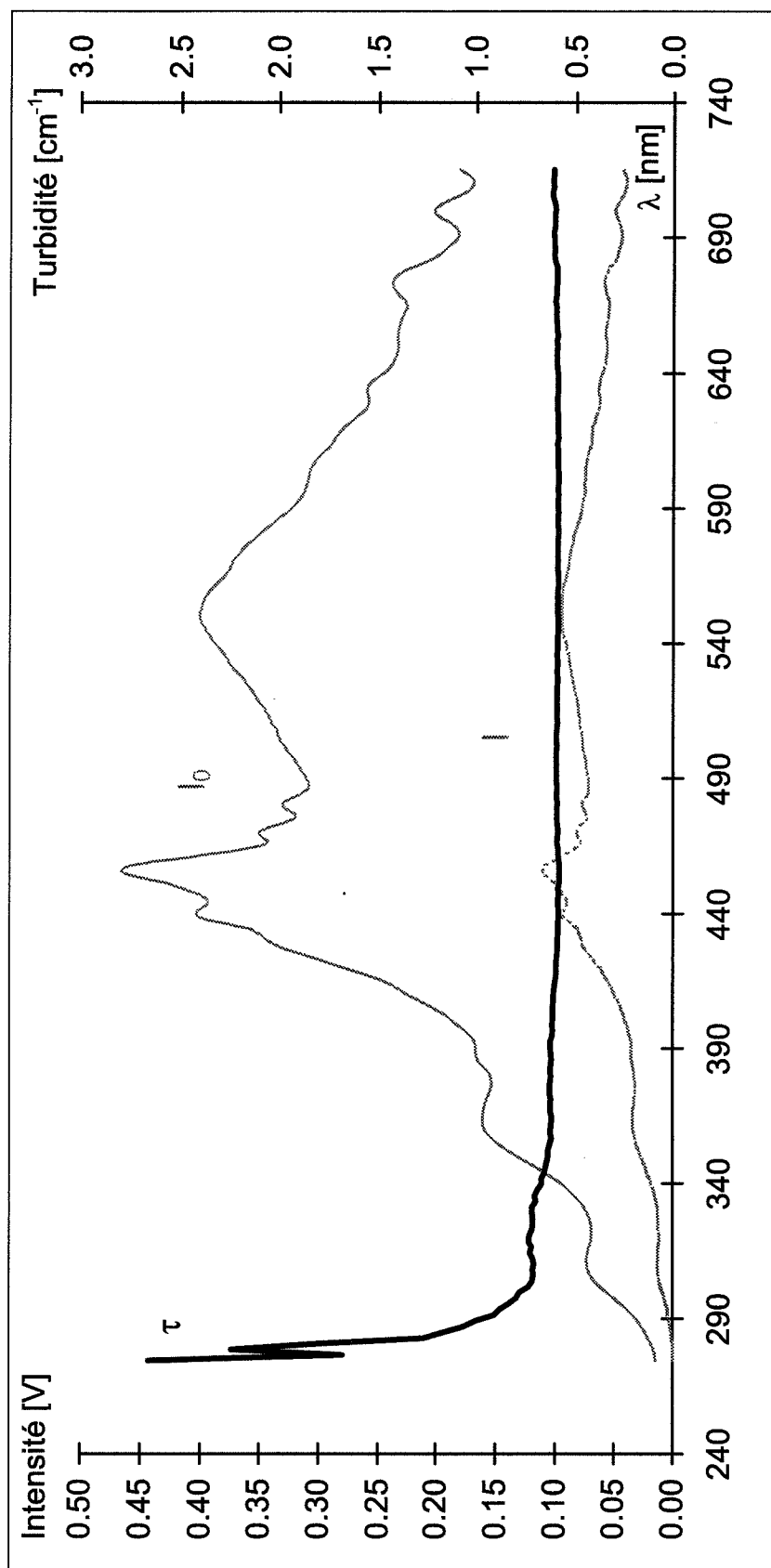


Figure 2-7 : Spectres d'intensité et de turbidité

II.2- DETERMINATIONS GRANULOMETRIQUES PAR TURBIDIMETRIE

Les techniques spectroscopiques sont souvent utilisées pour caractériser les suspensions de particules. Parmi celles-ci, la turbidimétrie est connue comme une des seules méthodes permettant d'obtenir des déterminations granulométriques in situ.

II-2-1- Expression de la turbidité

Quand un rayon lumineux de longueur d'onde λ frappe une particule solide, il subit un phénomène de diffusion qui se traduit par une extinction relative ; pour une suspension de particules, on définit la turbidité τ_λ par :

$$\tau_\lambda = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I_L} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

où L est la longueur du trajet optique et I_0 et I_L sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise du faisceau UV-visible traversant la suspension. La **figure 2-7** représente les spectres d'intensités incidente et transmise (correspondant au signal délivré par les barrettes de photodiodes, soit exprimées en volts) et le spectre de turbidité calculé correspondant.

II-2-1-1-Cas des suspensions monodisperses

Pour une tranche d'épaisseur dx d'une suspension de particules, l'atténuation lumineuse s'exprime par la relation :

$$-\frac{dI}{dx} = Np C_{sca} I \quad (\text{Eq. 2-3})$$

avec I : intensité lumineuse à la distance x [cm]
 Np : concentration numérique des particules [cm^{-3}]
 C_{sca} : section efficace de diffusion [cm^2]

On définit le coefficient de diffusion adimensionnel Q_{sca} comme le rapport de la section efficace de diffusion C_{sca} et de la section géométrique de la particule C_{geom} .

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{C_{geom}} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Q_{sca} traduit la propension d'une particule à interagir avec la lumière, il dépend de la longueur d'onde λ du rayonnement incident, du diamètre D des particules et de m_λ , rapport de l'indice de réfraction de la particule (n_λ) à celui du milieu ($n_{0\lambda}$) pour la longueur d'onde λ .

Dans le cas d'une particule sphérique de diamètre D , on a : $C_{geom} = \frac{\pi D^2}{4}$. (Eq. 2-5)

La turbidité pour la longueur d'onde λ se déduit par intégration de l'équation 2-3 sur l'intervalle $x = [0 ; L]$.

Elle s'exprime alors suivant la relation :

$$\tau_\lambda = Np \frac{\pi D^2}{4} Q_{sca}(\lambda, D, m_\lambda) \text{ avec } m_\lambda = n_\lambda / n_{0\lambda}. \quad (\text{Eq. 2-6})$$

$$T = 1^{\circ}\text{C}$$

Pression [bar]					
λ [nm]	30	50	70	90	110
350	0,7588	0,8702	0,9209	0,9499	0,9679
450	0,7184	0,8269	0,8756	0,9031	0,9215
550	0,7021	0,8096	0,8577	0,8846	0,9021
650	0,7044	0,8097	0,8571	0,8841	0,9027
750	0,7238	0,8313	0,8789	0,9050	0,9218

$$P = 90 \text{ bar}$$

Température [K]						
λ [nm]	270,15	273,15	276,15	279,15	282,15	285,15
350	0,9679	0,9544	0,9399	0,9218	0,9028	0,8820
450	0,9215	0,9077	0,8921	0,8765	0,8572	0,8380
550	0,9031	0,8892	0,8744	0,8577	0,8402	0,8207
650	0,9036	0,8897	0,8748	0,8590	0,8404	0,8208
750	0,9237	0,9097	0,8947	0,8780	0,8602	0,8416

Tableau 2-1 : Indice de réfraction de l'hydrate de méthane, [HERRI et GRUY, 1995]

Calcul de $100 (m-1)$ à pression variable et température constante $T = 1^{\circ}\text{C}$
à température variable et pression constante $P = 90 \text{ bar}$

II-2-1-2-Cas des suspensions polydisperses

II-2-1-2-a- La fonction densité de population

Les suspensions sont rarement monodisperses et présentent généralement une distribution granulométrique. Celle-ci peut être décrite à l'aide de la fonction densité de population $f(L)$ représentative de la répartition du nombre de particules suivant leur taille L . La fonction densité de population en nombre est définie telle que $f(L).dL$ représente la concentration en nombre de particules dont la taille est comprise dans l'intervalle $[L ; L+dL]$. En assimilant les particules à des sphères de diamètre équivalent D , il est alors possible de déterminer les grandeurs globales ou moyennes suivantes :

Nombre total de particules par unité de volume
(concentration en nombre)
$$N_p = \int_0^{\infty} f(D).dD = M_0 \quad (\text{Eq. 2-7})$$

Diamètre moyen des particules
$$\bar{D} = \frac{1}{N_p} \int_0^{\infty} D.f(D).dD = \frac{M_1}{M_0} \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Surface totale des particules par unité de volume
$$S_{p_{\text{trb}}} = \pi \int_0^{\infty} D^2.f(D).dD = \pi M_2 \quad (\text{Eq. 2-9})$$

Volume total des particules par unité de volume
(fraction volumique)
$$V_{p_{\text{trb}}} = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} D^3.f(D).dD = \frac{\pi}{6} M_3 \quad (\text{Eq. 2-10})$$

Où M_j est le moment d'ordre j de la distribution, défini par
$$M_j = \int_0^{\infty} D^j.f(D).dD. \quad (\text{Eq. 2-11})$$

On peut encore déduire certaines grandeurs moyennes telles que la surface moyenne ou le volume moyen du solide en suspension en rapportant les grandeurs totales volumiques précédentes à la concentration en nombre des particules.

II-2-1-2-b- La turbidité pour une longueur d'onde λ

Pour chaque taille de particule, la turbidité s'exprime de la même façon que dans le cas d'une suspension monodisperse. Ainsi, pour l'ensemble de la suspension, on a [VAN DE HULST, 1957 ; KERKER, 1969]:

$$\tau_{\lambda} = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} Q_{\text{sca}}(\lambda, D, m) D^2 f(D) dD \quad (\text{Eq. 2-12})$$

II-2-2- Détermination de l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane

La valeur de l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane est longtemps demeurée une donnée absente de la littérature. Aussi, [HERRI et GRUY, 1995] ont-ils procédé à son calcul à partir de la connaissance de la structure cristallographique et des propriétés dipolaires des éléments constitutifs eau et méthane. [HERRI, 1996] a validé ces résultats par des mesures expérimentales d'ajustement d'indice.

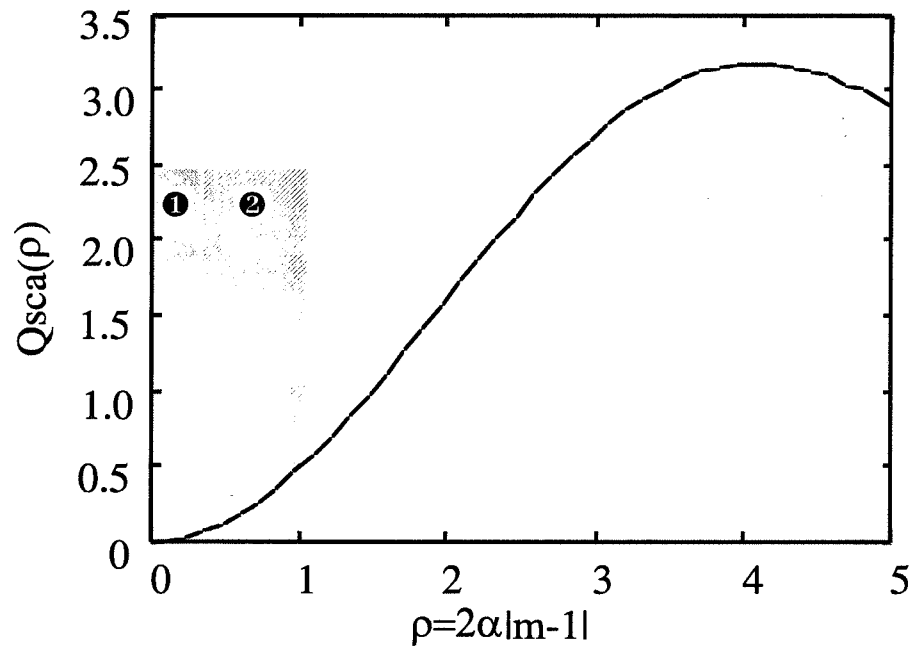


Figure 2-8 : Allure du coefficient de diffusion en fonction de la variable adimensionnée ρ
 Domaines d'approximation : ①- domaine de RAYLEIGH, ②- domaine de GANS

Cette méthode consiste à comparer les mesures de turbidité obtenues au cours de la cristallisation de l'hydrate de méthane dans une solution plus ou moins concentrée de chlorure de potassium. En effet, un ajout calibré de sel dans l'eau permet de faire varier l'indice de réfraction du milieu de manière connue. Lorsque l'indice de réfraction du solide en suspension et de la solution aqueuse sont égaux, la turbidité mesurée est alors nulle. Il est ainsi possible de déterminer l'indice de réfraction du solide pour différentes longueurs d'onde.

[BYLOV et RASMUSSEN, 1997], ont développé une méthode analogue à celle-ci : ils procèdent à la mesure de l'atténuation d'un faisceau LASER traversant une suspension d'hydrates dans une solution aqueuse de chlorure de calcium. Leurs mesures expérimentales confirment celles obtenues par le calcul de HERRI et GRUY. Le **tableau 2-1** résume les résultats publiés par ces auteurs. Nous utiliserons ces valeurs pour la détermination ultérieure du coefficient de MIE.

II-2-3- Expression du coefficient de diffusion de Mie

II-2-3-1- Calcul rigoureux

[MIE, 1908] a résolu le problème de la diffusion de la lumière par une sphère et a proposé une méthode rigoureuse pour calculer Q_{sca} en fonction de la taille de la particule et de la longueur d'onde. Il s'agit en fait de la résolution des équations de MAXWELL dans le cas d'une onde incidente monochromatique interagissant avec une suspension homogène et très diluée de petites particules (fraction volumique inférieure à 0.01). Les résultats de ce calcul sont reportés en **Annexe A2**.

II-2-3-2- Simplifications dans le calcul du coefficient de diffusion pour l'hydrate de méthane

[VAN DE HULST, 1957] a proposé une expression simplifiée de Q_{sca} valable lorsque l'indice de réfraction relatif du solide est proche de 1. Si la particule n'est pas absorbante, comme dans le cas de l'hydrate de méthane, le coefficient d'extinction se restreint à sa composante diffusive et s'écrit :

$$Q_{sca} = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \text{ avec } \rho = 2(m-1)\alpha \text{ et } \alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2-13})$$

La **figure 2-8** montre le coefficient de diffusion en fonction de la variable adimensionnée ρ . La partie de la courbe située avant le premier point d'inflexion se décompose en deux zones pour lesquelles l'expression du coefficient de diffusion peut être simplifiée. En augmentant α , on rencontre successivement :

- le domaine de RAYLEIGH : $Q_{sca} = 32 / 27(m-1)^2 \alpha^4$ (Eq. 2-14)

ce domaine correspond aux particules de très petites tailles ($D/\lambda < 3$)

- le domaine de RAYLEIGH-GANS : $Q_{sca} = 2(m-1)^2 \alpha^2$ (Eq. 2-15)

ce domaine est celui des particules de petite taille $3 < D/\lambda < 15$

Pour les particules situées dans chacun de ces intervalles, la réponse turbidimétrique est :

$$\text{RAYLEIGH} \quad \tau_\lambda = \frac{8}{27} \pi^3 (m-1)^2 \frac{1}{\lambda^4} \int_0^\infty D^6 f(D) dD \quad (\text{Eq. 2-16})$$

GANS

$$\tau_{\lambda} = \frac{\pi^3}{2} (m-1)^2 \frac{1}{\lambda^2} \int_0^{\infty} D^4 f(D) dD \quad (\text{Eq. 2-17})$$

Pour les particules du domaine de RAYLEIGH, l'allure du spectre turbidimétrique τ_{λ} en fonction de $(m-1)^2/\lambda^4$ permet de calculer le moment d'ordre 6 de la distribution $f(D)$. Mais on n'a pas accès au détail de la fonction de densité $f(D)$. On constate la même chose pour le domaine de GANS où la turbidité τ_{λ} en fonction de $(m-1)^2/\lambda^2$ permet de calculer le moment d'ordre 4. On ne peut donc pas extraire une information granulométrique complète à partir des données issues de ces domaines.

Enfin, lorsque les particules sont plus grosses, l'information granulométrique $f(D)$ n'est totalement accessible qu'à partir de la relation complète :

$$\tau_{\lambda} = \int_0^{\infty} Q_{sca}(\lambda, D, m_{\lambda}) D^2 f(D) dD \quad (\text{Eq. 2-12})$$

II-2-4- L'obtention de la distribution granulométrique

II-2-4-1- Expression matricielle du problème

Dans le cas le plus général, le calcul de la distribution granulométrique nécessite l'inversion numérique de l'intégrale précédente. Nous avons recours à un algorithme classique de discrétisation en deux étapes :

- discrétisation de la longueur d'onde en M valeurs λ_j , soit sur l'intervalle $[\lambda_1, \dots, \lambda_M]$
- discrétisation du diamètre en N valeurs D_i , soit sur l'intervalle $[D_1, \dots, D_N]$

Si l'on note τ_{λ_j} la valeur de la turbidité pour la valeur λ_j , on a alors :

$$\tau_{\lambda_j} = \sum_{i=1}^{N-1} a_{ji} f(D_i) \quad (\text{Eq. 2-18}) \quad \text{avec } D_i = D_1 + \frac{D_N - D_1}{N-1} (i-1) \quad (\text{Eq. 2-19})$$

$$\text{et } a_{ji} = \frac{\pi}{4} Q_{sca}(\lambda_j, D_i, m) D_i^2 \frac{D_N - D_1}{N-1} \quad (\text{Eq. 2-20})$$

Ce faisant, la relation entre le spectre de turbidité et la fonction densité de population peut alors s'exprimer sous la forme matricielle (t est le symbole pour la transposition matricielle).

$$\begin{array}{l} T_M = A f \quad \text{où} \\ (\text{Eq. 2-21}) \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} T_M = [\tau_{\lambda 1}, \tau_{\lambda 2}, \dots, \tau_{\lambda j}, \dots, \tau_{\lambda M}]^t : \text{vecteur « turbidités »} \\ f = [f(D_1), f(D_2), \dots, f(D_i), \dots, f(D_N)]^t : \text{vecteur « granulométrique »} \\ A = [a_{ji}]_{j=1..M, i=1..N} : \text{matrice des noyaux de FREDHOLM} \end{array} \right.$$

Cette discrétisation transforme le calcul de la densité de population en un problème algébrique. Ainsi, à partir d'une distribution granulométrique donnée, il est aisé de calculer le spectre de turbidité correspondant par un simple produit matriciel. Par contre, le problème inverse, c'est à dire l'obtention de la fonction densité de population à partir du spectre de turbidité, est plus épineux. En effet, la matrice A est mal conditionnée et l'inversion matricielle du système suivant la relation : $f = (A^t A)^{-1} A^t T_M$ conduit à des résultats incohérents dans la mesure où une petite erreur sur les mesures de turbidité conduit à une grosse erreur dans le calcul de f .

Nous avons donc recours à une méthode des moindres carrés contraints proposée par [TWOMEY, 1977] et développée par [ELIÇABE et GARCIA RUBIO, 1989] et [CRAWLEY *et al.*, 1997]. La fonction densité de population s'exprime alors suivant :

$$f = [(A^t A)^{-1} + \gamma H] A^t T_M \quad (\text{Eq. 2-22})$$

où γ est un paramètre de contrainte et H est une matrice qui contient des informations sur la forme de la solution attendue (régularité, conditions aux limites, etc.). La détermination de γ et H tient compte donc de nombreux paramètres, connus ou supposés, rendant compte de la forme de la distribution réelle : régularité, allure particulière, etc. Ce calcul numérique est développé plus en détails dans [HERRI, 1996] et [CRAWLEY *et al.*, 1997].

II-2-4-2- Calcul de la distribution granulométrique

Malgré l'expression relativement simple de la fonction f , son calcul à partir du spectre de turbidité expérimental n'est pas aisé et parfois demeure impossible. La première difficulté réside dans l'intervalle de diamètres étudié. En effet, pour les particules appartenant aux domaines de RAYLEIGH [respectivement de GANS], il n'est possible que de calculer le moment d'ordre 6 [respectivement 4] de la distribution. D'un point de vue pratique, l'appareillage qui est utilisé permet de mesurer la turbidité de 350 nm à 715 nm. Or, la limite supérieure du domaine de GANS correspond approximativement à une valeur de ρ égale à 1. Ainsi, l'information granulométrique calculable sera très globale (par exemple calcul du diamètre moyen et du nombre total de particules) si les particules ont un diamètre tel que $\rho < 1$ (domaine de GANS). Si $\rho > 1$ quels que soient les diamètre et la longueur d'onde, alors l'information granulométrique sera calculée à partir de tout le spectre turbidimétrique.

Dans le système hydrate de méthane/eau, nous avons estimé la limite inférieure de diamètre accessible à 10 μm pour la longueur d'onde 350 nm, 15 μm à 550 nm et 20 μm à 750 nm. Aussi, dans le domaine [10-20 μm], seule la partie du spectre de turbidité située au-dessus du domaine de GANS sera exploitée, alors que pour les tailles supérieures à 20 μm , l'ensemble du spectre est utilisé pour le calcul. Enfin, la partie de la distribution granulométrique correspondant aux tailles inférieures à 10 μm est déterminée en accord avec l'algorithme global de calcul, mais nécessite une validation ultérieure, reposant sur la forme générale de la fonction densité de population.

Rappelons par ailleurs que la méthode d'analyse turbidimétrique ne s'applique qu'à des suspensions très peu chargées (fraction volumique $< 0,01$).

II-2-5- Conclusion

L'analyse granulométrique par turbidimétrie est une méthode simple à mettre en œuvre qui présente malgré tout quelques limitations. Dans le cas particulier hydrates de méthane / eau, seule la partie de la fonction densité de population comprise dans la gamme de diamètres [20-100 μm] est bien définie. Cependant l'information granulométrique peut être extrapolée aux tailles inférieures, à l'aide de considérations mathématiques d'une part, et d'autre part de résultats plus physiques extraits de la littérature.

Les calculs matriciels sont relativement lourds et recourent à des méthodes d'analyse numérique poussées que nous avons en partie exposées. Notons cependant que des traitements analogues sont réalisés dans les granulomètres en vente dans le commerce, mais ceux-ci ne sont pas dévoilés par les constructeurs. Ainsi, l'avantage de notre appareillage réside dans la connaissance que nous avons de ses capacités mais aussi de ses limites.

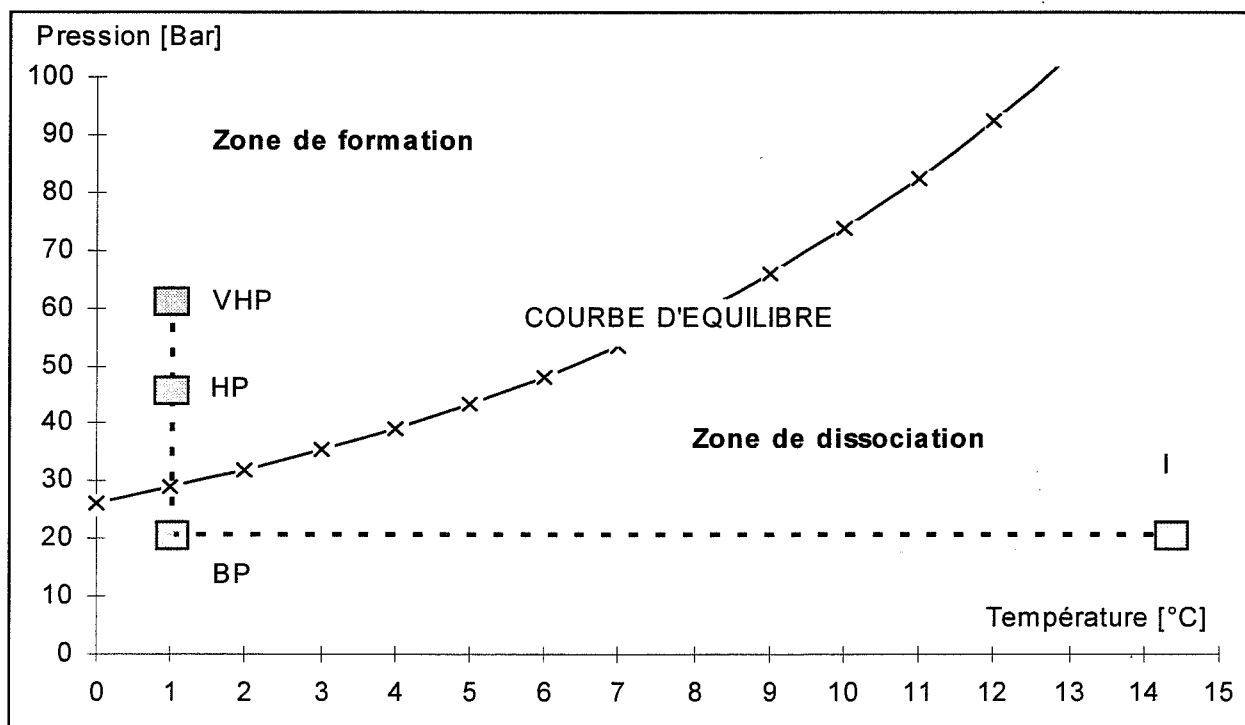


Figure 2-9 : Courbe d'équilibre de formation de l'hydrate de méthane et points opératoires

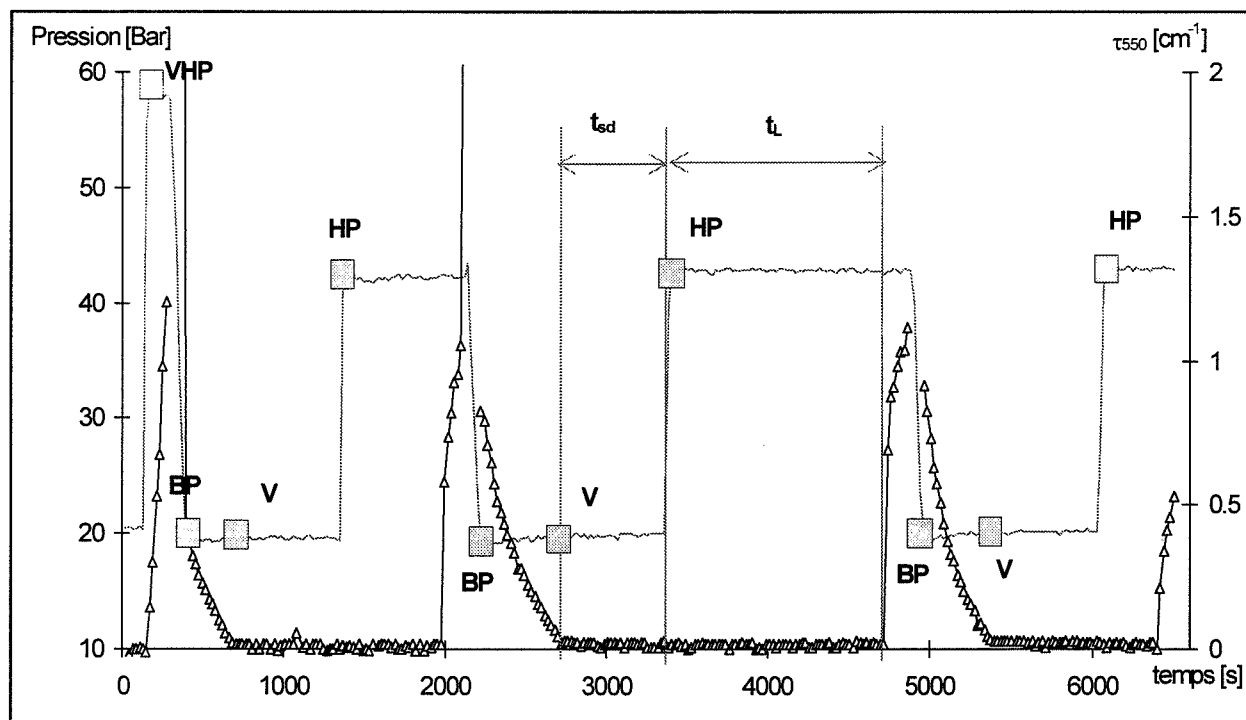


Figure 2-10 : Pression et turbidité à 550 nm au cours des étapes du protocole opératoire.

II-3- PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET EXPLOITATION DES MESURES

II-3-1- Introduction

Dans la plupart des études sur la formation des hydrates de gaz, le processus de cristallisation subit une étape de germination primaire, qui est elle-même induite par un sous refroidissement ou une surpression. La maîtrise de cette étape initiale demeure un problème récurrent dans toutes ces expériences, et plus particulièrement l'irreproductibilité de la période d'induction qui sépare le moment auquel sont créées les conditions de sursaturation de l'instant où les premiers cristaux macroscopiques sont détectés.

L'existence d'une période de latence de la germination est associée à la dynamique d'évolution d'une population d'embryons du soluté, qui se produit dans un milieu sursaturé [NYVLT, 1983 ; SÖHNEL, 1983 ; KASHCHIEV, 1984]. L'état initial, et le traitement thermique ultérieur de la solution peuvent avoir une forte influence sur ce phénomène et donc sur la période d'induction.

La conséquence de ce fréquent manque de reproductibilité réside dans la difficulté de comparer les résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes, ou par des auteurs différents. C'est notamment un problème épineux dans les tests de sélection des inhibiteurs de formation des hydrates de gaz lorsque l'un des critères d'efficacité est justement le temps de latence.

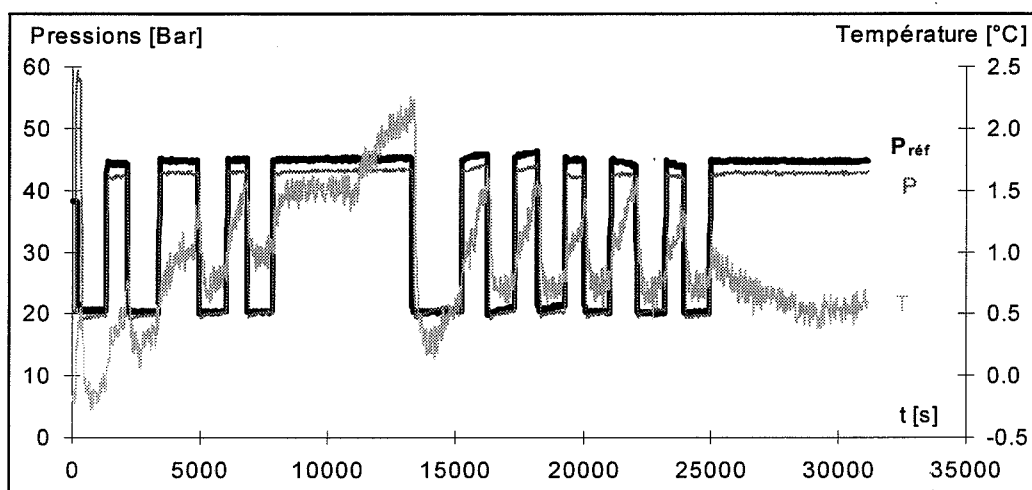
Nous avons mis au point une méthodologie originale permettant de maîtriser l'étape de prénucléation, afin d'obtenir une meilleure reproductibilité de l'état initial de la solution mère, et par conséquent des temps de latence, et qui présente de plus la possibilité de réaliser un grand nombre d'expériences en une journée (jusqu'à 15 formations).

Enfin, en utilisant ce protocole, il est possible de démontrer l'effet des inhibiteurs cinétiques des processus de cristallisation, tant sur l'allongement des temps d'induction, que sur la diminution de la quantité d'hydrates formée ultérieurement.

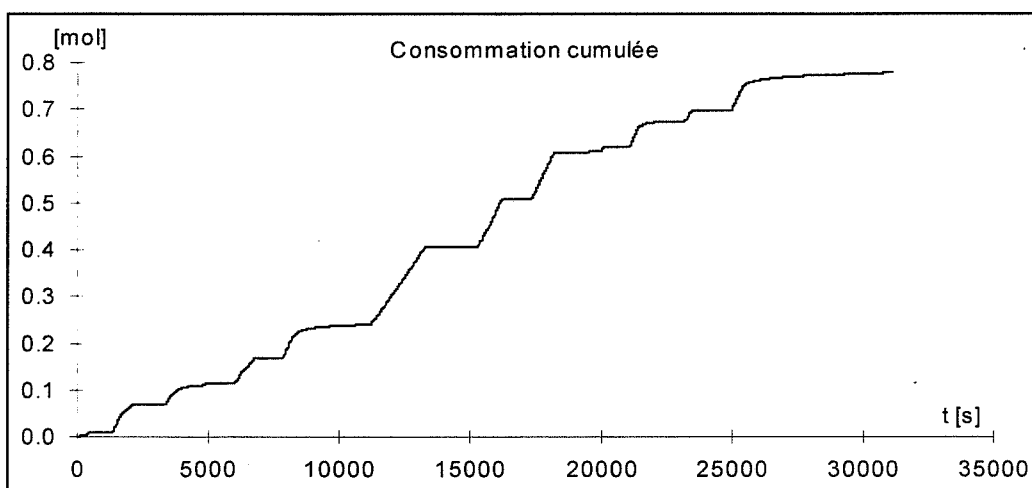
II-3-2- Protocole expérimental : étude de cycles formation - dissociation

Le protocole opératoire est illustré sur la **figure 2-9** représentant la courbe d'équilibre de formation de l'hydrate de méthane. Il consiste à déplacer le point opératoire, en jouant sur la saturation de l'eau en méthane dissous, successivement dans la zone de formation (haute pression, faible température) où la cristallisation du solide se produit, puis dans la zone de dissociation (faible pression, température plus élevée) où les cristaux disparaissent progressivement. Cette opération peut être reconduite plusieurs fois au cours de la journée.

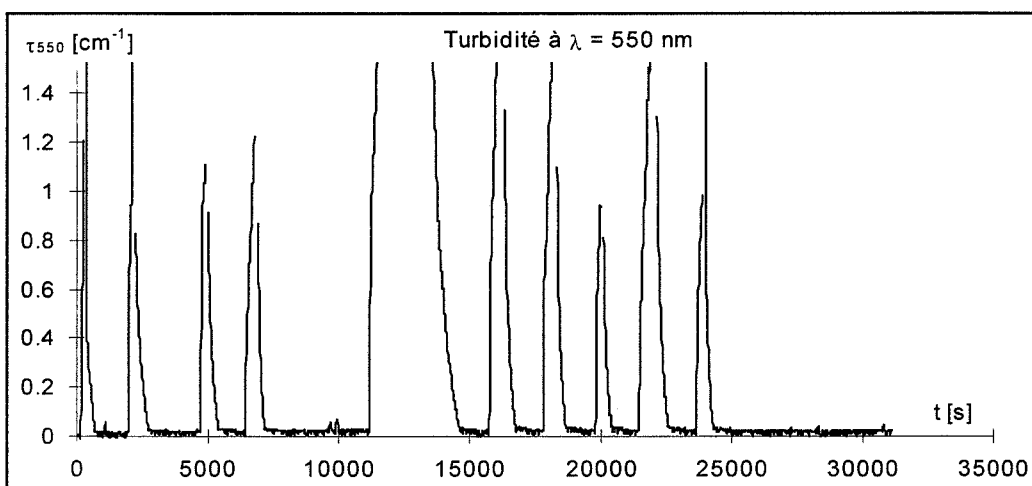
Il est possible de créer les conditions de sursaturation nécessaires à la cristallisation des hydrates de deux manières différentes : soit par diminution de la température, procédé relativement long et dépendant fortement des capacités du cryostat, soit par augmentation de la pression, beaucoup plus rapide et simple à mettre en œuvre. C'est cette seconde méthode que nous utilisons dans le protocole détaillé ci-après.



a) Mesures des grandeurs physiques
(température, pression de référence, pression du réacteur)



b) Mesure de la consommation gazeuse cumulée



c) Mesure de la turbidité pour la longueur d'onde 550 nm

Figure 2-11 : Résultats bruts obtenus sur une journée d'expérience.

- **Initialisation**

La cuve en Pyrex, remplie d'un volume réactionnel de 1L, est placée dans l'autoclave. Le contact thermique avec les parois de l'autoclave est assuré par le remplissage du volume mort extérieur avec 330 cm³ d'eau. Le couvercle de l'autoclave est alors mis en place, et le ciel gazeux est alors purgé deux fois par introduction de méthane jusqu'à une pression d'environ 5 bar, puis vidange jusqu'à une pression de 0,2 bar. Enfin, le réacteur est pressurisé une troisième fois à 20 bar. On se trouve alors au point opératoire initial I ($P_I \approx 20$ bar ; T_I ambiante).

- **Phase 1 : Première formation**

C'est la phase qui va conditionner le bon déroulement des opérations suivantes. Elle consiste à amener le point opératoire initial I depuis les conditions de départ jusqu'aux conditions de formation en enchaînant deux sous étapes qui sont un refroidissement isobare jusqu'au point **BP** ($P \approx 20$ bar ; $T \approx 1^\circ\text{C}$), puis une compression isotherme jusqu'au point **VHP** ($P = 60$ à 90 bar ; $T \approx 1^\circ\text{C}$).

Cette première phase engendre une germination primaire qui permet de créer rapidement la phase hydrate parente. A cet effet, les conditions de pression et d'agitation sont fixées à des valeurs fortes qui permettent d'imposer une sursaturation importante, accélérant les processus de cristallisation. La germination est généralement rapide ; elle se traduit par une élévation brutale de la turbidité et de la température du milieu réactionnel.

- **Phase 2 : Dissociation et « surdissociation »**

Cette phase consiste à se replacer dans les conditions opératoires correspondant au point **BP** par une décompression du réacteur. La vidange, réalisée en l'absence d'agitation, doit se faire assez lentement afin d'éviter une baisse trop brutale de la température dans le réacteur, ainsi que l'entraînement d'une partie de la phase liquide dans les conduites, mais il ne faut pas non plus qu'elle soit trop longue, auquel cas les hydrates se dissocieraient totalement avant la mise en route de l'agitation. Lorsque la pression **BP** est atteinte, la dissociation des hydrates se produit, sous agitation contrôlée. La turbidité diminue progressivement jusqu'à s'annuler. A ce stade, il n'y a visuellement plus d'hydrate dans le réacteur, c'est le point **V**. Les conditions d'agitation et de pression sont alors maintenues durant un délai calibré puis l'agitation est arrêtée et la pression est amenée au point **HP** ($P = 35-55$ bar ; $T \approx 1^\circ\text{C}$). Le délai écoulé entre les points **V** et **HP** est appelé « temps de surdissociation » (t_{sd}) et sera considéré comme une variable opératoire de la dissociation.

- **Phase 3 : Seconde formation**

Le point **HP** se situant dans la zone de formation, les hydrates cristallisent après une période d'induction (t_L) qui est marquée par l'apparition soudaine d'une turbidité et la détection d'une consommation de méthane par l'intégrateur du débitmètre. La pression **HP** doit être choisie de manière judicieuse : trop faible, elle engendrerait une sursaturation trop modérée, conduisant à des temps de latence trop élevés ; trop forte, elle induirait une formation trop rapide des hydrates, ne permettant pas une exploitation granulométrique des mesures de turbidité (celles-ci sortant immédiatement des limites d'exploitation des spectres).

De nouveaux cycles enchaînant les phases 2 et 3 peuvent être conduits à raison d'une dizaine dans la journée, ce qui permet de disposer d'une quantité importante de données expérimentales et de procéder à une analyse des résultats représentative de la réalité.

La **figure 2-10** représente les variations de la pression et de la turbidité pour la longueur d'onde 550 nm au cours de ces cycles.

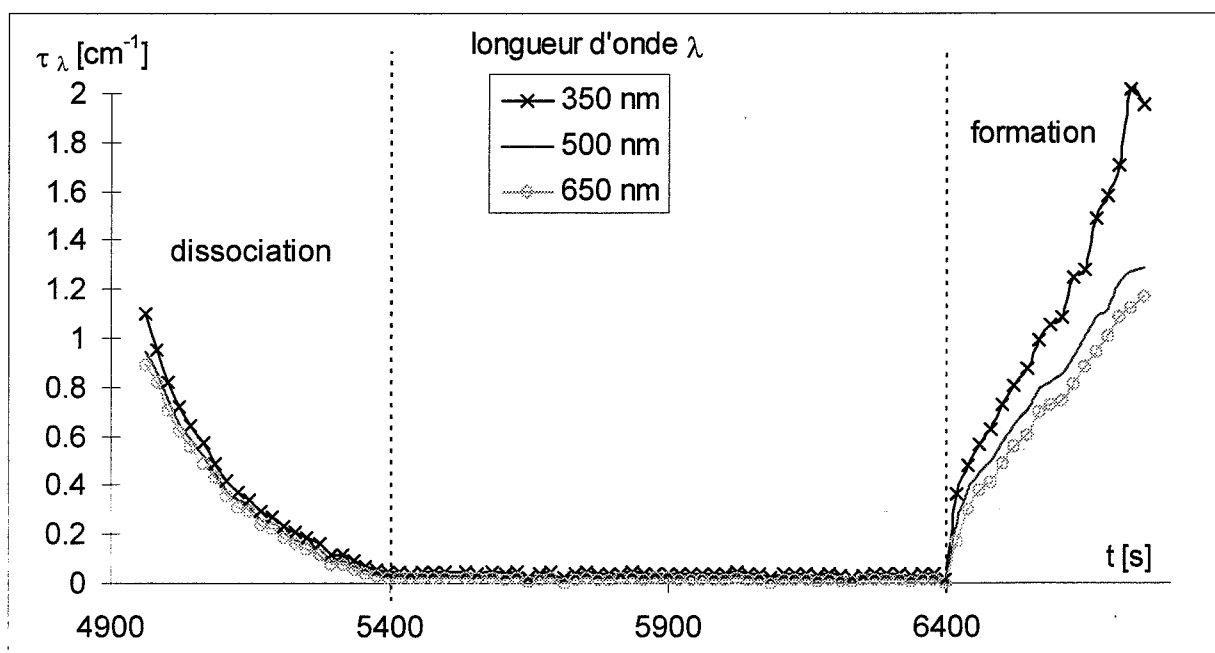


Figure 2-12 : Evolution de la turbidité pour trois longueurs d'onde, au cours d'un cycle dissociation - formation.

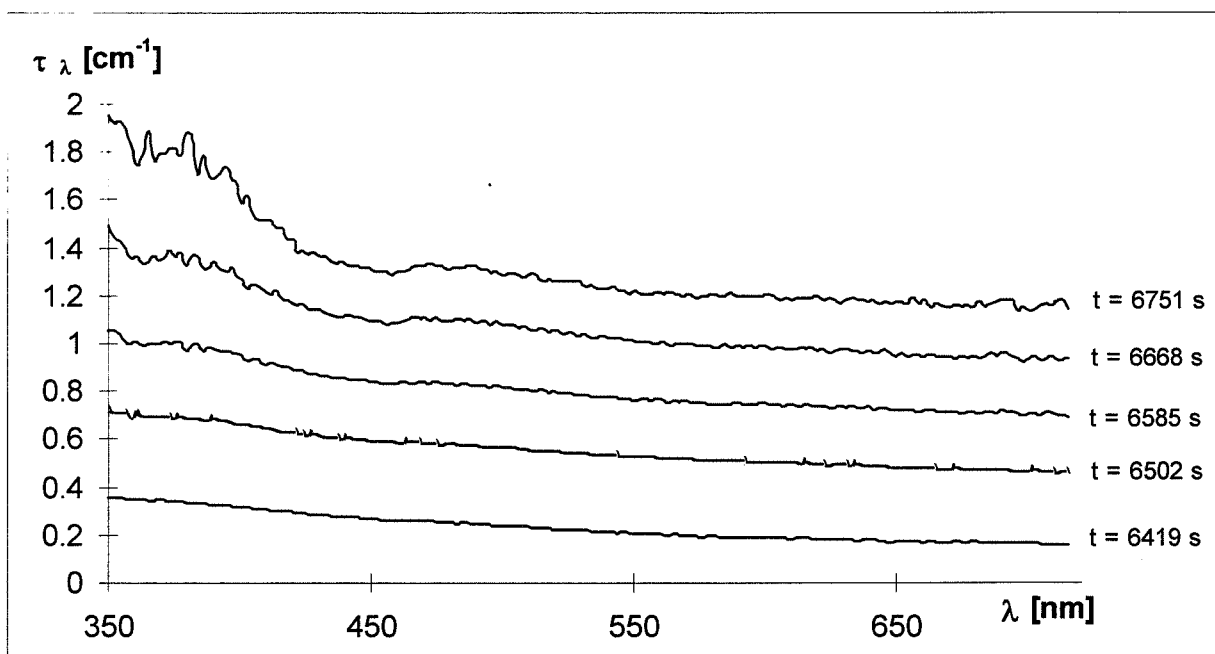


Figure 2-13 : Evolution du spectre de turbidité au cours d'une cristallisation

II-3-3- Les mesures expérimentales accessibles et leur exploitation

II-3-3-1- Introduction : les mesures expérimentales brutes

Les mesures brutes sont reportées sur la **figure 2-11**. Elles consistent en trois graphiques :

- le suivi au cours du temps des grandeurs physiques que sont la pression du ballast P_{ref} , la pression au sein du réacteur P et la température de la suspension d'hydrates T .
- la consommation de méthane cumulée sur toute la durée de l'expérience qui prend en compte les diverses phases des cycles formation - dissociation. La consommation relative à chaque phase peut être recalculée par un décalage d'origine.
- l'évolution de la turbidité au cours du temps pour les 256 longueurs d'onde mesurées. Par un souci de clarté, nous représentons seulement une de celle-ci sur la **figure 2-11**.

La **figure 2-12** représente l'évolution de la turbidité pour trois longueurs d'onde au cours d'un cycle dissociation - formation. La **figure 2-13** montre l'évolution du spectre de turbidité au cours d'une cristallisation.

Ces grandeurs brutes donnent accès à différents paramètres qui permettront de caractériser l'ensemble du processus de cristallisation : le temps de latence, la consommation de gaz globale et instantanée, la cinétique de dissolution du méthane gazeux dans l'eau, et enfin les caractéristiques granulométriques de la suspension d'hydrate de méthane.

II-3-3-2- La période d'induction de la cristallisation

Comme nous l'avons mentionné au cours de la description du protocole opératoire, la germination des hydrates peut être détectée à l'aide de différents paramètres. Lorsque la germination est rapide, on observe la brusque apparition d'une turbidité non nulle (**figure 2-12**), une élévation de la température de la suspension, la cristallisation étant exothermique, et enfin, l'augmentation du signal de consommation gazeuse (**figure 2-14**).

Cependant, les mesures de température et de consommation sont moins fiables que celles de turbidité car elles sont sensibles à l'intervention de l'expérimentateur (en particulier à la phase manuelle de pressurisation du réacteur), ainsi qu'à la rapidité de la germination.

Ainsi, si les cristaux apparaissent en faible quantité, la chaleur de réaction modérée sera évacuée par le cryostat et la température dans le réacteur ne variera pas de manière sensible. De plus, la réponse de la sonde de température peut présenter un retard, incompatible avec une mesure de germination. De même, la variation du signal de consommation gazeuse n'est pas toujours observée : il se peut que la pression dans le réacteur ait légèrement dépassé la consigne imposée au ballast au cours de la mise en pression, dans ce cas on aura un retard de réponse du débitmètre. Enfin, si la germination a lieu avant qu'on ait atteint la zone de régulation du débitmètre (donc en dessous de P_{ref}), l'ouverture de la vanne restera maximale car il faudra à la fois compenser l'incorporation du gaz dans les cristaux et compléter la différence de pression initiale par rapport à la consigne.

La turbidité reste donc le critère le plus fiable car elle a un caractère absolu, uniquement lié à la morphologie de la suspension.

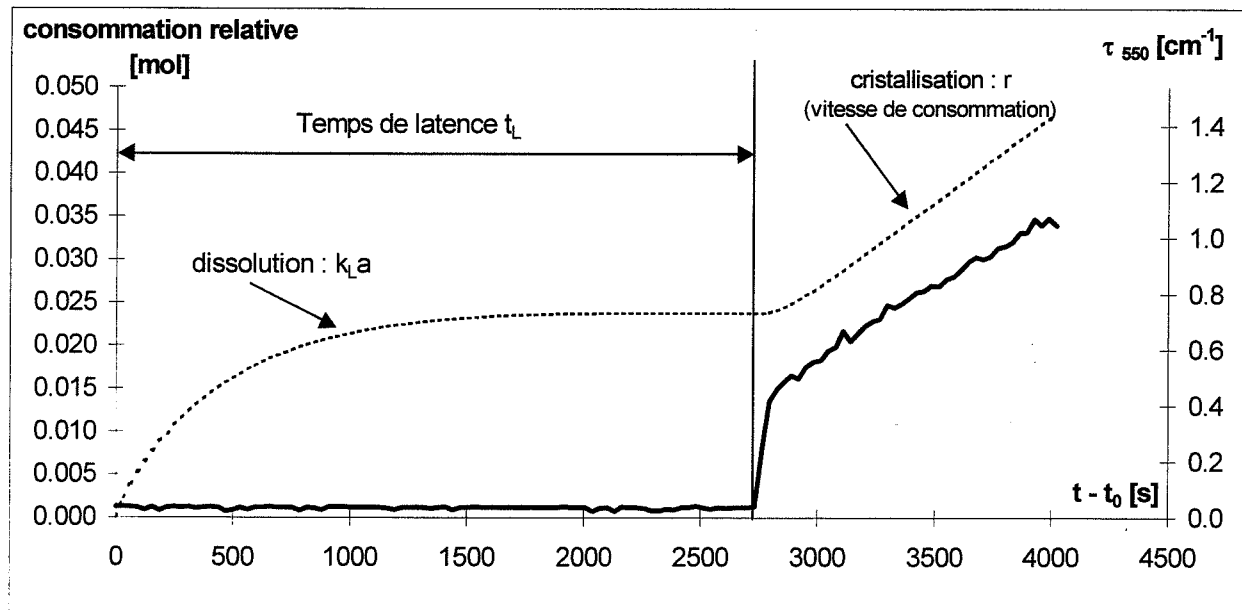


Figure 2-14 : Evolution de la consommation gazeuse cumulée (trait pointillé) et de la turbidité (trait plein) au cours d'une expérience typique de formation d'hydrate de méthane.

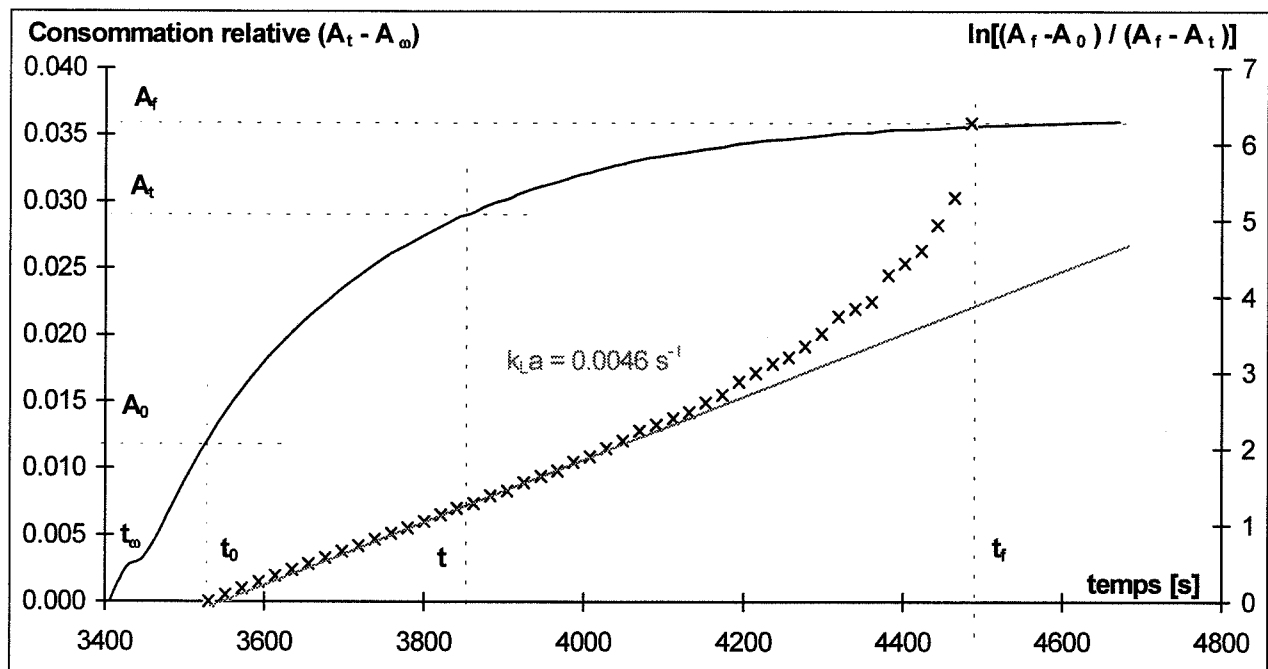


Figure 2-15 : Méthode de calcul du $k_L a$ à partir des mesures de consommation cumulée.

Nous avons choisi comme critère, pour la détection de la germination des hydrates, la variation de la turbidité pour la longueur d'onde de 550 nm. En effet, pour cette longueur d'onde, la valeur de l'intensité lumineuse transmise est assez élevée. De plus, le spectre d'intensité présente un minimum local à ce point, qui sera moins sujet aux inévitables fluctuations des mesures. Ainsi, une turbidité non nulle pour cette longueur d'onde sera représentative de l'apparition de particules au sein du réacteur. Le temps de latence t_L est l'intervalle entre la mise en marche de l'agitateur et la détection des premiers cristaux.

II-3-3-3- La consommation gazeuse

Les mesures de consommation cumulée donnent accès à plusieurs grandeurs caractéristiques. La **figure 2-14** représente un cas d'expérience typique au cours de laquelle deux phases peuvent être mises en évidence. Tout d'abord la dissolution du méthane dans l'eau, au cours de laquelle la consommation gazeuse s'annule progressivement lorsqu'on approche de la limite de solubilité du gaz. Puis a lieu la cristallisation de l'hydrate proprement dite, repérée par une brutale augmentation de la turbidité. Au cours de cette étape, nous avons alors accès à deux grandeurs caractéristiques principales :

- Avant tout, la quantité totale de gaz consommée par la **réaction** permet de calculer la fraction volumique en hydrates au sein du réacteur $V_{p_{gaz}}$, ou encore la quantité d'hydrate formée au bout d'un temps donné.
- D'autre part, la vitesse de consommation du gaz $r = dA/dt$ est également un critère représentatif de la cinétique de la cristallisation.

II-3-3-4- La cinétique de dissolution du méthane dans l'eau

Lorsque la germination des hydrates a lieu relativement tard, ou n'a pas lieu du tout, le tracé de la consommation gazeuse cumulée A au cours du temps présente alors un palier, correspondant à la limite de solubilité du gaz dans les conditions de température et de pression imposées (**figure 2-15**). La cinétique de dissolution, caractérisée par la constante de transfert $k_L a$, peut alors être évaluée à partir de la mesure de cette consommation.

En effet, nous avons vu au chapitre I que la vitesse de solubilisation peut se représenter par la relation :

$$r/V_L = k_L a(C_{ext} - C) \quad (\text{Eq. 2-23})$$

où r est la vitesse de dissolution [mol. s^{-1}], k_L est le coefficient de transfert massique côté liquide [cm.s^{-1}], a est la surface spécifique de l'interface gaz / liquide [cm^{-1}], enfin C_{ext} et C [mol.cm^{-3}] sont les concentrations en gaz dissous respectivement à l'interface gaz / liquide et dans le volume du liquide V_L [cm^3].

L'allure de la courbe de consommation cumulée s'explique simplement. Au début, la solution est peu chargée en méthane, la force motrice ($C_{ext} - C$) est élevée, et donc la dissolution est rapide. Au fur et à mesure que la solution se charge en gaz, la force motrice diminue progressivement jusqu'à s'annuler au temps t_f qui marque le début du palier A_f dans la courbe de consommation cumulée.

Sur la **figure 2-15**, on note t_o l'instant de mise en marche de l'agitateur et t_0 l'instant à partir duquel le débitmètre parvient à satisfaire la demande en gaz, c'est à dire lorsque la vanne de régulation du débit commence à se fermer progressivement. On peut écrire, à tout instant t ,

$$A_f - A_t = (C_{ext} - C_t) \cdot V_L \quad (\text{Eq. 2-24})$$

d'où

$$\frac{dA_t}{dt} = k_L a V_L (C_{ext} - C_t) = k_L a (A_f - A_t) \quad (\text{Eq. 2-25})$$

En intégrant cette équation entre t_0 et t , on obtient alors la relation :

$$\ln \frac{A_f - A_{t_0}}{A_f - A_t} = k_L a (t - t_0) \quad (\text{Eq. 2-26})$$

On trace alors la courbe $\ln \frac{A_f - A_{t_0}}{A_f - A_t}$ en fonction du temps. On constate que cette courbe est linéaire sur les premiers instants, puis perd sa linéarité lorsqu'on s'approche de la limite de solubilité. En effet, nous nous trouvons alors devant un problème d'incertitude quand l'écart ($A_f - A_t$) devient petit.

Le calcul de $k_L a$ se fait donc par l'évaluation de la pente sur la partie linéaire des courbes.

Notons que cette mesure de vitesse de dissolution résulte d'un calcul différentiel. Elle peut donc être réalisée à toute pression, en particulier au début d'une seconde formation. En effet, à l'issue d'une dissociation, la solution aqueuse est en équilibre avec le méthane à la pression de 20 bar environ. Il suffit d'imposer une pression de formation supérieure (typiquement 35 à 55 bar) pour obtenir la force motrice nécessaire à l'absorption du gaz.

II-3-3-5- La granulométrie de la suspension

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'acquisition des spectres de turbidité donne accès à la fonction densité de population de la suspension $f(D)$. Il est intéressant de comparer les distributions obtenues pour différentes conditions expérimentales, mais la manipulation de cette grandeur est relativement lourde et ne permet pas une représentation simple de l'évolution de la suspension au cours du temps. Ainsi, il est plus facile de s'intéresser à l'évolution de grandeurs moyennes ou globales. Nous calculons donc, comme défini au § II-2-1-2 :

- le nombre total de particules par unité de volume N_p
- le diamètre moyen en nombre des particules $\bar{D}$
- la fraction volumique des particules $V_{p_{turb}}$
- la surface totale $S_{p_{turb}}$ et moyenne (rapportée au nombre total de particules) S_{moy} de solide.

Toutes ces grandeurs interviendront ultérieurement dans la modélisation des processus expérimentaux.

II-4- PRESENTATION DES CONSTITUANTS DU SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

II-4-1- Le méthane

Nous avons utilisé des bouteilles de 11 Nm³ de gaz, à la pression initiale de 175 bar, fournies par la société l'Air Liquide sous la référence Méthane N35, de haute pureté (> 99,95%). Nous considérerons dans toute cette étude qu'il s'agit d'un composé pur.

II-4-2- L'eau

La phase liquide est constituée d'eau contenant quelques additifs utilisés en faibles quantités qui seront décrits ci-dessous.

Nous utilisons de l'eau ultra pure provenant d'un système de purification MILLIPORE constitué d'un osmoseur inverse et d'un polisseur Milli RO 3 en série avec un échangeur d'ions sur résine synthétique Milli Q 185, puis d'un filtre 0,22 µm. L'eau en sortie du purificateur a les caractéristiques suivantes (Eau milliQ) :

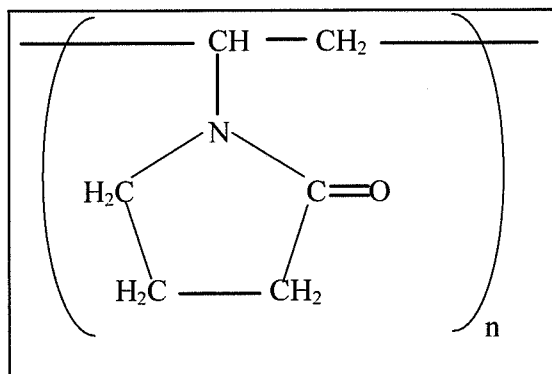
Résistivité	18,2 MΩ•cm ⁻¹
COT	< 3 ppb
Particules	< 0,22 µm

II-4-3- Les additifs polymères

II-4-3-1- La PolyVinylPyrrolidone (PVP)

Il s'agit d'un homopolymère de N-vinyl-2-pyrrolidone, de masse moléculaire variable et classifiée suivant un indice de viscosité K. Nous avons utilisé de la PVP K30, provenant de la société ISP Technologies, qui nous a été fournie par l'intermédiaire de l'IFP. Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche ; d'après le bulletin d'analyse fourni par le fabricant, sa pureté est de 97% (les 3% restants étant de l'humidité résiduelle) et l'indice de viscosité est K = 31. Notons que ce polymère ne présente aucune toxicité connue et qu'il entre dans de nombreuses compositions pharmaceutiques.

II-4-3-1-a- Formule développée



Appareil / propriété	PK30 (A)	PK30 (B)	PK30 (A)	PK30 (B)
SEC/MALLS / M_p [g/mol]	61660	63330	63150	64860
SEC/MALLS / M_n [g/mol]	43930	47090	44990	48220
SEC/MALLS / D	1,40	1,35	1,40	1,35
SEC/MALLS / Dn/Dc [mL/g]	0,17	0,17	0,166	0,166
LALLS / M_p [g/mol]	63700			
LALLS / Dn/Dc [mL/g]	0,166			

Tableau 2-2 : Caractérisation de la PVP K30 utilisée.

C [g/dL]	C [g/L]	μ_{spred}	μ_{spred}	μ_{spred}	μ_{spred} moyenne
10	100	0,428	0,427	0,432	0,429
7,761	77,61	0,359	0,353	0,358	0,3567
6,468	64,68	0,34	0,336	0,342	0,3393
3,93	39,3	0,288	0,28	0,285	0,2843
Extrapolation Viscosité intrinsèque $[\mu]$					
0	0	0,1946	0,1826	0,188	0,1884

Tableau 2-3 : mesures de viscosités spécifiques réduites [cm^3/g] des solutions de PVP K30 dans le Solvant LiNO_3 de viscosité $\mu = 0,96622$ Pa.s. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\mu]$ par extrapolation à concentration nulle.

II-4-3-1-b- Caractérisation physico-chimique

L'IFP a procédé à des analyses complémentaires afin d'évaluer sa masse moléculaire moyenne, ainsi qu'à des mesures de viscosité intrinsèque.

Deux méthodes de détermination de masses moléculaires moyennes ont été utilisées. Les mesures sont effectuées sur le polymère en solution dans LiNO_3 0,1M filtré à 0,22 μm , additionné de 400 ppm de NaN_3 bactéricide.

- **Diffusion de lumière aux petits angles (LALLS)**

Une mesure d'intensité diffusée suivant plusieurs directions, en fonction de la concentration en polymère, permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids M_p de l'échantillon.

- **Couplage diffusion de lumière multiangles / chromatographie d'exclusion stérique (SEC/MALLS)**

Cette seconde méthode permet d'obtenir la distribution des masses moléculaires en fonction du volume d'élution : les molécules de forte taille sont éluées immédiatement, celles de tailles plus faibles pénètrent à l'intérieur des pores de la phase stationnaire de la colonne chromatographique et présentent un temps de séjour plus ou moins long.

Il est alors possible de mesurer des masses moléculaires moyennes en poids M_p ou en nombre M_n , ainsi que de caractériser la largeur de la distribution des masses moléculaires de l'échantillon par un indice de polydispersité D . Les résultats de ces analyses sont reportés dans le **tableau 2-2**.

Enfin, ces deux types de mesures donnent accès à l'incrément d'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration en polymère. Dans les deux types de mesures, on trouve une variation suivant : $Dn / Dc = 0,17 \text{ mL / g}$.

Aussi, la différence d'indice par rapport à l'eau d'une solution de PVP K30, à la concentration en pourcentage massique $C\%$, sera-t-elle donnée par la formule :

$$n_0(C\%) - n_0 = 0,0017 \times C\% \quad (\text{Eq. 2-27})$$

- **Mesure de viscosité intrinsèque à l'aide d'un viscosimètre Low Shear.**

Des solutions de polymère, de différentes concentrations, sont réalisées dans le même solvant. Ces solutions sont introduites dans une cellule rhéologique (à géométrie de Couette) constituée d'un cylindre externe contenant la solution, dans lequel plonge un second cylindre suspendu à un fil de torsion. La cellule extérieure est mise en rotation et le couple résultant sur le fil est mesuré. La viscosité de la solution est proportionnelle au couple résultant. Pour chaque concentration, plusieurs mesures sont effectuées, avec des vitesses de rotation différentes ; la viscosité résultante ne varie pas car le fluide est Newtonien.

On définit la viscosité relative par le rapport entre la viscosité de la solution à celle du solvant pur : $\mu_r = \mu (\text{solution}) / \mu (\text{solvant})$. (Eq. 2-28)

La viscosité spécifique est égale à $\mu_{sp} = \mu_r - 1$. (Eq. 2-29)

Enfin, la viscosité spécifique réduite (en cm^3/g) est : $\mu_{spred} = 10^6 (\mu_r - 1) / C (\text{ppm})$. (Eq. 2-30)

On obtient la viscosité intrinsèque $[\mu]$ en extrapolant la droite obtenue à concentration nulle.

Les résultats des mesures effectuées par l'IFP sont rassemblés dans le **tableau 2-3**.

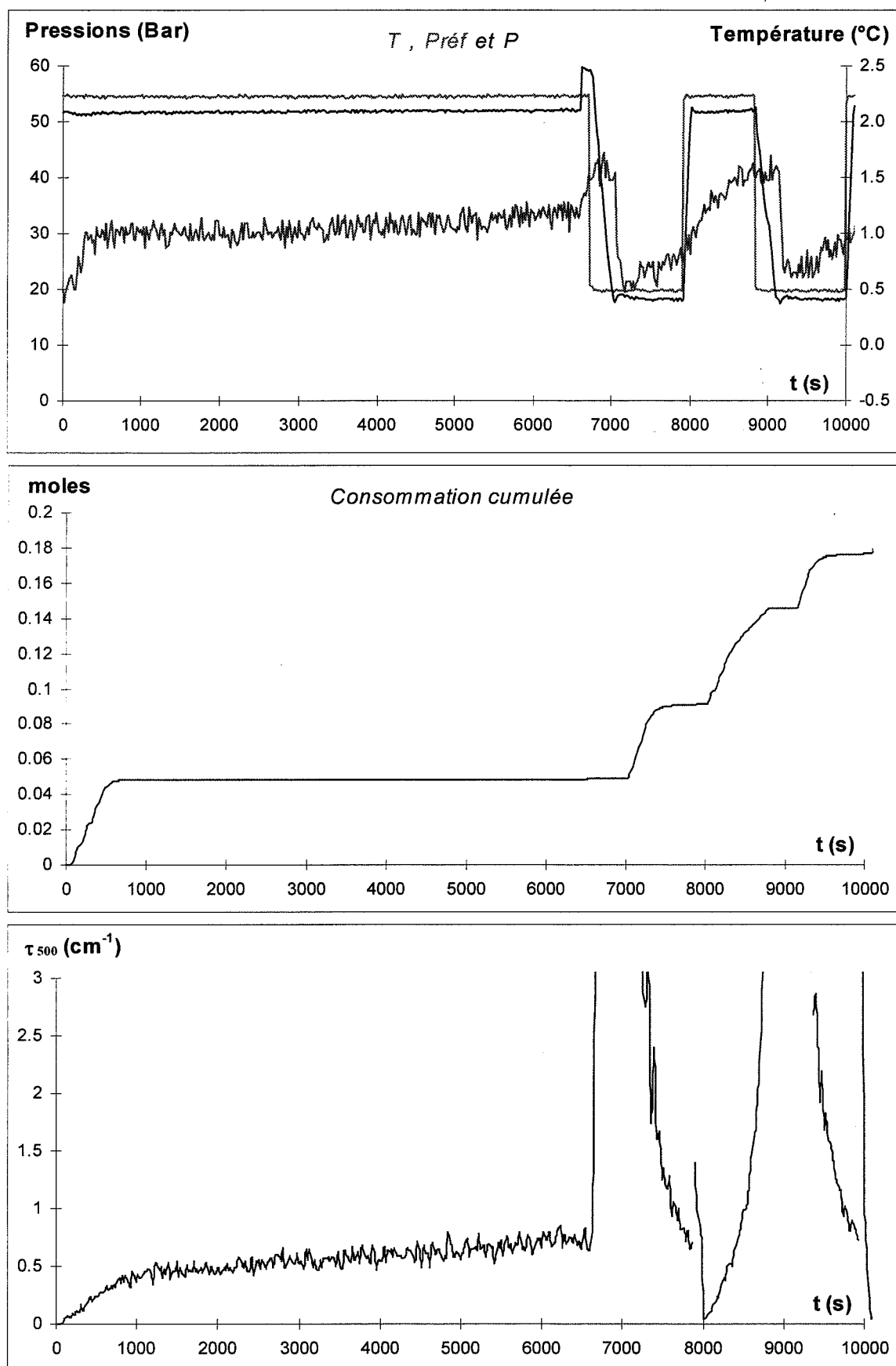


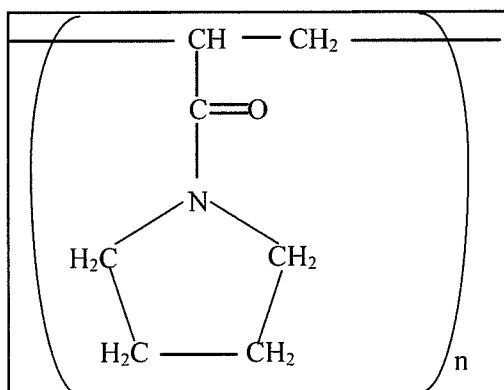
Figure 2-16 : Phénomène de moussage durant la cristallisation et la dissociation de l'hydrate

II-4-3-2- Le FXAP 1000 L

Nous avons effectué quelques essais sur cet homopolymère fourni par l'ENSIGC.

Il s'agit de poly-(formyl pyrrolidine), de masse moléculaire 5000 g/mol.

Sa formule développée est la suivante :



Nous n'avons pas caractérisé ce produit plus en détails car son utilisation a été très réduite, uniquement dans le cadre de comparaison entre des comportements.

II-4-4- Les additifs anti-moussants

II-4-4-1- Formation de mousse dans le réacteur

II-4-4-1-a- Essais préliminaires

Les premières expérimentations que nous avons faites en présence de PVP K30 nous ont immédiatement montré une limitation de notre technique d'observation de la cristallisation. En effet, la présence de polymère dans la phase liquide a pour effet de maintenir en suspension les bulles de gaz entraînées par le vortex créé par l'agitateur ou libérées par les particules d'hydrate au cours de leur dissociation. Ce phénomène se caractérise par la formation de mousse dans le réacteur qui masque totalement les particules de solide à la sonde turbidimétrique.

Une série de mesures qualitatives rapides nous a montré que ce phénomène est d'autant plus marqué que la vitesse d'agitation est élevée, que le polymère employé a une longue chaîne et que sa concentration est forte.

Nous présentons sur la **figure 2-16** un exemple de mesure expérimentale en présence de mousse.

II-4-4-1-b- Mesures de turbidité

Nous pouvons constater que les mesures de turbidité sont pratiquement inexploitable dans ces conditions. En effet, nous constatons, au cours de la phase de latence en première formation, que la turbidité augmente progressivement, suite à l'incorporation de bulles de gaz dans la phase liquide. Ainsi, même en l'absence d'hydrate, la turbidité n'est pas nulle et il devient difficile de déterminer précisément l'instant de la germination, surtout en deuxième formation où la germination n'est pas aussi brutale. De même, au cours des phases de dissociation, la turbidité n'atteint pas la valeur zéro, alors que les particules d'hydrate ont complètement disparu, ce qui pose un problème quant à l'application du protocole opératoire décrit au chapitre I.

De plus, le phénomène de moussage engendre un accroissement de volume de la phase hétérogène gaz/liquide. Il peut alors y avoir cristallisation de l'hydrate sur les parois de la cuve ou sur l'arbre de l'agitateur, dans une zone peu turbulente car non totalement baignée par la solution liquide. Cette cristallisation hors solution engendre une baisse du niveau du liquide, parfois en dessous de la sonde de turbidité, qui à ce moment-là ne permet plus d'observer l'état de la suspension d'hydrate. Il est alors indispensable de recourir à la mesure de la consommation gazeuse pour savoir si la phase hydrate est présente ou non.

II-4-4-1-c- Mesures de consommation gazeuse

Rappelons que notre dispositif expérimental permet maintenir la pression au sein du réacteur constante, par apport de méthane au cours d'une formation ou, au contraire, par évacuation de gaz au cours d'une dissociation. Aussi ce dispositif nous permet-il de savoir si des cristaux d'hydrate sont présents dans le réacteur tout au long des deux phases du cycle.

Cependant cette mesure présente des limites. En effet, la libération de méthane gazeux lors de la dissociation de l'hydrate est parfois plus rapide que son évacuation à travers le régulateur de débit. Cela se traduit par une légère augmentation de la pression dans le réacteur qui nécessite un certain temps pour être résorbée, d'où un effet retard de la mesure de consommation gazeuse.

Enfin, le régulateur de débit n'est pas une vanne, et même lorsque la commande ordonne sa fermeture, une très légère quantité de méthane continue à circuler. D'où des variations de pression qui vont fausser la mesure de consommation. Ce phénomène se manifeste essentiellement durant une phase de formation présentant un temps de latence élevée : la germination des cristaux d'hydrate a lieu, mais ne consomme pas suffisamment rapidement le surplus de gaz apporté durant la période d'induction ; cela peut se traduire par un retard de la consommation de plusieurs minutes, surtout en présence d'un additif efficace.

Néanmoins, nous n'avons pas d'autre moyen d'exploiter les mesures expérimentales lorsque le phénomène de moussage se présente, et ce critère nous donne tout de même un aperçu des comportements expérimentaux. Il est exploitable lorsque le phénomène de retard a été compensé par la consommation de gaz au cours de la formation ; nous nous intéresserons donc aux mesures de consommation finales qui sont généralement linéaires.

Parallèlement, nous avons tout de même cherché à apporter des remèdes à l'entraînement des bulles, de manière à pouvoir utiliser la sonde turbidimétrique dans sa fonction première qui reste l'analyse granulométrique de la suspension de cristaux d'hydrate de méthane.

II-4-4-2- Tentatives d'élimination du moussage

L'équipe de l'IFP avec laquelle nous travaillons dispose d'un dispositif expérimental pratiquement jumeau du nôtre. Cependant, ils n'ont pas enregistré de phénomène de moussage particulier. En effet, leur mobile d'agitation est plus petit que le notre, et, à vitesse de rotation égale, la turbulence et l'aspiration de gaz sont plus fortes dans notre réacteur. Dans un premier temps, nous avons rallongé l'arbre de l'agitateur de manière à accroître la profondeur de la turbine, car nous pensions qu'un mobile d'agitation trop haut pouvait entraîner plus de bulles : ceci n'a pas permis d'améliorer les résultats. Alors, nous avons pensé à utiliser une eau différente (EVIAN, sans succès), à ajouter du sel dans l'eau (ce qui a encore aggravé le moussage), à introduire un peu de méthanol (1%) dans l'eau pour améliorer la solubilité de la PVP (là encore, solution infructueuse), et enfin, nous avons utilisé une cuve munie de contre pales pour éliminer le vortex. Cette dernière solution a plus ou moins résolu le problème d'aspiration de bulles au cours de la formation, mais a été inefficace sur les mesures en dissociation puisque dans ce cas les bulles de gaz sont libérées au sein même de la phase aqueuse. Nous nous sommes donc finalement résolus à ajouter un additif anti-moussant dans la phase liquide, et donc à mener une campagne d'essais pour sélectionner un anti-moussant efficace parmi une batterie de 10 échantillons que l'IFP a eu l'amabilité de nous fournir. Le **tableau 2-4** ci-dessous donne une liste des produits testés.

Anti-moussant	Fabricant	Nom	Quantités préconisées
1	Rhône Poulenc	antimousse H	50 - 100 ppm
2	Rhône Poulenc	462 - R	50 - 100 ppm
3	Rhône Poulenc	antifoam 411	50 - 100 ppm
4	Chimec	816 S	50 - 100 ppm
5	Rhône Poulenc	antifoam 424	50 - 100 ppm
6	BYK Chemie	BYK 022	50 - 100 ppm
7	BYK Chemie	BYK 023	50 - 100 ppm
8	ICI	silicolapse 430	50 - 100 ppm
9	IFP	defoamer	50 - 100 ppm
10	Delchim S A	delfoam BF 33	50 ppm - 2 %

Tableau 2-4 : Liste des additifs anti-moussants testés

II-4-4-3- Sélection d'un additif anti-moussant

II-4-4-3-a- Les additifs anti-moussants

Ces additifs peuvent être des produits organiques (acides et alcools gras, huiles ou graisses) dont les performances dépendent du type de milieu moussant. Efficaces dans de plus nombreux cas, les émulsions de produits siliconés sont constituées de polydiméthylsiloxane auquel sont incorporées de fines particules de solide hydrophobe, en général de la silice traitée. L'adjonction d'un tensio-actif ou d'un agent émulsifiant permet de disperser plus facilement ces produits dans la phase liquide du milieu moussant. La science des anti-moussants demeure largement empirique, d'autant plus que le phénomène de moussage est encore relativement mal compris. Pour plus d'informations sur ce sujet, le lecteur pourra consulter [KULKARNI & al., 1999].

II-4-4-3-b- Proportions d'additif

Les additifs que nous avons testés se présentent sous la forme de liquides, généralement assez visqueux, plus ou moins opaques. Ils sont à ajouter dans des proportions relativement faibles 50 à 100 ppm (soit 50 à 100 μL pour 1 L de solution), sauf pour l'un d'entre eux qui peut n'être efficace qu'à partir de quelques % (antimousse 10).

Nous ne présenterons pas ici les mesures essentiellement qualitatives que nous avons faites, mais simplement la méthode de sélection que nous avons appliquée

II-4-4-3-c- Tests de sélection

La sélection d'un tel additif a porté sur plusieurs mesures expérimentales. Dans tous les cas, nous avons préparé une solution de polymère de concentration massique 0.1%, par dissolution de 1g de PVP K30 dans 1 L d'eau milli Q, à laquelle nous avons ajouté l'anti-moussant testé dans les proportions de 100 ppm.

Puis nous avons observé le comportement des mesures de turbidité sous agitation modérée ($\omega = 400 \text{ tr/min}$), dans un premier temps sous pression atmosphérique (en ayant pris soin de substituer l'air du ciel gazeux par du méthane), puis au cours d'une première formation à 55 bar, d'une dissociation à 20 bar et enfin d'une seconde formation à 45 bar.

Cette série d'étapes a pu être interrompue lorsque certains additifs manifestaient une inefficacité flagrante.

II-4-4-3-d- Résultats expérimentaux qualitatifs

La **figure 2-17-a** représente les mesures de turbidité obtenues au cours du test en première formation pour ces différents anti-moussants, introduits à raison de 100 μL pour 1 L d'eau.

Nous pouvons constater que nous pouvons d'ores et déjà éliminer la moitié des ces additifs et continuer la sélection sur les 6 additifs restants. Les **figures 2-17-b, c et d** permettent finalement de sélectionner quatre produits susceptibles de convenir à nos expériences, qui sont les additifs n° 2, 6, 7 et 8.

II-4-4-3-e- Choix d'un additif anti-moussant

Nous retenons l'additif n° 7 qui semble bien limiter la formation de bulles tant en formation (55 et 45 bar) qu'en dissociation. Il s'agit précisément d'une émulsion siliconée, dont le fabricant précise l'efficacité pour la production de dispersions polymères (voir la fiche technique en **Annexe A3**).

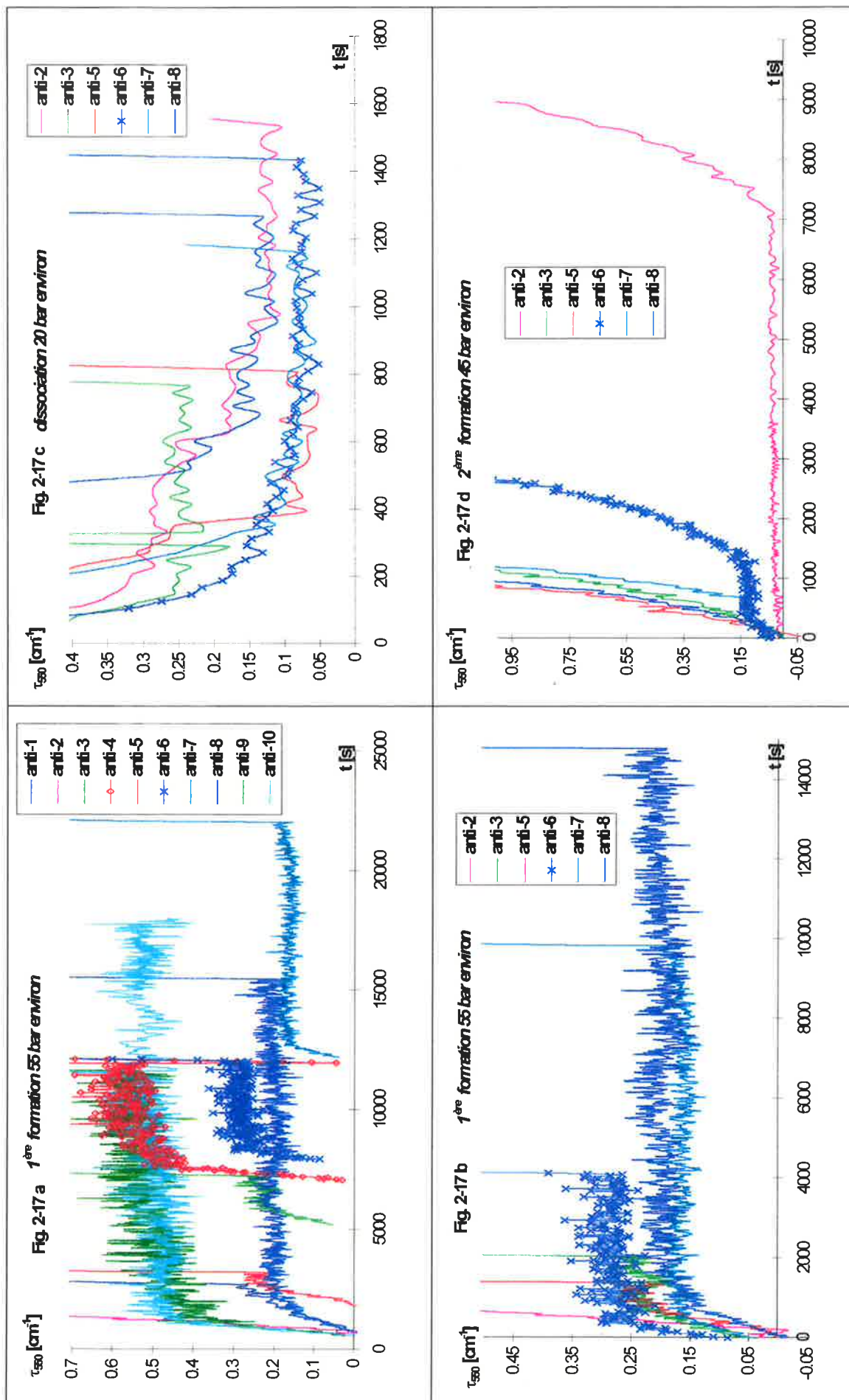


Figure 2-17 : Mesures expérimentales de la turbidité à la longueur d'onde 550 nm en présence d'anti-moussants.

Chapitre III : Résultats expérimentaux

Afin de procéder à la mise en place d'une procédure expérimentale permettant d'évaluer l'effet de additifs, nous avons dans un premier temps réalisé une campagne d'essais portant sur la validation de ce protocole en termes de reproductibilité accrue des temps de latence. Au cours de ces premières expériences, nous nous sommes uniquement intéressés à la période d'induction caractérisant la germination des cristaux.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes consacrés à l'étude approfondie de l'ensemble du phénomène de cristallisation des hydrates de méthane, en l'absence d'additifs. Cette campagne d'expériences nous a permis de caractériser les processus élémentaires à prendre en compte : dissolution du méthane dans l'eau, germination puis croissance/agglomération des cristaux. Au cours de cette étude, nous avons fait varier les conditions de pression et d'agitation, et nous avons également évalué l'influence de l'additif anti-moussant.

Ensuite, nous avons abordé l'étude de l'effet des additifs proprement dite, tout d'abord en réalisant les cristallisations dans des solutions plus ou moins concentrées de PVP K30, puis en injectant cet additif concentré dans le milieu réactionnel à différents stades du protocole opératoire.

Enfin, à titre de comparaison avec les expériences menées à l'ENSIGC, nous présenterons quelques résultats complémentaires concernant l'effet du FXAP.

t_{sd} moyen	367 s	6,1 min	t_{sd} moyen	624 s	10,4 min	t_{sd} moyen	1026 s	17,1 min
écart type	23 s	0,4 min	écart type	43 s	0,7 min	écart type	70 s	1,2 min
Classe	Population	%	Classe	Population	%	Classe	Population	%
0-1	0	0	0-1	0	0	0-1	0	0
1-2	2	12,5	1-2	0	0	1-2	0	0
2-3	1	6,25	2-3	0	0	2-3	0	0
3-4	1	6,25	3-4	4	19,05	3-4	2	12,5
4-5	3	18,75	4-5	0	0	4-5	0	0
5-6	1	6,25	5-6	1	4,76	5-6	1	6,25
6-7	2	12,5	6-7	2	9,52	6-7	3	18,75
7-8	0	0	7-8	4	19,05	7-8	1	6,25
8-9	2	12,5	8-9	3	14,29	8-9	2	12,5
9-10	0	0	9-10	0	0	9-10	2	12,5
10-11	2	12,5	10-11	1	4,76	10-11	0	0
11-12	2	12,5	11-12	1	4,76	11-12	1	6,25
			12-13	2	9,52	12-13	1	6,25
			13-14	1	4,76	13-14	0	0
			14-15	0	0	14-15	0	0
			15-16	0	0	15-16	1	6,25
			16-17	0	0	16-17	0	0
			17-18	1	4,76	17-18	1	6,25
			18-19	0	0	18-19	0	0
			19-20	1	4,76	19-20	1	6,25
TOTAL : 0-12	16	100	TOTAL : 0-20	21	100	TOTAL : 0-20	16	100
t_l moyen	350 s	5,8 min	t_l moyen	540 s	9,0 min	t_l moyen	570 s	9,5 min
écart type	217 s	3,6 min	écart type	248 s	4,1 min	écart type	273 s	4,6 min

Tableau 3-1 : Analyse statistique des temps de latence
(HP = 45 bar ; BP = 20 bar ; ω = 400 tr/min)

III-1- ETUDE PRELIMINAIRE : VALIDATION ET OPTIMISATION DU PROTOCOLE OPERATOIRE

III-1-1- Conditions opératoires

Le protocole opératoire décrit au chapitre précédent (**figure 2-10**) permet de suivre l'évolution du temps de latence en fonction du temps de surdissociation et des autres paramètres expérimentaux. Une étude préliminaire a été menée afin de déterminer les conditions opératoires (**VHP, HP, BP**, agitation) permettant une étude quantitative de la germination, en tenant compte à la fois de délais raisonnables et de la possibilité d'exploiter les spectres de turbidité en termes d'analyse granulométrique. En particulier, il a fallu ajuster la force motrice de la cristallisation de manière à ce que l'écart à l'équilibre reste modéré, tant en formation qu'en dissociation. Ces expériences seront utilisées uniquement dans le cadre de la validation du protocole opératoire. Nous reviendrons sur une étude complète de la germination de l'hydrate de méthane, menée à partir d'une autre série d'expériences, dans la partie **III-3** de ce chapitre.

III-1-1-1- Température

Typiquement, la température est fixée à 1 °C ; elle varie de plus ou moins 0,5 °C environ au cours des compressions/décompressions et formations (exothermiques) / dissociations (endothermiques) d'hydrates. La pression d'équilibre eau / méthane / hydrates est alors d'environ 29 bar.

III-1-1-2- Pression

La pression en première formation (**VHP**) est fixée à 60 bar, elle peut cependant être augmentée (jusqu'à 90 bar) si les hydrates de méthane ne se forment pas dans un délai de 10 minutes environ.

La pression de dissociation (**BP**) est réglée à 20 bar.

La pression de seconde formation (**HP**) est égale à 45 bar pour l'eau pure ; elle peut être augmentée jusqu'à 55 bar en présence d'additifs, et même au-delà. Elle constituera un des paramètres d'étude de l'efficacité des additifs.

III-1-1-3- Agitation

Nous avons procédé à une rapide étude qualitative concernant l'hydrodynamique du réacteur, que nous ne détaillerons pas, et qui peut se résumer de la manière suivante.

En utilisant des mobiles conventionnels (turbine Rushton, hélice marine) de dimensions standard, il est apparu que la germination des cristaux avait lieu essentiellement à la surface du liquide. Un film d'hydrates se forme et l'entraînement de particules dans la solution est difficile, d'autant plus dans le cas d'une cuve munie de contre-pales. Dans ce cas la cristallisation n'est pas détectée par la sonde turbidimétrique. De plus, le transfert gaz/liquide est meilleur en présence d'un vortex. Enfin, il est nécessaire d'avoir une bonne circulation du liquide de manière à éviter l'adhésion de particules ou de bulles de gaz sur la sonde. Aussi, l'agitation la plus efficace est obtenue avec la turbine à 4 pales droites de diamètre 74 mm, au sein d'une cuve non chicanée, contenant un volume de 1 L de liquide. Afin d'éviter les vibrations de l'arbre d'agitateur, ainsi que le débordement du liquide, la vitesse d'agitation sera généralement comprise entre 200 et 600 tr/min. Notons que l'apparition du vortex a lieu entre 300 et 400 tr/min et qu'au-delà de 500 tr/min, de nombreuses bulles sont entraînées dans la solution et masquent les particules à la sonde granulométrique.

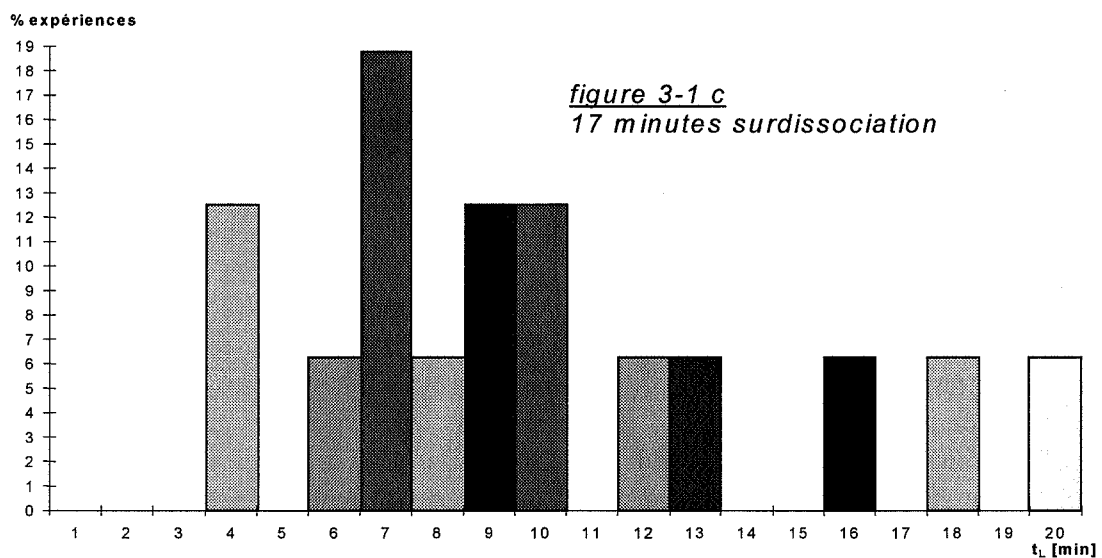
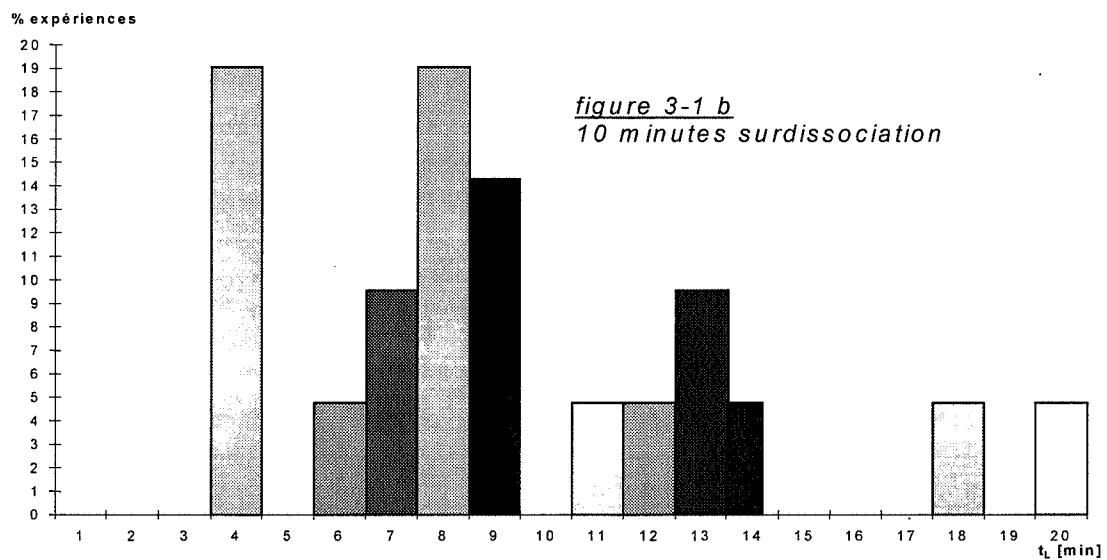
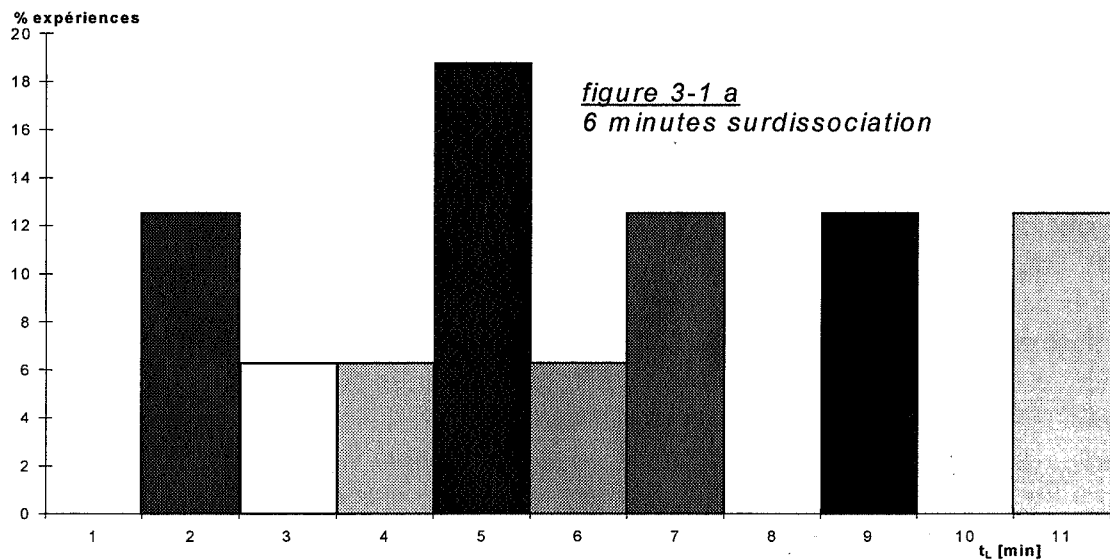


Figure 3-1 a,b,c : distribution des temps de latence pour trois valeurs de t_{sd}
(HP = 45 bar ; ω = 400 tr/min)

III-1-2- Résultats bruts et analyse statistique

Nous avons alors procédé à une cinquantaine de mesures expérimentales dont les résultats bruts sont reportés en **Annexe A4**.

Ces résultats montrent que pour un temps de surdissociation donné, le temps d'induction est obtenu avec un intervalle de confiance relativement bon. Par rapport aux observations expérimentales reportées dans la littérature, la dispersion des résultats a été considérablement réduite, sans toutefois être totalement éliminée. Cependant, en considérant le problème d'un point de vue statistique, la possibilité de réaliser un grand nombre d'expérimentations dans un temps réduit nous fournit une large gamme de données expérimentales sur lesquelles les tests de comparaison statistique classiques sont applicables.

Aussi, après élimination des quelques points expérimentaux aberrants, une analyse statistique des mesures de temps d'induction en fonction des temps de surdissociation a été réalisée dans le cas d'une vitesse d'agitation de 400 tr/min, tant en dissociation qu'en seconde formation et d'une pression **HP** = 45 bar. Les résultats de celle-ci sont regroupés dans le **tableau 3-1**.

Enfin, les **figures 3-1 a, b et c** donnent une représentation sous forme d'histogrammes de ces mesures pour des temps de surdissociation moyens de l'ordre de 6, 10 et 17 minutes respectivement. Pour un temps de surdissociation moyen donné, la distribution des temps de latence obtenus est exprimée de la manière suivante : l'abscisse représente une classe de valeurs du temps de latence, de largeur 1 min. Pour chaque classe, l'ordonnée représente le pourcentage d'expériences ayant conduit à un temps de latence appartenant à ladite classe. Par exemple, la **figure 3-1 a** montre que, pour un temps de surdissociation moyen de 6 min, 18% des expériences ont donné un temps de latence de l'ordre de 5 min ($4,5 < t_L < 5,5$ min).

III-1-3- Interprétation

Nous constatons sur les résultats précédents qu'un temps de surdissociation d'environ 6 minutes {respectivement 10 min} conduit à un temps de latence du même ordre de grandeur. Lorsqu'on allonge la surdissociation (17 min), on note un tassement des temps de latence aux environs de 10 min. On peut dire que la solution n'est pas totalement dissociée lorsque l'étape de surdissociation est courte, ce qui se traduit par une germination dans un court délai. A ce stade, vraisemblablement des embryons d'hydrates, qui ne sont pas visibles avec les moyens de caractérisation dont nous disposons, confèrent une structure encore ordonnée à la phase aqueuse. C'est pourquoi les temps de latence sont limités. Par contre, si on accroît encore le temps de surdissociation, on note alors une forte augmentation des temps de latence. On est alors passé au-delà de la dissociation totale de la solution et on se trouve à nouveau dans un régime de première formation, ce qui induit une germination beaucoup plus aléatoire.

III-1-4- Evaluation de la méthode

Le but de notre procédure opératoire est bien de mieux maîtriser l'étape de germination par l'obtention d'états initiaux reproductibles. En effet, de nombreux travaux expérimentaux mettent en évidence la forte dépendance de l'étape de germination (caractérisée par le temps de latence) à l'égard de l'état microscopique de la solution.

[VYSNIAUSKAS et BISHNOÏ, 1983] ont montré que les temps d'induction étaient diminués en deuxième formation, c'est à dire lorsque lorsqu'une formation préalable de glace ou d'hydrates de gaz avait été réalisée. Au contraire, un chauffage préalable de la phase aqueuse engendre un allongement du temps de latence.

[SKOVBORG, 1993] a fait état d'une germination facilitée après un chauffage de l'eau dissociée à faible température (c'est-à-dire dans des conditions de dissociation proches de la courbe d'équilibre) par rapport à un chauffage à plus haute température.

[BEHAR *et al.*, 1994] et [HERRI, 1996] ont confirmé cette tendance : plus la dissociation est longue, ou plus la température de dissociation est élevée, plus le temps de latence est grand. [HERRI, 1993] a défini une intégrale de dissociation, ***D***, qui était une première approche pour caractériser l'état de dissociation de l'eau. ***D*** est l'intégrale temporelle, tout au long de l'étape de dissociation de la différence entre la température de dissociation et la température d'équilibre. HERRI a montré que le temps de latence augmentait avec ***D***. Cet outil est donc utile pour caractériser quantitativement les conditions de dissociation. Cependant, le temps d'induction ne dépend pas uniquement de ***D***, mais aussi de la quantité d'hydrates formée au cours de la cristallisation précédente. L'intégrale de dissociation ne peut donc pas être considérée comme un paramètre d'état (i.e. indépendant) de la dissociation. L'utilisation du temps de surdissociation en tant que variable d'état élimine ce problème, puisque le temps de latence ne dépend plus de la cristallisation précédente, mais seulement du temps de surdissociation. L'introduction du temps de surdissociation en tant que variable d'état constitue donc une avancée intéressante dans la quantification de l'état de la solution après la dissociation.

III-1-5- Conclusion

La validité du protocole opératoire a été confirmée par d'autres expérimentateurs, [CINGOTTI *et al.*, 1999]. Mieux encore, les valeurs des temps de latence obtenues sont analogues aux nôtres et s'intègrent dans nos courbes expérimentales.

Cette procédure expérimentale a pu être appliquée à l'évaluation de l'efficacité des additifs inhibiteurs de cristallisation et, par un couplage avec la mesure de la consommation gazeuse, a permis de passer en revue un certain nombre d'inhibiteurs, dont certains se sont avérés intéressants ([HERRI *et al.*, 1999a] ; [CINGOTTI *et al.*, 1999]).

Enfin, en appliquant cette procédure et en y associant l'analyse granulométrique des spectres de turbidité, nous pouvons espérer comprendre l'effet de la PVP sur le mécanisme de la cristallisation, c'est à dire identifier les processus élémentaires concernés, puis quantifier l'effet de l'additif sur ceux-ci.

III-2-CINETIQUE DE DISSOLUTION DU METHANE DANS L'EAU

III-2-1- Paramètres influant sur la cinétique de transfert gaz/liquide

La littérature foisonne d'études relatives au transfert gaz/liquide dans divers types de systèmes, qui ont été établies dans un type de configuration spécifique. Toutes aboutissent au même constat : il n'est pas possible d'établir une corrélation unique entre les conditions expérimentales et la constante de transfert. En effet, le $k_L a$ dépend de nombreux paramètres plus ou moins interdépendants : pression, température, composition des phases et surtout conditions hydrodynamiques :

- vitesse, type, diamètre et position de l'agitateur, hauteur de liquide,
- composition, force ionique, viscosité, tension interfaciale de la phase liquide, présence de particules en suspension
- forme et taille du récipient, présence ou non de contre-pales.

Aussi, une étude spécifique à notre réacteur est-elle indispensable, relative à la fois aux conditions thermodynamiques, hydrodynamiques et de composition du système.

Ainsi, nous avons appliqué le protocole opératoire présenté au paragraphe **II-3** afin de déterminer la valeur de la constante de transfert gaz / liquide : $k_L a$. Nous avons fait varier plusieurs paramètres : vitesse d'agitation, pression de la phase gazeuse et présence ou non d'additif anti-moussant (BYK 023 à raison de 100 μ L / L d'eau), puis nous avons estimé l'influence des additifs cinétiques sur la cinétique du transfert gaz/liquide.

III-2-2- Influence des conditions opératoires

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'eau « pure » (c'est à dire ne contenant pas d'inhibiteur cinétique). Deux types d'expérimentations ont été réalisées: soit des expériences d'hydratation en seconde formation au cours desquelles la solution liquide a pu se saturer en gaz avant la germination des cristaux, soit des expériences spécifiques de dissolution du gaz réalisées dans des solutions « neuves », c'est à dire n'ayant pas formé d'hydrates au préalable. Les résultats des mesures sont représentés sur la **figure 3-2**. Notons qu'ils se présentent sous la forme de groupements de points dans lesquels sont rassemblées les différentes conditions de pression et de composition de la phase liquide, sans que l'on puisse distinguer d'influence notable de ces deux paramètres.

III-2-2-1- Influence de l'additif anti-moussant

L'additif anti-moussant n'a pas d'influence notable dans le cas de l'eau sans inhibiteur cinétique. En effet, même en l'absence de ce produit, il ne se forme pas de mousse dans le milieu puisque la formation de mousse est due à la présence du polymère. La surface de contact gaz/liquide a n'est donc pas affectée par l'anti-moussant. Nous pouvons donc en déduire que l'anti-moussant n'a donc pas non plus d'effet sur la constante cinétique k_L , dans la gamme de vitesses d'agitation étudiée. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu des faibles quantités utilisées.

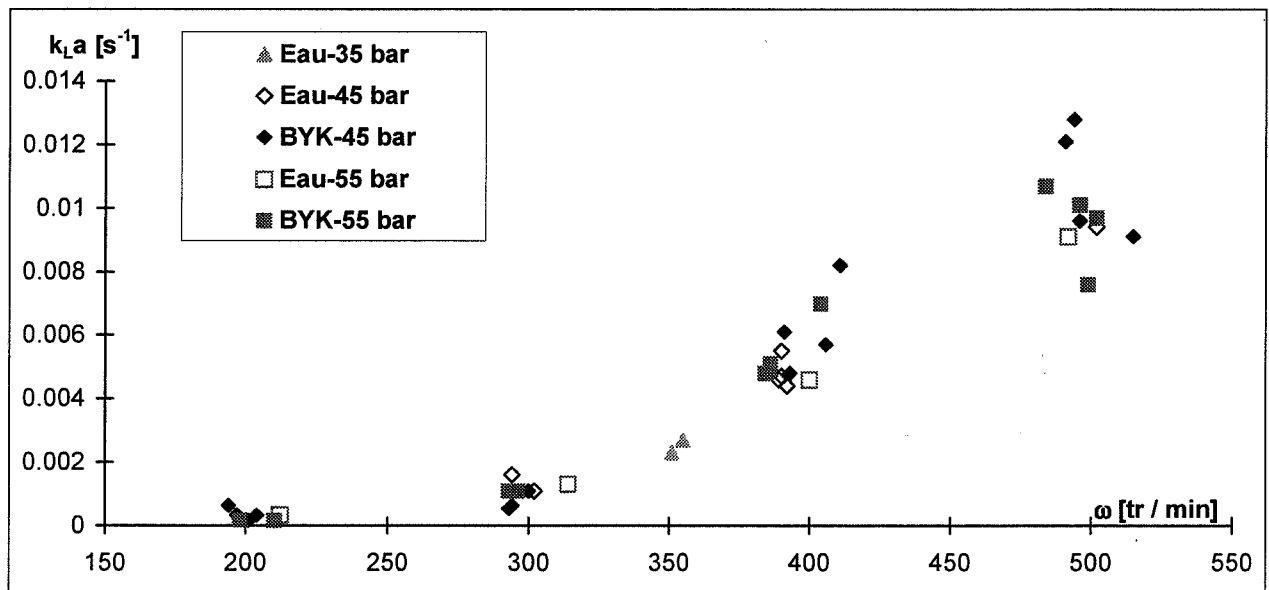


Figure 3-2 : Ensemble des mesures de $k_L a$ effectuées dans l'eau (sans inhibiteur cinétique).

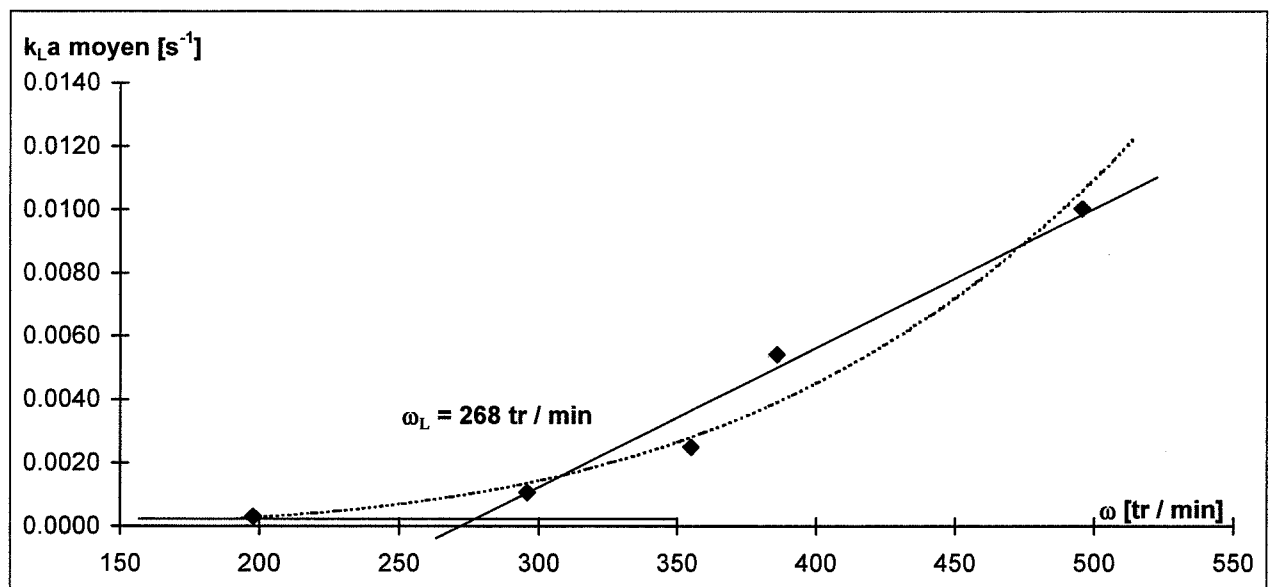


Figure 3-3 : Valeurs moyennes du $k_L a$ dans le cas de l'eau (sans inhibiteur cinétique) et vitesse limite d'apparition du vortex.

III-2-2-2- Influence de la pression de méthane

Le **tableau 3-2** rassemble, indifféremment de la présence d'anti-moussant, les mesures effectuées en fonction de la pression et de la vitesse d'agitation. Nous observons une faible influence de la pression, compatible avec les résultats de la littérature.

[CHANG et MORSI, 1991] se sont intéressés au transfert du méthane dans l'eau, pour une pression comprise entre 10 et 50 bar et trois températures : 328, 353 et 378 K. Ils ont également observé que la pression n'avait pas d'influence particulièrement définie sur $k_L a$. Ils expliquent ce phénomène par une dualité entre une diminution de la tension superficielle ainsi que de la viscosité, qui entraîne l'augmentation de k_L et une coalescence des bulles, qui engendre la diminution de a . Ainsi, selon le phénomène dominant, la constante de transfert variera dans le même sens que la pression ou bien en sens inverse ou encore sera insensible à ce paramètre.

III-2-2-3- Influence de la vitesse d'agitation

Visiblement, dans le cas de l'eau sans additif, le seul paramètre influent est la vitesse d'agitation. De nombreux auteurs ont établi la dépendance de l'aire interfaciale avec l'agitation.

[METHA et SHARMA, 1971] et [SRIDHARAN et SHARMA, 1976] ont relié la constante de transfert à la vitesse d'agitation et ont vérifié l'existence d'une vitesse limite ω_L en dessous de laquelle $k_L a$ varie peu, et au-dessus de laquelle il varie linéairement en fonction de la fréquence de rotation de l'agitateur. Cette vitesse correspond à peu près à un changement de régime hydrodynamique dans le réacteur. Le vortex est alors suffisamment important pour entraîner des bulles de gaz dans la phase liquide et augmenter la surface de contact entre les deux phases. Si de plus le mobile est cisaillant, alors ces bulles seront petites, ce qui engendre encore un accroissement du transfert. Notons que ces auteurs ont eu recours à un additif anti-moussant utilisé à raison de 100 ppm mais ne mentionnent pas l'effet de celui-ci sur leurs mesures expérimentales.

Sur la **figure 3-3**, nous avons reporté la valeur moyenne obtenue pour chaque vitesse d'agitation, indépendamment de la pression ou de la présence d'anti-moussant. Il est alors possible d'interpoler les points expérimentaux par deux droites : une horizontale pour les faibles vitesses d'agitation (inférieures à 300 tr / min) et l'autre croissante, pour $\omega \geq 300$ tr/min. Ces deux droites se coupent pour la valeur $\omega_L = 268$ tr / min.

[JOSHI *et al.*, 1982] rappellent une corrélation pour cette vitesse limite, dans le cas d'aérateurs de surface. Celle-ci prend en compte les caractéristiques géométriques de la cuve (T_a), de l'agitateur (D_a , H_a) et du liquide (tension interfaciale γ , masse volumique ρ_L et hauteur H) selon :

$$\frac{\omega_L D_a}{\left(\frac{\gamma}{\rho_L}\right)^{1/4}} = 93 \frac{T_a}{D_a} \sqrt{\frac{H - H_a}{T_a}} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

Le calcul, dans le cas de notre réacteur ($T_a = 10,8$ cm ; $D_a = 7,4$ cm, $H_a = 4,5$ cm) rempli d'un volume $V_L = 1$ L ($H = 10,9$ cm) d'eau ($\gamma = 74,64$ mJ.m⁻², $\rho_L = 1000$ kg.m⁻³ [HERRI, 1996]) donne une valeur légèrement inférieure $\omega_L = 217$ tr / min. Cette valeur correspond effectivement au décollement de la courbe $k_L a$ en fonction de ω .

P [bar]	ω [tr/min]											
	200			300			350			400		
	mesures	moyenne	Ecart type	mesures	moyenne	Ecart type	mesures	moyenne	Ecart type	mesures	moyenne	Ecart type
35							0,0023 0,0027	0,0025	$2,00 \times 10^{-4}$ 8,0%			
45	0,000315	0,0004	$1,70 \times 10^{-4}$ 47,0%	0,00054	0,0010	$3,80 \times 10^{-4}$ 38,1%				0,0048	0,0055	$1,16 \times 10^{-3}$ 21,2%
	0,00063			0,0011						0,0057		
	0,00016			0,0016						0,0055		
	0,00034			0,00064 0,0011						0,0061 0,0082 0,0046 0,0047 0,0044		
55	0,00033	0,0002	$7,59 \times 10^{-5}$ 34,0%	0,0011	0,0012	$9,43 \times 10^{-5}$ 8,1%				0,0046	0,0053	$8,75 \times 10^{-4}$ 16,6%
	0,00016			0,0013						0,0049		
	0,00018			0,0011						0,007 0,0048 0,0051		
Moyenne		0,0003			0,00106			0,0025			0,00542	
											0,01002	

Tableau 3-2 : Valeurs expérimentales et moyennes du $k_L a$ [s^{-1}] dans l'eau pure, en fonction de la pression et de la vitesse d'agitation.

III-2-3- Influence de la PVP

Nous avons effectué un grand nombre de mesures dans des solutions aqueuses de PVP K30 de concentration variable entre 0 et 1,3% en masse. Toutes ces solutions contenaient 100 ppm de BYK 023. Nous disposons d'une gamme complète de résultats expérimentaux pour la pression de 45 bar, et de quelques mesures à 55 bar. Nous avons reporté les valeurs moyennes obtenues dans le **tableau 3-3** ci-dessous, et nous avons représenté la variation du $k_L a$, d'une part avec la teneur en additif, pour différentes vitesses d'agitation (**figure 3-4**), et d'autre part avec la vitesse d'agitation pour différentes concentrations de PVP (**figure 3-5**).

% PVP K30	200 tr / min	300 tr / min	400 tr / min	500 tr / min
0	$3,000 \times 10^{-4}$	$1,060 \times 10^{-3}$	$5,420 \times 10^{-3}$	$1,002 \times 10^{-2}$
0,05		$9,100 \times 10^{-4}$		$1,164 \times 10^{-2}$
0,2		$7,100 \times 10^{-4}$	$1,051 \times 10^{-2}$	$1,241 \times 10^{-2}$
0,5		$1,500 \times 10^{-3}$	$7,260 \times 10^{-3}$	$1,213 \times 10^{-2}$
0,8		$2,700 \times 10^{-3}$	$1,060 \times 10^{-2}$	
1			$8,050 \times 10^{-3}$	$1,280 \times 10^{-2}$
1,3			$6,660 \times 10^{-3}$	

Tableau 3-3 : Valeurs moyennes du $k_L a$ [s^{-1}] en fonction de la teneur en PVP K30 et de la vitesse d'agitation.

Nous observons une légère variation de la constante de transfert avec la teneur en inhibiteur, mais celle-ci est difficilement quantifiable. En effet, elle n'est pas monotone, mais semble osciller autour d'une valeur moyenne.

Une interprétation possible est un effet de viscosité dû à la présence du polymère. Comme nous l'avons vu précédemment, un accroissement de la viscosité génère un accroissement de k_L . Par contre, nous avons vu que le polymère engendre un effet moussant de la solution, qui, même s'il est fortement limité par le BYK 023, n'est jamais totalement éliminé. Ce phénomène a certainement un effet sur la surface de contact gaz / liquide. Les grosses bulles sont stabilisées et donc l'interface a doit probablement diminuer, par analogie avec une coalescence de bulles. Autrement dit, nous nous trouvons en présence de deux effets antagonistes qui peuvent conduire à des variations complexes de la cinétique de dissolution.

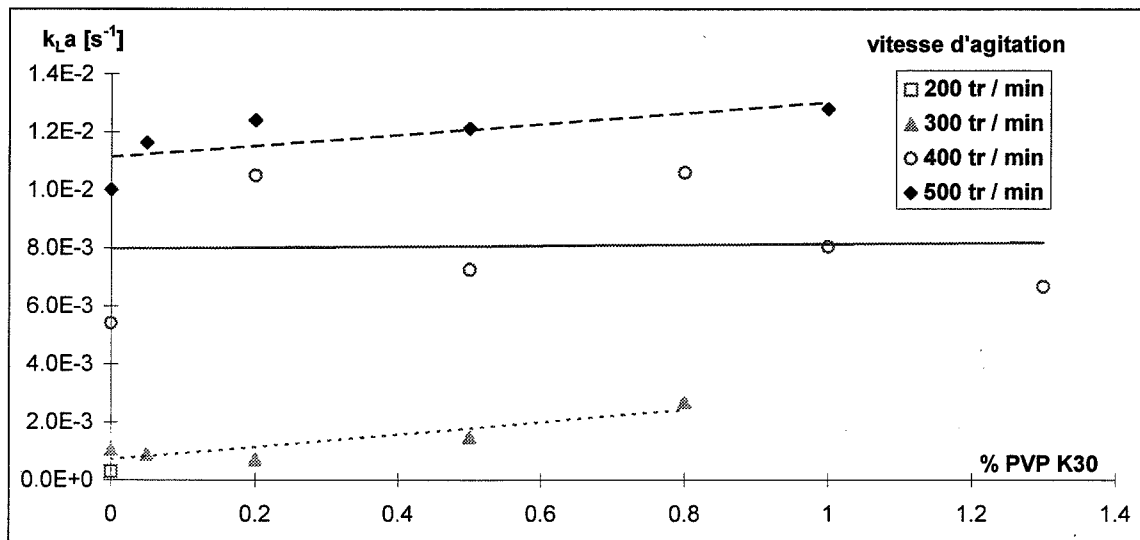


Figure 3-4 : Influence de la teneur en PVP K30 sur k_{La} moyen pour différentes vitesses d'agitation.

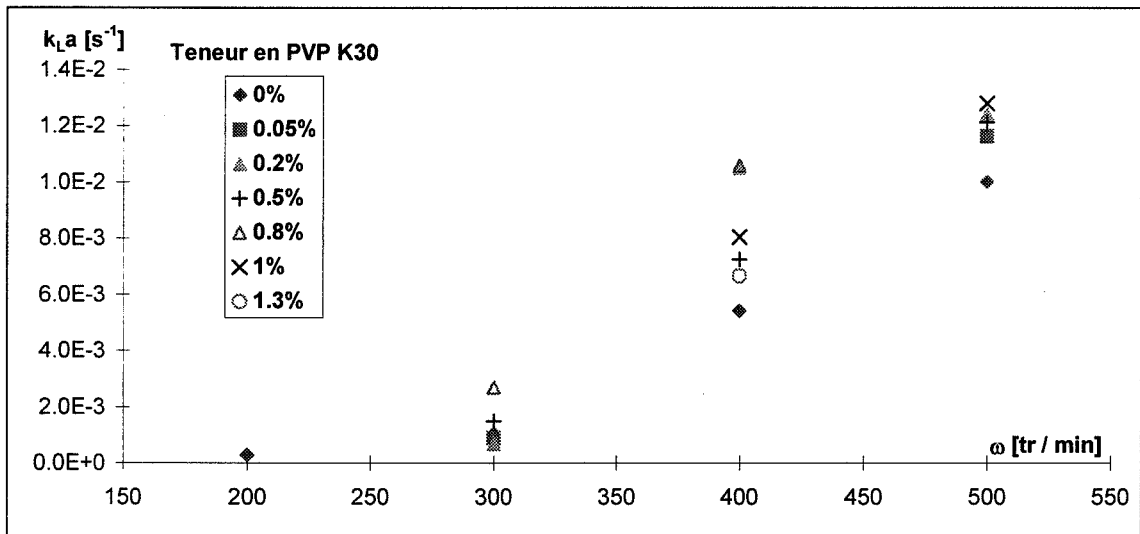


Figure 3-5 : Influence de la vitesse d'agitation sur k_{La} moyen pour différents teneurs en PVP K30.

III-2-4- Influence du FXAP 1000 L

Nous enfin effectué une série de mesures à 45 bar dans des solutions aqueuses de FXAP 1000 L de concentration variable entre 0 et 1,0% en masse. Toutes ces solutions contenaient également 100 ppm de BYK 023. Nous avons reporté les valeurs expérimentales sur la **figure 3-6**. Nous observons que le k_La n'est pas affecté de manière sensible par cet additif, aux erreurs de mesure expérimentales près (il s'agit ici de valeurs brutes et non pas de moyennes).

Finalement, il apparaît que le facteur le plus influent est la vitesse d'agitation. Aussi, nous conserverons dans tous les cas les valeurs correspondantes de k_La obtenues en l'absence d'inhibiteur cinétique.

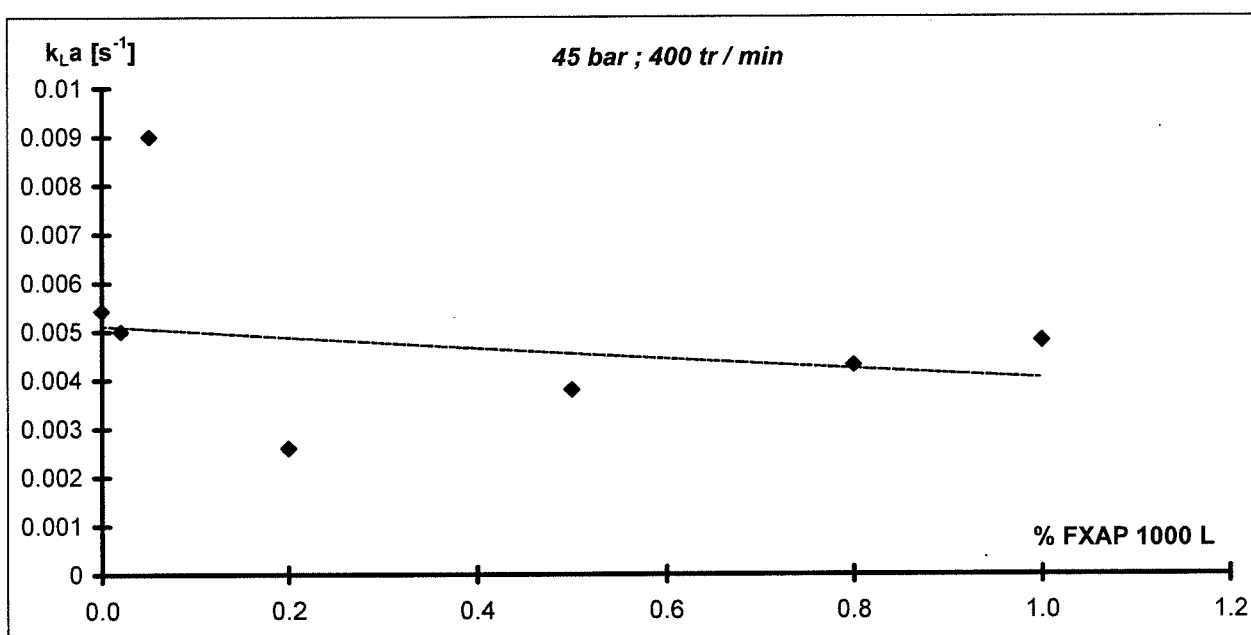


Figure 3-6 : Influence de la teneur en FXAP 1000 L sur la constante de transfert gaz/liquide k_La .

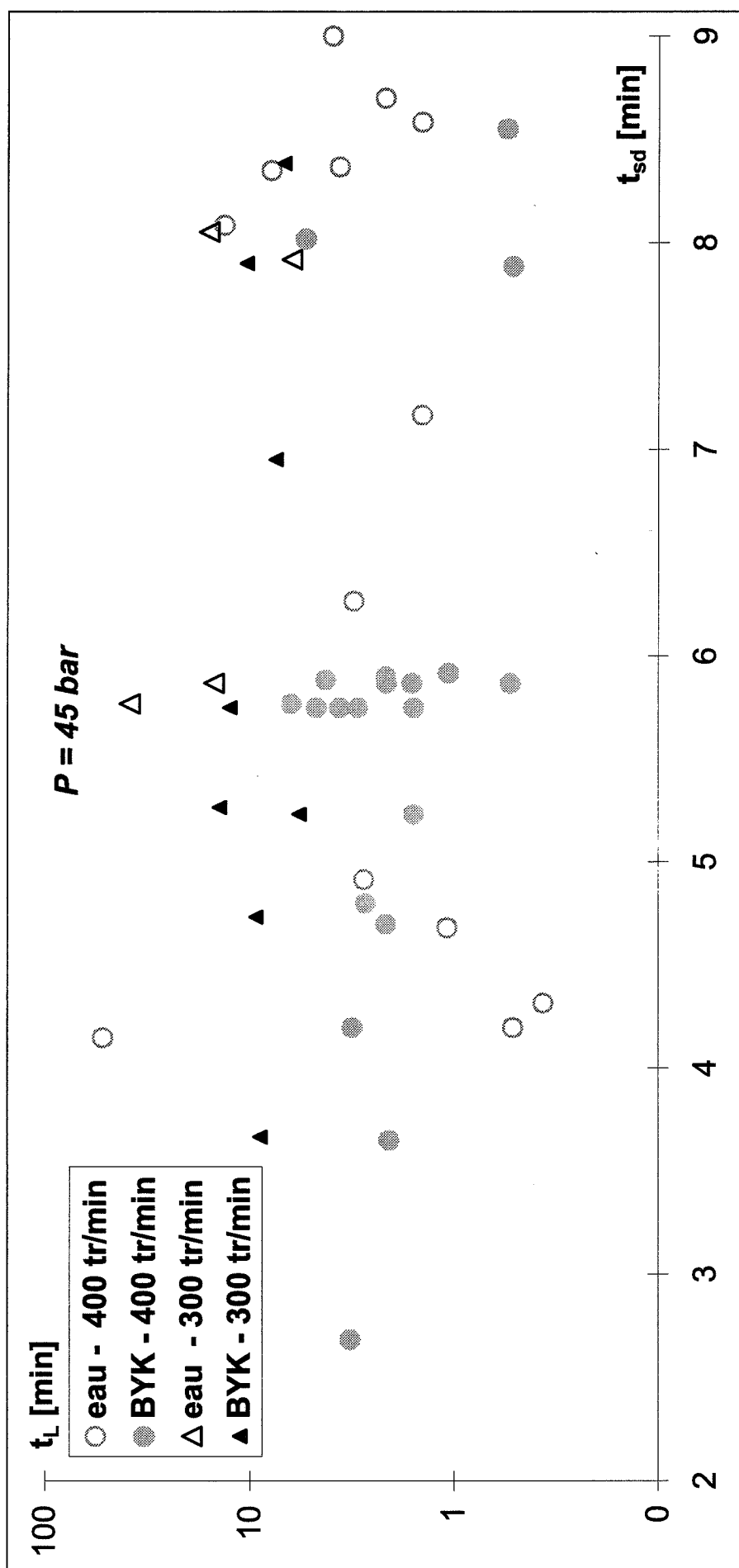


Figure 3-7 : Influence du temps de surdissociation sur le temps de latence, à 45 bar, dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique.

III-3- ETUDE DE LA GERMINATION DES CRISTAUX

III-3-1- Introduction

Afin d'étudier l'influence de tous les paramètres sur le phénomène de cristallisation dans son ensemble, nous avons été amenés à réaliser un grand nombre d'expériences, toujours en suivant le protocole opératoire présenté au paragraphe II-3. Nous présenterons d'abord l'ensemble des résultats obtenus dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique, afin d'établir l'influence de l'anti-moussant, du temps de surdissociation, de la pression, et de la vitesse d'agitation. Puis nous montrerons les mesures expérimentales effectuées en présence d'additifs.

III-3-2- Cas de l'eau sans inhibiteur cinétique

III-3-2-1- Effet de l'anti-moussant

Sur la **figure 3-7**, nous avons représenté l'évolution expérimentale du temps de latence en fonction du temps de surdissociation à la pression 45 bar et pour différentes vitesses d'agitation. Nous avons fait la distinction entre les expériences réalisées en présence (BYK023) ou en l'absence (eau) d'additif anti-moussant.

Les résultats des mesures sont à nouveau relativement dispersés et il est difficile de conclure a priori sur l'effet des différents paramètres. Cependant, des tendances semblent se dessiner.

Nous voyons que la majorité des temps de latence reste inférieure à environ 10 minutes, quelle que soit la valeur du temps de surdissociation (entre 2 et 10 min). De plus, les expériences réalisées en présence d'anti-moussant ne semblent pas se distinguer des autres. La dispersion des résultats reste la même dans tous les cas. Ainsi, l'anti-moussant n'a apparemment pas d'effet sur la période d'induction dans le sens où il ne réduit pas l'irreproductibilité du temps de latence de manière sensible. Nous supposons donc dans la suite que sa présence n'influence pas la germination, et nous ne ferons pas de distinction entre les expériences avec ou sans anti-moussant.

III-3-2-2- Effet des conditions opératoires

III-3-2-2-a- Introduction

Comme nous l'avons constaté, il n'est pas possible de s'affranchir totalement du caractère aléatoire de la germination. Aussi, il serait là encore intéressant d'effectuer une analyse statistique des résultats analogue à celle présentée au §III-1. Cependant, nous disposons de relativement peu de mesures pour chacune des conditions expérimentales envisageables. Nous nous sommes donc intéressés à des valeurs moyennes afin de quantifier l'influence des différents paramètres. Cette fois-ci nous avons regroupé les temps de surdissociation par classes de 2 min et calculé les temps de latence moyens pour chaque classe. Nous nous limiterons à des temps de surdissociation modérés, c'est à dire jusqu'à environ 20 minutes.

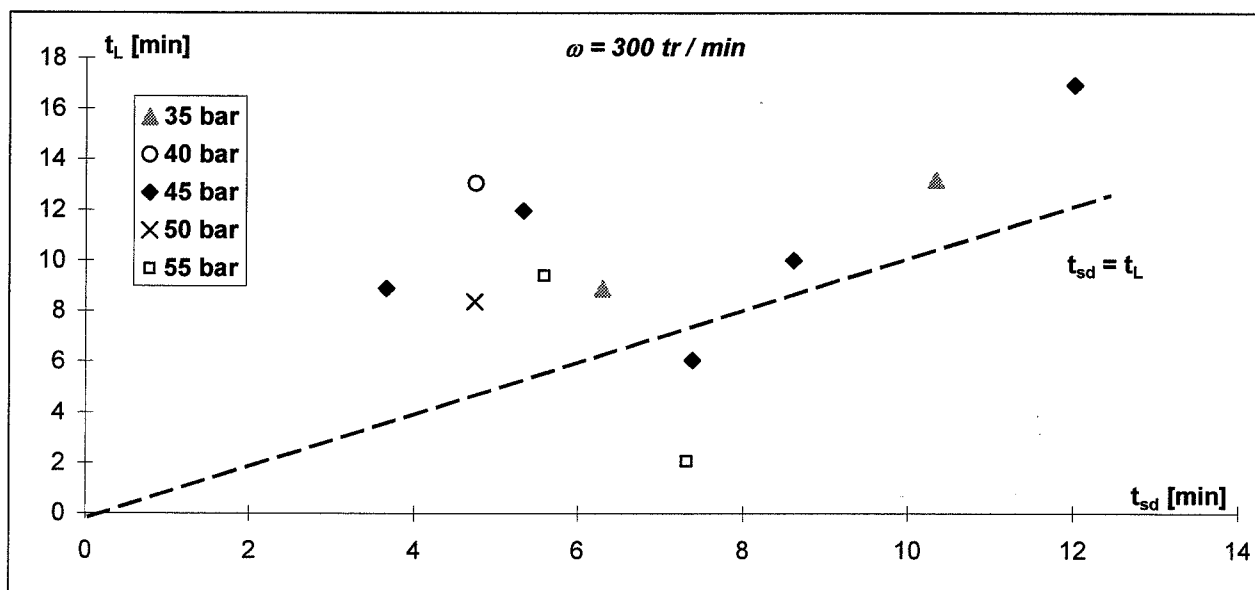


Figure 3-8 a : Influence du temps de surdissociation sur le temps de latence, pour la vitesse d'agitation 300 tr/min, dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique.

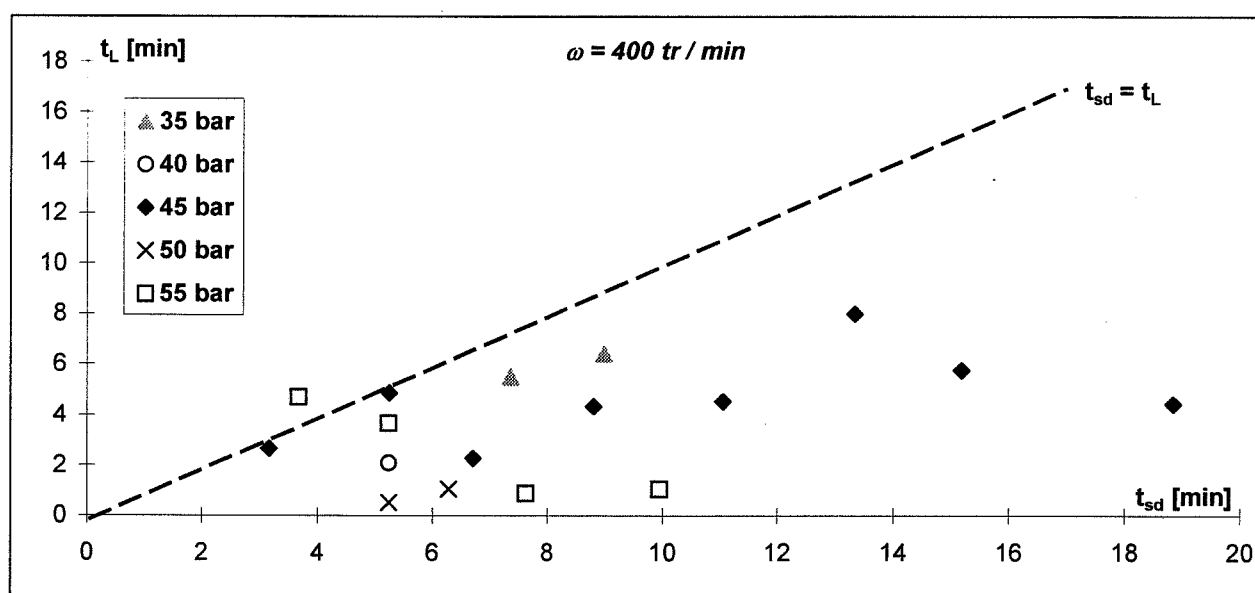


Figure 3-8 b : Influence du temps de surdissociation sur le temps de latence, pour la vitesse d'agitation 400 tr/min, dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique.

III-3-2-2-b- Effet du temps de surdissociation

Parmi les expériences que nous avons réalisées, le plus grand nombre de données a été obtenu pour les deux vitesses d'agitation 300 et 400 tr/min. C'est pour ces vitesses que nous pouvons établir l'influence des autres paramètres opératoires. Les résultats correspondants sont reportés sur les **figures 3-8 a et b**.

Nous constatons que, pour des surdissociations assez courtes (jusqu'à environ 10 minutes), le temps de latence moyen est du même ordre de grandeur que le temps de surdissociation. Cependant nous n'observons pas de relation directe entre les valeurs absolues du temps de surdissociation et du temps de latence. Enfin, au-delà d'une certaine valeur du temps de surdissociation, nous retrouvons un comportement beaucoup plus aléatoire. Ici, nous disposons de moins de résultats puisque les expériences n'ayant pas conduit à une germination rapide de l'hydrate ont été interrompues. Ainsi, nous retrouvons les tendances que nous avons obtenues dans le cadre de l'étude préliminaire relative à la validation du protocole expérimental (§III-1). Nous concluons qu'en l'absence d'inhibiteur cinétique, le temps de latence reste faible (généralement inférieur à 10 minutes) tant que le temps de surdissociation reste modéré (c'est à dire inférieur à 10 minutes également).

III-3-2-2-c- Effet de la pression

D'une manière générale, nous observons sur les **figures 3-8 a et b** que le temps de latence moyen diminue lorsque la pression augmente. Ce résultat est plus marqué à la vitesse de 400 tr/min, pour laquelle les transferts de matière sont plus rapides, tant concernant la dissolution du gaz, que la diffusion du gaz dissous dans la solution. Si nous reportons (**figure 3-9**) le temps de latence moyen (pour une surdissociation comprise entre 2 et 13 minutes, soit une moyenne de l'ordre de 5 à 10 minutes), en fonction de la pression, pour différentes vitesses d'agitation, cette tendance est plus nette. Ce résultat est en accord avec les théories courantes de la germination (VOLMER, KASHCHIEV) qui relie le temps de latence à la sursaturation, soit dans notre cas, à la concentration en méthane dissous ; il rejoint également les observations faites par HERRI.

III-3-2-2-d- Effet de la vitesse d'agitation

Si nous observons à nouveau la **figure 3-7**, nous remarquons que la vitesse d'agitation semble avoir un effet sur le temps de latence. En effet, le groupe de points expérimentaux obtenus pour la vitesse 300 tr/min est situé au-dessus de celui correspondant à $\omega = 400$ tr/min.

En comparant les **figures 3-8 a et 3-8 b**, nous constatons également que, dans l'ensemble, le temps de latence moyen diminue lorsque augmente la vitesse d'agitation. Ceci est essentiellement dû à la cinétique de dissolution du méthane dans l'eau, qui est fortement dépendante du régime hydrodynamique. En effet, notre définition du temps de latence inclut le temps nécessaire à la saturation de la solution en gaz dissous, c'est à dire à l'atteinte de la concentration d'équilibre du système triphasique C_{eq} .

Ce temps peut être estimé à partir des valeurs de la vitesse d'agitation et de la constante de transfert gaz / liquide correspondante, suivant :

$$t_{sat} = \int_{C_{ini}}^{C_{eq}} \frac{1}{k_L a} \frac{dC}{C_{ext} - C} = \frac{1}{k_L a} \ln \left(\frac{C_{ext} - C_{ini}}{C_{ext} - C_{eq}} \right) \quad (\text{Eq. 3-2})$$

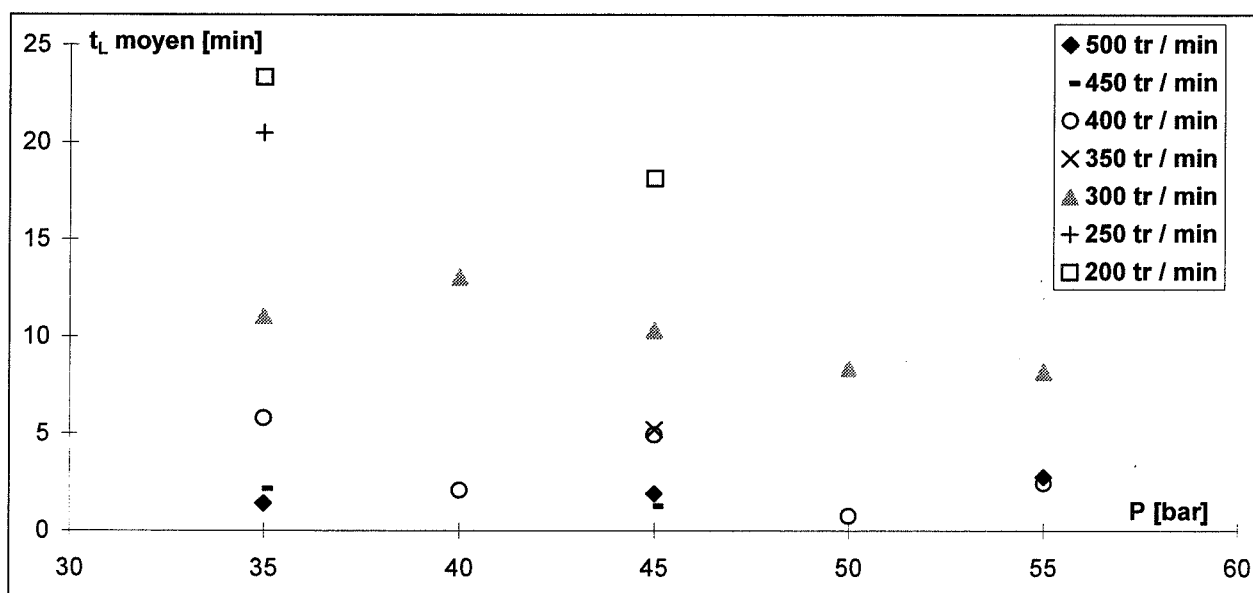


Figure 3-9 : Effet de la pression et de l'agitation sur le temps de latence moyen ($2 < t_{sd} < 13$ min), dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique.

ω [tr/min]	200	300	350	400	500
k_{La} [s ⁻¹]	0,0003	0,00106	0,0025	0,00542	0,01002
t_{sat} 35 bar [min]	50,9	14,4	6,1	2,8	1,5
t_L 35 bar [min]	23,4	11,1		5,8	1,4
t_{sat} 45 bar [min]	24,8	7,0	3,0	1,4	0,7
t_L 45 bar [min]	18,2	10,3	5,2	5,0	1,9
t_{sat} 55 bar [min]	16,5	4,7	2,0	0,9	0,5
t_L 55 bar [min]		8,2		2,4	2,8

Tableau 3-4 : Effet de la pression et de la vitesse d'agitation sur le temps de saturation en méthane de la phase liquide (t_{sat}) et sur le temps de latence moyen (t_L), dans le cas de l'eau ne contenant pas d'inhibiteur cinétique.

où C_{ini} représente la valeur de la concentration en méthane dissous lors de la mise en marche de l'agitateur. En général, c'est la concentration correspondant à une pression externe de 20 bar, obtenue à l'issue d'une dissociation. En première approximation, nous négligeons la variation de la constante de HENRY avec la pression, et nous pouvons donc remplacer, dans l'expression précédente, les concentrations par les pressions correspondantes. Soit finalement :

$$t_{sat} \approx \frac{1}{k_L a} \ln \left(\frac{P_{ext} - P_{ini}}{P_{ext} - P_{eq}} \right) \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Les valeurs calculées du temps de « saturation » sont rassemblées dans le **tableau 3-4**. Ce tableau présente également les valeurs moyennes du temps de latence obtenues sur l'ensemble des expériences présentant un temps de sursaturation compris entre 2 et 13 minutes (correspondant à la **figure 3-9**).

Nous observons alors que pour une faible vitesse d'agitation (200 tr/min), le temps de latence est inférieur au temps de « saturation », c'est à dire que les cristaux apparaissent avant que la solution ne soit saturée en méthane. Notons que ces valeurs sont sujettes à caution car dans ces conditions de faible mélange, il se forme en général un film d'hydrates en surface qui n'est pas détecté par la sonde turbidimétrique. Le protocole de détermination du temps de latence par turbidité n'est donc pas applicable et la durée de la période d'induction est estimée par une observation visuelle de la solution (dans ce cas la consommation gazeuse est trop faible pour constituer un critère décisif). En général, les expériences ayant conduit à la cristallisation dans ces conditions sont caractérisées par une formation quasi-instantanée du film en surface, suite à une dissociation incomplète ou à une pressurisation trop rapide du réacteur, qui agite la surface du liquide et provoque la propagation de la cristallisation dans le reste du réacteur.

Pour les fortes vitesses d'agitation (400 et 500 tr/min), le temps de latence est supérieur au temps de « saturation ». Dans ce cas, les cristaux peuvent également apparaître dans l'ensemble du volume liquide. Ceux qui proviennent du film sont immédiatement dispersés dans la suspension.

Enfin, pour une vitesse d'agitation modérée (300 tr/min), les deux cas se présentent selon la pression de méthane appliquée. Le processus de germination peut avoir lieu à la fois dans le film superficiel et dans le volume de liquide : à faible pression (35 bar) la force motrice étant modérée, c'est du film que proviennent les premiers cristaux ; à plus forte pression, la saturation est atteinte plus rapidement et un processus de germination global peut prendre place.

III-3-2-2-e- Conclusion

Nous retiendrons donc que pour un temps de surdissociation modéré (jusqu'à 10 minutes), les paramètres les plus influents sont la pression et la vitesse d'agitation. En favorisant l'obtention rapide de la sursaturation (forte pression, forte agitation), on favorise la germination, ce qui se traduit par une diminution de la période de latence.

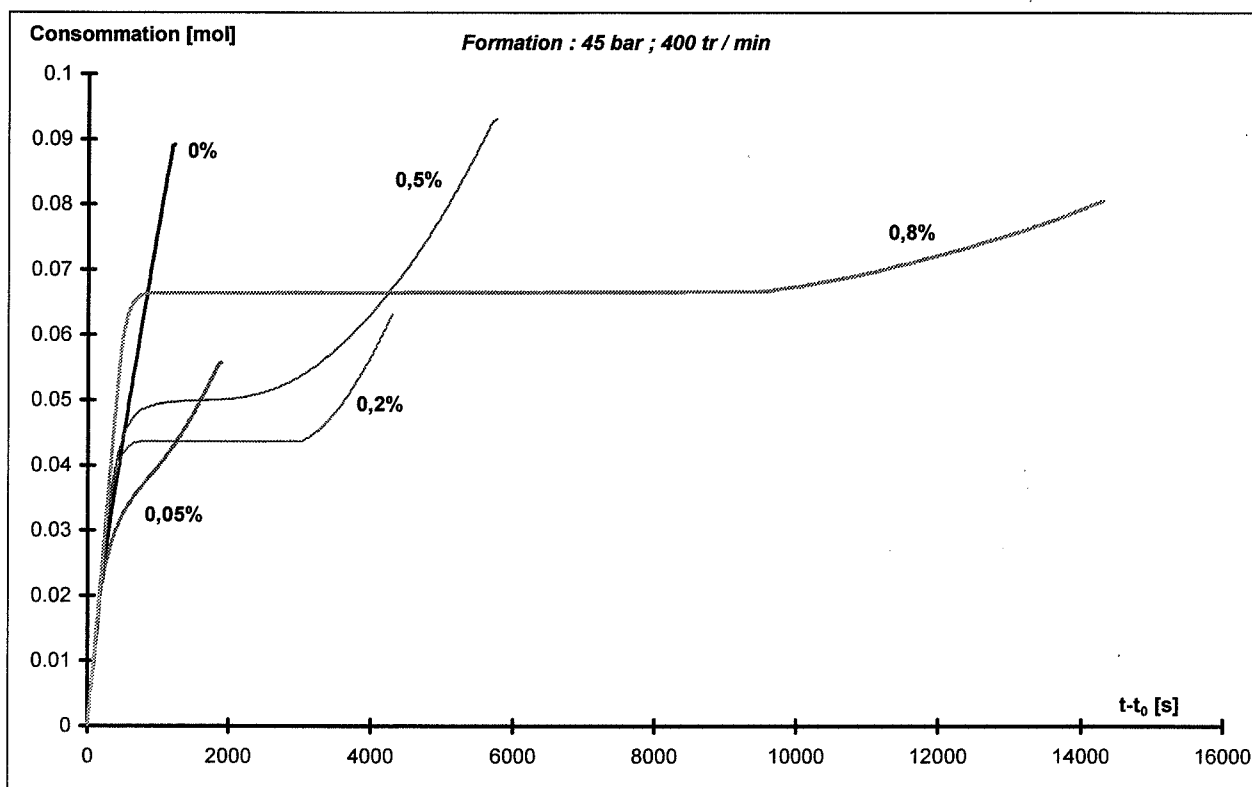


Figure 3-10 : Effet de la teneur en PVP K30 sur les mesures de consommation gazeuse cumulée (P # 45 bar, ω # 400 tr/min).

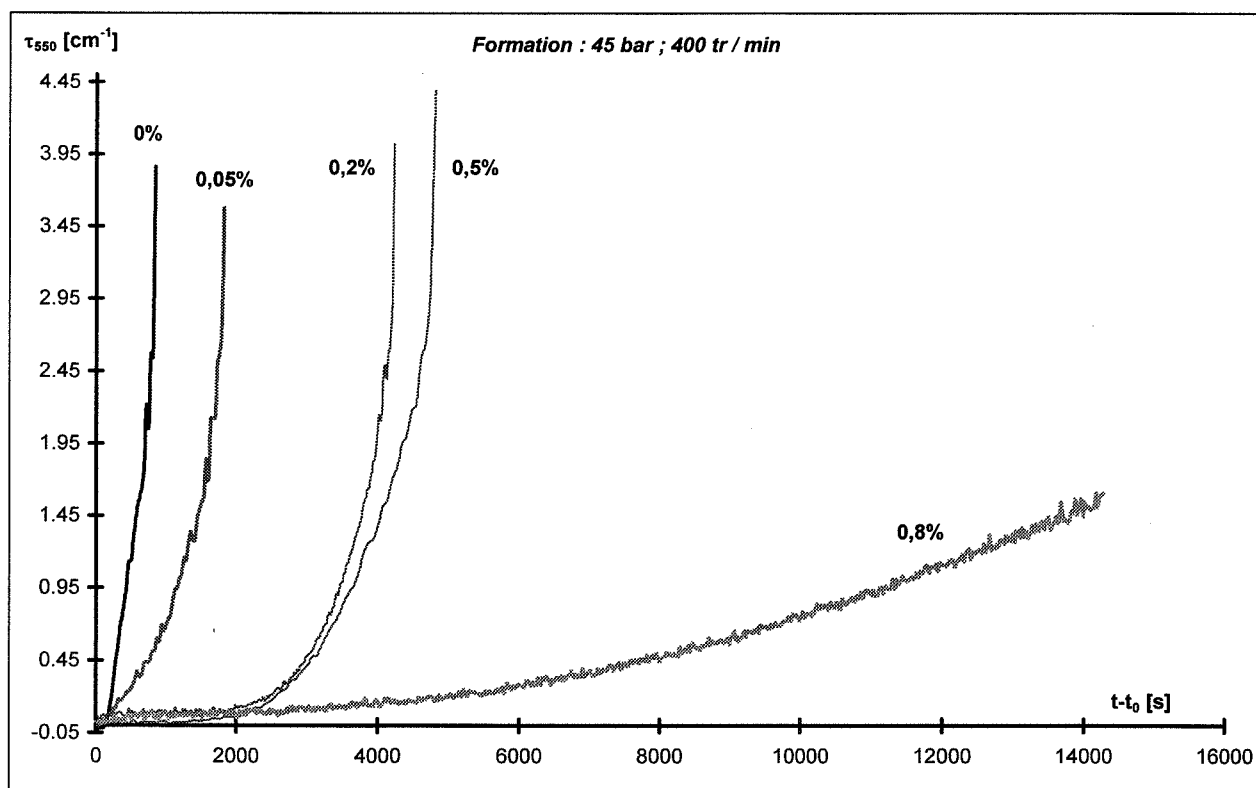


Figure 3-11 : Effet de la teneur en PVP K30 sur les mesures de turbidité pour la longueur d'onde 550 nm (P # 45 bar, ω # 400 tr/min).

III-3-3- Effet des additifs

III-3-3-1- Introduction

Suite aux diverses observations expérimentales que nous venons de reporter, nous avons limité les temps de surdissociation à des valeurs comprises entre 5 et 10 minutes. Les résultats sont cependant variables car au cours de l'expérience, la fin de la dissociation est estimée visuellement. En effet, c'est en suivant la diminution de la turbidité sur écran que nous déterminons approximativement la fin de la dissociation : à ce moment, la turbidité atteint un palier minimum. La difficulté majeure réside dans le fait que la valeur de ce palier n'est pas toujours nulle, c'est notamment le cas à forte concentration en additif, où, malgré la présence d'anti-moussant, des bulles demeurent en suspension dans la phase liquide qui engendrent un signal de turbidité parasite. Ces bulles disparaissent dès la mise en pression et la turbidité retrouve alors une valeur nulle. C'est seulement au cours de l'exploitation des fichiers de résultats que le temps de surdissociation est déterminé avec une meilleure précision. Il correspond à la longueur du palier de turbidité minimum. Cette détermination a posteriori engendre fatalement des fluctuations autour de la valeur moyenne.

La même incertitude se rencontre dans la détermination du temps de latence. En présence d'inhibiteur cinétique, la turbidité a tendance à augmenter progressivement, même en l'absence de cristaux, et ce malgré la présence d'additif anti-moussant. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en additif est élevée. Enfin, ces additifs ralentissent la germination, qui n'a plus le caractère brutal que l'on observe dans le cas de l'eau pure. Il devient difficile de déterminer précisément l'instant de la germination, comme la fin de la dissociation. Comme nous l'avons déjà dit au chapitre précédent, il faut parfois recourir à la mesure de la consommation gazeuse pour définir les temps de latence et éventuellement de surdissociations, avec les limites que nous avons déjà citées concernant la précision initiale du régulateur de débit massique (effet retard dû à la micro-fuite inhérente à la conception de cet appareil).

III-3-3-2- Protocole expérimental

Nous avons testé les deux types d'inhibiteurs cinétiques : la PVP K30 et le FXAP 1000 L.

Nous avons préparé des solutions aqueuses de polymère à la teneur désirée (entre 0,02 et 1,3 % en masse), toutes contenant 100 ppm d'anti-moussant BYK 023. Nous avons ensuite appliqué le protocole expérimental décrit au chapitre précédent : première formation entre 60 et 90 bar, dissociation à 20 bar et seconde formation à 45 ou 55 bar, au cours de laquelle nous avons effectué les différentes mesures (consommation gazeuse cumulée et turbidité).

Un exemple des résultats expérimentaux est donné sur les deux **figures 3-10** et **3-11** représentant l'influence de la teneur en PVP sur les mesures brutes de consommation cumulée et de turbidité (à 45 bar et 400 tr/min). Nous constatons effectivement la difficulté d'appréciation de la germination pour les fortes teneurs en additif, tant sur les mesures de turbidité que sur celles de consommation cumulée (cas de la concentration 0,8%). Cependant l'erreur d'appréciation du temps de latence, bien qu'elle soit importante à forte teneur en additif, n'empêche pas d'observer l'influence qualitative des inhibiteurs sur la germination. En effet, l'indétermination sur t_L , pour une concentration donnée d'additif, demeure très inférieure à la différence enregistrée entre deux concentrations distinctes. Sur la **figure 3-10**, nous voyons par exemple que l'on peut estimer la durée de la période d'induction à environ 2000 s pour une teneur de PVP de 0,5%, alors que pour la concentration 0,8%, cette valeur atteint au moins 4000 à 5000 s.

45 bar	ω_f [tr / min]					
	500			400		
	t_{sd}	t_L	t_{sd}	t_{sd}	t_L	t_L
PVP K30	[min]			[min]		
0	8,5	1,9	7,6	5,0	6,7	10,3
0,05	7,8	0,3	6,5	17,6	4,8	30,0
0,2	6,8	88,9	5,5	67,9	5,7	80,3
0,5	7,5	55,6	5,8	103,0	5,4	91,9
0,8	6,9	123,3	5,6	109,7	6,4	100,0
1			5,5	230,8	4,3	48,7
1,3			5,9	506,8		

55 bar	ω_f [tr / min]					
	500			400		
	t_{sd}	t_L	t_{sd}	t_{sd}	t_L	t_L
PVP K30	[min]			[min]		
0	7,1	2,8	6,5	2,4	5,9	8,2
0,05	8,5	0,0	6,1	0,8	6,8	10,4
0,2	6,8	0,0	6,0	11,1	5,3	3,2
0,5	5,5	0,0	7,7	7,0	5,7	31,9
0,8	6,3	7,0	7,3	5,2	6,3	34,1
1	4,6	13,4	5,6	10,5	2,8	41,8
1,3						

Tableau 3-5 : Valeurs moyennes des temps de surdissociation et de latence, en fonction de la teneur massique en PVP K30 et de la vitesse d'agitation à 45 bar (3-5 a) à 55 bar (3-5 b)

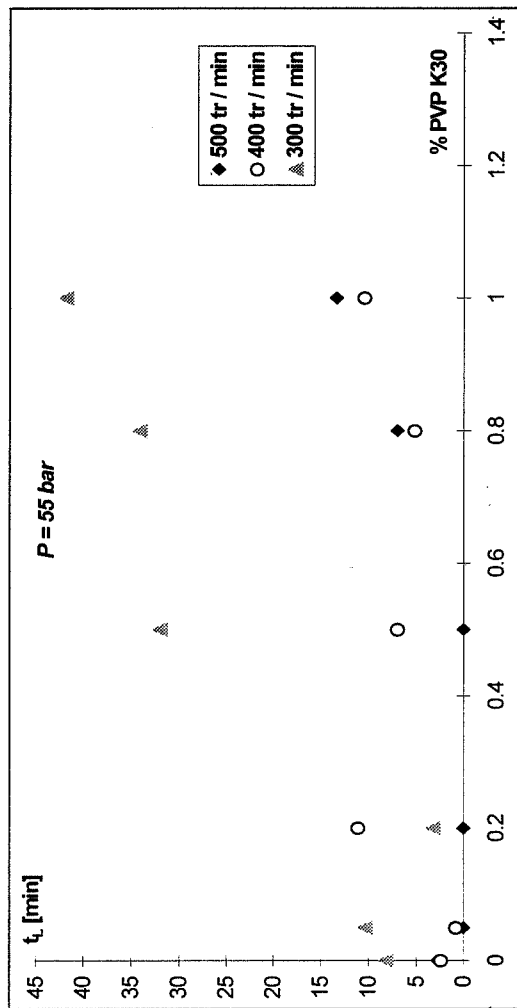
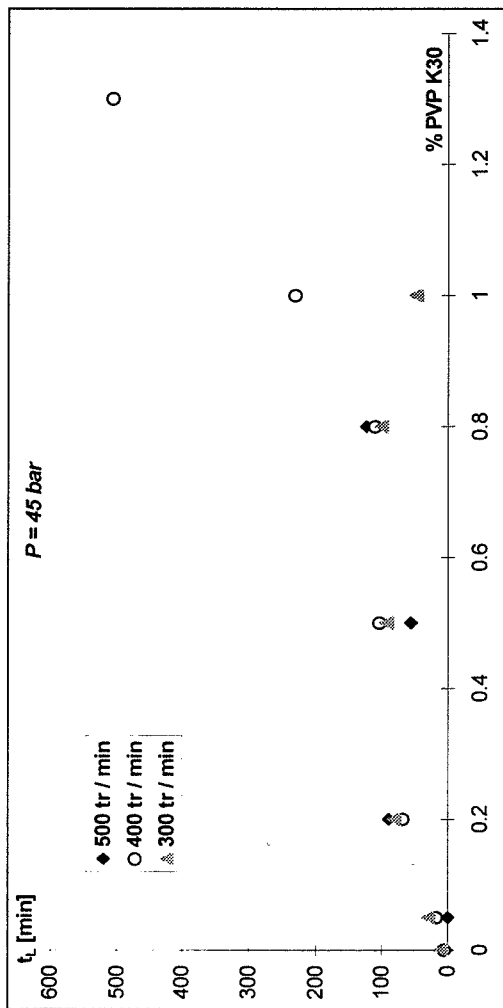


Figure 3-12 : Effet de la teneur en PVP K30 sur le temps de latence moyen ($2,8 < t_{sd} < 9,0$ min), pour différentes vitesses d'agitation à 45 bar (3-12 a) à 55 bar (3-12 b).

III-3-3- Résultats expérimentaux

- Nous avons tout d'abord effectué les expériences dans le cas de la PVP, additif que nous devons étudier initialement.

Comme nous l'avons vu précédemment, le temps de surdissociation n'a qu'une faible influence sur le temps de latence, dans la gamme 5 - 10 min. Aussi, nous avons établi des moyennes sur l'ensemble des expériences dont le temps de surdissociation variait entre 2 et 10 minutes.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans les **tableaux 3-5 a et b** ainsi que sur la représentation graphique de la **figure 3-12**, qui reporte la valeur du temps de latence en fonction de la teneur en inhibiteur pour différentes vitesses d'agitation, et pour deux valeurs de la pression : 45 Bar (**Fig. 3-12 a**) et 55 Bar (**Fig. 3-12 b**).

Nous voyons que pour un temps de surdissociation moyen variant entre 2,8 et 9,0 min, le temps de latence moyen augmente fortement avec la teneur en PVP. Les ordres de grandeur sont décuplés par rapport au cas de l'eau pure, ce qui prouve que l'on a bien un effet dû à l'inhibiteur cinétique et non pas aux variations du temps de surdissociation, qui restent modérées. Cet effet retardateur de l'additif est plus marqué à forte teneur (0,8 % et plus).

- Dans un second temps, nous avons testé le FXAP 1000 L. Cet additif s'est révélé très efficace dans les conditions où nous l'avons étudié, puisqu'il nous a été impossible de réaliser des cristallisations d'hydrates de méthane. Même à très faible teneur en additif (0,05 %), la germination à 55 Bar n'a pas eu lieu durant au moins 5 heures. Faute de temps, nous n'avons pu envisager une modification des conditions opératoires, qui aurait pu permettre de déterminer les limites d'efficacité de cet inhibiteur. Nous avons donc abandonné ce type de mesures dans le cas du FXAP 1000 L. Notons que [JUSSAUME, 1999] a testé cet additif et a réussi à obtenir la germination des cristaux pour des concentrations encore plus faibles (0,001 à 0,05%).

III-3-3-4- Conclusion sur l'effet des additifs

Le FXAP 1000 L est très efficace et n'a pu être mis en défaut dans les conditions opératoires que nous avons appliquées. Par contre, dans le cas de la PVP K30, les résultats obtenus sont intéressants, puisqu'ils montrent que cet additif a, en moyenne, un effet retardateur sur la germination des hydrates de méthane. Cependant, du fait de l'irreproductibilité de la période de latence, il est nécessaire de procéder à un grand nombre d'essais afin d'établir ce constat. Une analyse statistique complète sur un plus grand nombre d'expériences permettrait certainement d'obtenir des résultats encore plus précis.

Dans la pratique, certains tests d'efficacité d'additifs reposent en partie sur des mesures de temps de latence. C'est le cas des batteries d'expériences effectuées dans le cas d'hydrates de THF que nous avons décrites au § I-4. S'ils ne permettent pas d'écarter tous les produits testés, ces tests ont le mérite d'être simples à mettre en œuvre et de révéler de bons candidats potentiels. Les produits efficaces sur la germination peuvent ensuite subir des tests complémentaires, en pression dans les cas d'hydrates de gaz, afin de déterminer leur champ d'application.

Cependant, ces méthodes présentent des limites. En effet, un additif qui n'agit pas sur le temps de latence n'est pas forcément mauvais, puisqu'il peut très bien permettre la germination des cristaux mais limiter fortement leur développement ultérieur, et finalement s'avérer un bon inhibiteur cinétique. Le temps de latence ne peut donc pas être un critère suffisamment fiable pour l'étude d'efficacité d'additifs, mais il demeure un paramètre indicatif.

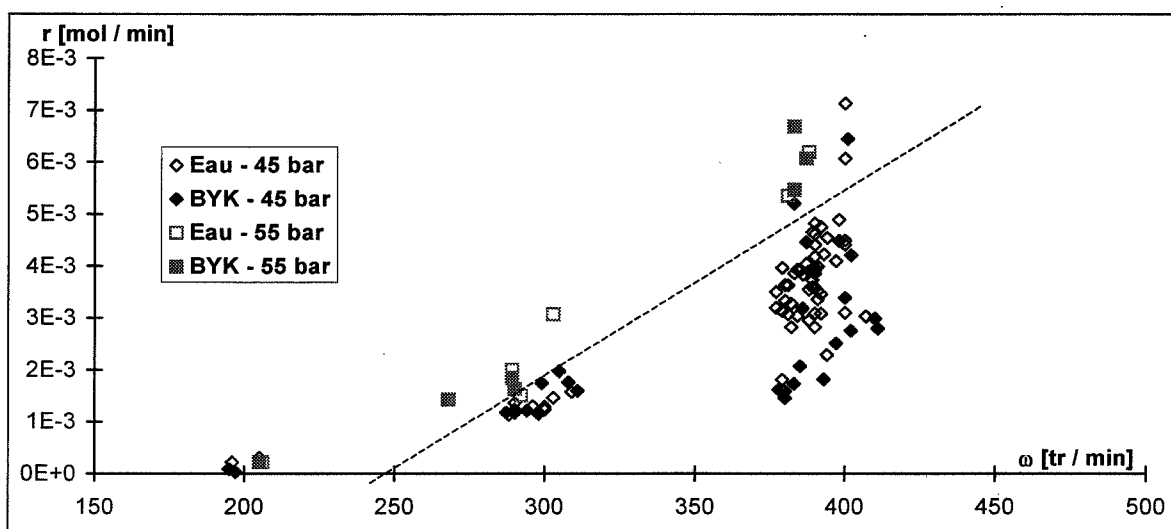


Figure 3-13 : Mesures de vitesses de consommation du méthane ; influence de l'additif anti-moussant et de la pression.

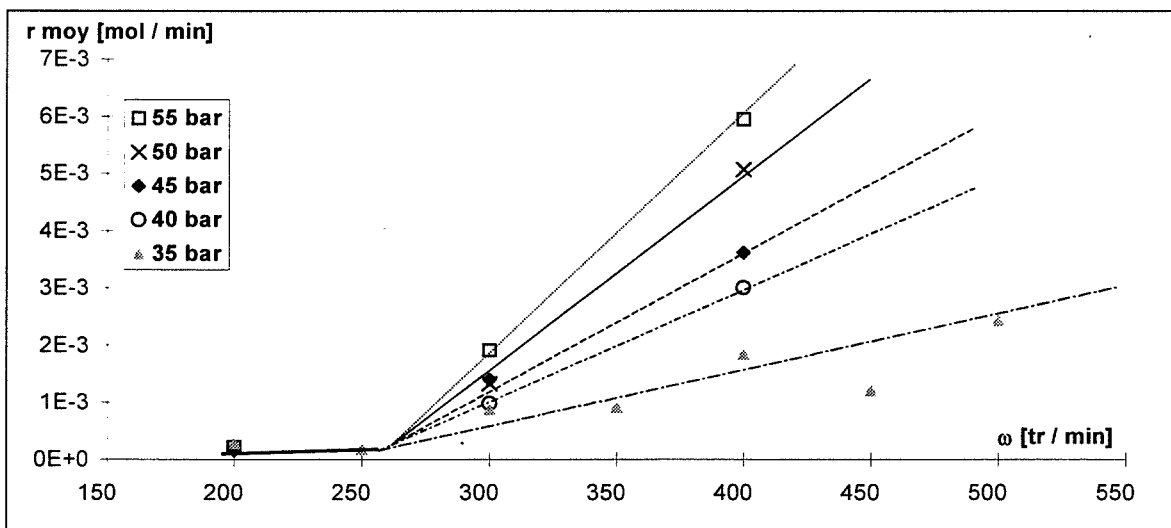


Figure 3-14 : Influence de la vitesse d'agitation sur les valeurs moyennes de la vitesse de consommation du méthane pour différentes valeurs de la pression.

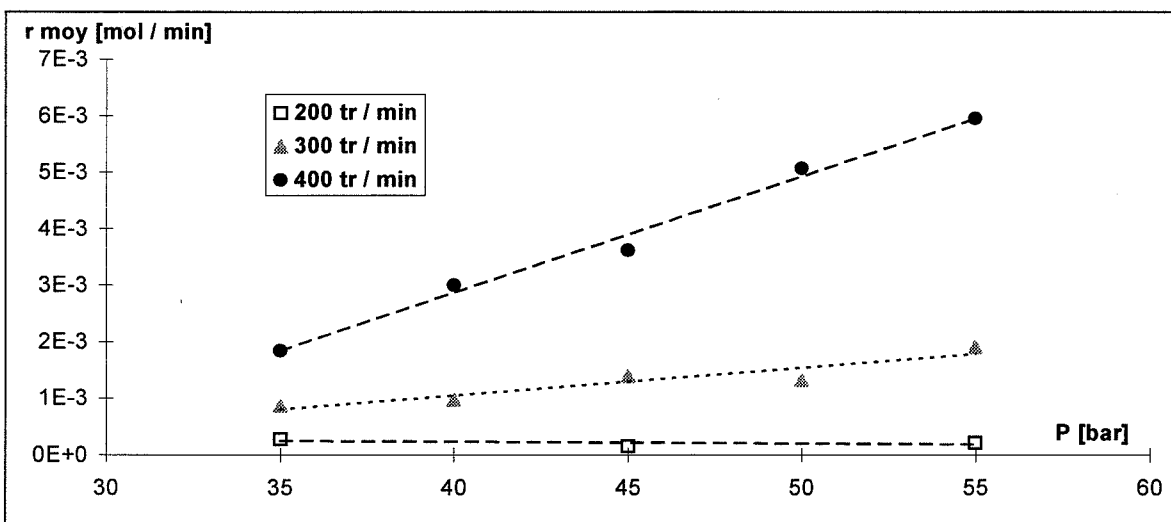


Figure 3-15 : Influence de la pression sur les valeurs moyennes de la vitesse de consommation du méthane pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

III-4- ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA POPULATION DE CRISTAUX

Dans cette partie, nous abordons l'étude de l'ensemble du phénomène de cristallisation de l'hydrate de méthane. La phase de germination a été présentée au paragraphe précédent, nous nous intéressons ici de plus près à l'évolution ultérieure des cristaux, liée à des processus de germination, croissance et agglomération. Comme dans la partie précédente, deux cas seront envisagés successivement. Tout d'abord la formation de l'hydrate à partir de l'eau pure, qui nous permettra de déterminer l'influence des conditions opératoires (pression, vitesse d'agitation et additif anti-moussant) sur la consommation de méthane et sur la distribution granulométrique de la suspension obtenue. Ensuite, nous présenterons l'effet des additifs sur ces mêmes mesures. Nous verrons que le mode d'introduction de l'inhibiteur a un rôle crucial sur l'évolution de la population des cristaux. Enfin, nous vérifierons que la nature de l'additif employé influence considérablement la cristallisation.

III-4-1- Cristallisation en l'absence d'inhibiteur cinétique

Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'influence des conditions opératoires sur les mesures caractéristiques de la cristallisation, c'est à dire la vitesse de consommation du méthane, et l'évolution granulométrique de la population de cristaux.

III-4-1-1- Vitesse de consommation du méthane

III-4-1-1-a- Influence de l'additif anti-moussant

Comme dans les cas des mesures de $k_L a$, nous avons étudié l'influence de l'additif anti-moussant sur la vitesse de consommation du méthane, pour deux pressions et une gamme de vitesses d'agitation comprises entre environ 200 et 400 tr/min. Pour des vitesses supérieures, nous n'avons pas été en mesure de déterminer la vitesse de consommation, car celle-ci était supérieure au débit maximal du débitmètre. Dans ce cas, nous observons une diminution de la pression dans le réacteur. La **figure 3-13** rassemble l'ensemble des mesures expérimentales que nous avons effectuées. Etant donnée l'incertitude sur les mesures, il n'est pas possible de dégager une tendance nette. Il apparaît cependant qu'à nouveau, les mesures sont regroupées par paquets de points, au sein desquels sont groupés les résultats avec et sans anti-moussant. La pression semble avoir un rôle plus marqué. En effet, les mesures à 55 bar sont globalement au-dessus de celles à 45 bar, ce qui n'a rien de surprenant, puisque la force motrice (et par conséquent la sursaturation) est plus élevée pour une pression plus haute, tant pour la germination que pour la croissance des cristaux. Nous avons tracé en pointillés une droite qui matérialise la limite entre ces deux pressions.

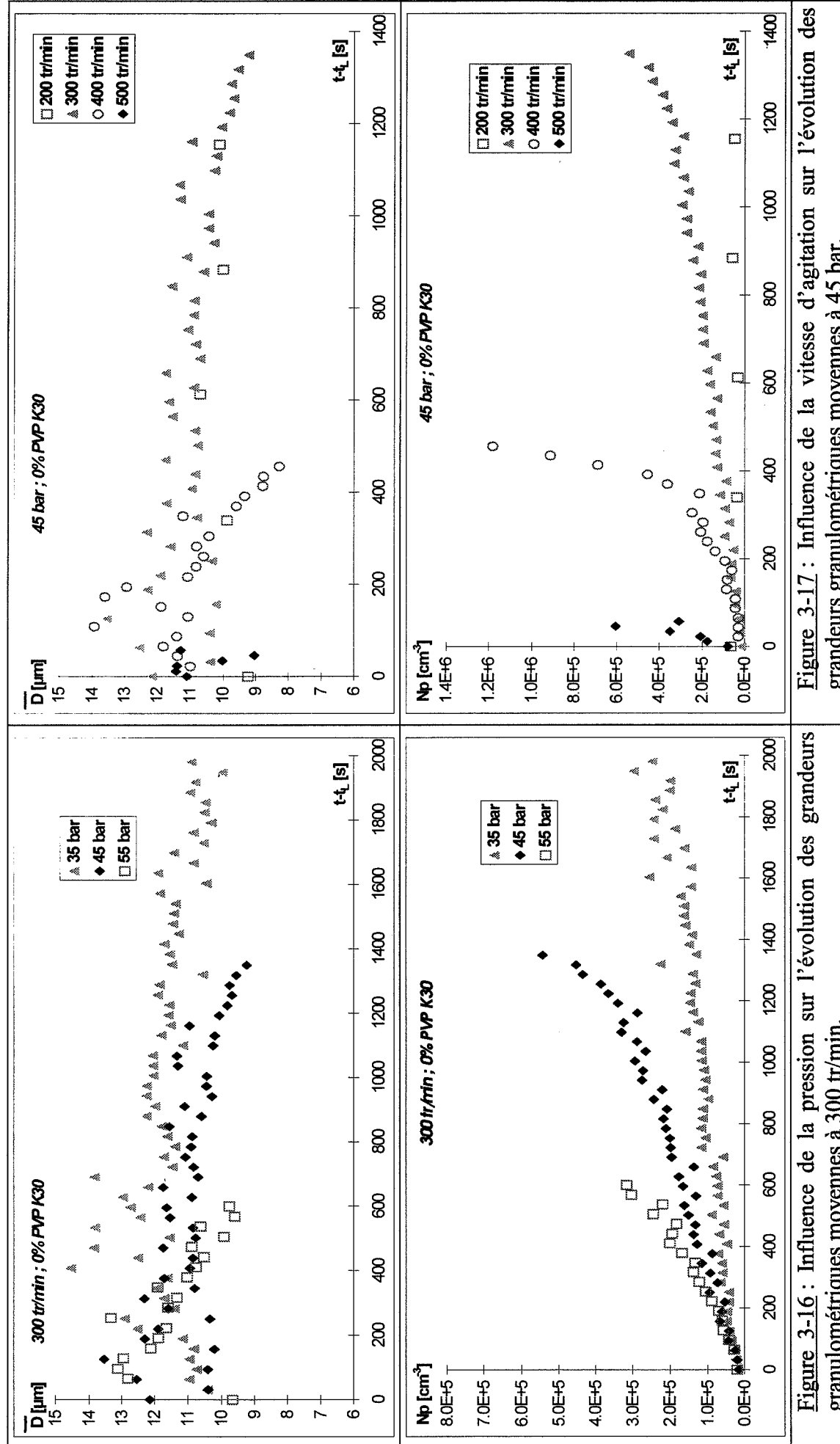


Figure 3-16 : Influence de la pression sur l'évolution des granulométriques moyennes à 300 tr/min.

Figure 3-17 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution des granulométriques moyennes à 45 bar.

III-4-1-1-b- Influence de la pression et de la vitesse d'agitation

Nous avons établi des moyennes pour chaque valeur de la pression et de la vitesse d'agitation pour l'ensemble des mesures que nous avons effectuées, indistinctement de la présence d'anti-moussant. Les valeurs que nous avons trouvées sont reportées dans le **tableau 3-6** ci-dessous et sur les **figures 3-14 et 3-15**. Nous constatons que ces courbes présentent une allure analogue à l'évolution de $k_L a$ avec la vitesse d'agitation. La consommation moyenne enregistrée est plus élevée pour une pression plus forte.

ω [tr/min]	200	250	300	350	400	450	500
P [bar]							
35	$2,86 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-4}$	$9,09 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$
40			$9,78 \times 10^{-4}$		$3,00 \times 10^{-3}$		
45	$1,61 \times 10^{-4}$		$1,40 \times 10^{-3}$		$3,62 \times 10^{-3}$		
50			$1,33 \times 10^{-3}$		$5,07 \times 10^{-3}$		
55	$2,23 \times 10^{-4}$		$1,91 \times 10^{-3}$		$5,95 \times 10^{-3}$		

Tableau 3-6 : Valeurs moyennes des vitesses de consommation du méthane, en fonction de la pression et de la vitesse d'agitation.

III-4-1-2- Evolution de la granulométrie

Nous avons représenté sur les **figures 3-16 a et b** des évolutions comparées du diamètre moyen $\bar{D}$ et du nombre de particules par unité de volume N_p pour trois valeurs de la pression (35, 45 et 55 bar). Ces mesures ont été obtenues avec la vitesse d'agitation 300 tr/min, pour laquelle l'évolution de la population de cristaux est relativement lente et permet donc de comparer les mesures sur une plus grande échelle de temps.

De même, les **figures 3-17 a et b** retracent l'influence de la vitesse d'agitation sur ces grandeurs globales. Les mesures ont été effectuées à la pression modérée 45 bar pour laquelle il est dans tous les cas possible de réaliser la cristallisation, et de calculer la distribution granulométrique.

III-4-1-2-a- Diamètre moyen

Nous constatons que la pression et la vitesse d'agitation influent simultanément sur l'évolution du diamètre moyen. Afin de quantifier cet effet, nous avons assimilé les courbes précédentes à des droites, en première approximation.

Si l'équation de la droite de régression est
$$\bar{D}(t) = D_0 + \frac{\Delta D}{\Delta t} (t - t_L) \quad (\text{Eq. 3-4})$$

nous pouvons alors comparer les valeurs de l'ordonnée à l'origine D_0 et de la pente $\Delta D / \Delta t$.

Les **figures 3-18 et 3-19** présentent les résultats de ces calculs. Il s'agit de valeurs moyennes établies sur l'ensemble des résultats expérimentaux dont nous disposons. Nous avons superposé des courbes de tendance aux points calculés, qui permettent de visualiser l'évolution de ces grandeurs.

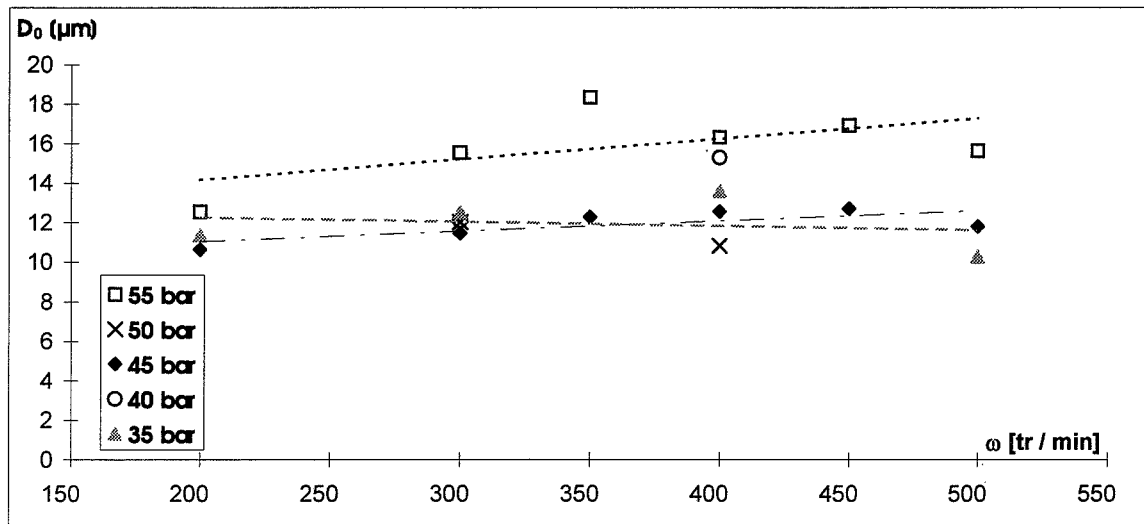


Figure 3-18 : Influence de la pression et de la vitesse d'agitation sur la valeur initiale du diamètre moyen.

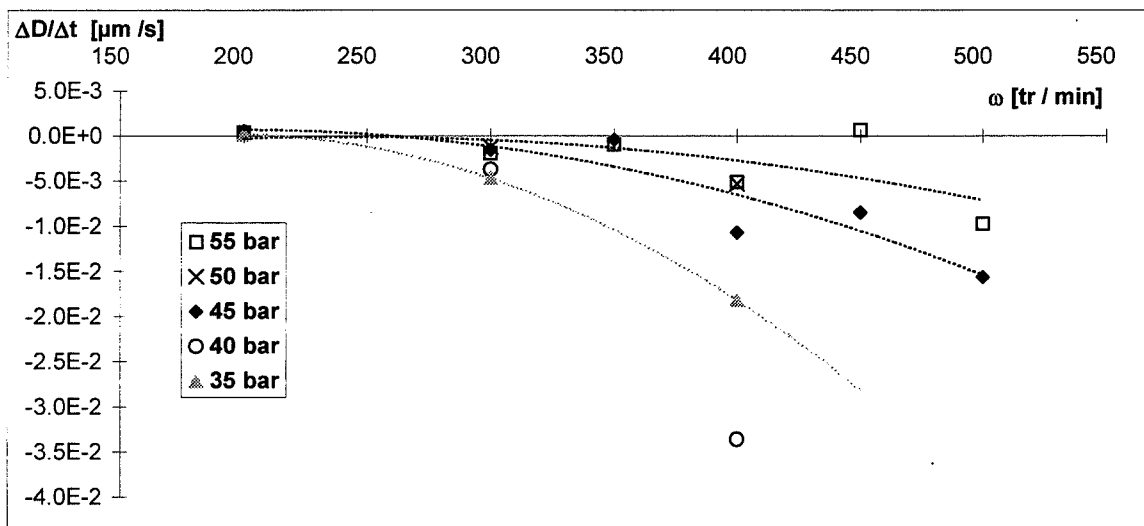


Figure 3-19 : Influence de la pression et de la vitesse d'agitation sur la décroissance du diamètre moyen au cours du temps.

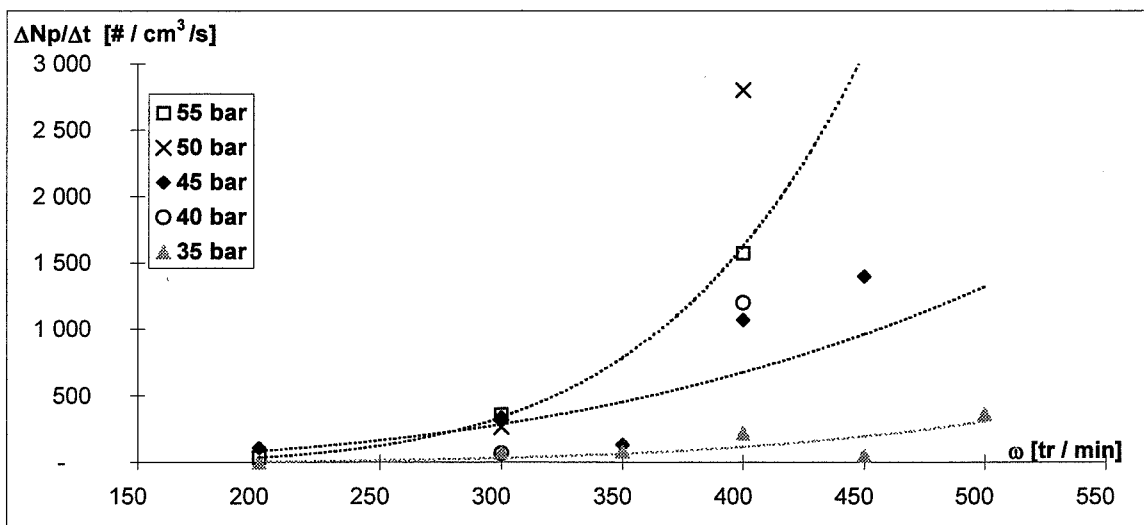


Figure 3-20 : Influence de la pression et de la vitesse d'agitation sur la vitesse de création de particules.

Nous constatons qu'une pression élevée induit un diamètre moyen initial plus grand, mais qui diminue plus lentement au cours du temps. Cet effet est plus marqué à 55 bar.

D'autre part, une vitesse d'agitation élevée engendre un diamètre initial un peu plus grand, qui diminue plus rapidement au cours du temps. Cet effet est d'autant plus marqué que la pression est faible.

III-4-1-2-b- Nombre de particules par unité de volume

Nous observons que la pression et la vitesse d'agitation influent simultanément sur l'évolution du nombre de cristaux. Plus la pression est élevée, plus la quantité de cristaux augmente rapidement. Le même effet est obtenu lorsque la vitesse d'agitation augmente.

Afin de quantifier ce phénomène plus précisément, nous pouvons à nouveau introduire, tout du moins pour les premiers instants, une droite d'approximation de la courbe $N_p(t)$, de pente $\frac{\Delta N_p}{\Delta t}$.

La **figure 3-20** représente à nouveau les valeurs moyennes correspondantes, établies sur l'ensemble des résultats expérimentaux dont nous disposons, à nouveau des courbes de tendance ont été superposées aux résultats pour une meilleure lisibilité des mesures.

Nous constatons effectivement que la vitesse de création de particules ainsi définie augmente avec la pression et l'agitation.

Il est alors logique de constater que le nombre total de cristaux obtenu après une durée d'expérience donnée est plus élevé à forte pression ou forte agitation. Les **figures 3-21 a, b et c** illustrent ce résultat pour des durées respectivement de 200, 500 et 1000 s.

III-4-1-2-c- Distribution granulométrique des cristaux

Les **figures 3-22 a et b** présentent deux exemples de distributions granulométriques en nombre obtenues à différents instants de la cristallisation, dans le cas d'expériences menées respectivement à 35 bar et à 45 bar pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min.

Nous constatons que cette fonction densité de population $f(D)$ conserve la même allure au cours du temps, c'est à dire une fonction décroissante du diamètre des particules, entre 0 et 40 μm environ.

Pour une taille donnée, la densité de population augmente progressivement au cours du temps.

Les **figures 3-23 a et b** retracent respectivement l'influence de la vitesse d'agitation (pour une pression donnée de 35 bar) et de la pression (pour la vitesse d'agitation 300 tr/min) sur les distributions granulométriques déterminées après environ 200 à 250 s de cristallisation.

Nous constatons que pour chaque classe de taille, le nombre de particules est d'autant plus élevé que la pression et/ou la vitesse d'agitation sont importantes.

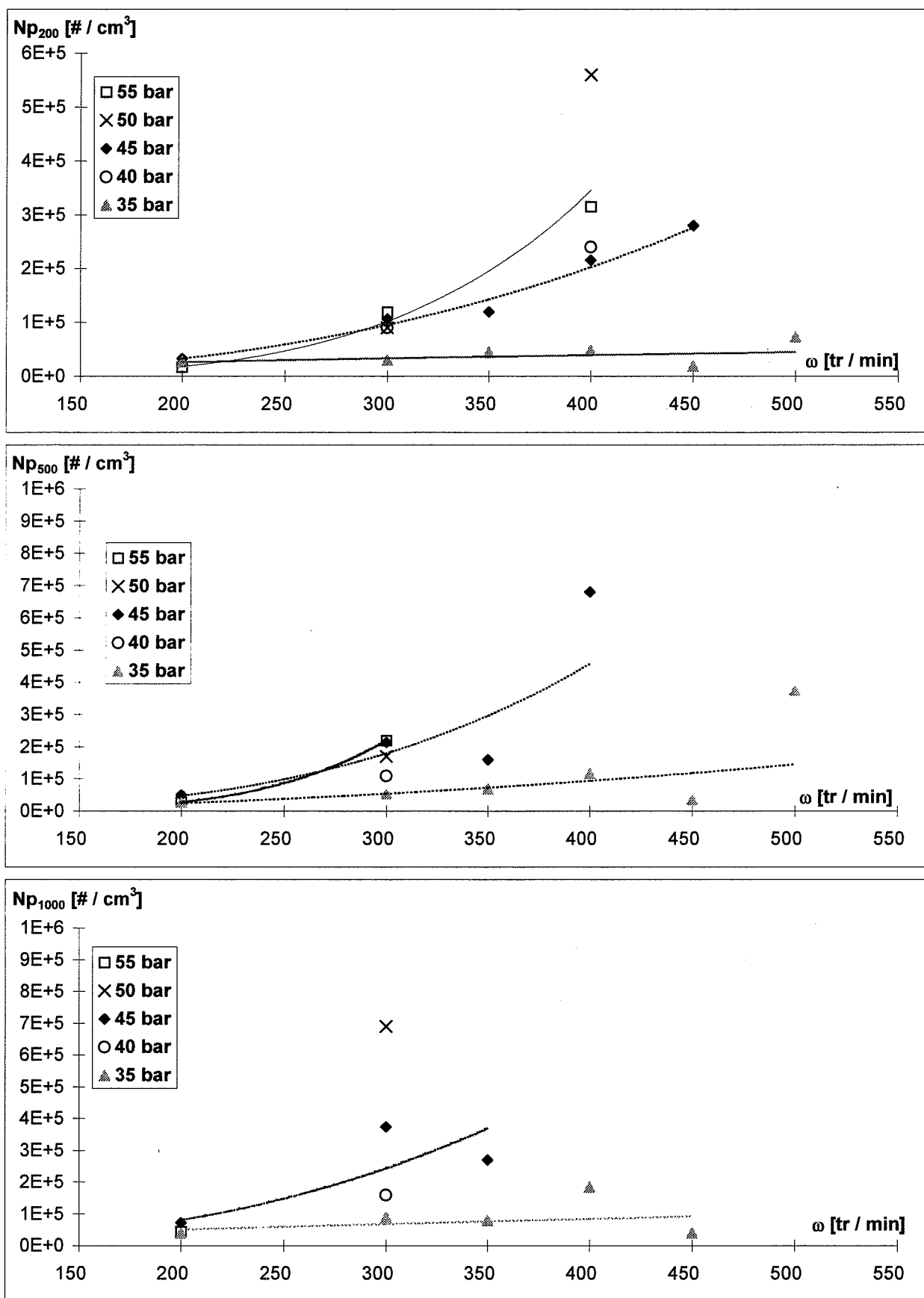


Figure 3-21 : Influence de la pression et de la vitesse d'agitation sur le nombre de particules par unité de volume, après 200 s (a), 500 s (b) et 1000 s (c) de cristallisation.

III-4-1-2-d- Fraction volumique des particules

L'hydrate de méthane étant de densité inférieure à celle de l'eau, les particules ont tendance à remonter à la surface du liquide. Etant donnée sa position dans le réacteur, la sonde turbidimétrique ne verra donc qu'une partie des particules en suspension. Pour connaître cette fraction accessible à la sonde, nous disposons de deux types de mesures :

la fraction volumique des particules calculée à l'aide de la distribution granulométrique des cristaux (accessible par les mesures de turbidité) $V_{p_{turb}}$,

la quantité de gaz consommée, qui permet de déterminer le volume total d'hydrate obtenu $V_{p_{gaz}}$.

La fraction des particules vue par la sonde sera donc définie par le coefficient de partage entre la zone de liquide superficielle (c'est-à-dire située au-dessus de la sonde) et l'ensemble du volume, suivant :

$$\frac{V_{p_{turb}}}{V_{p_{gaz}}} \quad (\text{Eq. 3-5})$$

Au cours d'un stage de quatre mois au laboratoire, M. Cederick ALLWARDT s'est, entre autres, consacré à l'étude de l'évolution de ce rapport avec la pression et la vitesse d'agitation. Nous reportons dans le **tableau 3-7** suivant les résultats qu'il a obtenus.

P [bar]	ω [tr/min]						
	200	250	300	350	400	450	500
35	0,5	0,2	0,3 - 0,6	0,1 - 0,3	0,4	0,3	0,3 - 0,5
45	0,5	-	0,3 - 0,5	0,45	0,5	0,4 - 0,5	-

Tableau 3-7 : Evolution du coefficient de partage avec la pression et la vitesse d'agitation.

Nous constatons dans tous les cas que la fraction vue par la sonde n'excède pas 60% de la totalité (théorique) des particules présentes. Cependant, nous ne notons pas d'influence très marquée de la pression ou de la vitesse d'agitation sur ce paramètre. Nous considérerons dans tous les cas que le coefficient de partage reste voisin de 30%.

Enfin, les valeurs de Np et de $f(D)$ que nous donnerons dans la suite ne prendront pas en compte ce facteur. Il s'agira toujours des valeurs brutes obtenues par l'analyse du spectre de turbidité, mais qui permettront tout de même d'établir des comparaisons entre les différentes expériences.

III-4-1-3- Récapitulation des résultats

En résumé, nous pouvons établir le tableau suivant qui retrace l'influence qualitative des conditions expérimentales sur les mesures.

	Vitesse de consommation r	Diamètre moyen initial D_0	Décroissance du diamètre moyen $-\Delta D/\Delta t$	Vitesse de création de particules $\Delta Np/\Delta t$	Nombre de particules à un instant donné $Np(t)$	Distribution granulométrique à un instant donné $f(D, t)$
Augmentation de P	↑↑	↑↑	↓↓	↑↑	↑↑	↑↑
Augmentation de ω	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑

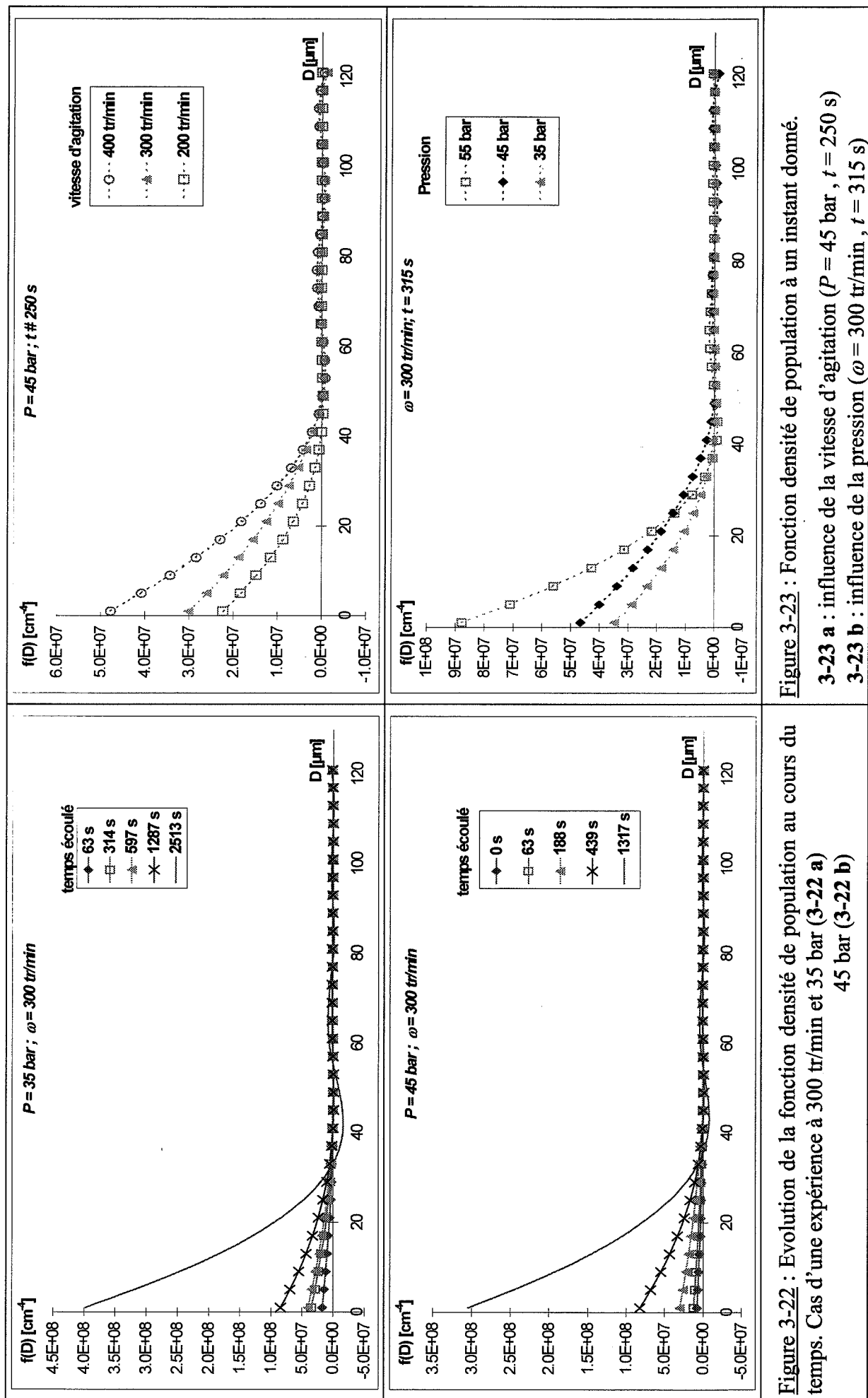


Figure 3-22 : Evolution de la fonction densité de population au cours du temps. Cas d'une expérience à 300 tr/min et 35 bar (3-22 a) 45 bar (3-22 b)

Figure 3-23 : Fonction densité de population à un instant donné. 3-23 a : influence de la vitesse d'agitation ($P = 45$ bar, $t = 250$ s) 3-23 b : influence de la pression ($\omega = 300$ tr/min, $t = 315$ s)

III-4-2- Influence des additifs cinétiques

III-4-2-1- Introduction

Nous avons testé les deux inhibiteurs cinétiques à notre disposition : la PVP K30 et le FXAP 1000 L. Deux méthodes expérimentales distinctes ont été successivement utilisées.

Tout d'abord, nous avons réalisé l'ensemble du cycle expérimental en substituant à l'eau de départ une solution aqueuse plus ou moins concentrée en inhibiteur. A l'issue de cette étude, nous avons pu déterminer les mesures expérimentales affectées par l'additif. Cependant, cette méthode présente quelques limites : l'additif étant présent du début à la fin de l'expérience, il est impossible de s'affranchir de son effet sur la germination primaire des cristaux. Comme nous l'avons constaté précédemment, cet effet est important lorsqu'on atteint des concentrations « élevées » en inhibiteur, à tel point que les temps d'induction atteignent plusieurs heures. Cela engendre des durées d'expériences très élevées et limite donc le nombre d'expériences réalisables, et par conséquent le nombre de résultats disponible. Enfin, tous les processus de cristallisation étant mis en jeu simultanément, il apparaît difficile de déterminer lequel d'entre eux sera le plus affecté par l'inhibiteur.

Afin de s'affranchir de l'allongement du temps de latence dû à l'additif, il nous a paru intéressant de l'ajouter dans le milieu réactionnel après l'apparition des cristaux initiaux. Nous avons donc procédé à des injections d'une solution concentrée d'inhibiteur en cours de cristallisation, en faisant varier le moment de l'injection. Cette méthode permet de déterminer l'effet de l'additif sur les processus de cristallisation régissant l'évolution de la population des particules après la germination primaire (croissance, agglomération, germination secondaire, etc.).

III-4-2-2- Influence de l'inhibiteur ajouté dans le milieu avant la première formation d'hydrates

Comme nous l'avons vu précédemment, le FXAP s'est avéré très efficace puisqu'il inhibe totalement la germination des cristaux. Aussi, il n'a pas pu être étudié suivant ce premier mode opératoire. Dans cette première partie, nous décrirons donc seulement les expériences réalisées dans des solutions aqueuses de PVP, de concentration massique variant entre 0,05 et 1,3%, contenant toutes de l'additif anti-moussant. Ces expériences ont été réalisées en suivant toujours le même protocole expérimental présenté précédemment (première formation à 60-90 bar, dissociation à 20 bar et seconde formation à la pression d'étude désirée).

Nous avons mené des essais pour 2 pressions : 45 et 55 bar et différentes vitesses d'agitation majoritairement 300 et 400 tr/min. Nous avons alors étudié l'effet de la concentration en additif pour ces différentes conditions.

III-4-2-2-a- Mesures brutes.

Au cours d'une expérience, nous enregistrons des signaux de consommation cumulée et de turbidité. Comme nous l'avons déjà dit, la germination est parfois difficile à détecter, lorsque la teneur en additif est élevée, mais nous avons vu qu'en combinant les mesures de consommation et de turbidité, nous parvenons à déterminer le temps de latence avec une précision suffisante pour observer des tendances générales.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution des signaux de consommation cumulée et de turbidité post germination. Nous commencerons par présenter qualitativement des mesures effectuées sur des longues durées puis nous nous concentrerons sur les premiers instants de la cristallisation, plus affectés par les inhibiteurs.

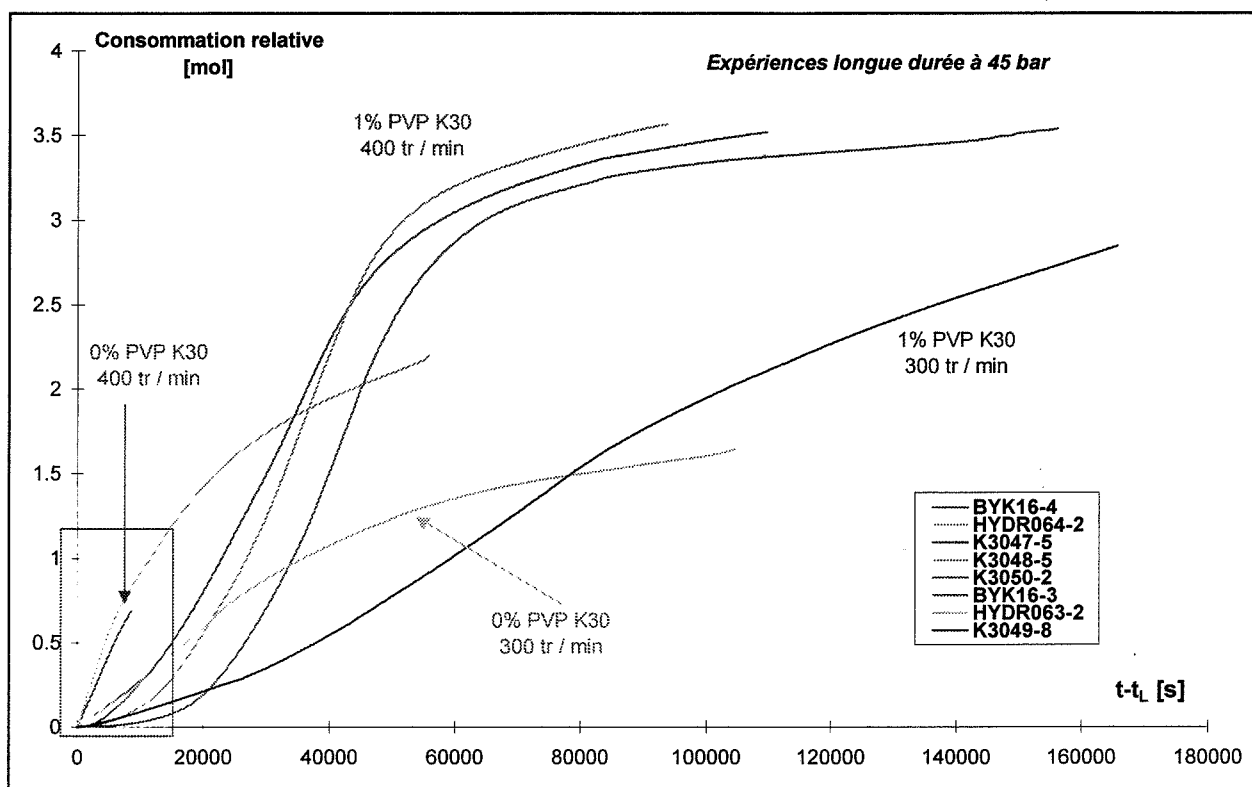


Figure 3-24 : Mesures de consommation cumulée sur de longues durées (deux teneurs en PVP K30 : 0 et 1% et deux vitesses d'agitation 300 et 400 tr/min).

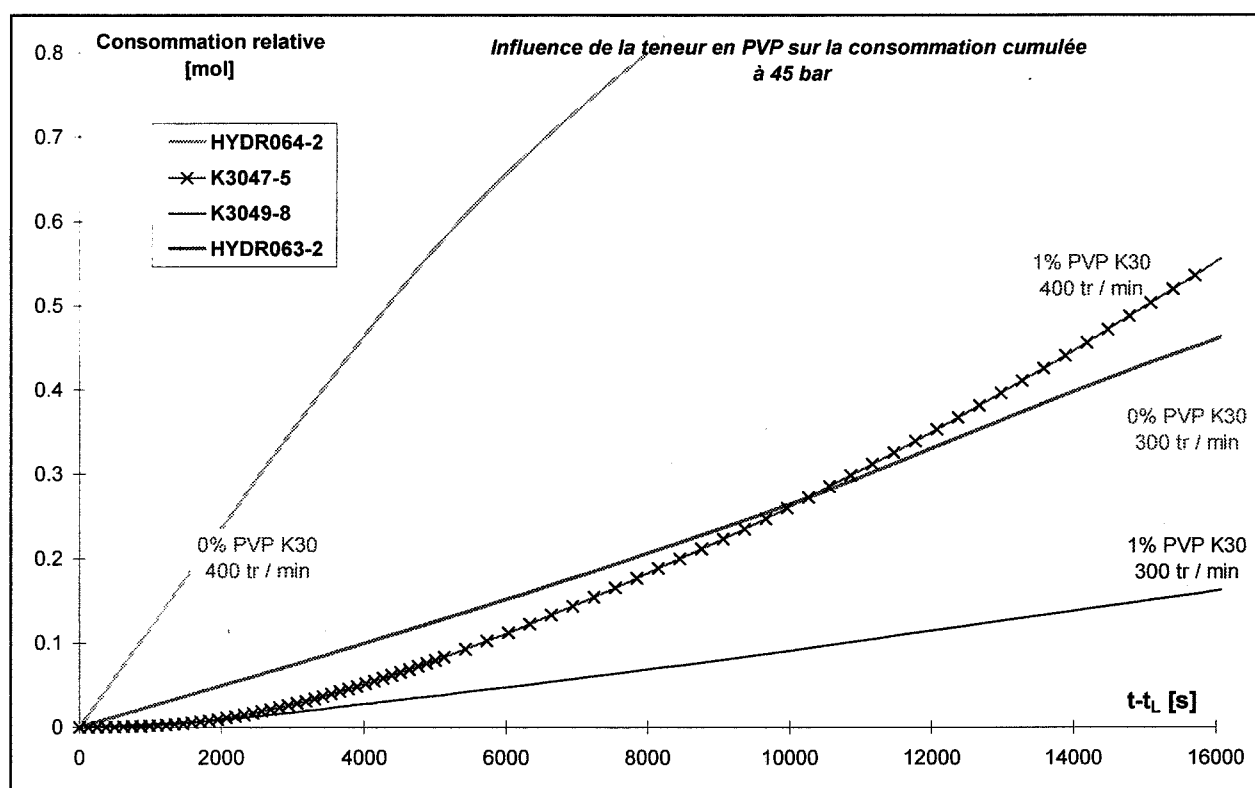


Figure 3-25 : Restriction des mesures de consommation cumulée aux instants initiaux (partie linéaire des courbes).

• Courbe de consommation cumulée

La **figure 3-24** représente quelques mesures expérimentales brutes de consommation cumulée, effectuées sur de longues durées pour deux cas limites : expériences sans additif et teneur maximale en PVP K30 (soit 1% massique) et deux vitesses d'agitation (300 et 400 tr/min).

Deux comportements différents sont observés :

1- En l'absence d'additifs, la consommation atteint très rapidement une allure linéaire, c'est à dire dès que le débitmètre parvient à compenser la demande de gaz. La vitesse de consommation est alors constante (r_{max}). Puis, après plusieurs heures, la vitesse de consommation commence à diminuer, et la courbe de consommation cumulée atteint un pseudo-palier. Cette diminution s'explique par une limitation de la surface d'échange entre le gaz et le liquide par les cristaux surnageant. Nous assistons alors à la formation progressive d'une croûte d'hydrates en surface.

2- Nous constatons un comportement différent en présence d'additif. En effet, la courbe de consommation cumulée présente une augmentation beaucoup plus progressive. On atteint alors une première zone linéaire, que nous appellerons stationnaire, la vitesse de consommation est alors constante, égale à r_c . Puis la consommation cumulée s'accélère encore. La vitesse de consommation atteint alors sa valeur maximale r_{max} . Cette valeur est égale à celle observée en l'absence d'additifs. Enfin, comme dans le cas précédent, la consommation cumulée atteint un pseudo-palier dû à la formation d'une couche d'hydrates à la surface de la cuve.

Il est également intéressant de noter que la quantité finale d'hydrates formée est plus importante en présence de PVP qu'en son absence. Ces résultats sont analogues à ceux observés par [LONG *et al.*, 1994] et [LEDERHOS *et al.*, 1996]. Il est vraisemblable que les cristaux formés en présence de PVP soient moins soumis au phénomène de crémage, car ils ont une taille plus faible. Dans ce cas, la croûte d'hydrates en surface de la solution se forme plus tard, et la quantité de cristaux en suspension devient plus élevée, d'où une consommation cumulée plus importante.

Des observations visuelles ont confirmé que la croûte superficielle formée en présence de PVP est moins dense que dans le cas de l'eau sans additif. Nous avons également vu que les cristaux formés en présence d'inhibiteur demeurent en suspension lorsque l'agitation est stoppée. La suspension ne se clarifie pas comme dans le cas de l'eau seule où très rapidement les cristaux regagnent la surface par flottaison.

Ainsi, il semble que la PVP ait pour effet de ralentir la formation initiale des cristaux, mais qu'elle ne la bloque pas totalement. Au bout d'un temps assez long, nous nous retrouvons dans le cas de l'eau pure, c'est à dire une croissance dramatique des cristaux.

• Limitation de la durée des expériences

Aussi, afin de quantifier et de comprendre l'effet complexe de cet additif, nous nous concentrerons désormais sur la partie initiale des courbes, c'est à dire la période durant laquelle la courbe de consommation cumulée présente une bonne linéarité. De plus, c'est dans ces premiers instants que nous pouvons aussi nous intéresser à la distribution granulométrique des cristaux, car au-delà les mesures de turbidité ne sont plus exploitables, la quantité de cristaux étant trop importante. La zone correspondante sur la **figure 3-24** est encadrée, elle représente une durée d'expérimentation pouvant aller jusqu'à 4 ou 5 heures, selon la teneur en PVP.

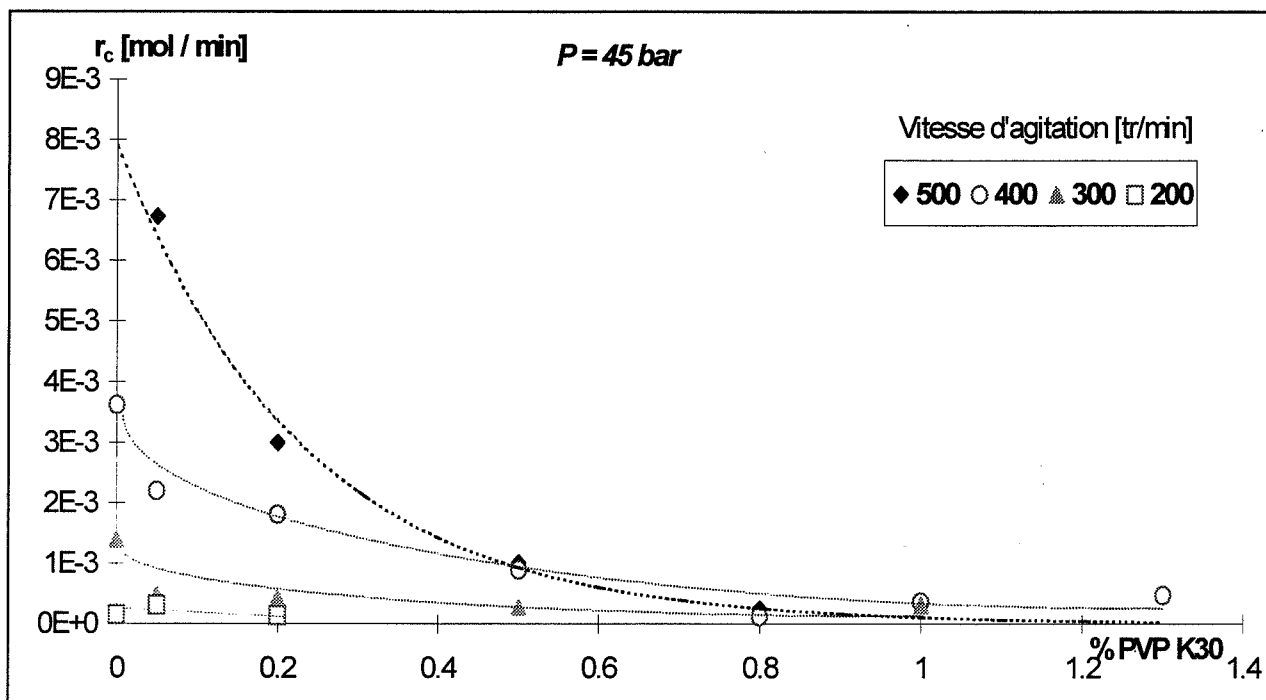


Figure 3- 26 : Influence de la teneur en PVP K30 sur la vitesse de consommation stationnaire à 45 bar, pour différentes vitesses d'agitation

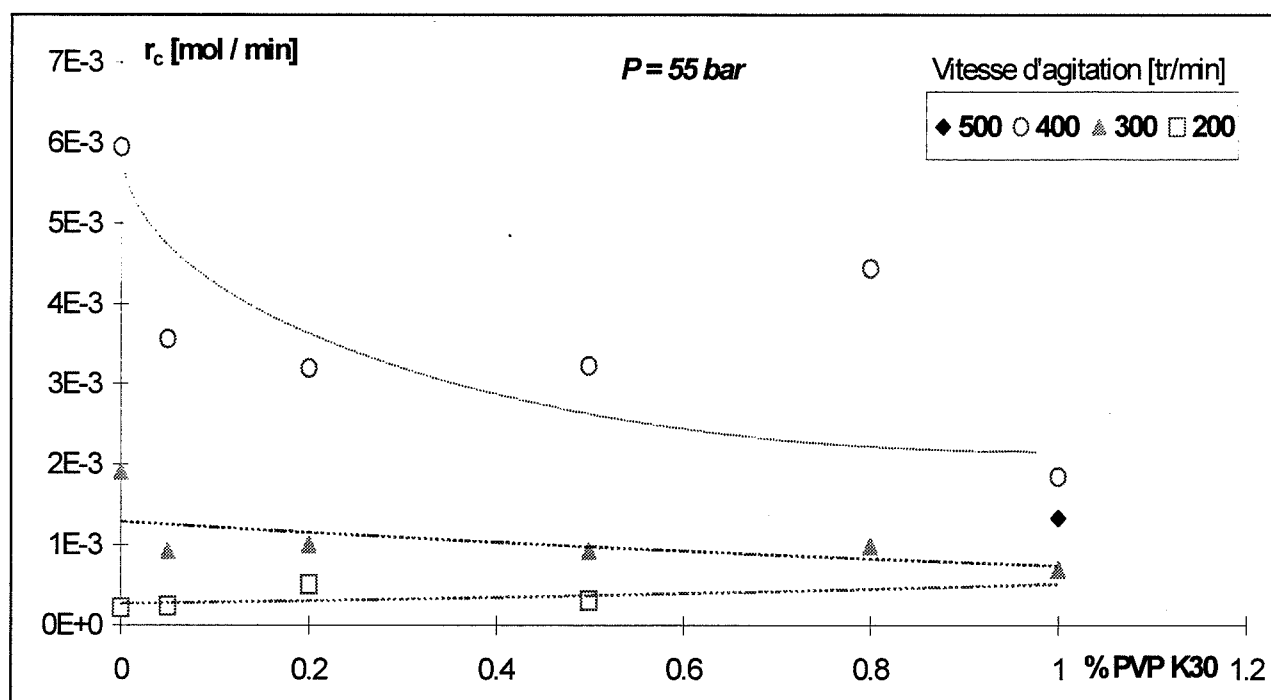


Figure 3- 27 : Influence de la teneur en PVP K30 sur la vitesse de consommation stationnaire à 55 bar, pour différentes vitesses d'agitation.

La plupart des expériences ont donc été limitées dans le temps, c'est à dire qu'elles ont été interrompues lorsque la courbe de consommation cumulée atteignait sa valeur stationnaire. En reprenant le graphique précédent, restreint aux tendances initiales (**figure 3-25**), nous pouvons mieux observer la linéarité de la courbe de consommation cumulée et déjà dégager des tendances : la vitesse d'agitation influe sur la valeur de la pente (c'est à dire la vitesse de consommation) ; de plus, nous vérifions effectivement que la PVP limite la consommation.

De même, si nous reprenons les **figures 3-10 et 3-11 (§III-4-3-2)**, correspondant à une pression de 45 bar et une vitesse d'agitation de 400 tr/min, et nous intéressons uniquement à la partie de la courbe correspondant à la cristallisation des hydrates (autrement dit après la période de latence), nous pouvons confirmer ce résultat qualitatif. Plus la concentration en additif est élevée et plus la consommation gazeuse augmente lentement, c'est à dire que d'une part elle atteint la valeur stationnaire plus tard, et que d'autre part, cette valeur stationnaire est plus faible. La turbidité présente un comportement similaire.

III-4-2-2-b- Exploitation des résultats expérimentaux

Nous reprenons ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de l'étude de l'influence de la pression (45 ou 55 bar), la vitesse d'agitation (200 à 500 tr/min) et la teneur massique en PVP K30 (0 à 1,3% massique).

Ces résultats se présentent sous la forme de trois catégories de mesures. D'une part la vitesse de consommation stationnaire que nous venons de définir, d'autre part les analyses granulométriques moyennes (diamètre moyen et concentration en particules) et enfin les distributions granulométriques complètes (fonction densité de population).

• Vitesse de consommation stationnaire

Nous avons effectué un grand nombre de mesures expérimentales. Nous reportons les valeurs moyennes calculées sur l'ensemble de ces mesures, sous la forme du **tableau 3-8** et sur les **figures 3-26 et 3-27**, qui représentent l'influence de la teneur massique en PVP K30 pour différentes vitesses d'agitation, et pour les deux valeurs de la pression étudiées.

% PVP K30	45 bar				55 bar			
	ω [tr/min]				ω [tr/min]			
	500	400	300	200	500	400	300	200
0		$3,62 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-4}$		$5,95 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-4}$
0,02		$2,11 \times 10^{-3}$	$8,70 \times 10^{-4}$					
0,05	$6,74 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$4,89 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^{-4}$		$3,56 \times 10^{-3}$	$9,28 \times 10^{-4}$	$2,47 \times 10^{-4}$
0,2	$3,00 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$		$3,20 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-4}$
0,5	$1,01 \times 10^{-3}$	$8,89 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$			$3,23 \times 10^{-3}$	$9,25 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-4}$
0,8	$2,49 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$				$4,43 \times 10^{-3}$	$9,84 \times 10^{-4}$	
1		$4,50 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^{-4}$		$1,33 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$6,96 \times 10^{-4}$	
1,3		$4,79 \times 10^{-4}$						

Tableau 3-8 : Vitesse de consommation stationnaire r_c [mol/min] en fonction de la pression, de la vitesse d'agitation et de la teneur en PVP K30.

Nous constatons que la vitesse de consommation stationnaire dépend des trois paramètres que sont la pression, la vitesse d'agitation et la teneur en PVP K30.

Nous voyons tout d'abord que pour une teneur en PVP K30 donnée, la vitesse de consommation stationnaire est d'autant plus forte que la pression est élevée. Il en va de même pour l'influence de la vitesse d'agitation. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés dans le cas de l'eau pure. Aussi nous ne les détaillerons pas plus.

Concernant l'effet de la teneur en additif, nous observons globalement que la vitesse de consommation stationnaire diminue lorsque la teneur en additif augmente. Par exemple, dans le cas des expériences menées à 45 bar et 500 tr/min, la valeur de r_c est divisée par un facteur 10 environ, lorsqu'on compare les résultats obtenus avec l'eau seule (extrapolés) et ceux obtenus dans une solution à 1% de PVP K30.

Lorsque la réaction de cristallisation est très rapide, la vitesse de consommation de gaz par la formation des hydrates est plus importante que le débit maximal de méthane fourni par le régulateur de débit. La vanne de ce régulateur est alors ouverte à 100 % mais ne peut compenser la demande en réactif, ainsi la pression diminue dans la phase gazeuse, et il n'est pas possible de connaître la valeur de r_c . C'est typiquement le cas des expériences à 55 bar et 500 tr/min, ou de celles à 45 bar et 500 tr/min réalisées dans l'eau pure. Ces points expérimentaux ne figurent donc pas sur les graphiques précédents.

Inversement, les expériences menées pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min sont très lentes. La consommation de gaz est très faible et la sensibilité à la teneur en additif n'est pas très marquée.

Intéressons nous donc aux expériences réalisées pour des vitesses d'agitation intermédiaires 300 et 400 tr/min.

La courbe représentant r_c en fonction de la teneur en PVP présente une variation suivant deux phases :

1- Une chute brutale de r_c lorsqu'on passe d'une concentration nulle à une concentration faible (0,05 %) en PVP K30. Ceci montre que l'introduction de PVP K30 dans le milieu réactionnel a une forte influence sur le mécanisme de cristallisation des hydrates. Ce phénomène est observé aux deux pressions étudiées, on peut supposer qu'il existe aussi pour la vitesse d'agitation 500 tr/min.

2- Au-delà, une diminution progressive de r_c lorsque la teneur en additif augmente de 0,05 % à 1,3 %. Ce phénomène est un peu plus marqué à faible pression et/ou à forte vitesse d'agitation.

Nous nous intéresserons désormais plus particulièrement aux deux pressions 45 et 55 bar et aux deux vitesses d'agitation 300 et 400 tr/min. Nous venons en effet de voir que ces valeurs intermédiaires permettent d'obtenir des mesures de vitesses de consommation stationnaires pour toutes les teneurs en additif testées. De même, ces conditions modérées induisent des réactions de cristallisation suffisamment lentes pour autoriser la détermination des distributions granulométriques.

- **Analyses granulométriques moyennes**

Nous avons rassemblé sur les **figures 3-28 à 3-31** quelques représentations significatives de l'influence de la teneur en additif sur la granulométrie moyenne de la suspension.

Ces quatre graphiques représentent l'évolution au cours du temps du diamètre moyen des particules [respectivement de leur concentration en nombre] pour différentes teneurs en PVP K30, obtenues pour les quatre jeux de conditions opératoires possibles (deux pressions et deux vitesses d'agitation).

Ce type de représentation permet d'établir des comparaisons entre les différentes expériences et de dégager des tendances générales. Il constitue en outre un moyen simple de décrire l'évolution au cours du temps de la population des cristaux. L'analyse plus fine de l'ensemble de la distribution granulométrique sera présentée par la suite.

Plusieurs remarques sont à faire concernant ces résultats.

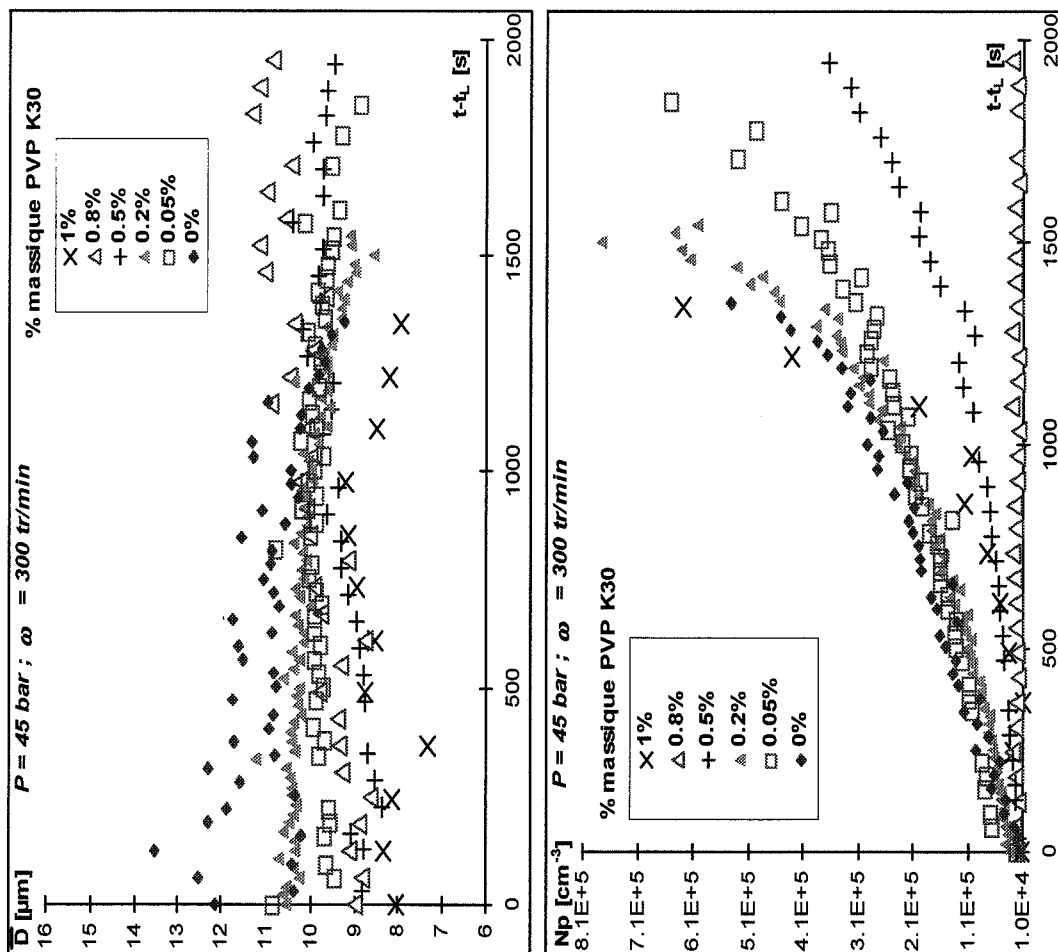


Figure 3-28 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution des grandeurs granulométriques moyennes à 45 bar et 300 tr/min

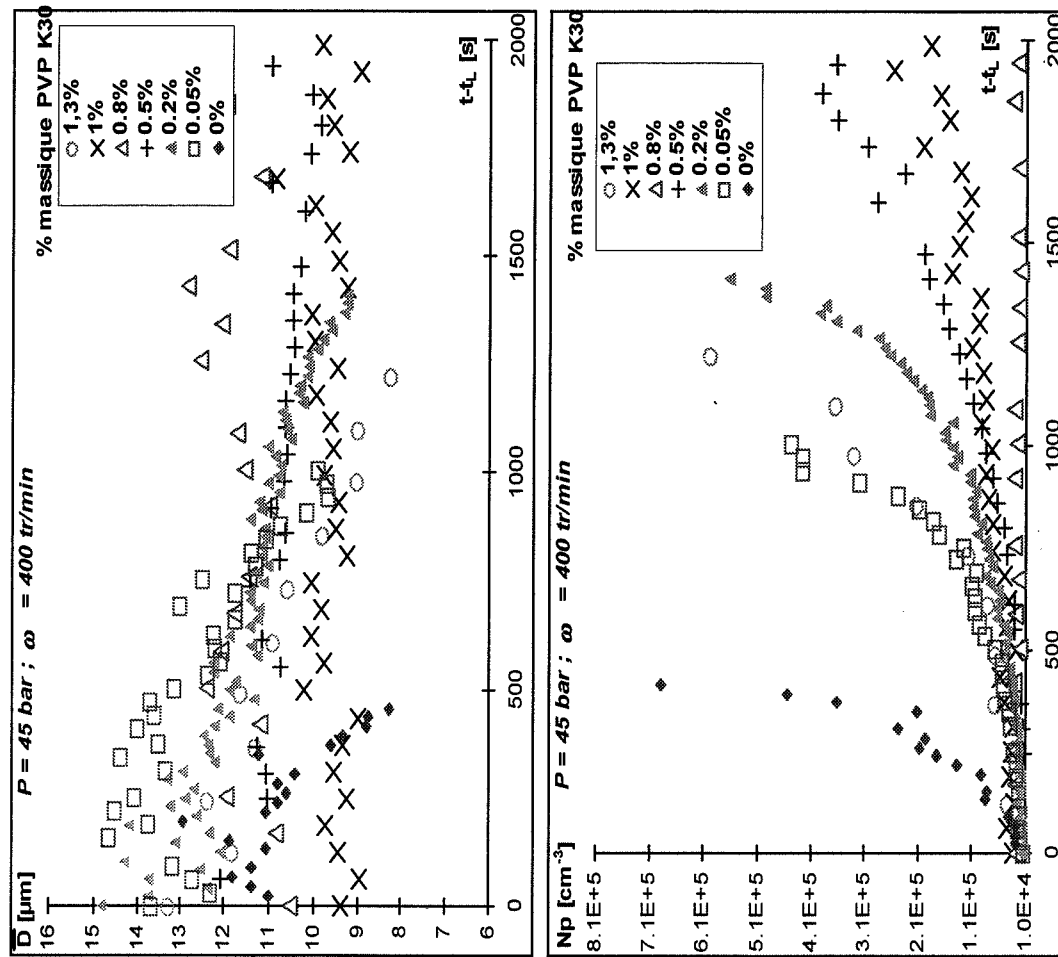


Figure 3-29 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution des grandeurs granulométriques moyennes à 45 bar et 400 tr/min

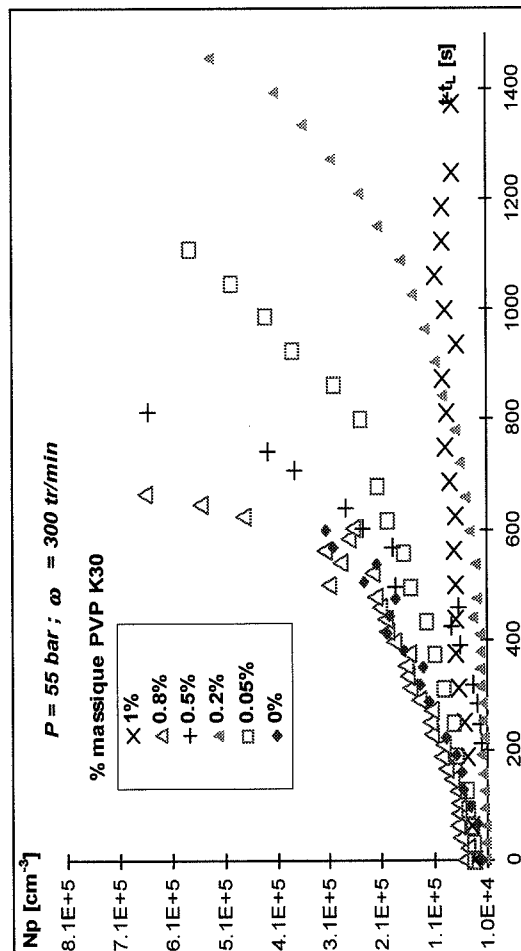
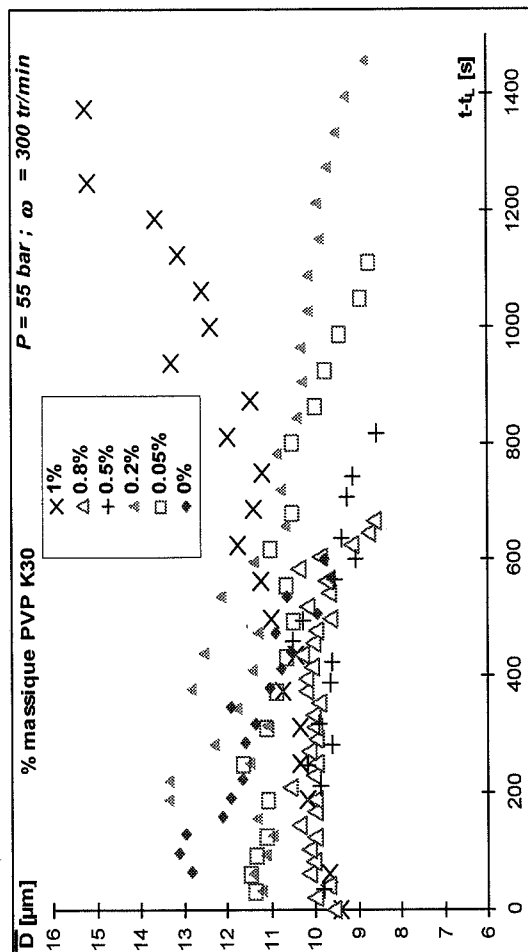


Figure 3-30 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution des grandeurs granulométriques moyennes à 55 bar et 300 tr/min

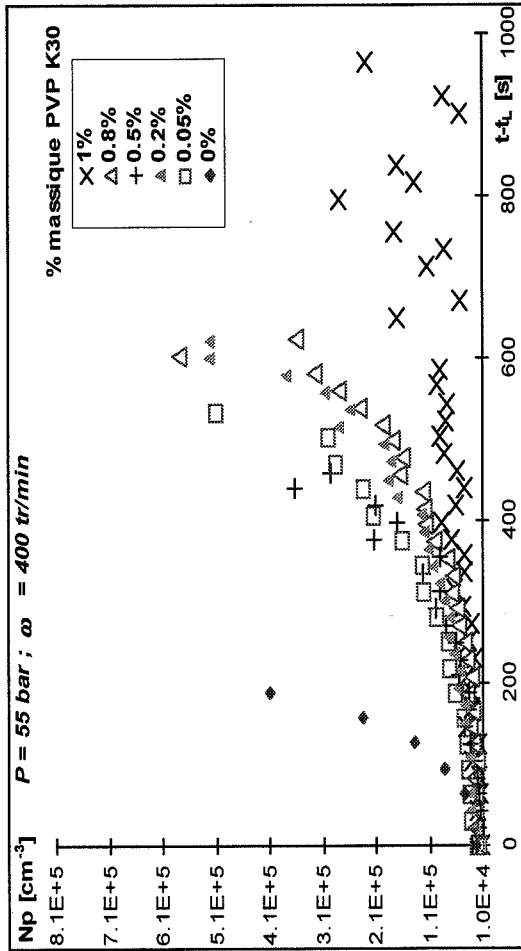
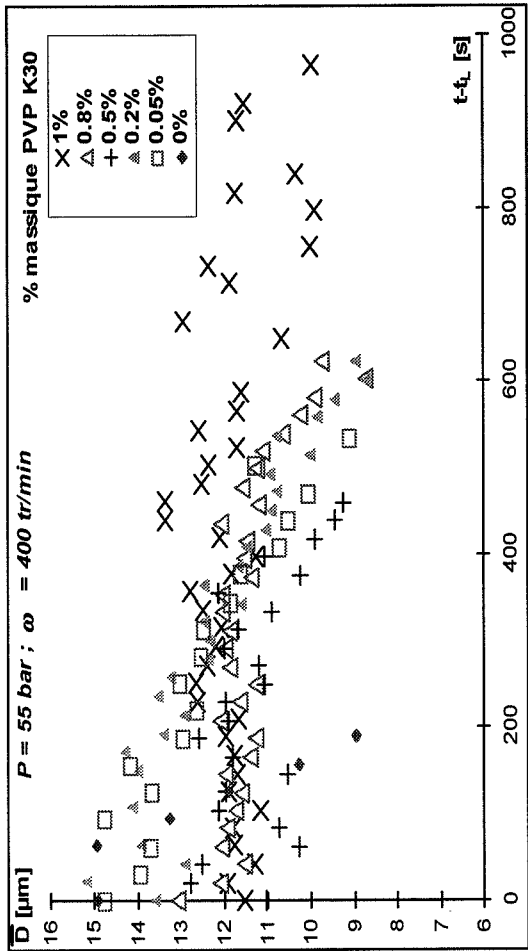


Figure 3-31 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution des grandeurs granulométriques moyennes à 55 bar et 400 tr/min

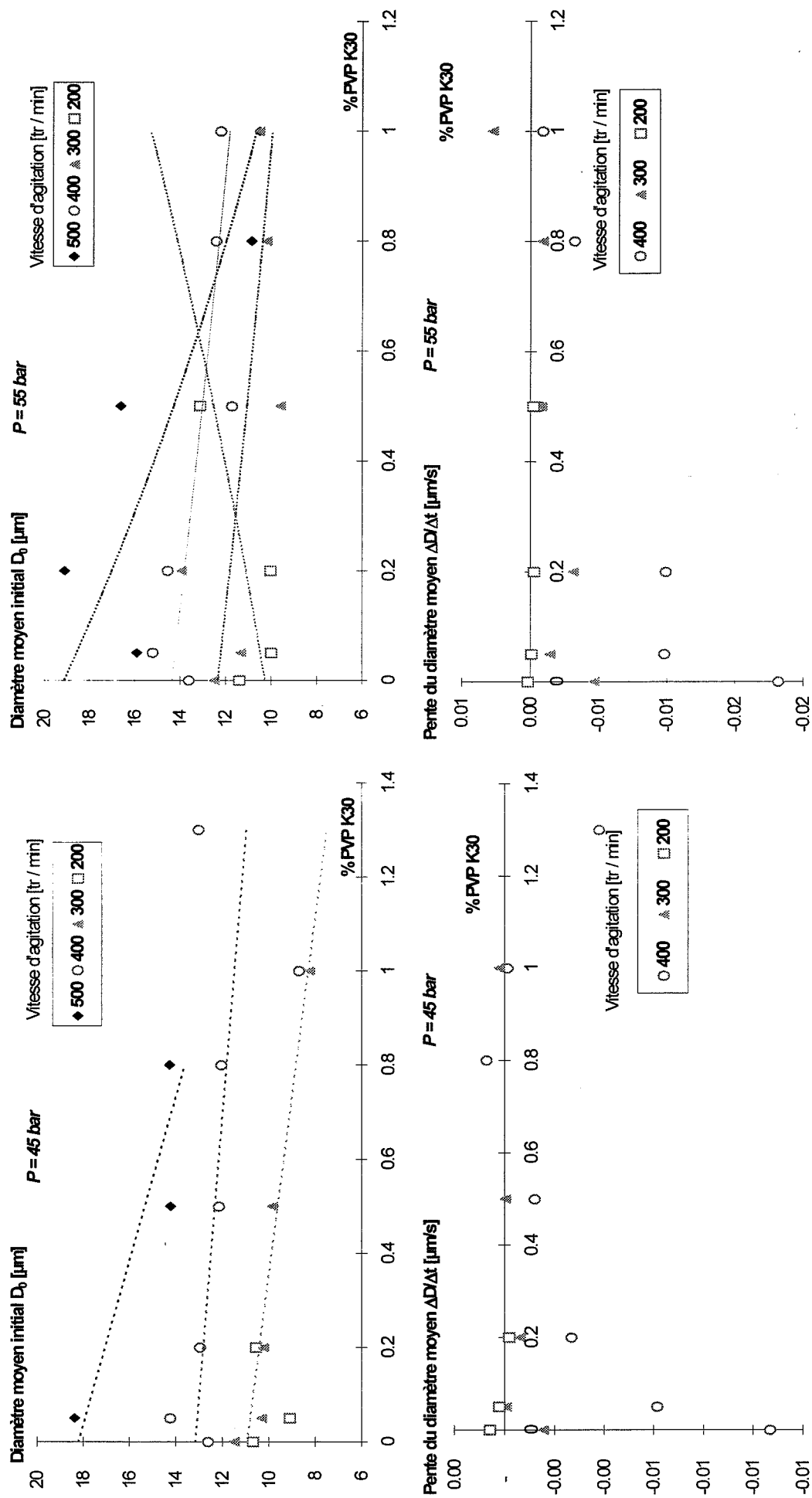


Figure 3-32 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution du diamètre moyen à 45 bar.

Figure 3-33 : Influence de la teneur en PVP K30 sur l'évolution du diamètre moyen à 55 bar.

Diamètre moyen

La PVP semble avoir une influence modérée sur l'évolution du diamètre moyen de la distribution. Lorsque la teneur en additif augmente, la valeur initiale de $\bar{D}$ diminue (c'est à dire pour le temps $t-t_L = 0$). Ensuite l'évolution du diamètre moyen dépend de la pression et de la vitesse d'agitation, mais quels que soient les valeurs de ces paramètres, on constate que la pente de la courbe $\bar{D}(t)$ augmente avec la teneur en additif. Par exemple, dans le cas $P = 45$ bar, $\omega = 400$ tr / min, nous constatons que la courbe est décroissante pour une teneur nulle en additif, puis pratiquement plate pour une teneur de 0,5 % et légèrement croissante pour des teneurs supérieures (0,8 et 1%). Cette tendance est d'autant plus marquée que la pression et/ou la vitesse d'agitation sont plus élevées.

En reprenant les critères caractéristiques d'évolution du diamètre moyen (ordonnée à l'origine D_0 et pente $\Delta D/\Delta t$) définis au paragraphe III-4-1, il est possible de quantifier cet effet. Les valeurs moyennes correspondantes sont reportées dans le **tableau 3-9** ci-dessous.

% PVP K30	45 bar				55 bar			
	ω [tr/min]				ω [tr/min]			
	500	400	300	200	500	400	300	200
0		12,6 $-1,07 \times 10^{-2}$	11,5 $-1,55 \times 10^{-3}$	10,7 $5,67 \times 10^{-4}$		13,6 $-1,82 \times 10^{-2}$	12,5 $-4,68 \times 10^{-3}$	11,4 $2,00 \times 10^{-4}$
0,05	18,4 $-3,01 \times 10^{-2}$	14,2 $-6,16 \times 10^{-3}$	10,3 $-8,20 \times 10^{-5}$	9,1 $2,00 \times 10^{-4}$	15,9	15,2 $-9,85 \times 10^{-3}$	11,3 $-1,43 \times 10^{-3}$	10,0 $-7,00 \times 10^{-5}$
0,2		13,0 $-2,68 \times 10^{-3}$	10,2 $-6,33 \times 10^{-4}$	10,6 $-2,00 \times 10^{-4}$	19,1 $-1,59 \times 10^{-1}$	14,5 $-9,94 \times 10^{-3}$	13,9 $-3,13 \times 10^{-3}$	10,0 $-2,53 \times 10^{-4}$
0,5	14,2 $-2,60 \times 10^{-3}$	12,1 $-1,20 \times 10^{-3}$	9,8 $-5,00 \times 10^{-5}$		16,6 $-9,70 \times 10^{-3}$	11,7 $-6,67 \times 10^{-4}$	9,6 $-8,00 \times 10^{-4}$	13,1 $-2,00 \times 10^{-4}$
0,8	14,3 $1,20 \times 10^{-4}$	12,0 $7,00 \times 10^{-4}$	8,8 $1,3 \times 10^{-3}$		10,9 $-7,40 \times 10^{-3}$	12,4 $-3,20 \times 10^{-3}$	10,2 $-9,00 \times 10^{-4}$	
1		8,7 $-1,33 \times 10^{-4}$	8,3 $2,00 \times 10^{-4}$		10,5 $1,90 \times 10^{-3}$	12,2 $-9,00 \times 10^{-4}$	10,5 $2,70 \times 10^{-3}$	
1,3		13,0 $-3,80 \times 10^{-3}$						

Tableau 3-9 : Diamètre moyen initial : D_0 [μm] et pente du diamètre moyen : $\Delta D/\Delta t$ [$\mu\text{m/s}$] en fonction de la pression, de la vitesse d'agitation et de la teneur en PVP K30

Une représentation graphique de ces tendances est également tracée sur les **figures 3-32 et 3-33**. Ces courbes traduisent l'effet de la teneur en additif sur les caractéristiques du diamètre moyen pour différentes vitesses d'agitation et différentes valeurs de la pression.

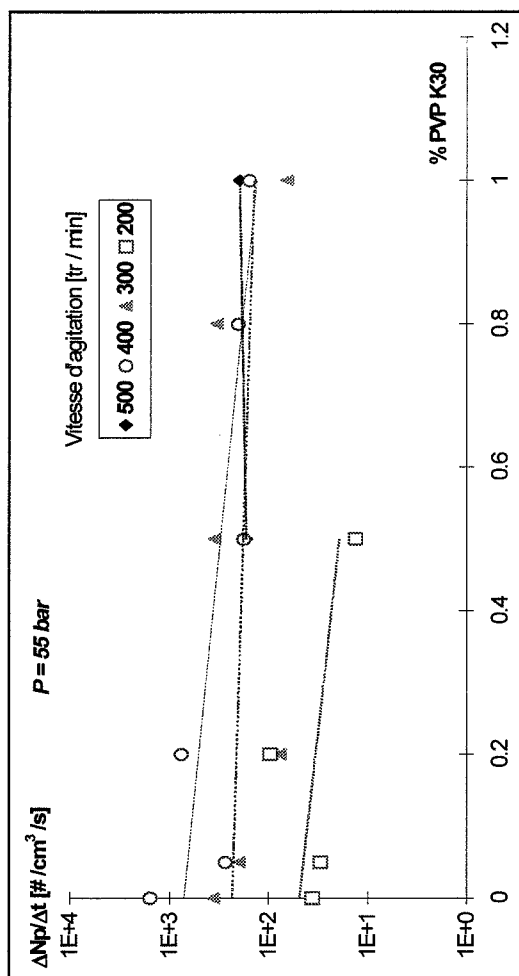
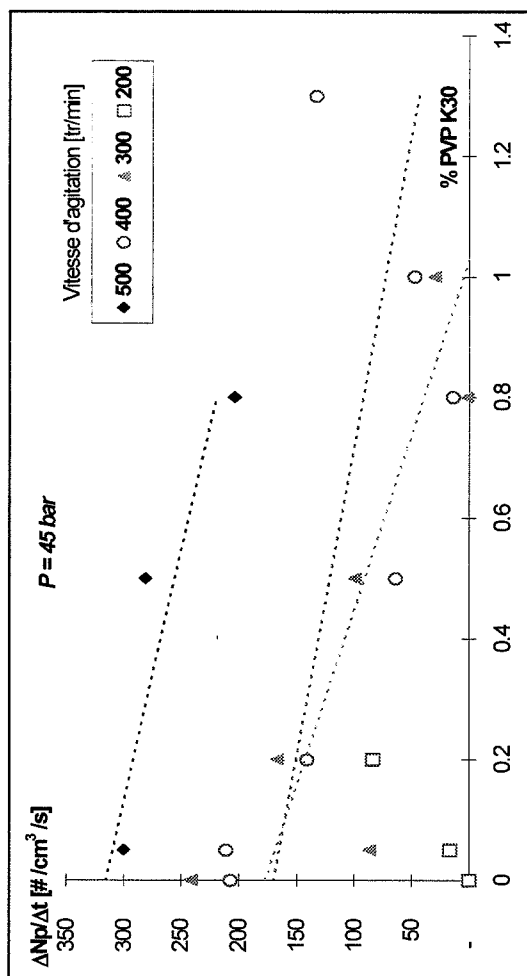


Figure 3-34 : Influence de la teneur en PVP K30 sur la vitesse de création de particules, pour différentes vitesses d'agitation.
à 45 bar (3-34 a) et à 55 bar (3-34 b)

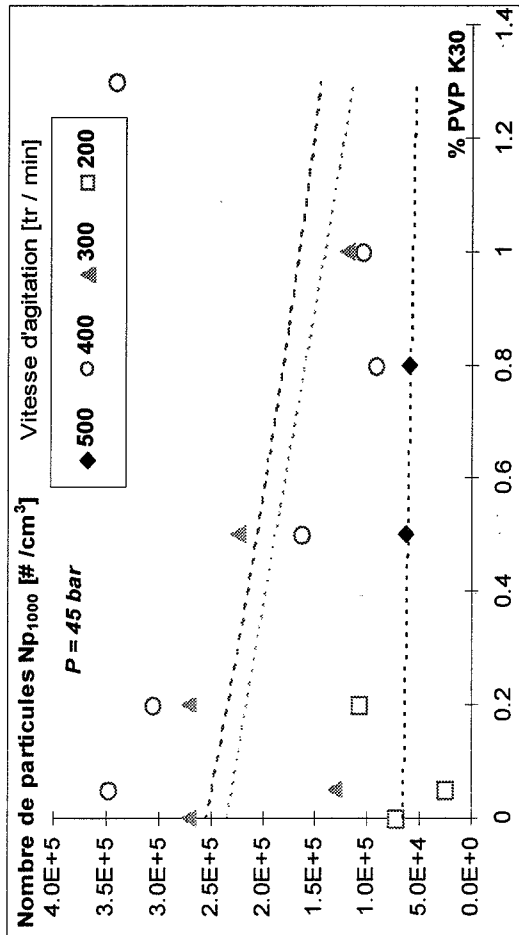
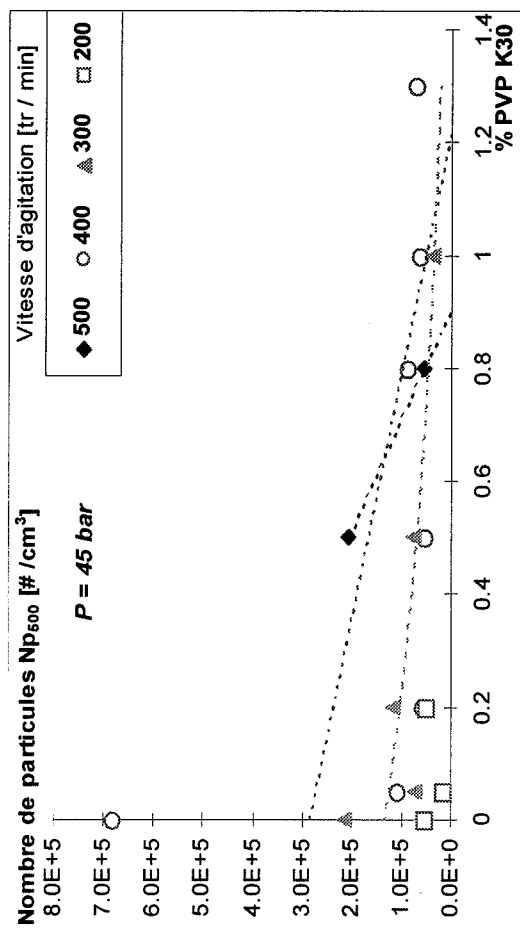


Figure 3-35 : Influence de la teneur en PVP K30 sur le nombre total de particules par unité de volume à 45 bar, pour différentes vitesses d'agitation après 500 s (3-35 a) et 1000 s (3-35 b).

Nombre de particules par unité de volume N_p

Lorsque nous observons les **figures 3-28 à 3-31**, nous constatons que cette fois ci, l'influence de l'additif est beaucoup plus marquée.

Dans l'ensemble, plus la concentration en PVP K30 est élevée et plus l'augmentation du nombre de particules est lente.

Cette tendance est confirmée par le critère $\Delta N_p / \Delta t$, représentant la vitesse de création de particules dans les premiers instants d'expérimentation (**figures 3-34 a et b**).

Ainsi, lorsque la teneur en PVP K30 augmente, le nombre total de particules obtenu après un même temps d'expérimentation diminue. Les **figures 3-35 a et b** illustrent cet effet à 45 bar, pour des temps de cristallisation valant respectivement 500 et 1000 s.

Si nous regardons les résultats plus en détails, nous devons cependant nuancer cette affirmation.

En effet, l'atténuation de la croissance de la courbe est observée pour des teneurs en PVP inférieures à 1% à 45 bar et 0,5% à 55 bar. Au-delà, nous constatons au contraire une accélération de la création de cristaux. Plusieurs explications sont envisageables :

* Soit il existe pour chaque pression et vitesse d'agitation, une teneur optimale en PVP au-dessus de laquelle l'effet inhibiteur est atténué. Certains auteurs ont en effet signalé qu'au-dessus d'une certaine concentration, les molécules de polymère s'associent et perdent donc de leur pouvoir inhibiteur. Cette hypothèse expliquerait le comportement du nombre de particules à 45 bar (l'optimum étant alors 0,8%). Cependant les résultats obtenus à 55 bar infirment cette explication, puisqu'elle prévoit un accroissement de la vitesse de création des particules pour une teneur en additif de 1%, ce que nous n'observons pas.

* Soit il existe une valeur seuil de la concentration en inhibiteur en dessous de laquelle l'évolution du nombre de particules est peu affectée, ce qui expliquerait les résultats obtenus à 55 bar (le seuil serait alors 1%). Mais cette hypothèse ne rend pas compte de la diminution de l'effet inhibiteur observé à partir de 1% d'additif pour la pression de 45 bar.

Il peut donc y avoir une combinaison de ces deux interprétations qui se résume ainsi :

- à 45 bar, effet progressif de la PVP entre 0,05 et 0,8%, et perte d'efficacité pour des concentrations supérieures.

- à 55 bar, pas d'effet de la PVP en dessous de 1%, la perte d'efficacité serait observée pour des teneurs plus élevées (que nous n'avons pas testées).

* Soit les mesures expérimentales sont faussées. Ceci peut se concevoir car en présence d'une forte teneur en additif, le phénomène de moussage n'est pas totalement éliminé, ou tout du moins l'entraînement de bulles de méthane dans la suspension. Ainsi, la mesure de turbidité peut être affectée par ces bulles et la distribution granulométrique calculée peut s'en trouver faussée. Cette explication paraît assez vraisemblable car nous ne constatons pas d'augmentation sensible de la vitesse de consommation asymptotique pour ces fortes teneurs (alors qu'une augmentation du nombre de particules, avec un diamètre moyen pratiquement inchangé devrait engendrer un accroissement de la consommation de gaz).

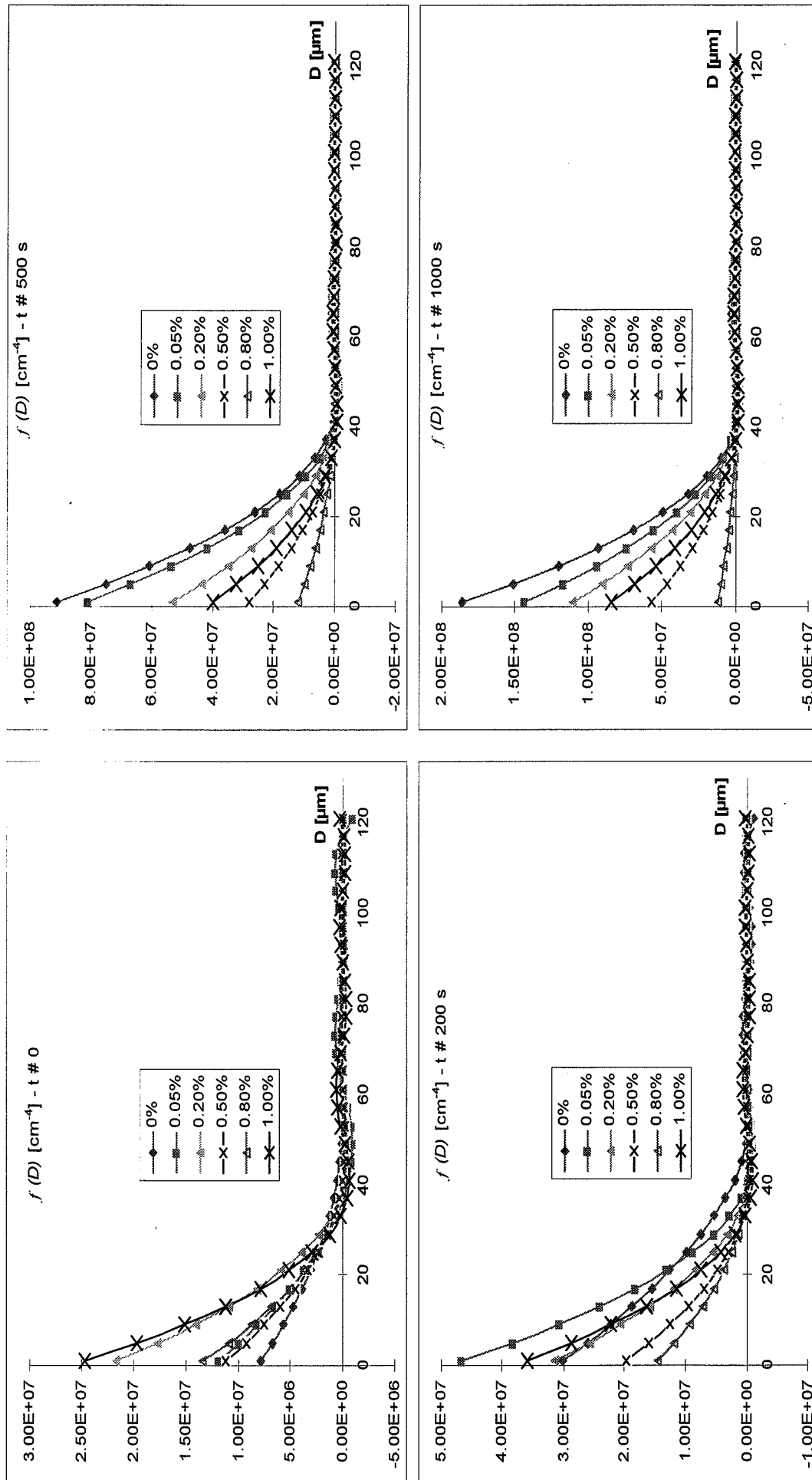


Figure 3-36 : Influence de la teneur en PVP K30 sur la distribution granulométrique $f(D)$ pour différents instants de la cristallisation (à 45 bar et 300 tr/min).

Aussi, nous concluons en rappelant que la PVP K30 ralentit la création des particules et en supposant que cet effet est d'autant plus important que la concentration en additif est élevée. Notons cependant que cet additif n'est pas très efficace car il induit simplement un retard, plus ou moins long, dans la création des particules, sans toutefois la bloquer totalement. Il aurait été intéressant de pouvoir prolonger les mesures granulométriques jusqu'au moment où la courbe de consommation cumulée atteint sa vitesse maximale. Malheureusement, la fraction volumique en solide atteinte à cet instant est bien trop élevée pour permettre une quelconque exploitation de la mesure de turbidité (l'intensité transmise à travers la suspension est alors quasi nulle).

• Distribution granulométrique des cristaux

Nous nous sommes également penchés sur les fonctions densité de population obtenues par l'inversion des spectres de turbidité pour chacun des points expérimentaux enregistrés.

Nous avons choisi de comparer les analyses obtenues pour différentes teneurs initiales en PVP K30, dans les conditions expérimentales 45 bar et 300 tr/min.

Tous les calculs d'inversion des spectres de turbidité ont été effectués dans les mêmes conditions.

Nous présentons sur la **figure 3-36**, l'influence de l'additif sur la distribution granulométrique, pour différents instants de la cristallisation (instant initial, après environ 200 s, puis 500 s, et 1000 s, correspondant à des points de mesure communs à toutes les expériences).

Nous constatons que l'allure de la distribution est inchangée, et que seule est affectée la valeur de $f(D)$ pour un diamètre donné. Ainsi, la distribution n'est pas décalée vers une taille différente. Ceci confirme le fait que le diamètre moyen est peu affecté par l'inhibiteur, et que l'effet de l'additif est bien une limitation du nombre de particules.

Si nous comparons les distributions normées : $f(D)/N_p$ (**figure 3-37**), nous confirmons ce résultat, puisque toutes les courbes sont alors confondues. A nouveau, nous concluons que l'effet inhibiteur sur le nombre de particules est majoritaire.

Nous retrouvons cependant les tendances observées sur l'évolution du nombre total de particules en fonction de la teneur en PVP. En effet, si nous observons les courbes correspondant à une durée de cristallisation supérieure à 500 s, nous constatons que le nombre de particules de chaque classe de taille diminue continuellement lorsque la teneur en PVP augmente de 0 à 0,8%. Par contre, lorsque la concentration en additif atteint 1%, la distribution granulométrique « remonte », c'est à dire que le nombre de particules pour chaque classe est supérieur à celui obtenu pour la teneur 0,8%. A nouveau, les interprétations proposées précédemment peuvent être mises en avant.

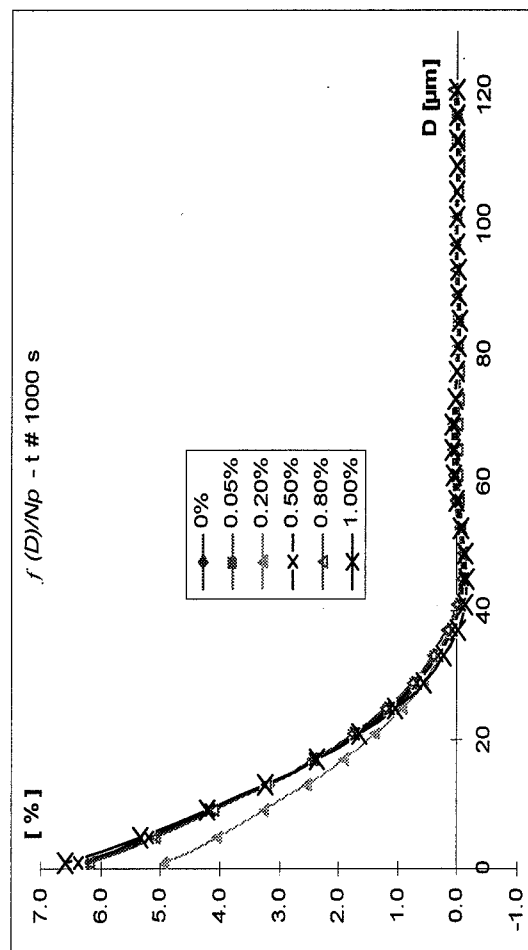
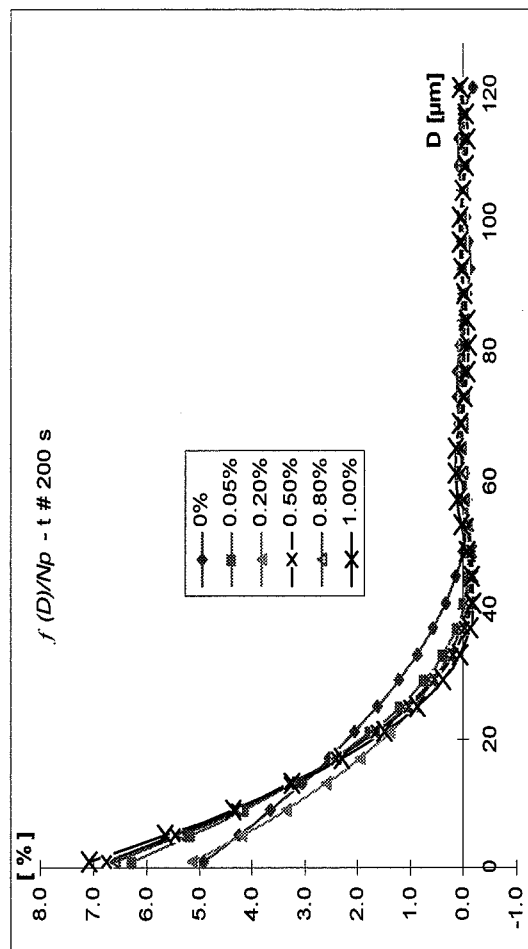
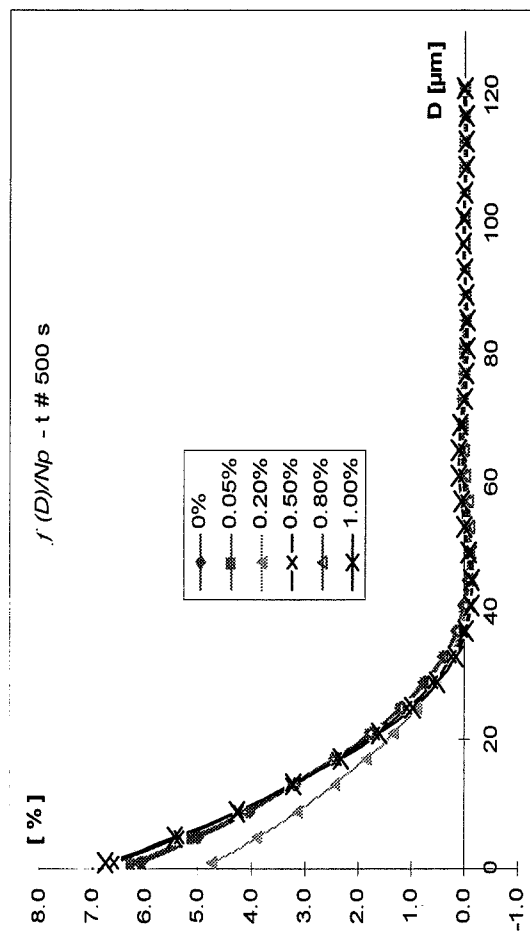
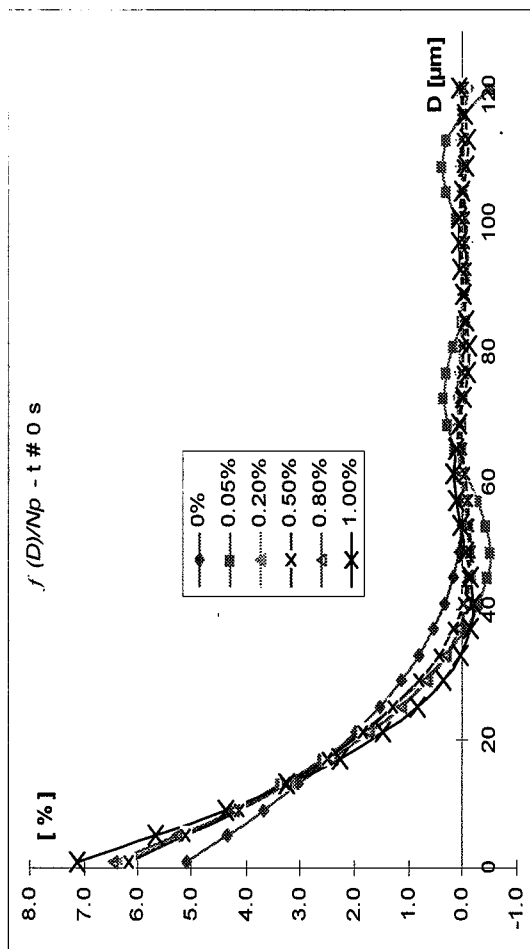


Figure 3-37 : Influence de la teneur en PVP K30 sur la distribution granulométrique normée $f(D) / Np$ pour différents instants de la cristallisation (à 45 bar et 300 tr/min).

III-4-2-3- Influence de l'inhibiteur ajouté dans le milieu après la première formation d'hydrates

III-4-2-3-a- Préparation des solutions concentrées d'additifs

- **Limitation du volume injecté**

Nous nous sommes limités, dans la majorité des cas, à des teneurs en inhibiteurs inférieures ou égales à 1,0% en masse.

De plus, nous avons décidé, sauf cas exceptionnel (1,3%), de limiter le volume injecté à 50 cm³.

D'une part, il s'agit du volume du corps de la pompe du dispositif d'injection. Ainsi, il est possible d'injecter cette quantité sans avoir à recharger le cylindre en solution-mère, ce qui permet un gain de temps appréciable. En effet le volume déplacé par tour de manivelle est 0,1 cm³. Autrement dit, pour remplir le corps de pompe, ou pour injecter la totalité du liquide contenu dans la pompe, il faut effectuer 500 tours de manivelle, ce qui engendre une durée d'injection très importante, de l'ordre de 5 minutes.

D'autre part, la variation du volume de la phase liquide dans le réacteur n'est alors que de 5%, ce qui nous permettra de la négliger pour les analyses granulométriques.

- **Essais préliminaires concernant la concentration en PVP dans la solution-mère**

Compte tenu des concentrations finales désirées (entre 0,05 et 1%), nous avons établi que la concentration minimale de l'inhibiteur dans la solution mère devait avoisiner les 200 g/L (pour une dilution par facteur 20 environ). Il est difficile de dépasser cette valeur (et donc de réduire le volume à injecter), car nous sommes limités d'une part par la solubilité du polymère dans l'eau et d'autre part par la viscosité de la solution. En effet, si cette dernière est trop élevée, l'injection sera impossible, car la perte de charge dans le tube d'amenée sera trop importante.

Des essais préliminaires nous ont permis de vérifier que cette concentration était compatible avec les expériences que nous désirions effectuer. La limite de solubilité de la PVP dans l'eau n'est pas atteinte et la viscosité de la solution est suffisamment faible pour autoriser les injections. Cependant, nous avons remarqué qu'il existe un volume mort dans le tube d'amenée et dans le corps de pompe, dû à la mise en pression du réacteur. Aussi, nous avons décidé de réduire le volume maximal injecté (à environ 48 cm³) pour une solution d'additif à 1% après dilution. La concentration de la solution mère est alors de 220 g/L.

- **Préparation de la solution mère**

Nous avons préparé la solution mère en introduisant 220 g d'inhibiteur (sous forme de poudre) dans une fiole jaugée, et en complétant le volume à 1000 cm³ par de l'eau milli-Q. La dissolution est relativement longue, et il est nécessaire de compléter le volume régulièrement, suite au dégazage progressif au cours de la dissolution de la poudre.

Une agitation par barreau magnétique est ensuite nécessaire afin d'obtenir une bonne homogénéité de la solution.

La solution finale obtenue a la concentration :

$$C_0 = 220 \text{ g d'additif par litre de solution} = 0,22 \text{ g/cm}^3.$$

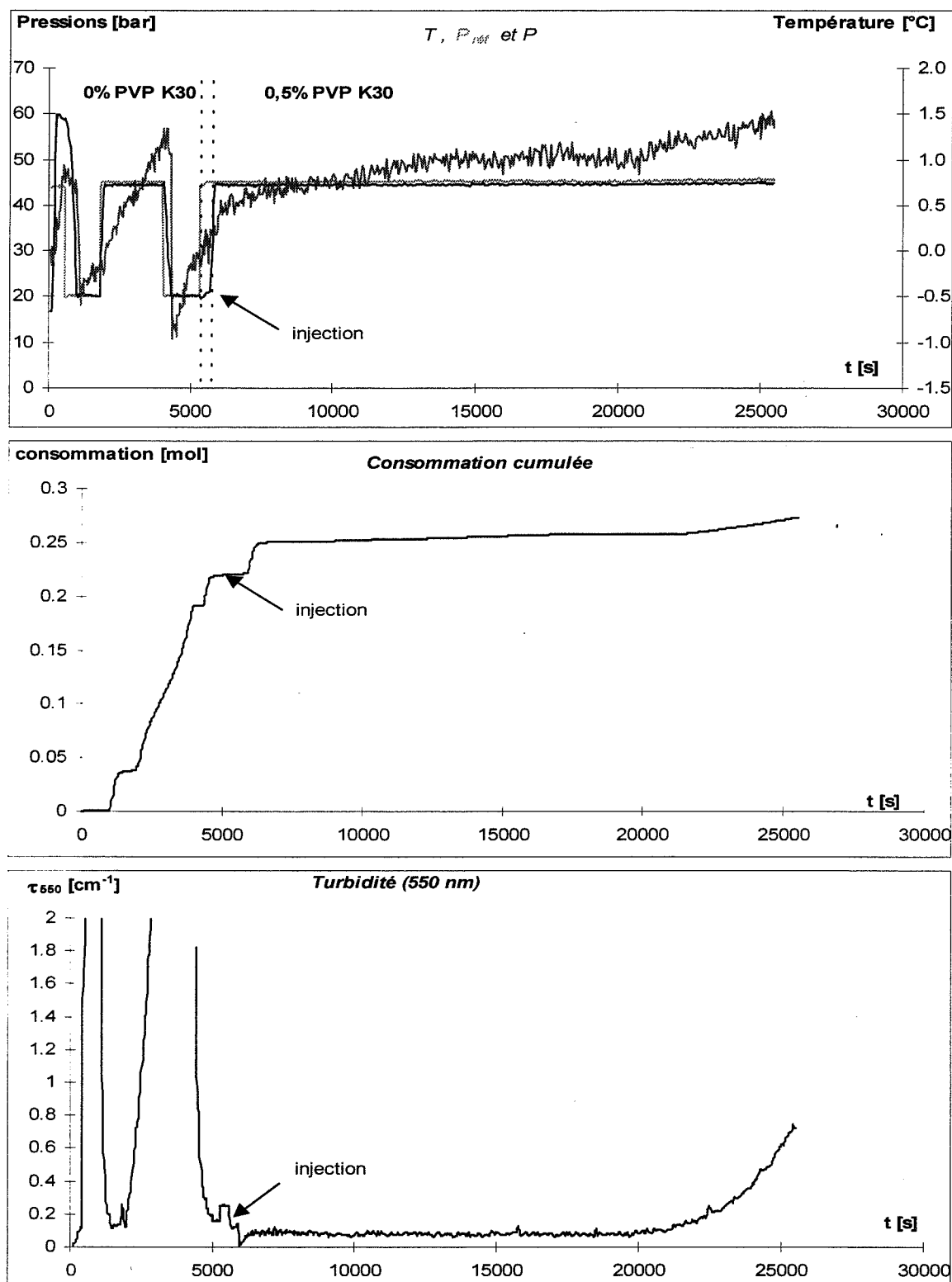


Figure 3-38 : Exemple de résultats expérimentaux bruts au cours d'une expérience complète (injection de l'additif avant la 3^{ème} formation).

- **Calcul des volumes à injecter**

Nous avons ajusté les calculs afin d'obtenir les concentrations massiques proches de celles utilisées précédemment. Cependant, nous ne connaissons pas la masse volumique de la solution mère, ni celle de la solution diluée ; aussi, nous avons du recourir à une approximation.

Nous avons négligé la dilution, c'est-à-dire le volume de l'inhibiteur, dans le cas de l'introduction de celui-ci dans la solution initiale. Ainsi nous avons assimilé la masse d'additif par litre d'eau à la masse d'additif par litre de solution.

Nous avons donc dans le cas de l'additif introduit dans la solution initiale, la teneur notée C_1 :

$$C_1 = \frac{m_{\text{additif}}}{V_{\text{solution}}} \approx \frac{m_{\text{additif}}}{V_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{additif}}}{1000} = \frac{m_{\text{additif}}}{1000 \times m_{\text{eau}}}$$

Dans le cas de l'additif injecté, la teneur finale, après dilution, est C_2 :

$$C_2 = \frac{m_{\text{additif}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{C_0 \times V_{\text{injecté}}}{V_{\text{eau}}^{\text{initial}} + V_{\text{injecté}}} = \frac{C_0 \times V_{\text{injecté}}}{1000 + V_{\text{injecté}}}$$

Les volumes sont exprimés en cm^3 , les masses en g et les concentrations en g/cm^3 .

Nous obtenons alors le **tableau 3-10** suivant :

Teneur additif (g / g eau)	Teneur additif C_1 (g / cm^3 solution)	Volume total à injecter (cm^3)
0,05 %	0,0005	2,28
0,2 %	0,002	9,17
0,5%	0,005	23,26
0,8%	0,008	37,74
1%	0,01	47,62
1,3%	0,013	62,80

Tableau 3-10 : volumes de solution mère d'additif à injecter

- **Instants d'injection de l'additif**

Nous avons décidé d'injecter l'additif à deux instants différents.

Tout d'abord, l'injection peut avoir lieu durant la cristallisation proprement dite, c'est-à-dire après la germination des cristaux (en seconde formation). En utilisant un protocole bien défini, il est possible d'évaluer l'effet des inhibiteurs sur la consommation de méthane et sur la granulométrie de la suspension.

L'injection peut aussi avoir lieu avant la seconde formation, c'est à dire juste après une phase de dissociation/surdissociation. Cette méthode permet de déterminer l'influence de l'additif sur la seconde formation seule (temps de latence, consommation et granulométrie), en s'affranchissant de son effet sur la dissociation.

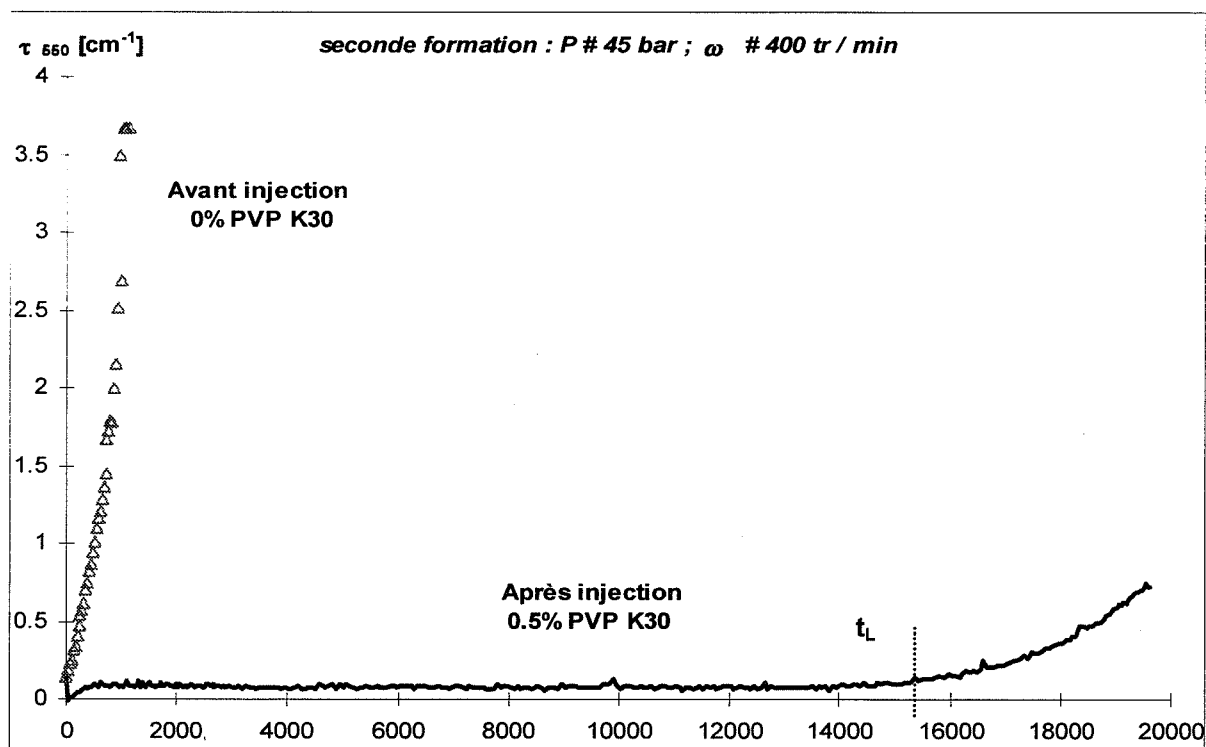
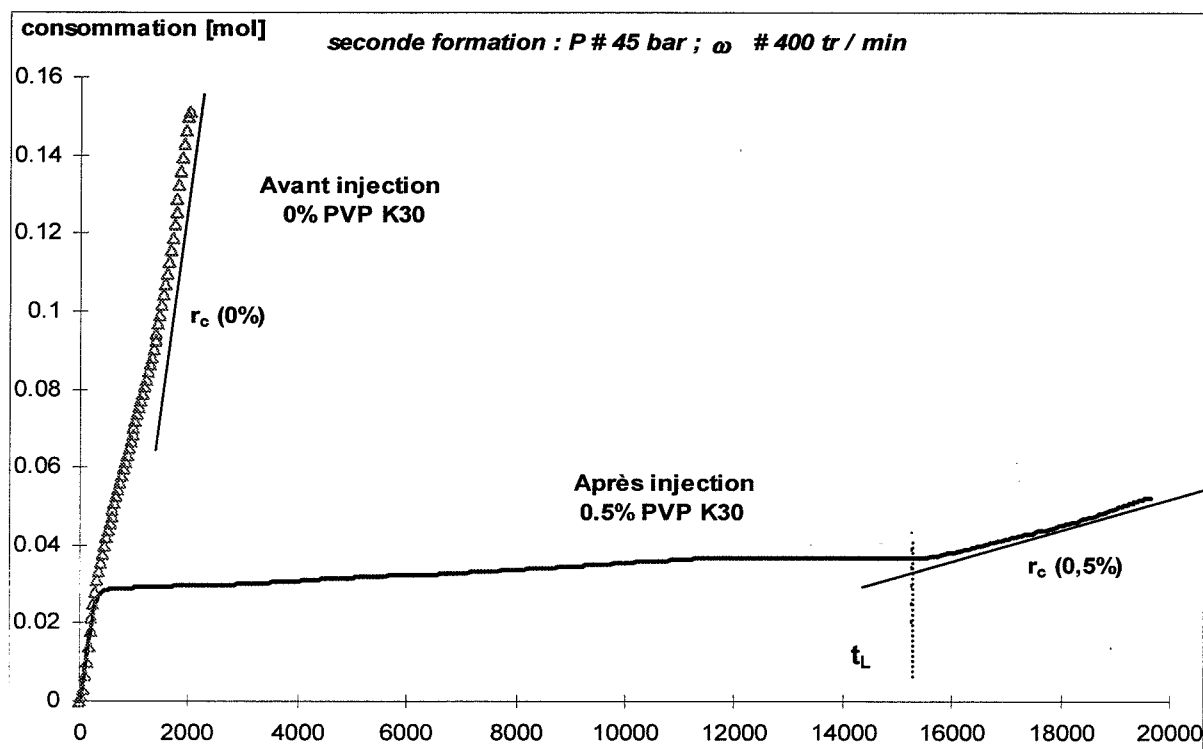


Figure 3-39 : Exemple de résultats expérimentaux bruts comparatifs entre deux formations successives (avant puis après injection de l'additif),
3-39 a : consommation cumulée
3-39 b : turbidité à 550 nm.

• Influence de la teneur initiale et de la quantité d'additif injectée

Par manque de temps, nous avons décidé de limiter cette étude à la pression de 45 bar, et aux vitesses d'agitation 300 et 400 tr/min. Nous avons fait varier la quantité d'additif injectée, la teneur initiale en additif, et corrélativement, la manière d'injecter l'additif, c'est à dire soit progressivement (en passant par les teneurs intermédiaires), soit directement à la concentration finale désirée.

Dans la suite, nous désignerons par « **PVP dissoute** » les expériences relatives à l'additif mis en solution avant la première formation (donc les mesures reportées aux § **III-3-2-3** concernant les k_{La} , **III-3-3** pour les temps de latence et **III-4-2-2** pour l'évolution ultérieure des cristaux).

III-4-2-3-b- Injection de PVP avant seconde formation

• Protocole opératoire

Dans cette partie de l'étude, nous avons uniquement appliqué les conditions expérimentales $P \# 45$ bar, $\omega \# 400$ tr/min. Le protocole mis en œuvre est pratiquement identique à celui utilisé au cours de l'étude relative à l'additif introduit avant la première formation. Il peut être décrit par l'enchaînement des étapes suivantes :

- première ou deuxième formation : teneur en additif x_1 ,
- dissociation et surdissociation : pression **BP** # 20 bar, teneur en additif x_1 ,
- arrêt de l'agitation,
- injection de l'additif (volume $V_{\text{injecté}}$) à la fin de la surdissociation,
- mise en pression **HP** # 45 bar, teneur en additif x_2
- mise en marche de l'agitateur et mesure de la consommation gazeuse et de la turbidité. Nous déterminons alors le temps de latence, puis les vitesses de consommation et la granulométrie de la suspension.

Nous pouvons ensuite enchaîner ces cycles à volonté, sachant que la germination sera de plus en plus difficile lorsque la teneur en additif atteint des valeurs proches de 1%, ou bien encore procéder à une injection en cours de cristallisation.

• Résultats expérimentaux bruts

La **figure 3-38** reproduit un exemple des résultats expérimentaux bruts obtenus en suivant ce protocole. Notons que l'allure des courbes brutes est identique à celle observée dans le cas de l'introduction initiale de l'additif dans la phase liquide. L'ensemble des expériences menées est rassemblé dans le **tableau 3-11**.

Entre deux formations successives (avant puis après injection), nous constatons immédiatement un allongement de la période d'induction, puis au cours de la cristallisation elle-même, une diminution de la vitesse de consommation du gaz (**figure 3-39 a**) et une augmentation plus lente de la turbidité de la suspension (**figure 3-39 b**).

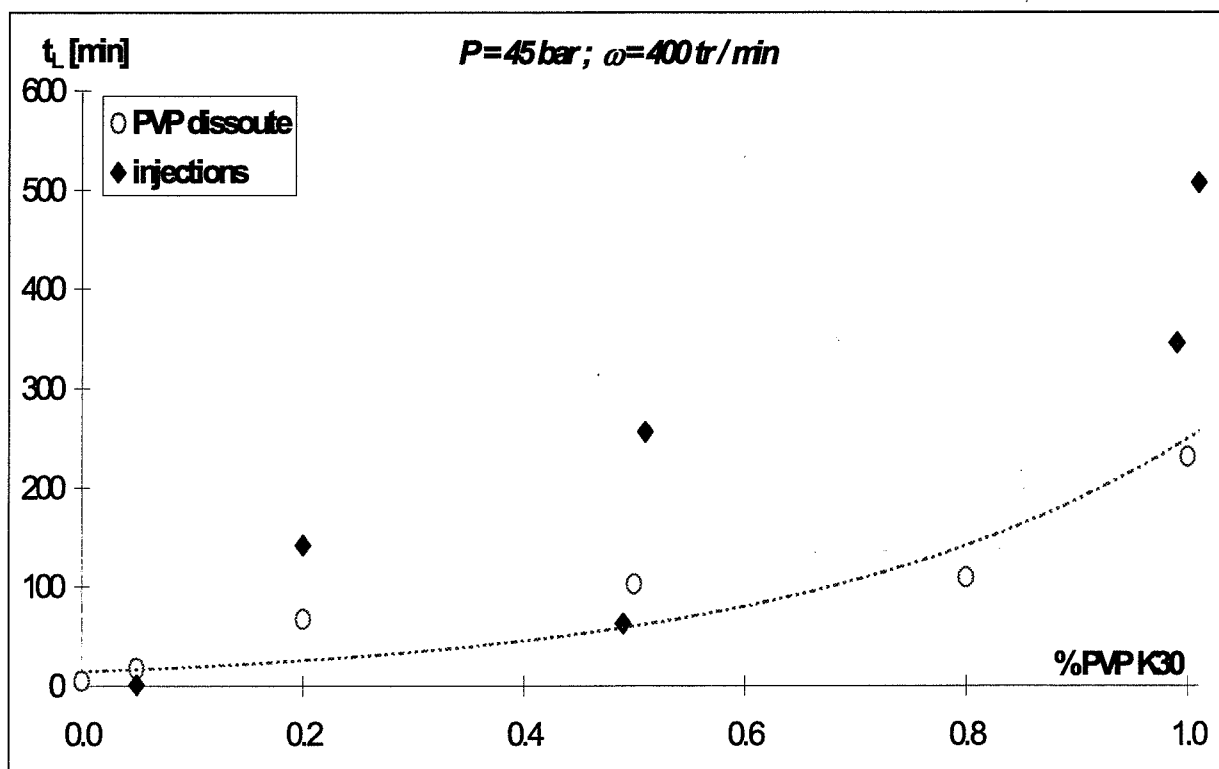


Figure 3-40 : Influence de l'injection d'additif avant la seconde formation sur le temps de latence.

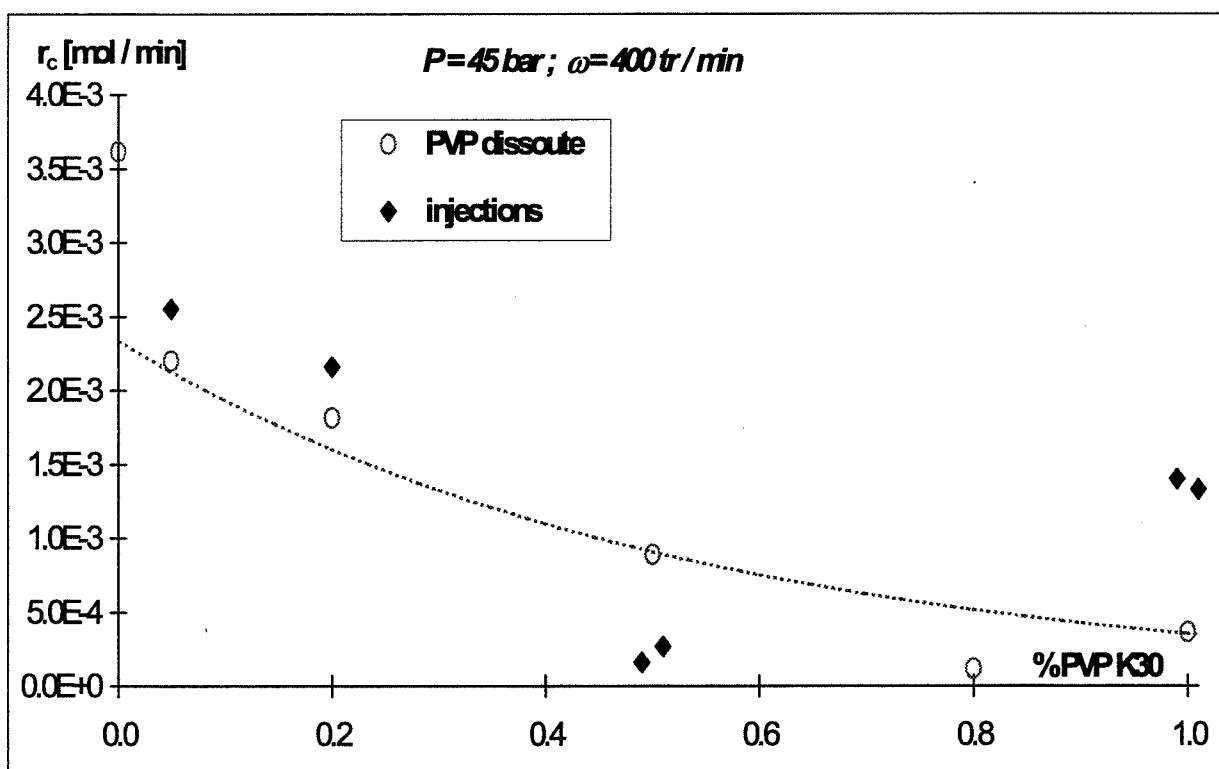


Figure 3-41 : Influence de l'injection d'additif avant la seconde formation sur la vitesse de consommation du méthane.

Expérience	1 ^{ère} formation	2 ^{ème} formation	3 ^{ème} formation	4 ^{ème} formation
INJ009	N° 5 60 bar 390 tr/min 0,02% PVP	N° 6 $t_{sd} = 960$ s 45 bar 380 tr/min 0,02% PVP	N° 7 $t_{sd} = 513$ s 45 bar 287 tr/min 0,02% PVP	N° 8 $t_{sd} = 483$ s 45 bar 395 tr/min 0,05% PVP
INJ015	N° 1 60 bar 386 tr/min 0% PVP	N° 2 $t_{sd} = 352$ s 45 bar 386 tr/min 0% PVP	N° 3 $t_{sd} = 352$ s 45 bar 377 tr/min 0,2% PVP	
INJ016	N° 4 60 bar 391 tr/min 0,2% PVP	N° 5 $t_{sd} = 288$ s 45 bar 386 tr/min 0,5% PVP	N° 6 $t_{sd} = 321$ s 45 bar 386 tr/min 1% PVP	
INJ017	N° 1 60 bar 404 tr/min 0% PVP	N° 2 $t_{sd} = 352$ s 45 bar 401 tr/min 0% PVP	N° 3a $t_{sd} = 256$ s 45 bar 395 tr/min 0,5% PVP	
INJ018	N° 1 75 bar 372 tr/min 0% PVP	N° 2 $t_{sd} = 352$ s 45 bar 393 tr/min 0% PVP	N° 3 $t_{sd} = 353$ s 45 bar 387 tr/min 1% PVP	

Tableau 3-11 : Ensemble des expériences d'injection d'additif avant la seconde formation.

• Exploitation des mesures

Nous pouvons en effet déterminer l'influence de l'injection sur la germination, puis sur l'évolution ultérieure des cristaux.

Les mesures expérimentales effectuées **après** l'injection de l'inhibiteur sont récapitulées dans le **tableau 3-12** suivant.

Expérience	Formation	Teneur avant injection [%]	Teneur après injection [%]	t_{sd} [min]	t_L [min]	Vitesse de consommation r [mol/min]	D_0 [μm]	$\Delta D/\Delta t$ [$\mu\text{m/s}$]	$\Delta N_p/\Delta t$ [$\#/\text{cm}^3/\text{s}$]
INJ009	8	0,02	0,05	8,1	1,6	$2,55 \times 10^{-3}$	12,186	-0,0044	141,8
INJ015	3	0	0,2	5,9	142,3	$2,16 \times 10^{-3}$	16,846	-0,0018	68,7
INJ016	5	0,2	0,5	4,8	62,9	$1,59 \times 10^{-4}$	9,9781	-0,0006	24
INJ016	6	0,5	1	5,4	345,6	$1,40 \times 10^{-3}$	11,276	$-2,10 \times 10^{-3}$	117,6
INJ017	3a	0	0,5	4,3	256,1	$2,67 \times 10^{-4}$	14,726	$-6,00 \times 10^{-4}$	16,2
INJ018	3	0	1	5,9	507,0	$1,33 \times 10^{-3}$	14,404	-0,0017	32,4

Tableau 3-12 : Résultats expérimentaux obtenus durant la formation consécutive à l'injection d'additif.

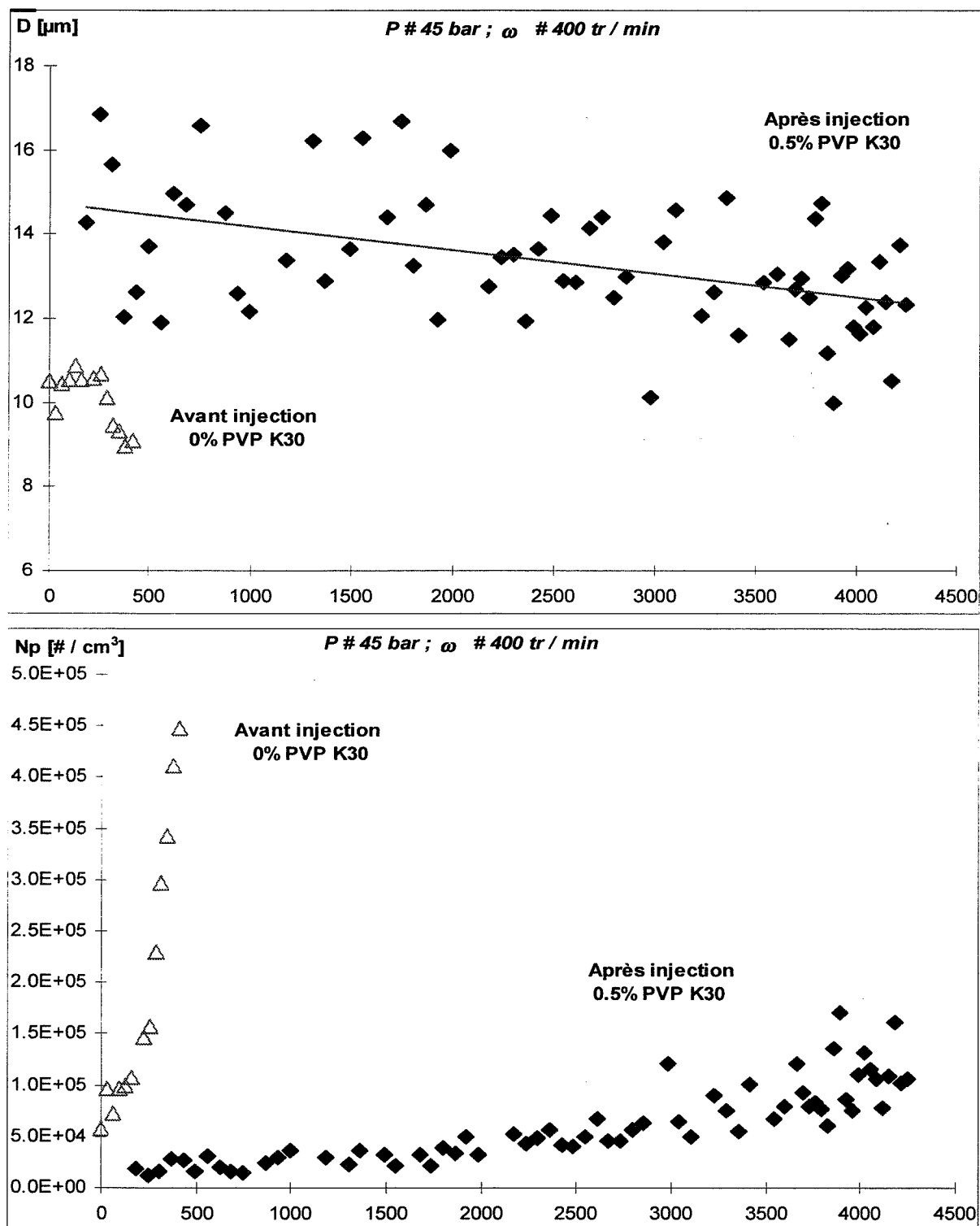


Figure 3-42 : Evolutions des mesures granulométriques moyennes comparatives entre deux cristallisations successives (avant puis après injection de l'additif),

3-42 a : diamètre moyen des particules

3-42 b : nombre de particules par unité de volume.

Effet sur le temps de latence

Nous constatons que le temps de latence augmente sensiblement après l'injection de l'additif.

La **figure 3-40** représente les valeurs des temps de latence après les injections, comparées aux mesures obtenues pour la PVP dissoute. Bien que nous ne disposions que de peu de mesures expérimentales, nous constatons que la tendance générale est analogue dans les deux types d'expériences. Les valeurs obtenues dans le cas de l'injection sont d'ailleurs relativement proches de la courbe de référence.

Effet sur la vitesse de consommation stationnaire de gaz

Nous avons reporté sur la **figure 3-41** la valeur de la vitesse de consommation stationnaire correspondant à ces expériences, ainsi que la courbe de référence obtenue dans le cas de PVP dissoute. Nous constatons à nouveau que les valeurs obtenues sont assez proches de la courbe de référence.

Effet sur la granulométrie moyenne

A titre d'exemple, nous avons représenté sur les **figures 3-42 a et b**, l'évolution comparée des diamètres moyens [respectivement du nombre de particules] en fonction du temps pour les mesures effectuées avant puis après injection.

Nous avons ensuite rassemblé sur les **figures 3-43 et 3-44** l'ensemble des valeurs concernant l'évolution du diamètre moyen (D_0 et $\Delta D/\Delta t$), à nouveau les valeurs sont proches des courbes de référence.

Enfin, la **figure 3-45** retrace l'évolution du nombre de particules ($\Delta N_p/\Delta t$). Là encore, les points expérimentaux correspondant aux injections sont proches de la courbe de référence.

• Conclusion

Au vu de tous ces résultats expérimentaux, nous pouvons donc aisément conclure que les expériences d'injection d'additif avant la seconde formation conduisent à des résultats identiques à ceux observés au cours des cristallisations menées dans des solutions d'additif introduites avant la première formation. Autrement dit, la PVP n'a pas d'effet sur la surdissociation.

Ainsi, un effet modéré existe sur la dissociation, puisque la durée de celle-ci est un peu allongée en présence de PVP, par contre une fois que les cristaux sont totalement dissociés, la présence de l'additif n'induit pas de changement dans le déroulement de cette étape.

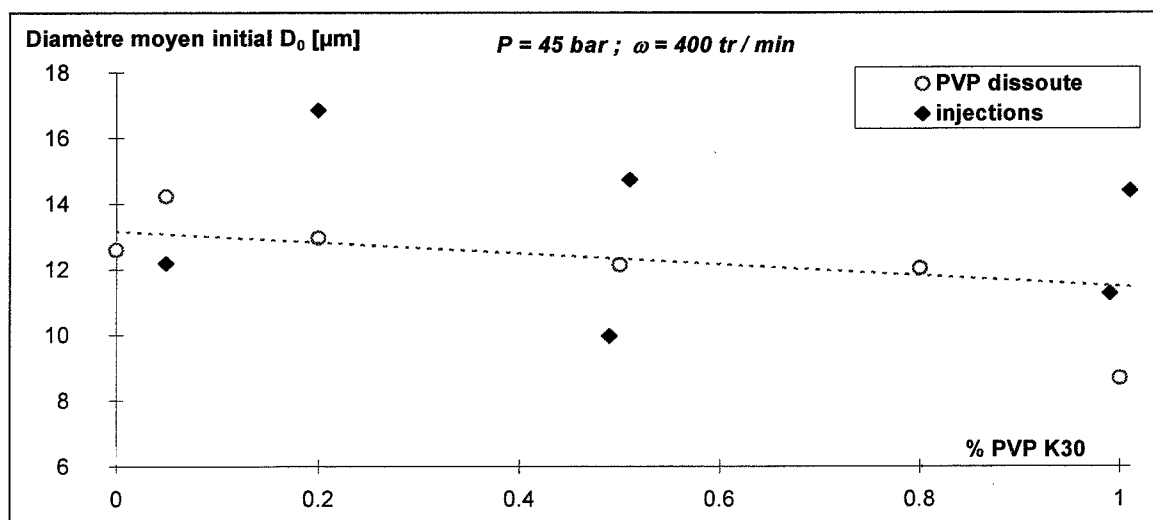


Figure 3-43 : Influence de l'injection d'additif avant la seconde formation sur le diamètre moyen initial.

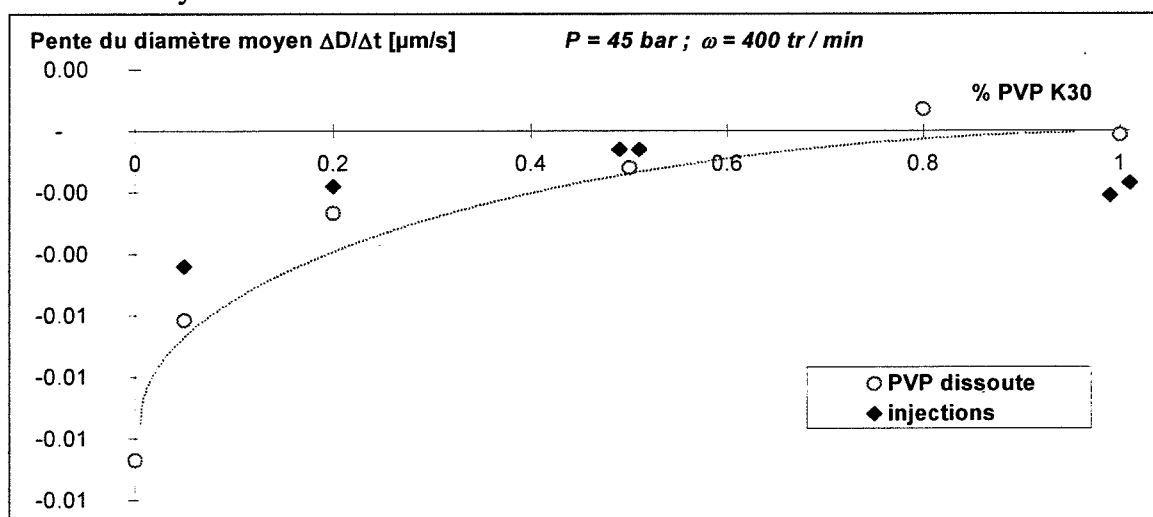


Figure 3-44 : Influence de l'injection d'additif avant la seconde formation sur la pente du diamètre moyen.

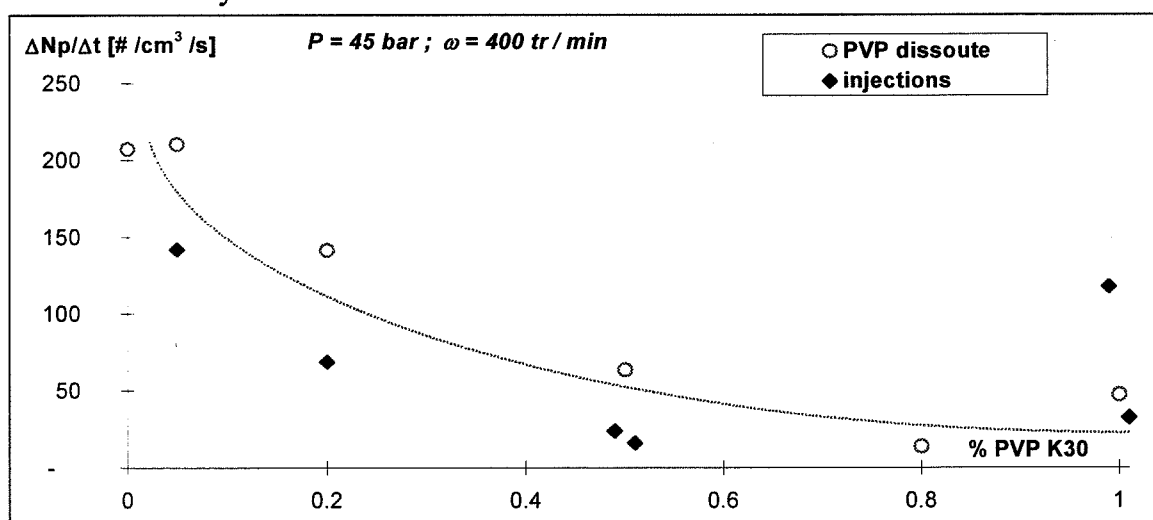


Figure 3-45 : Influence de l'injection d'additif avant la seconde formation sur la vitesse de création de particules.

III-4-2-3-c- Injection de PVP durant la seconde formation

• Protocole opératoire

Dans cette partie de l'étude, nous avons appliqué les conditions expérimentales $P \# 45$ bar, et $\omega \# 300$ et 400 tr/min. Le protocole mis en œuvre est un peu différent de celui utilisé au cours de l'étude précédente. Il peut être décrit par l'enchaînement des étapes suivantes :

- première ou deuxième formation : teneur en additif x_1 ,
- dissociation et surdissociation : pression **BP** # 20 bar, teneur en additif x_1 ,
- mise en pression **HP** # 45 bar, teneur en additif x_1 ,
- attente de la germination des cristaux,
- arrêt de l'agitation lorsque la turbidité atteint environ $0,5 \text{ cm}^{-1}$, la courbe de consommation cumulée n'a en général pas atteint sa linéarité à ce stade. Aussi, les mesures de vitesses de consommation ne correspondent pas à la valeur stationnaire. Ceci n'est pas problématique puisque nous disposons de mesures de référence pour toutes les concentrations initiales en inhibiteur, établies au cours de l'étude relative à la PVP dissoute avant la première formation.
- Injection de l'additif (volume $V_{\text{injecté}}$), la variation du volume de la phase liquide induit alors une augmentation de la pression dans le réacteur. Nous évacuons l'excès de gaz par l'intermédiaire de la vanne prévue à cet effet, et ajustons l'écart de pression ($P_{\text{réf}} - P$) à la valeur de consigne du débitmètre.
- Nous procédons ensuite à la mise en marche de l'agitateur et la mesure de la consommation gazeuse et de la turbidité pour la teneur x_2 . Lorsque la vitesse de consommation atteint une valeur constante (la courbe de consommation cumulée devient linéaire), nous pouvons alors procéder à une nouvelle injection d'additif, jusqu'à la teneur maximale de 1,3%. Cependant, nous sommes limités dans la durée des expériences car les spectres de turbidité ne sont pas exploitables au-delà de 2 cm^{-1} . Aussi, nous n'avons pas pu explorer toute la gamme de concentrations souhaitées en une seule expérience.

Nous déterminons ultérieurement les vitesses de consommation et l'évolution de la granulométrie de la suspension.

En suivant ce protocole, il est donc possible d'effectuer des injections successives, mais également de faire varier, soit le volume injecté (donc l'incrément de concentration en inhibiteur $x_2 - x_1$), soit la teneur initiale en additif x_1 .

• Résultats expérimentaux bruts : injection de PVP K30

La **figure 3-46** reproduit un exemple des résultats expérimentaux bruts (consommation cumulée en trait gras et turbidité à 550 nm en trait fin) obtenus au cours d'injections successives de PVP durant la même phase de formation. Au cours de cette expérience, nous sommes passés progressivement d'une teneur initiale nulle à une teneur finale de 1%. Les injections d'additifs sont repérées par les flèches. Nous constatons plusieurs facteurs :

- le temps de latence est pratiquement nul (eu égard à la durée totale de l'expérience). Ceci n'est pas surprenant puisque en l'absence d'additif, il avoisine généralement les 5 minutes.
- la turbidité à 550 nm atteint la valeur 2 cm^{-1} au bout de quelques minutes. Aussi, les analyses granulométriques ne pourront pas être effectuées au-delà de la teneur 0,2%.

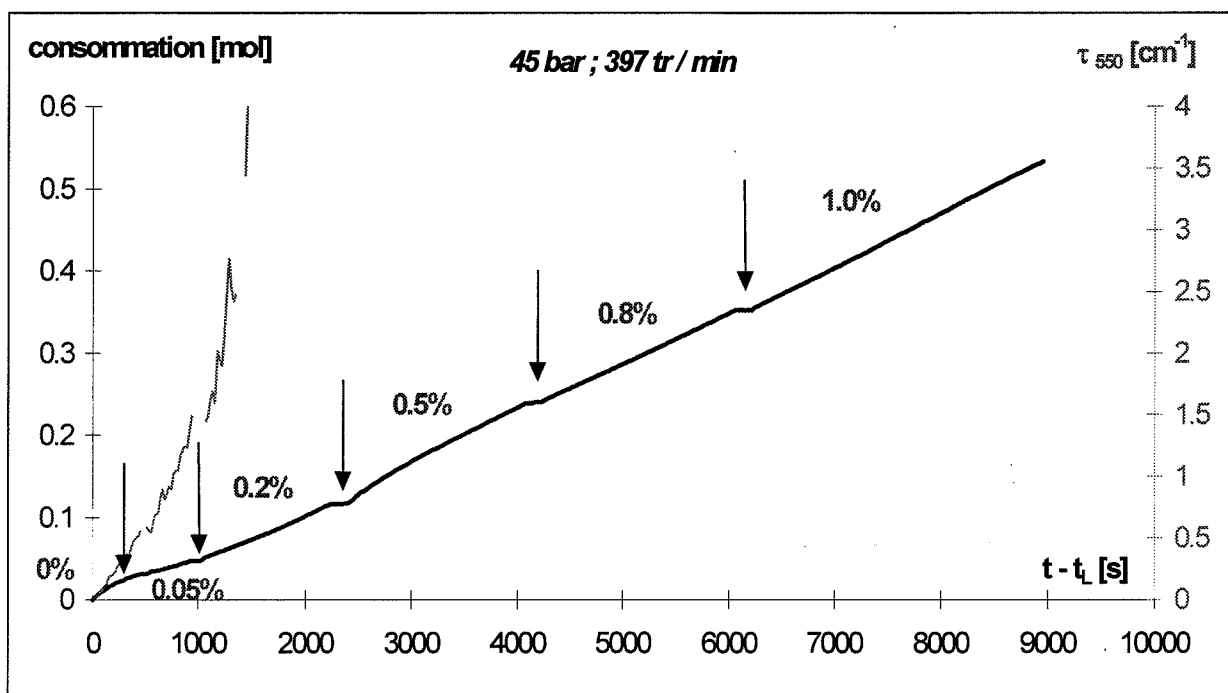


Figure 3-46 : Exemple de résultats expérimentaux bruts (consommation cumulée et turbidité à 550 nm) au cours d'une expérience complète d'injection de l'additif pendant la cristallisation.

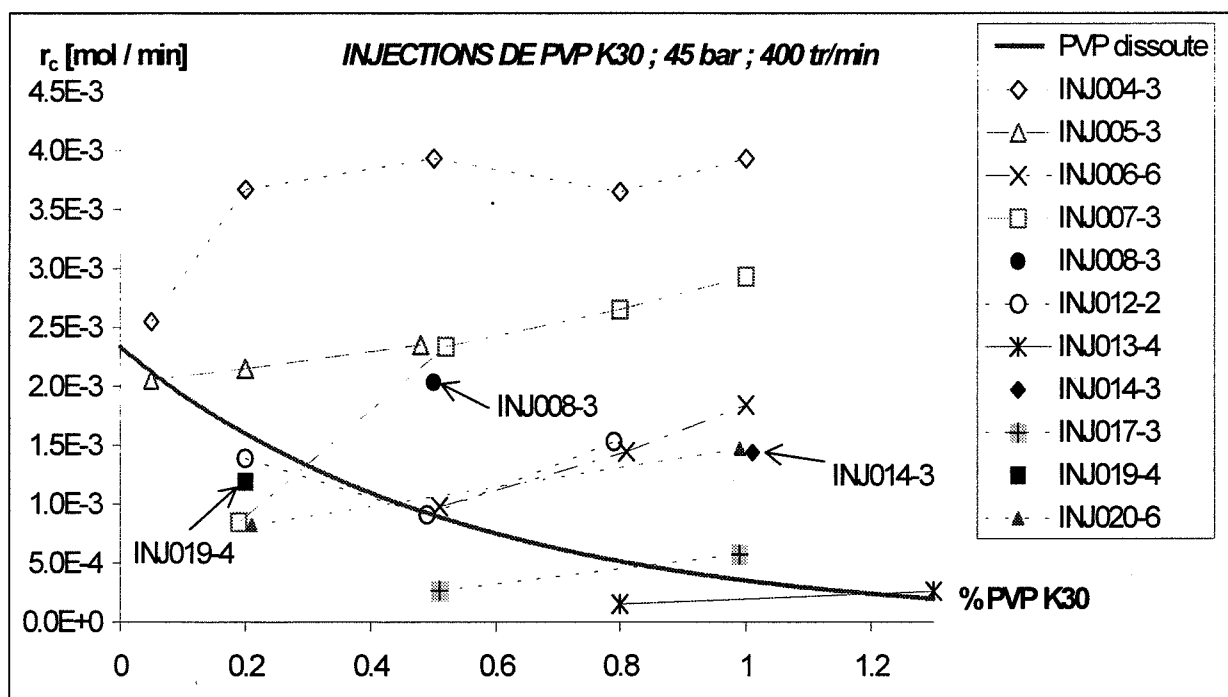


Figure 3-47 : Influence de l'injection d'additif pendant la seconde formation sur la vitesse de consommation stationnaire du méthane.

- la consommation gazeuse cumulée présente un palier durant chaque injection. Ceci est dû à la fois à l'arrêt de l'agitation (donc du transfert gaz/liquide) ainsi qu'à l'augmentation de pression au cours de l'accroissement de volume de la phase liquide. L'écart de pression entre le réacteur et le ballast de référence dépasse la consigne, et la vanne du débitmètre se ferme alors.

Durant cette phase, nous supposons que la population des cristaux n'évolue pas. Nous pouvons le vérifier sur les mesures de turbidité : les valeurs sont identiques juste avant et juste après l'injection. Enfin, nous confirmerons ces résultats par les calculs des distributions granulométriques.

- En dernier lieu, nous remarquons que la pente de la courbe de consommation cumulée ne semble pas affectée par l'injection d'additif. Nous allons vérifier ce résultat en exploitant plus avant l'ensemble des mesures expérimentales.

• Exploitation des mesures

Nous pouvons à nouveau déterminer l'influence de l'injection sur la cristallisation, en termes de vitesses de consommation et d'analyses granulométriques. Notons que les valeurs du temps de latence ont été prises en compte dans la partie relative à l'étude de la germination (§ III-3-3). puis sur l'évolution ultérieure des cristaux.

Effet sur la vitesse de consommation de gaz

Nous avons rassemblé dans le **tableau 3-13** suivant les mesures expérimentales effectuées au cours de l'ensemble de ces expériences.

Expérience formation n° ω [tr/min]			% massique PVP K30						
			0,00	0,05	0,20	0,50	0,80	1,00	1,30
INJ003	3	300	$1,97 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-4}$	$5,51 \times 10^{-4}$	$5,79 \times 10^{-4}$			
INJ004	3	400	$2,51 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$3,67 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	
INJ005	3	400	$3,38 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$			
INJ006	6	400				$9,78 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-3}$	
INJ007	3	400			$8,46 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	
INJ008	3	400	$2,99 \times 10^{-3}$			$2,03 \times 10^{-3}$			
INJ012	2	400	$2,75 \times 10^{-3}$		$1,39 \times 10^{-3}$	$9,10 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-3}$		
INJ013	4	400					$1,51 \times 10^{-4}$		$2,65 \times 10^{-4}$
INJ014	3	400	$1,45 \times 10^{-3}$					$1,44 \times 10^{-3}$	
INJ017	3	400				$2,67 \times 10^{-4}$		$5,74 \times 10^{-4}$	
INJ019	4	400	$1,73 \times 10^{-3}$		$1,19 \times 10^{-3}$				
INJ020	6	400			$8,23 \times 10^{-4}$			$1,47 \times 10^{-3}$	

Tableau 3-13 : Vitesses de consommation stationnaires mesurées au cours des injections d'additif durant la cristallisation.

Nous avons également reporté sur la **figure 3-47** les valeurs successives de la vitesse de consommation stationnaire obtenues au cours des injections, ainsi que la courbe de référence obtenue dans le cas de PVP dissoute. Les mesures correspondant à une teneur initiale nulle ne sont pas tracées, puisque la linéarité de la courbe de consommation cumulée n'est pas atteinte.

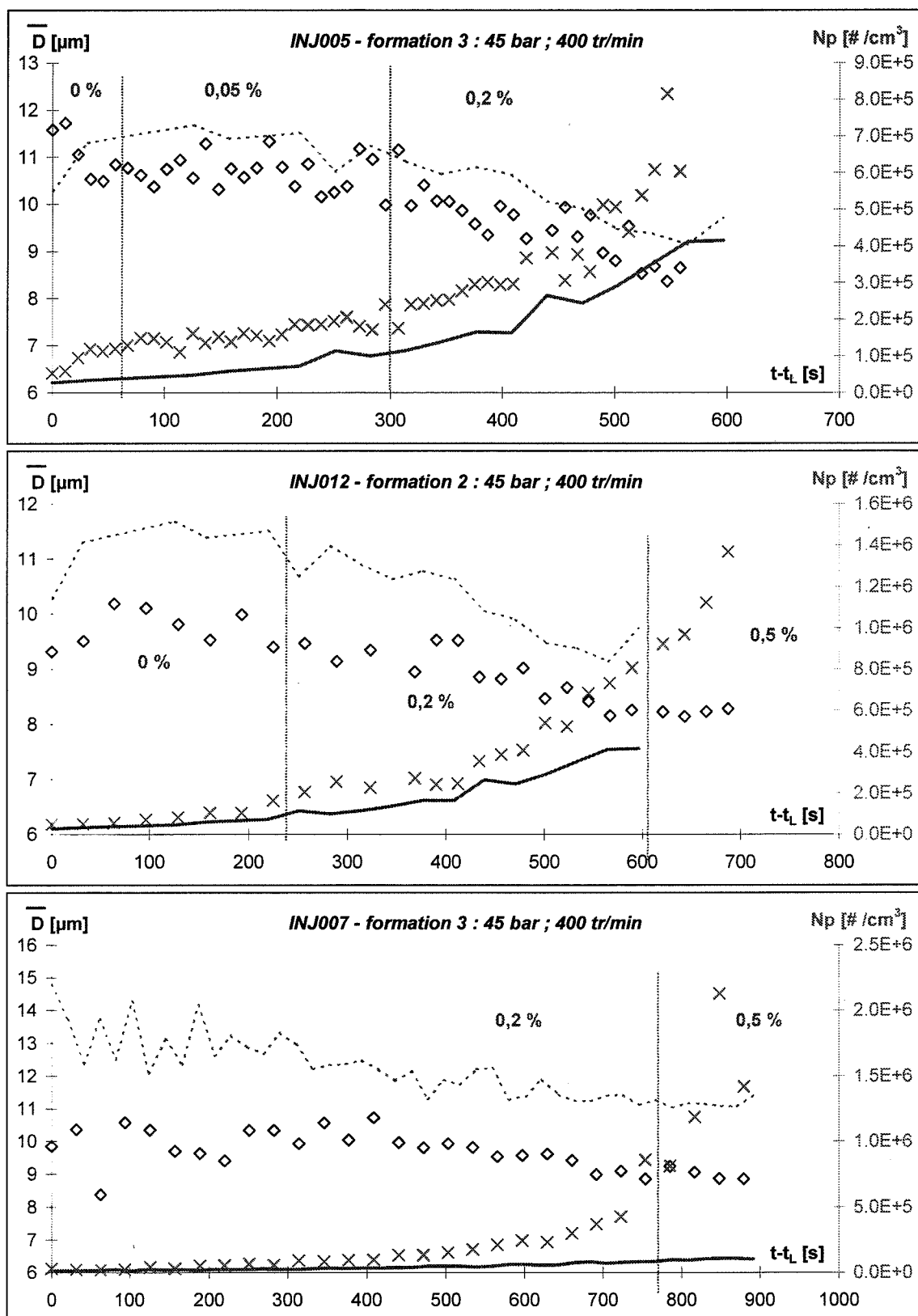


Figure 3-48 : Comparaison entre les analyses granulométriques moyennes effectuées lors d'une expérience de référence (teneurs 0% et 0,2%, trait) et lors d'une expérience d'injection d'additif en cours de cristallisation (points expérimentaux).

(pour l'expérience d'injection, l'échelle de temps est décalée artificiellement afin de ne pas tenir compte de la durée des injections).

Nous observons qu'au cours d'une expérience, la variation de la vitesse de consommation est insignifiante. Les valeurs obtenues sont assez éloignées de la courbe de référence, par contre elles sont proches de la valeur de référence correspondant à la teneur initiale en additif (c'est à dire la concentration en inhibiteur avant les injections).

Il semble donc que ce soit la teneur initiale en additif qui impose la vitesse de consommation.

Effet sur la granulométrie moyenne

Nous avons reporté dans l'**Annexe A5** l'ensemble des analyses granulométriques effectuées au cours de ces expériences, c'est-à-dire l'évolution au cours du temps du diamètre moyen et du nombre de particules. Signalons que le léger changement d'indice de réfraction du liquide, dû à l'augmentation de la teneur en PVP après une injection, a été pris en compte dans les calculs.

Nous ne constatons pas de véritable changement de comportement après l'injection d'additif. Mieux, les valeurs respectivement du diamètre moyen et du nombre de particules sont identiques juste avant et juste après l'injection de PVP.

De plus, nous vérifions à nouveau que les processus sont bloqués durant la période d'injection (sans agitation).

Il est difficile de comparer l'évolution expérimentale de ces grandeurs avec les résultats obtenus pour la PVP dissoute. En effet nous ne pouvons pas présumer de l'effet du changement de concentration en additif à partir des mesures de référence. Ainsi, la seule comparaison que nous puissions faire consiste à juxtaposer la courbe de référence correspondant à la teneur en PVP avant injection, et les courbes expérimentales obtenues pour l'injection.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur les **figures 3-48 a, b et c**, l'évolution du diamètre moyen et du nombre de particules, dans trois cas :

- une injection progressive **INJ005-3**, soit : 0 ; 0,05 ; 0,2%, nous avons superposé la courbe de référence correspondant à la teneur initiale 0%,
- une injection plus massive **INJ012-2**, soit : 0 ; 0,2 ; 0,5%, nous avons superposé la courbe de référence correspondant à la teneur initiale 0%,
- une injection à partir d'une teneur initiale non nulle **INJ007-3**, soit : 0,2 ; 0,5%, nous avons superposé la courbe de référence correspondant à la teneur initiale 0,2%.

Afin de pouvoir comparer les évolutions des grandeurs granulométriques moyennes, nous avons artificiellement décalé les valeurs du temps, de manière à ne pas laisser apparaître la durée des injections.

Nous constatons dans tous les cas que l'évolution du diamètre moyen au cours de l'expérience d'injection suit approximativement celle de la courbe de référence. Il n'y a pas de changement brutal suite à l'injection d'additif.

Concernant le nombre de particules par unité de volume, ce résultat est encore plus net, puisque dans le cas des deux expériences menées à partir d'une teneur initiale nulle, les courbes évoluent de manière analogue à la courbe de référence, alors qu'on aurait pu s'attendre à une diminution de la vitesse de création des particules.

Dans le cas de l'injection à partir d'une teneur initiale égale à 0,2%, le nombre de particules augmente même plus rapidement que sur la courbe de référence, alors que l'on s'attendait à l'effet inverse.

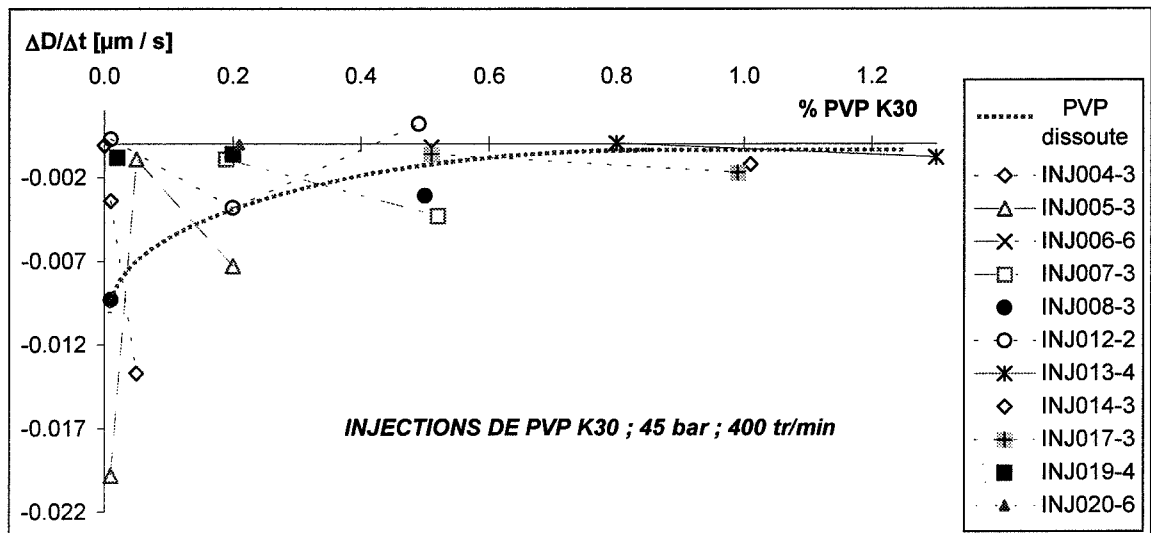


Figure 3-49 : Influence de l'injection d'additif pendant la seconde formation sur la décroissance du diamètre moyen (45 bar ; 400 tr/min).

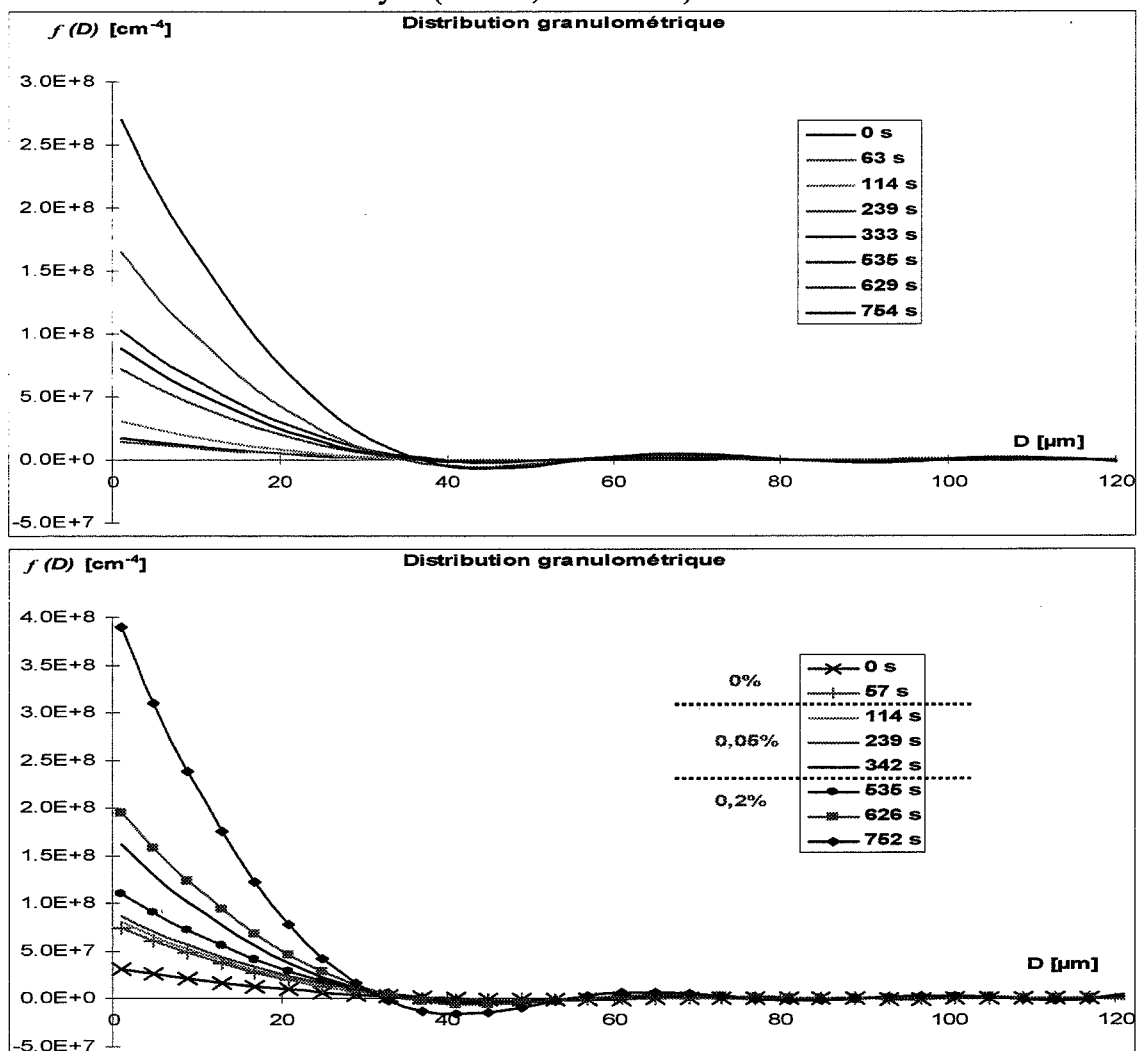


Figure 3-50 : Evolution comparée des distributions granulométriques au cours du temps.

- - sans additif (3-50 a)
- - avec injections successives de PVP K30 (3-50 b)

Ainsi, il semble à nouveau que ce soit la teneur initiale en PVP K30 qui impose l'évolution des grandeurs granulométriques moyennes.

Nous avons ensuite représenté sur la **figure 3-49** l'évolution du diamètre moyen ($\Delta D/\Delta t$).

Les valeurs absolues du nombre de particules, de la vitesse initiale de création de particules ou encore du diamètre moyen initial n'ont pas de signification après l'injection. Elles n'avaient en effet un sens que au début de la cristallisation, c'est-à-dire lorsque la population initiale de cristaux était nulle.

Effet sur la distribution granulométrique

Pour différents instants, nous avons comparé les distributions granulométriques obtenues dans le cas de l'expérience **INJ005-3**, avec celles correspondant à la courbe de référence (teneur en PVP nulle). Les courbes correspondantes sont représentées sur la **figure 3-50** (**3-50 a** : sans additif ; et **3-50 b** : au cours de l'injection). Les instants ont été choisis pour l'injection suivant :

Temps 1 et 2 : teneur 0% - temps initial et final,

Temps 3, 4 et 5 : teneur 0,05% - temps initial, intermédiaire et final,

Temps 6,7 et 8 : teneur 0,2% - temps initial, intermédiaire et final.

A nouveau, nous ne constatons pas de changement de comportement après les injections d'additif. Alors que pour les expériences de PVP dissoute les distributions comparées sont très atténuées lorsque la teneur en additif augmente (voir **figure 3-36** au § **III-4-2-2-b**), cette tendance n'est plus du tout présente dans les cas des expériences d'injection.

Autrement dit, nous confirmons ainsi que l'injection de PVP K30 ne modifie pas le déroulement de la cristallisation.

• Conclusion

Au vu de ces résultats expérimentaux, nous pouvons donc conclure que l'injection de la PVP durant la seconde formation n'a aucune influence sur le déroulement de la cristallisation, du moins dans la gamme de concentrations que nous avons étudiée. Il semble que ce soit la teneur initiale en PVP qui impose l'évolution de la population des cristaux.

Il est vraisemblable que la quantité d'inhibiteur injectée soit insuffisante, par rapport au nombre de cristaux déjà présents, pour bloquer les mécanismes de cristallisation, qui sont déjà trop avancés au moment de l'injection.

L'hypothèse de [LARSEN *et al.*, 1998] pourrait constituer une explication quant à ce phénomène. Ces auteurs suggèrent un mécanisme d'adsorption de la PVP en surface des cristaux, qui occasionnerait une gêne stérique, ralentissant l'incorporation de molécules de soluté au cristal. Elle permettrait également d'interpréter la désactivation à long terme de l'effet inhibiteur, que nous avons observée dans le cadre des expériences de longue durée.

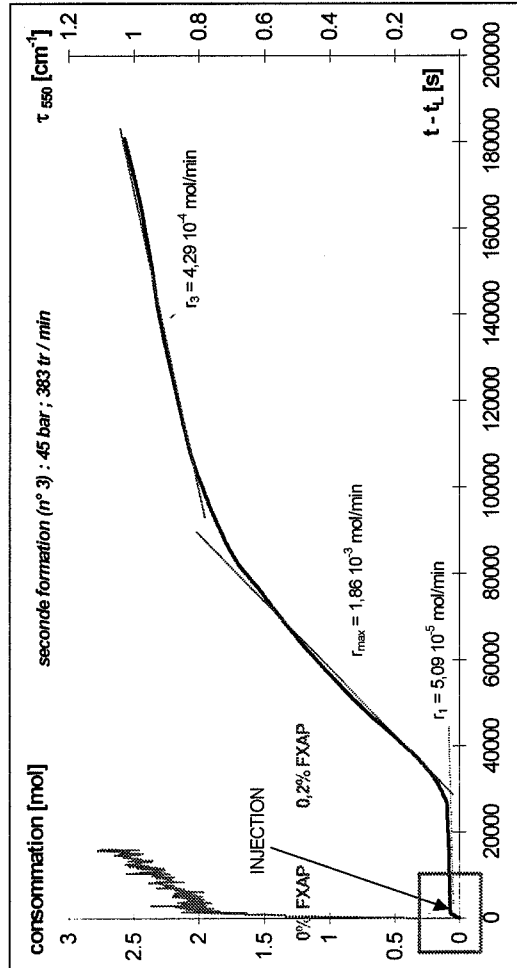


Figure 3-51 : Consommation de méthane cumulée et de turbidité à 550 nm expérimentales au cours d'une injection progressive de FXAP.

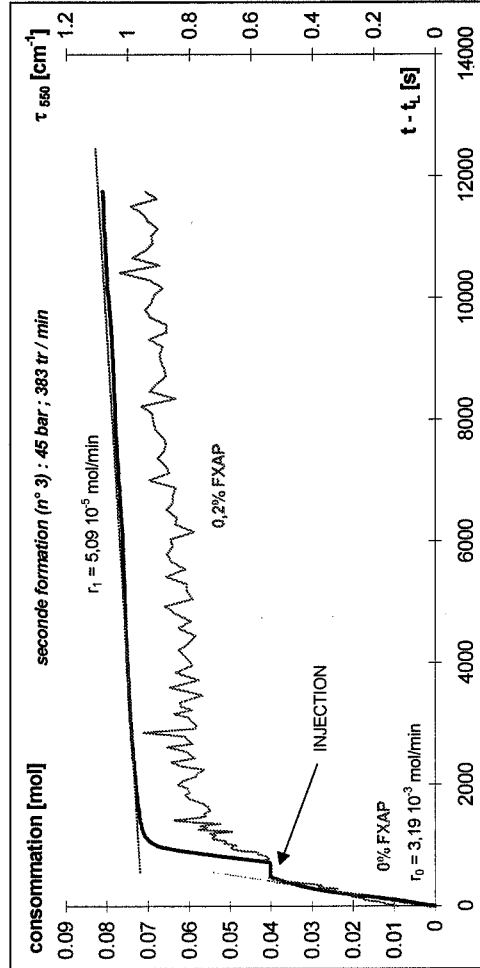


Figure 3-52 : Consommation de méthane cumulée et de turbidité à 550 nm au cours d'une formation de longue durée après injection de FXAP.

3-52 a : durée totale de l'expérience

3-52 b : début de l'expérience

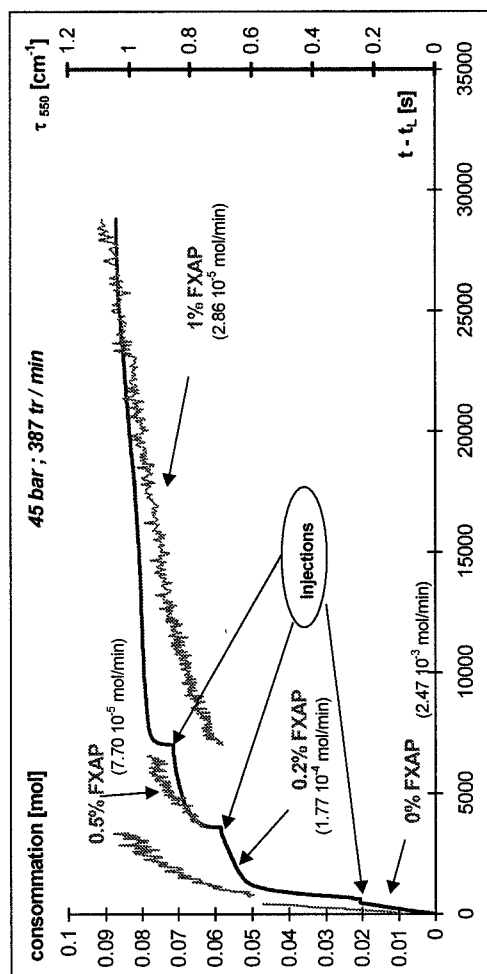


Figure 3-53 : Influence de l'injection de FXAP sur la vitesse de consommation stationnaire (45 bar ; 400 tr/min).

III-4-2-3-d- Injection de FXAP 1000 L durant la seconde formation

- **Protocole opératoire**

Nous avons rapidement expérimenté cet additif ; dans les mêmes conditions expérimentales que pour la PVP, soit $P \# 45$ bar, et $\omega 400$ tr/min. Le protocole mis en œuvre est identique au précédent.

- **Résultats expérimentaux bruts**

Nous avons effectué deux types d'expériences. Tout d'abord nous avons réalisé une injection progressive de cet additif jusqu'à une teneur de 1%. Les résultats de cette expérience en termes de consommation cumulée et turbidité à 550 nm sont reproduits sur la **figure 3-51**. Nous constatons immédiatement une différence de comportement de cet inhibiteur par rapport à la PVP K30, puisque la vitesse de consommation est fortement atténuée après l'injection. De plus, nous constatons après chaque injection une chute de la turbidité.

Dans un deuxième temps (**figures 3-52 a et b**), nous avons testé la durée d'efficacité de ce produit, en réalisant une seule injection pour atteindre la teneur 0,2%, puis nous avons laissé la cristallisation se produire durant deux jours environ. Nous retrouvons des résultats analogues à celui observé dans le cas des expériences avec la PVP dissoute, à savoir une désactivation de l'inhibiteur après plusieurs heures, conduisant à une vitesse de consommation gazeuse maximale r_{max} , puis une diminution de cette vitesse de consommation lorsque la surface s'encombre de particules.

- **Exploitation des résultats expérimentaux**

La quantité de cristaux formés avant l'injection d'additif s'est avérée assez importante durant ces expériences. Nous n'avons donc pas pu exploiter correctement les spectres de turbidité, en termes d'analyses granulométriques. La seule mesure expérimentale utilisable est la vitesse de consommation du méthane. Nous avons reporté sur la **figure 3-53** l'évolution de cette grandeur avec la teneur en additif, comparée à la valeur de référence (correspondant à la PVP dissoute initialement). Nous constatons que cet additif est bien plus efficace que la PVP, puisque la vitesse de consommation stationnaire correspondant à chaque teneur est plus faible en présence de FXAP qu'en présence de PVP K30.

Les mesures de $k_L a$ que nous avons présentées au § III-2-4 ont montré que cet additif n'influence pas la cinétique de dissolution du méthane dans la solution aqueuse. Ainsi, l'effet que nous observons résulte bien d'une inhibition des processus de cristallisation.

- **Conclusion**

Le FXAP est beaucoup plus efficace que la PVP K30. Lorsqu'il est introduit dans la solution initiale, il allonge la durée de la période d'induction au-delà de délais raisonnablement envisageables pour des expériences de laboratoire effectuées dans les conditions opératoires que nous avons fixées. Lorsqu'il est injecté dans la solution, il diminue fortement la vitesse de consommation du méthane. Il est vraisemblable que le mode d'action de ce produit soit différent de celui de la PVP, ou alors que la concentration minimum d'efficacité soit beaucoup moins élevée. L'équipe de l'ENSIGC qui travaille avec cet additif a montré qu'il était efficace même à très faible teneur (0,01 %), [JUSSAUME, 1999]. Nous n'avons pas pu vérifier ces mesures par faute de temps, mais il serait intéressant de comparer les résultats obtenus dans un autre type de configuration expérimentale.

Chapitre IV : Modélisation

Le modèle que nous présentons ici a été élaboré dans sa première version par [HERRI, 1996].

Il repose sur la résolution de deux équations fondamentales :

- le bilan molaire du méthane en solution
- le bilan de population de la suspension de cristaux, en tenant compte des processus élémentaires les plus couramment rencontrés en cristallisation : germination primaire et secondaire, croissance et agglomération des cristaux.

Nous présenterons dans un premier temps l'expression générale de ces bilans, puis la méthode de résolution numérique appliquée par [HERRI, 1996]. Ensuite, afin de corriger certaines insuffisances, nous proposerons une expression pour chacun des processus élémentaires de cristallisation envisagés. Puis, nous présenterons une étude paramétrique complète qui permet de déterminer l'importance relative des différents processus mis en jeu et donne des indications précieuses pour une validation par l'expérience, [HERRI *et al.*, 1999b].

Enfin, nous proposerons une méthode de résolution simplifiée, reposant sur des approximations mathématiques relatives au début de la cristallisation et à la fin de l'expérience. Ce modèle a été développé en collaboration avec l'IFP, et est également présenté dans [CINGOTTI, 1999].

IV-1- PRESENTATION DES EQUATIONS BILAN ET DE LA METHODE DE RESOLUTION

IV-1-1- Bilan de population

Introduisons la fonction de distribution en taille des particules $f(R,t)$.

$f(R,t).dR$ représente la concentration numérique de particules dans la classe de taille $[R, R+dR]$

Le bilan de population introduit par [RANDOLPH, 1964] s'exprime alors simplement sous la forme :

(débit d'entrée) = (débit de sortie) + (débit d'accumulation), soit encore :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \left(\frac{dR}{dt} f \right)}{\partial R} = B(R) - D(R) \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Les différents termes représentent respectivement:

le débit d'accumulation

le débit net de particules dû à la croissance (sortie-entrée)

un terme de sources (entrée)

un terme de disparition (sortie)

Explicitons les différents termes dans le cadre particulier de notre modèle.

Nous avons repris l'hypothèse de MAC CABE selon laquelle la vitesse de croissance G ($G = \frac{dR}{dt}$) est indépendante de la taille des particules.

- Les termes de source sont dus aux germinations primaire B_I et secondaire B_{II} , à l'attrition B_{III} et à l'agglomération.
- Les termes de disparition sont dus à l'agglomération et à la flottabilité des particules. Nous ne prendrons pas en compte ce dernier phénomène pour l'instant.
- Il reste donc finalement l'équation de bilan de population suivante :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial f}{\partial R} = (B_I + B_{II} + B_{III}) \cdot \delta(R) + A_g} \quad (\text{Eq. 4-2})$$

où $\delta(R)$ représente la fonction impulsion de DIRAC, car nous supposons que les particules naissent avec une taille nulle.

A_g est un terme de production nette de particules par agglomération (entrée-sortie).

IV-1-2- Méthode de résolution

Ce système d'équations aux dérivées partielles ne peut être résolu simplement. Nous le réduisons donc à un système d'équations différentielles du 1^{er} ordre en appliquant la méthode des moments :

Le moment d'ordre j de la distribution est défini par $M_j = \int_0^\infty R^j \cdot f(R) \cdot dR$ (Eq. 2-11)

On applique alors la transformation de l'équation de bilan de population, et il vient, après calcul :

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= B_I + B_{II} + B_{III} + A_0 \\ \text{pour } 0 < j < 6 \quad \frac{dM_j}{dt} &= j \cdot G \cdot M_{j-1} + A_j \\ \text{pour } j > 5 \quad M_j &= \bar{R}^j M_5 \quad (i = j - 5) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4-3})$$

où A_j représente la contribution du terme d'agglomération à dM_j/dt .

IV-1-3- Bilan molaire en méthane dissous

La concentration C en soluté dans la phase liquide varie sous l'effet de deux phénomènes :

- d'une part **l'apport de matière depuis le ciel gazeux** à travers l'interface gaz/liquide, régi par :

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{ext} - C) \quad (\text{Eq. 4-4})$$

k_L est la constante de transfert de matière à travers l'interface gaz/liquide,

a est la surface d'échange (donc l'interface gaz/liquide) par unité de volume,

C_{ext} représente la concentration externe en méthane exprimée en terme de solubilité dans la phase aqueuse (déterminée à partir de l'équation d'état du gaz).

- d'autre part, **l'intégration de méthane aux cristaux d'hydrate** (de volume total V_p) suivant :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{\mathcal{V}_m} \frac{dV_p}{dt} = -\frac{1}{\mathcal{V}_m} \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi \cdot M_3\right)}{dt} = -\frac{4\pi}{3 \cdot \mathcal{V}_m} \cdot \frac{dM_3}{dt} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

où $\mathcal{V}_m$ est le volume molaire de l'hydrate (volume d'hydrate par mole de méthane incorporée).

- Le **bilan global en soluté**, en l'absence de flottabilité des cristaux, est donc :

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{ext} - C) - \frac{4\pi}{3 \cdot \mathcal{V}_m} \cdot \frac{dM_3}{dt}$$

soit encore :

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{ext} - C) - \frac{4\pi}{\mathcal{V}_m} \cdot GM_2 \quad (\text{Eq. 4-6})$$

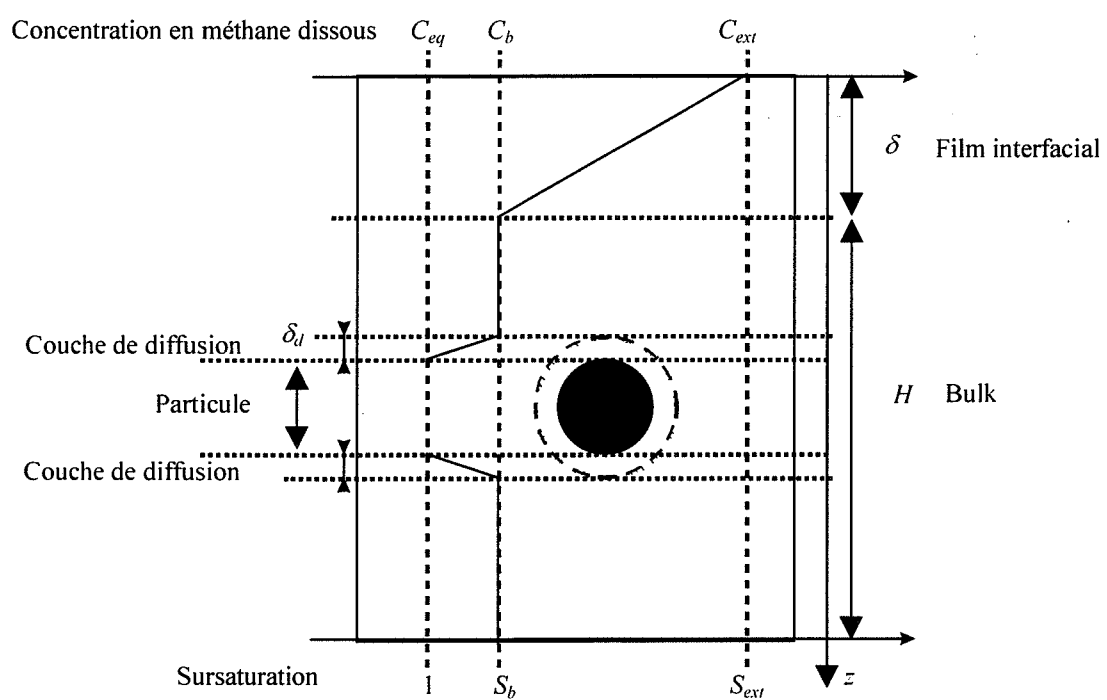


Figure 4-1 : Profil de concentration au sein du réacteur.

IV-2- EXPRESSION DES CONTRIBUTIONS DES DIFFERENTS PROCESSUS ELEMENTAIRES DE CRISTALLISATION

IV-2-1- Germination primaire

IV-2-1-1- Modèle à deux zones

D'après [VYSNIAUSKAS et BISHNOI, 1983], deux zones peuvent être distinguées dans le réacteur. [JONES *et al.*, 1992] ont avancé une hypothèse analogue dans le cas de la précipitation du carbonate de calcium à partir de la carbonatation gazeuse d'eau acide. Nous pouvons transposer leur modèle au cas de l'hydratation du méthane. Ces deux zones, schématisées sur la **figure 4-1**, sont :

- une couche superficielle située à l'interface gaz/liquide, au sein de laquelle la concentration en méthane dissous est élevée. Cette zone constitue donc la source majoritaire de cristaux par germination primaire. Sur l'épaisseur du film $\delta = D/k_l$, de l'ordre de quelques dizaines de microns, la concentration en gaz dissous décroît de C_{ext} à C_b .

- le cœur de la solution (ou bulk), au sein duquel la concentration en méthane dissous reste constante, égale à C_b . La concentration varie cependant au voisinage du cristal en croissance. En effet, la concentration d'équilibre (C_{eq}) est imposée par les conditions thermodynamiques appliquées (soit la température T), puisque le système méthane /eau /hydrate est monovariant.

Cette zone est également le siège d'une germination primaire, mais beaucoup plus modérée que dans le film superficiel. L'expression de la vitesse de germination primaire B_l est donc la somme de ces deux contributions.

IV-2-1-2- Expression de la vitesse de germination

Les germes primaires ont un diamètre de l'ordre du nanomètre [MERSMANN, 1994]. Ils sont donc beaucoup plus petits que les particules d'hydrates observées au cours des expériences (de l'ordre de la dizaine de μm). Aussi, nous supposons dans la suite que les germes primaires ont une taille nulle.

IV-2-1-2-a- Modèle de VOLMER

La vitesse de germination primaire s'exprime localement à partir du modèle de [VOLMER, 1926], suivant :

$$B_l(C) = \left(\frac{df(0)}{dt} \right)_{GI} = k_l \exp \left(- \frac{B}{\ln^2 S} \right) \quad (\text{Eq. 4-7})$$

- Dans le bulk, la sursaturation est constante, égale à $S_b = C_b / C_{eq}$. La vitesse de germination primaire s'exprime alors selon :

$$B_{l,2} = k_l \exp \left(- \frac{B}{\ln^2 S_b} \right) \quad (\text{Eq. 4-8})$$

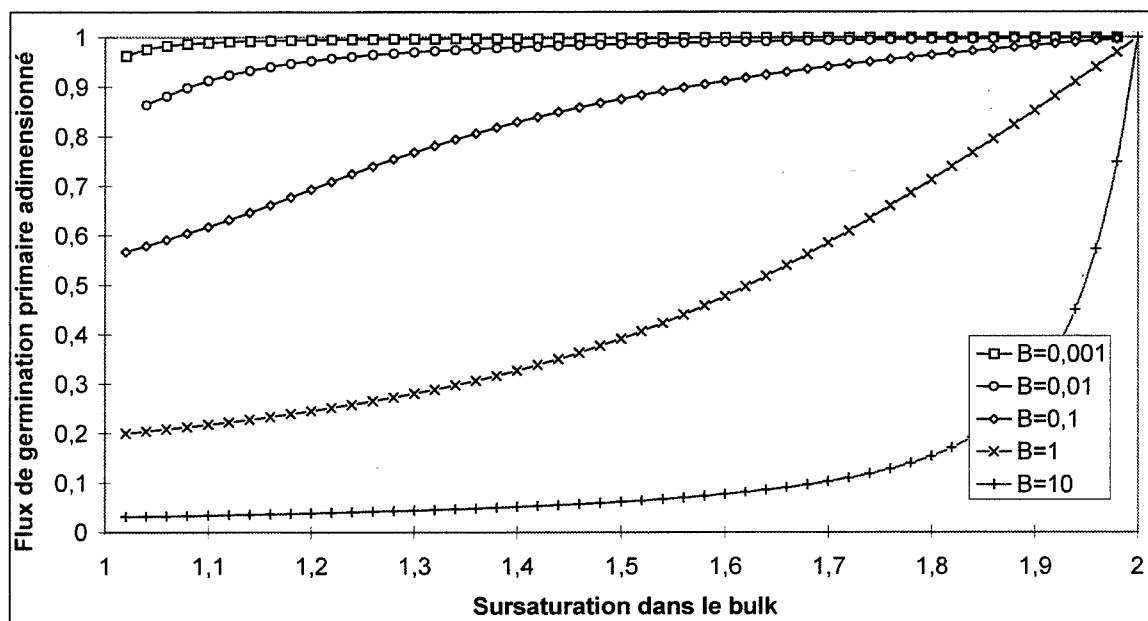


Figure 4-2 : Evolution de la vitesse de germination primaire adimensionnée dans le film avec la sursaturation dans le bulk, pour une sursaturation maximale $S_M = 2$.

- Dans la couche superficielle, un gradient de sursaturation s'établit. Devant la faible épaisseur du film, nous supposons que ce gradient est constant, soit :

$$S(z) = S_M - \frac{S_M - S_b}{\delta} z, \text{ où } S_M = C_{ext}/C_{eq} \text{ est la sursaturation maximale.}$$

En tenant compte de cette variation de sursaturation, nous pouvons calculer la vitesse de création des particules dans le film suivant :

$$\left(\frac{dNp}{dt} \right)_1 = \Sigma \int_0^\delta k_1 \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S(z)}\right) dz, \text{ où } \Sigma \text{ est la surface de l'interface gaz/liquide.}$$

Ramenée à l'unité de volume réactionnel, cette grandeur fournit la vitesse de germination primaire due au film :

$$B_{I,1} = \frac{\Sigma}{V_L} k_1 \int_0^\delta \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S(z)}\right) dz = ak_1 \delta \int_0^1 \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 [S_M + (S_b - S_M)x]}\right) dx, \quad (\text{Eq. 4-9})$$

$$\text{avec } a = \frac{\Sigma}{V_L} \text{ et } x = z/\delta.$$

Cette intégrale n'est pas calculable analytiquement, mais nous pouvons déterminer son allure numériquement. La **figure 4-2** représente l'évolution de la germination primaire adimensionnée $B_{I,1}(S_b)/B_{I,1}(S_M)$ en fonction de S_b . Nous nous sommes placés dans un cas courant, pour lequel la pression appliquée est double de la pression d'équilibre, soit $S_M = 2$ et nous avons fait varier la constante B sur une large gamme de valeurs.

Nous constatons que quelle que soit la valeur de B , la vitesse de germination primaire $B_{I,1}$ est toujours non nulle. La surface supérieure est toujours en contact avec le gaz, la sursaturation locale S_M résultante suffit à initier la germination.

La variation de la vitesse de germination avec la sursaturation est faible pour les faibles valeurs de B et plus marquée pour les fortes valeurs de B .

Enfin, d'après l'allure des courbes, il est possible, en première approximation d'exprimer la vitesse de germination primaire dans le film suivant une loi du type :

$$B_{I,1} = b_0 + k_{I,1}(C_b - C_{eq})^q \quad (\text{Eq. 4-10})$$

Pour les faibles valeurs de B , nous pourrions prendre $q = 0$

Pour les valeurs intermédiaires de B , nous aurons $q \approx 1$

Enfin, les fortes valeurs de B seront représentées par un exposant $q > 1$.

Cette expression simplifiée est valable sur une faible gamme de sursaturation. Nous allons néanmoins voir qu'elle peut se justifier à partir d'une autre formulation de la vitesse locale de germination primaire.

IV-2-1-2-b- Modèle simplifié pour la germination primaire

Nous reprenons pour ce modèle, l'expression locale simplifiée de la vitesse de germination primaire proposée par [RANDOLPH et LARSON, 1988]. Celle-ci relie les vitesses locales de germination et de croissance suivant : $B_I = k_I G^n$ où k_I et n sont des constantes.

En exprimant la vitesse de croissance sous la forme d'une loi puissance $G = k_g (C - C_{eq})^p$, nous avons alors l'expression locale de la vitesse de germination primaire :

$$B_I = k_I k_g^n \Delta C^{np} \quad (\text{Eq. 4-11})$$

où $\Delta C = C - C_{eq}$ est la force motrice de la croissance (et par conséquent de la germination).

En intégrant à nouveau sur l'épaisseur du film, nous obtenons alors la contribution de la couche superficielle à la germination primaire :

$$B_{I,1} = k_I k_g^n a \delta \int_0^1 (\Delta C_M + (\Delta C_b - \Delta C_M)x)^{np} dx \text{ avec } \Delta C_b = C_b - C_{eq} \text{ et } \Delta C_M = C_{ext} - C_{eq}$$

L'intégration analytique donne alors

$$B_{I,1} = \frac{k_I k_g^n a \delta (\Delta C_b^{np+1} - \Delta C_M^{np+1})}{(np+1)(\Delta C_b - \Delta C_M)} \quad \text{pour } \Delta C_b \neq \Delta C_M \quad (\text{Eq. 4-12a})$$

$$B_{I,1} = k_I k_g^n a \delta \Delta C_M^{np} \quad \text{pour } \Delta C_b = \Delta C_M \quad (\text{Eq. 4-12b})$$

Dans la majorité des cas, nous avons $\Delta C_b \neq \Delta C_M$. Nous pouvons alors reformuler la vitesse de germination primaire due au film suivant :

$$B_{I,1} = b_0 + b (\Delta C_b), \text{ avec } b (\Delta C_b) = 0 \text{ lorsque } (\Delta C_b) = 0.$$

Nous retrouvons ici une expression de la vitesse de germination primaire due au film analogue à celle obtenue à partir de l'expression locale de VOLMER, soit :

$$B_{I,1} = b_0 + k_{I,1} (C_b - C_{eq})^q \quad (\text{Eq. 4-10})$$

IV-2-1-2-c- Expression finale de la vitesse de germination primaire

Nous avons vu que les deux théories permettent d'obtenir une expression simplifiée identique pour la vitesse de germination primaire due au film. La vitesse de germination dans le bulk peut également s'exprimer, en première approximation, en fonction de l'écart à l'équilibre en termes de concentration. Ainsi, la vitesse globale de germination primaire peut se mettre sous la forme :

$$B_I = B_{I,1} + B_{I,2} = b_0 + k_I (C_b - C_{eq})^q \quad (\text{Eq. 4-13})$$

où la valeur minimale du flux de germination (provenant du film superficiel) est alors :

$$b_0 = [B_{I,1}]_{min} = \frac{k_I k_g^n a \delta \Delta C_M^{np}}{np+1} \quad (\text{Eq. 4-14})$$

IV-2-2- Germination secondaire

IV-2-2-1- Germination secondaire catalytique

Dans un premier temps, nous prenons en compte la germination secondaire de type catalytique, qui correspond à la production de germes secondaires par déstabilisation des embryons, due à la présence des cristaux dans la solution. Le débit de particules créées dépend alors de la sursaturation, nous l'exprimerons sous la forme :

$$B_{II} = k_2 M_2 (C - C_{eq})^m \quad (\text{Eq. 4-15})$$

k_2 est une constante qui dépend de la vitesse d'agitation, M_2 est le moment d'ordre 2 de la distribution, caractéristique de la surface totale des particules, et m est une constante de l'ordre de 0,5 à 2,5 en général.

IV-2-2-2- Germination secondaire de contact (attrition)

Nous retiendrons l'attrition comme principale source de germes secondaires de contact, essentiellement due aux chocs entre les cristaux et l'agitateur. Ce mode de production de nucléi est peu sensible à la sursaturation. Nous envisagerons alors une loi de vitesse de la forme :

$$B_{III} = k_3 . M_2 \quad (\text{Eq. 4-16})$$

IV-2-3- Croissance

La croissance cristalline est constituée par l'enchaînement de deux étapes. Tout d'abord la diffusion des espèces dissoutes depuis le bulk de la solution vers la surface du cristal, à travers une couche limite. Nous noterons sa vitesse caractéristique G_{diff} . Ensuite, l'incorporation de l'espèce dissoute au réseau cristallin, qui correspond à la réaction chimique proprement dite. Cette étape a une vitesse notée $G_{réac}$. La **figure 1-8** (§I-2-5) représente les variations de la concentration au voisinage de la surface du cristal.

IV-2-3-1- Croissance cristalline limitée par la diffusion

Dans ce cas, la vitesse de linéaire croissance s'exprime suivant une loi linéaire :

$$G_{diff} = \frac{dR}{dt} = k_{gdiff} (C_b - C_{eq}) = k_{gdiff} \Delta C_b \quad (\text{Eq. 4-17})$$

IV-2-3-1-a- Expression de k_{gdiff}

Le phénomène limitant est la diffusion à travers la couche limite entourant le cristal, on a donc $C_i = C_{eq}$; ou encore $k_{gdiff} \gg k_d$, k_d étant la constante de diffusion à travers la couche limite. Le débit molaire de transfert de matière total s'écrit alors :

$$F_T = 4\pi R^2 . k_d . (C_b - C_{eq}) = \frac{4\pi R^2}{\mathcal{G}_m} G$$

On en tire donc la relation $G_{diff} = k_d . \mathcal{G}_m . (C_b - C_{eq}) = k_{gdiff} (C_b - C_{eq})$

soit finalement :

$$k_{gdiff} = k_d . \mathcal{G}_m \quad (\text{Eq. 4-18})$$

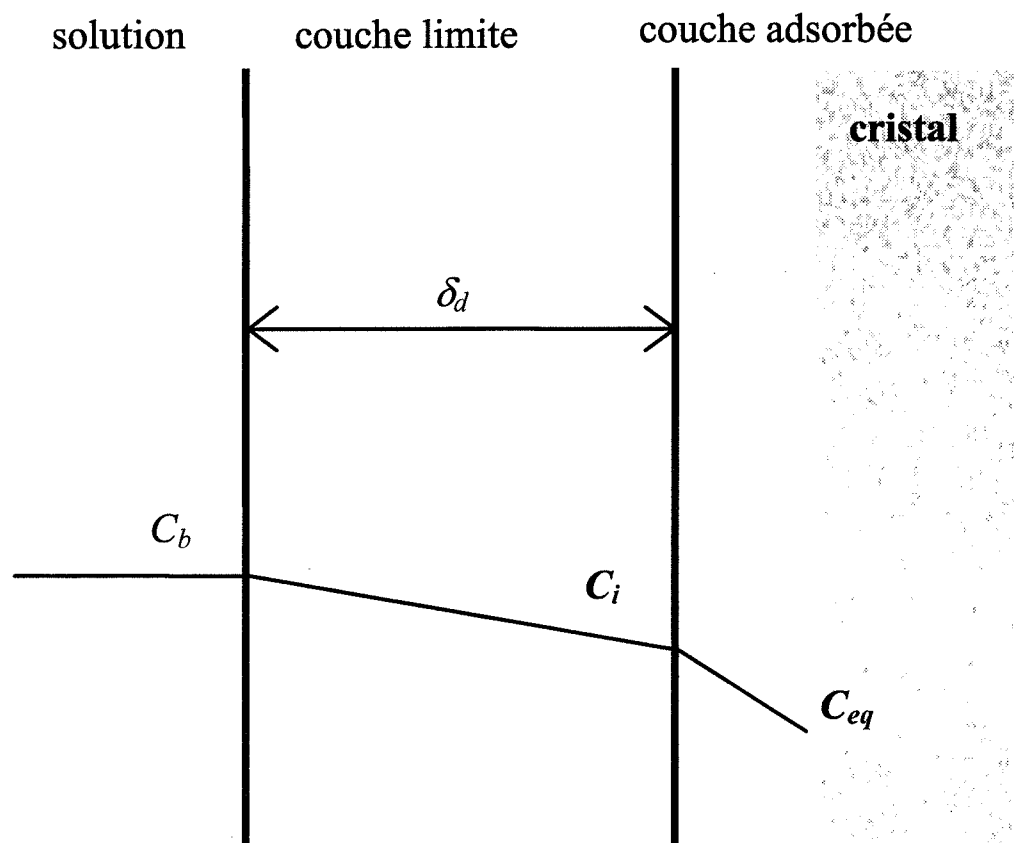


Figure 1-8 : Profil de concentration au voisinage d'un cristal en croissance.

IV-2-3-1-b- Evaluation des constantes de diffusion k_d et de croissance k_{gdiff}

- Il est possible de déterminer le coefficient de transfert de matière en régime turbulent à l'aide de la corrélation de [ARMENANTE et KIRWAN, 1989], adaptée pour des particules de faible taille ($D < 30\mu\text{m}$). Elle relie le nombre de SHERWOOD des particules à leurs nombres de SCHMIDT et de REYNOLDS selon :

$$Sh_p = 2 + 0,52 Re_p^{0,52} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 4-19})$$

$$\text{avec } Sh_p = \frac{k_d \cdot D}{D} \geq 3,5, \quad Sc = \frac{\nu}{D} \text{ et } Re_p = \frac{D^{\frac{4}{3}} \varepsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu} \geq 10^{-2}.$$

- Nous avons repris l'expression de la vitesse spécifique de dissipation d'énergie turbulente selon [BALDI *et al.*, 1978], soit $\varepsilon = N_p \frac{D_a^5 \omega^3}{V_L}$.

Les autres grandeurs caractéristiques sont :

le diamètre de l'agitateur	$D_a = 0,0714 \text{ m},$
la viscosité cinématique de l'eau (à 0°C)	$\nu = 1,787 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
la diffusivité moléculaire du méthane dans l'eau	$D = 9,673 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [WILKE et CHANG, 1955]
le volume molaire de l'hydrate de méthane :	$\mathcal{G}_m = 131,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
le volume du milieu réactionnel	$V_L = 10^{-3} \text{ m}^3$
la vitesse angulaire d'agitation :	$\omega(\text{s}^{-1}) = \frac{\omega(\text{tr} / \text{min})}{60} \text{ (soit 5 à } 10 \text{ s}^{-1}\text{)}$

le nombre de puissance de l'agitateur ; on supposera $N_p = 1$ pour une turbine à 4 pales droites.

La constante cinétique de croissance, définie par $k_{gdiff} = k_d \mathcal{G}_m = \frac{Sh_p \cdot D}{D} \mathcal{G}_m$ est alors déduite de l'équation précédente, après réarrangement :

$$k_{gdiff} = 2,54 \times 10^{-13} \cdot \frac{1}{D} + 3,17 \times 10^{-11} D^{-0,31} \omega(\text{tr} / \text{min})^{0,52} \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Eq. 4-20})$$

- Pour pouvoir introduire cette valeur dans le bilan de population et résoudre ce dernier par la méthode des moments, il faut établir une valeur moyenne de la constante cinétique de croissance indépendante du diamètre des particules. Les expériences conduisant à des valeurs : $1\mu\text{m} < D < 100 \mu\text{m}$, nous établissons cette valeur moyenne selon :

$$\tilde{k}_{gdiff} = \frac{\int_{D=10^{-6}}^{D=10^{-4}} k_{gdiff} \cdot dD}{(10^{-4} - 10^{-6})}$$

Il vient alors l'équation finale :

$$\boxed{\tilde{k}_{g\text{ diff}} = 1,18 + 0,077\omega^{0,52}} \text{ cm}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ avec } \omega \text{ en tr/min.} \quad (\text{Eq. 4-20})$$

Nous noterons cette constante simplement k_g' .

- Vérification a posteriori des hypothèses :

Nous caractérisons le régime hydrodynamique de l'écoulement par le nombre de REYNOLDS d'agitation : $Re_A = \frac{\omega(s^{-1})D_a^2}{\nu}$.

A partir des diamètres moyens expérimentaux, compris entre 8 et 15 μm environ, nous pouvons estimer les valeurs maximale et minimale des nombres de REYNOLDS et de SHERWOOD des particules.

Les résultats des calculs sont regroupés dans le **tableau 4-1** suivant :

ω [tr/min]	300	400	500	600
Re_A	$14,3 \times 10^3$	$19,0 \times 10^3$	$23,8 \times 10^3$	$28,6 \times 10^3$
Re_p min	$5,5 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$
Re_p max	$1,27 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$2,12 \times 10^{-1}$	$2,54 \times 10^{-1}$
Sh_p min	3,41	3,64	3,84	4,03
Sh_p max	4,18	4,54	4,85	5,13

Tableau 4-1 : Vérification des hypothèses relatives à l'utilisation de la corrélation de [ARMENANTE et KIRWAN, 1989].

Nous constatons que le régime d'écoulement est turbulent quelle que soit la vitesse d'agitation, et que l'on a $Re_p > 10^{-2}$ et $Sh_p > 3,5$ (sauf pour $\omega = 300$ tr/min et $D = 8 \mu\text{m}$).

L'emploi de cette corrélation pour déterminer la contribution turbulente au transfert de matière se justifie a posteriori dans la presque totalité des cas.

IV-2-3-2- Croissance cristalline limitée par la réaction d'intégration au cristal

Afin de rendre compte d'éventuels effets cinétiques sur la vitesse de réaction (dus aux additifs par exemple), nous introduisons une concentration limite C^* en dessous de laquelle la vitesse de croissance est nulle. La vitesse de croissance s'exprime alors sous la forme :

$$G_{\text{réac}} = k_g'' (C_b - C^*)^p \quad (\text{Eq. 4-22})$$

L'exposant p est de l'ordre de 1 ou 2, en accord avec le modèle de croissance BCF.

La constante k_g'' n'est pas calculable a priori.

IV-2-3-3- Expression générale de la vitesse de croissance

Il est raisonnable de considérer que la vitesse de croissance correspond au minimum des deux vitesses limites définies ci-dessus, soit $G = \min (G_{réac} , G_{diff})$. (Eq. 4-23)

La **figure 4-3** illustre cette approximation.

Deux cas se présentent alors :

- Si $p = 1$, on aura $G_{réac} = k_g''(C_b - C^*)$

Ainsi, sur tout le domaine de concentration, le régime restera diffusionnel si $k_g' < k_g''$, et réactionnel dans le cas contraire.

- Si $p > 1$, on observera un changement de régime pour une concentration critique C_c .

$$C_c = C^* + \left(\frac{k_g'}{k_g''} \right)^{\frac{1}{p-1}} \quad (\text{Eq. 4-24})$$

La croissance sera limitée par la réaction pour les concentrations $C_b < C_c$ et par la diffusion pour les concentrations supérieures.

Il est intéressant de rappeler que G_{diff} est la valeur maximale de la vitesse de croissance.

En effet, lorsque la diffusion est limitante, nous avons alors $G = G_{diff}$

Lorsque c'est la réaction qui est limitante, nous avons, par définition, $G = G_{réac} < G_{diff}$.

Nous avons donc, dans tous les cas, une estimation de la croissance à l'aide de la corrélation précédemment établie.

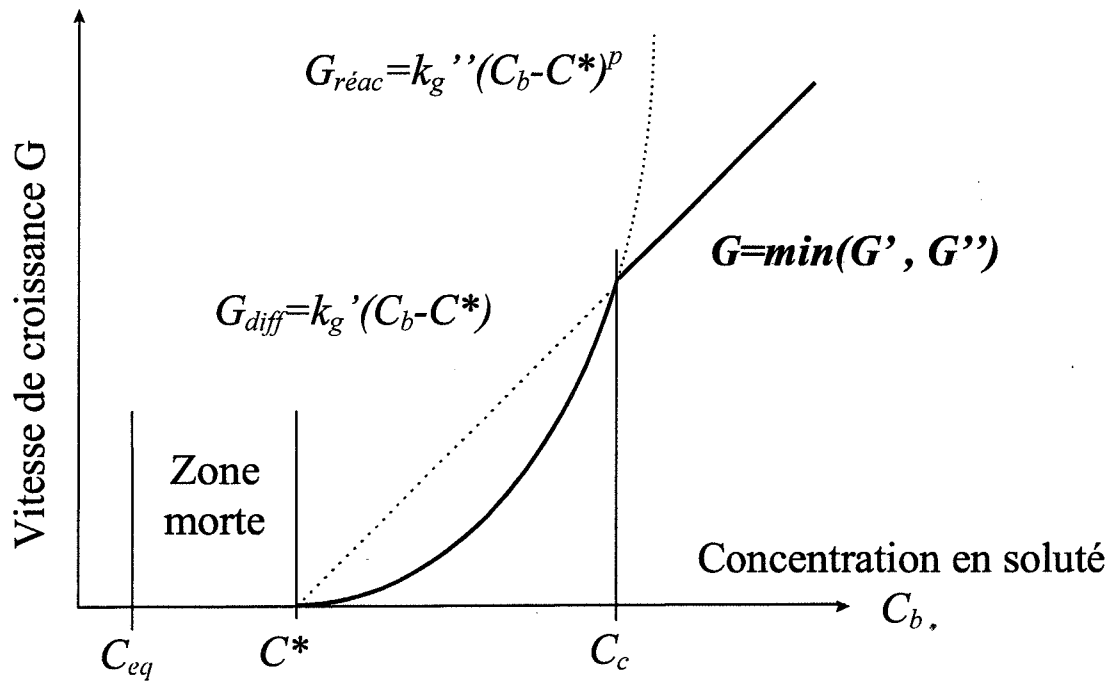


Figure 4-3 : Vitesse de croissance en fonction de la concentration en méthane dissous (cas de $p > 1$).

IV-2-4- Agglomération

IV-2-4-1- Expression du noyau d'agglomération

Nous simplifions le noyau d'agglomération turbulent de SMOLUCHOVSKI suivant :

$$K_{i,j}^0 = \frac{4}{3} \alpha_A \gamma (2\bar{R})^3 \text{ où } \bar{R} = \frac{M_l}{M_0}, \quad [\text{VAN DE VEN et MASON, 1977}]. \quad (\text{Eq. 4-25})$$

IV-2-4-2- Expression du facteur d'efficacité de collision

Comme proposé par [HIGASHITANI *et al.*, 1982, 1983], nous exprimons le terme d'agglomération en faisant intervenir la constante de HAMAKER : A_{Ham} . Celle-ci se calcule à partir des indices de réfraction de l'hydrate de méthane et de l'eau, [GREGORY, 1969]. Nous obtenons alors l'expression :

$$\alpha_A = C_A^{0,18}, \text{ où } C_A = \frac{A_{Ham}}{36\pi\gamma\bar{R}^3}. \quad (\text{Eq. 4-26})$$

Pour un diamètre moyen d'environ 10 μm , nous trouvons $\alpha_A = 3 \times 10^{-4}$. Cette valeur est très faible, car l'eau et l'hydrate ont des structures très proches. Ainsi, il semble que l'agglomération n'ait pas un effet très important sur l'évolution de la population de cristaux.

IV-2-4-3- Expression des intégrales d'agglomération

Il nous faut calculer les termes d'agglomération intervenant dans l'équation aux moments.

Ceux-ci s'expriment suivant l'équation : (Eq. 4-27)

$$A_j = \int_0^\infty R^j A_k dR = \int_0^\infty R^j \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty K(v-v', v') f(v-v') f(v') dv' - f(v) \int_0^\infty K(v, v') f(v') dv' \right\} dR$$

cette équation s'écrit aussi :

$$A_j = \frac{1}{2} \int_0^\infty R^j \int_0^\infty K(v-v', v') f(v-v') f(v') dv' dR - \int_0^\infty R^j f(v) \int_0^\infty K(v, v') f(v') dv' dR$$

Calculons chacun des deux termes séparément en tenant compte du noyau d'agglomération pseudo-constant noté K :

- le terme de droite se simplifie selon :

$$\begin{aligned}\int_0^\infty R^j f(v) \cdot \int_0^\infty K(v, v') \cdot f(v') \cdot dv' \cdot dR &= K \int_0^\infty R^j f(v) \cdot \int_0^\infty f(v') \cdot dv' \cdot dR \\ &= K \int_0^\infty R^j f(v) \cdot M_0 \cdot dR \\ &= K \cdot M_0 \cdot \int_0^\infty R^j f(R) \cdot dR \\ &= K \cdot M_0 \cdot M_j\end{aligned}$$

- le terme de gauche peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \int_0^\infty R^j \int_0^R K(v - v', v') \cdot f(v - v') \cdot f(v') \cdot dv' \cdot dR &= \frac{K}{2} \int_0^\infty R^j \cdot \int_0^R f(v'') \cdot f(v') \cdot dv' \cdot dR \\ &= \frac{K}{2} \int_0^\infty (R'^3 + R''^3)^{\frac{j}{3}} \cdot \int_0^R f(R'') \cdot f(R') \cdot dR' \cdot dR'' \\ &= \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (R'^3 + R''^3)^{\frac{j}{3}} \cdot f(R'') \cdot f(R') \cdot dR' \cdot dR'' \\ &= \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (R^3 + R'^3)^{\frac{j}{3}} \cdot f(R) \cdot f(R') \cdot dR \cdot dR'\end{aligned}$$

Il reste donc l'équation finale, donnant la contribution de l'agglomération à l'équation aux moments :

$$A_j = \int_0^\infty R^j \cdot Ag \cdot dR = \frac{1}{2} \cdot K \int_0^\infty \int_0^\infty (R^3 + R'^3)^{\frac{j}{3}} \cdot f(R) \cdot f(R') \cdot dR \cdot dR' - K \cdot M_j \cdot M_0 \quad (\text{Eq. 4-28})$$

IV-2-4-4- Résolution numérique : approximation du terme d'agglomération

Il est nécessaire de calculer les six premiers moments de f pour résoudre le système différentiel résultant de la transformation du bilan de population. Les seuls termes posant un problème sont ceux provenant des intégrales d'agglomération car il n'existe pas, dans le cas général, d'expression analytique de $(R^3 + R'^3)^{j/3}$. Aussi, nous avons dû recourir à un calcul numérique de certains A_j .

Notons $A_j = \frac{K}{2} Y_j - K \cdot M_j \cdot M_0$ où Y_j représente la double intégrale dans l'expression de A_j . Nous voulons alors exprimer A_j en fonction de $M_j \cdot M_0$ uniquement, c'est à dire établir :

$$Y_j = \beta_j \cdot M_j \cdot M_0. \text{ Cette expression conduit alors à } A_j = K \cdot \left(\frac{\beta_j}{2} - 1 \right) \cdot M_j \cdot M_0.$$

- Le calcul analytique est possible pour les valeurs de j multiples entiers de 3.

* Pour l'ordre 0 :

$$A_0 = \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty f(R).f(R').dR.dR' - K.M_0^2 = \frac{K}{2}.M_0^2 - K.M_0^2 = -\frac{K}{2}M_0^2$$

* Pour l'ordre 3, :

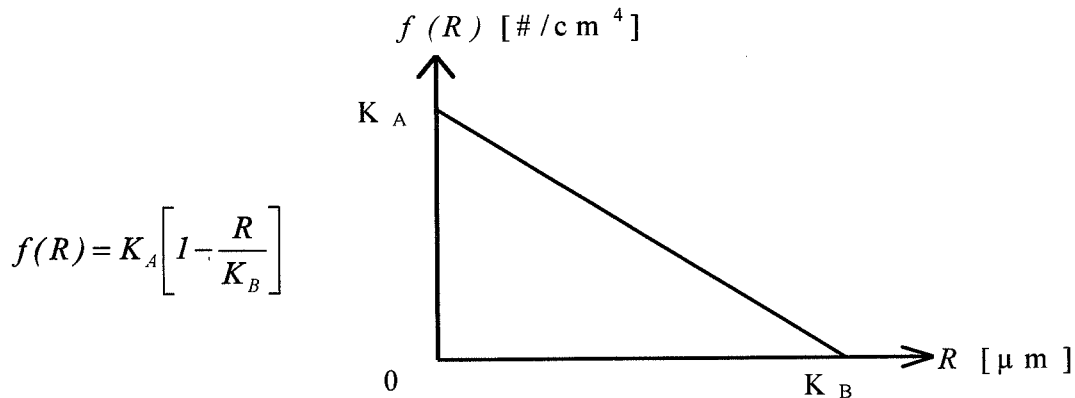
$$\begin{aligned} A_3 &= \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (R^3 + R'^3).f(R).f(R').dR.dR' - K.M_0.M_3 \\ &= \frac{K}{2} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty R^3.f(R).f(R').dR.dR' + \int_0^\infty \int_0^\infty R'^3.f(R).f(R').dR.dR' \right] - K.M_0.M_3 \\ &= \frac{K}{2} \left[2. \int_0^\infty f(R') \left\{ \int_0^\infty R^3.f(R).dR \right\}.dR' \right] - K.M_0.M_3 \\ &= \frac{K}{2} [2.M_0.M_3] - K.M_0.M_3 \\ &= 0 \end{aligned}$$

* Enfin, pour l'ordre 6 :

$$\begin{aligned} A_6 &= \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (R^3 + R'^3)^2.f(R).f(R').dR.dR' - K.M_0.M_6 \\ &= \frac{K}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (R^6 + R'^6 + 2.R^3.R'^3).f(R).f(R').dR.dR' - K.M_0.M_6 \\ &= \frac{K}{2} \left[2.M_6.M_0 + 2. \int_0^\infty \int_0^\infty R^3.R'^3.f(R).f(R').dR.dR' \right] - K.M_0.M_6 \\ &= \frac{K}{2} \left[2.M_6.M_0 + 2. \int_0^\infty R'^3.f(R') \left\{ \int_0^\infty R^3.f(R).dR \right\}.dR' \right] - K.M_0.M_6 \\ &= K.M_3^2 \end{aligned}$$

- Le calcul des autres termes nécessite le recours à une approximation de $f(R)$

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux, nous avons établi :



où K_A et K_B sont des constantes telles que $K_A = f(0) \approx 10^8 \#/\text{cm}^4$ et $K_B \approx 50\mu\text{m} = 5.10^{-3} \text{ cm}$.

Dans un premier temps, nous calculons les moments de f :

$$\begin{aligned}
 M_j &= \int_0^\infty R^j \cdot f(R) \cdot dR = K_A \cdot \int_0^{K_B} R^j \cdot \left[1 - \frac{R}{K_B} \right] \cdot dR \\
 &= K_A \left\{ \left[\frac{R^{j+1}}{j+1} \right]_0^{K_B} - \frac{1}{K_B} \cdot \left[\frac{R^{j+2}}{j+2} \right]_0^{K_B} \right\} \\
 &= K_A \cdot \left[\frac{K_B^{j+1}}{j+1} - \frac{K_B^{j+1}}{j+2} \right]
 \end{aligned}$$

et finalement : $M_j = K_A \cdot \frac{K_B^{j+1}}{(j+1) \cdot (j+2)}$ et $M_0 = \frac{K_A \cdot K_B}{2}$ (Eq. 4-29)

Ensuite, nous pouvons évaluer les Y_j numériquement, puis les β_j et enfin les A_j .

Le calcul se fait simplement par une incrémentation de deux boucles imbriquées, il vient alors les résultats finaux qui sont regroupés dans le **tableau 4-2** :

j	0	1	2	3	4	5	6
M_j	$2,5 \cdot 10^5$	$4,167 \cdot 10^2$	1,042	$3,125 \cdot 10^{-3}$	$1,042 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-8}$	$1,395 \cdot 10^{-10}$
$M_j \cdot M_0$	$6,25 \cdot 10^{10}$	$1,042 \cdot 10^8$	$2,604 \cdot 10^5$	$7,813 \cdot 10^2$	2,604	$9,301 \cdot 10^{-3}$	$3,488 \cdot 10^{-5}$
Y_j	$6,263 \cdot 10^{10}$	$1,539 \cdot 10^8$	$4,625 \cdot 10^5$	$1,564 \cdot 10^3$	5,72	$2,213 \cdot 10^{-2}$	$8,936 \cdot 10^{-5}$
β_j	1	1,476	1,774	2	2,194	2,377	2,559
$\beta_j/2 - 1$	-1/2	-0,262	-0,113	0	0,097	0,188	0,28

Tableau 4-2 : intégrales d'agglomération pour la résolution numérique du système différentiel

IV-3- RESOLUTION DU MODELE

IV-3-1- Résolution numérique du modèle complet

Dans cette section, nous présenterons le système différentiel complet à intégrer, en tenant compte de l'expression des différentes contributions des processus élémentaires, et en particulier des intégrales d'agglomération que nous avons établies au paragraphe précédent. Puis nous décrirons les résultats pertinents obtenus après résolution numérique. Enfin, nous présenterons une rapide analyse paramétrique, permettant de définir l'importance relative des différents processus et leur influence sur l'évolution de la population de cristaux.

IV-3-1-1- Système différentiel complet

Ce système a été limité à l'ordre 6. Il s'exprime alors selon les huit équations du 1^{er} ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} - \frac{K}{2} \cdot M_0^2 \\ \frac{dM_1}{dt} = G \cdot M_0 - 0,262 \cdot K \cdot M_1 \cdot M_0 \\ \frac{dM_2}{dt} = 2 \cdot G \cdot M_1 - 0,113 \cdot K \cdot M_2 \cdot M_0 \\ \frac{dM_3}{dt} = 3 \cdot G \cdot M_2 \\ \frac{dM_4}{dt} = 4 \cdot G \cdot M_3 + 0,097 \cdot K \cdot M_4 \cdot M_0 \\ \frac{dM_5}{dt} = 5 \cdot G \cdot M_4 + 0,188 \cdot K \cdot M_5 \cdot M_0 \\ \frac{dM_6}{dt} = 6 \cdot G \cdot M_5 + K \cdot M_3^2 \\ \frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{ext} - C) - \frac{4 \cdot \pi}{9 \cdot m} \cdot G M_2 \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 4-3})$$

Dans cette partie, afin de simplifier les expressions mathématiques, la croissance est supposée limitée par la diffusion du soluté dans la couche limite entourant les particules, soit $G = G_{diff}$.

Le système différentiel est résolu par intégration numérique à l'aide de la méthode de RUNGE-KUTTA à l'ordre 4. Il est alors possible d'obtenir l'évolution au cours du temps de chacun des moments de la distribution, mais il est plus pertinent de s'intéresser au nombre de particules par unité de volume $N_p = M_0$ et au diamètre moyen $\bar{D} = 2 M_1 / M_0$, puisque ce sont les résultats expérimentaux dont nous disposons. Il est également intéressant de regarder les variations de la sursaturation en méthane dans la solution : $S = C / C_{eq}$.

Cependant, le nombre de paramètres ajustables ne permet pas de déterminer avec certitude le rôle de chaque processus élémentaire, aussi il est plus avantageux de commencer par résoudre un modèle simplifié comprenant uniquement les processus de germination primaire et croissance, puis d'intégrer successivement les autres processus (germination secondaire, attrition et agglomération).

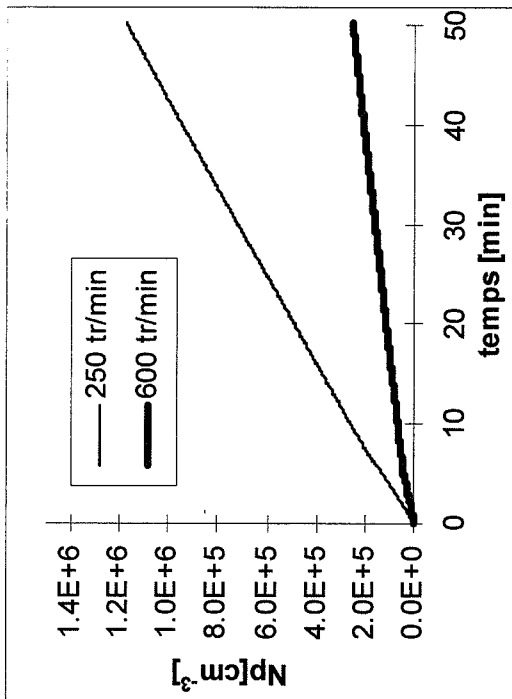


Figure 4-4 a : Nombre de particules par unité de volume

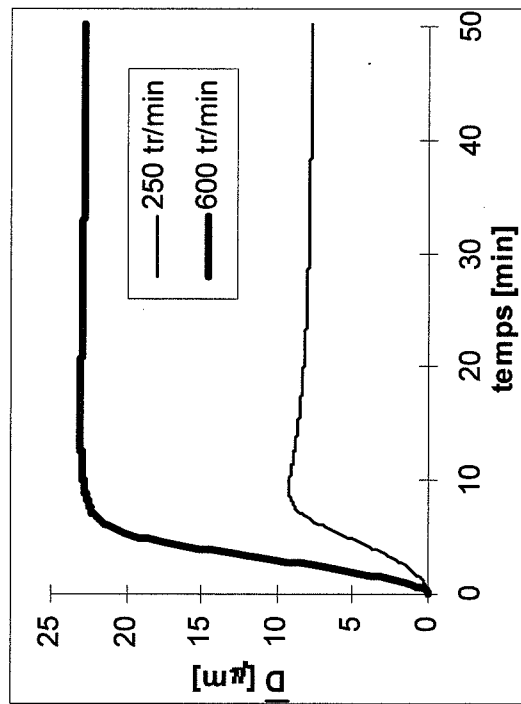


Figure 4-4 b : Diamètre moyen des particules

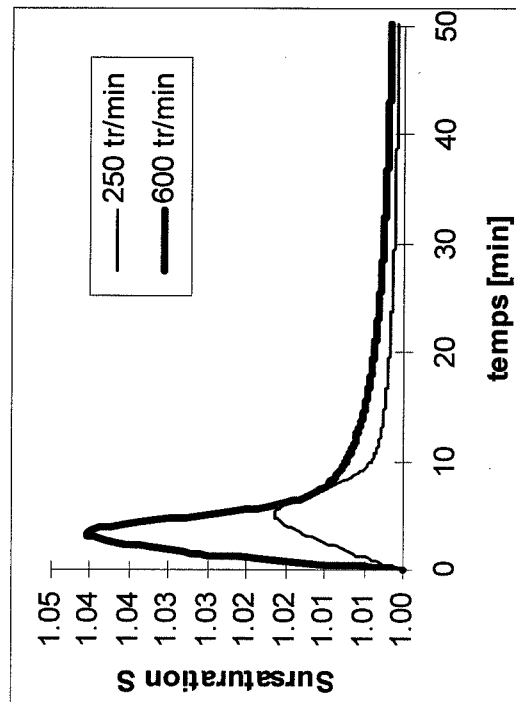


Figure 4-4 c : Sursaturation

Figure 4-4 : Résultat des simulations numériques dans le cas du modèle simplifié germination primaire + croissance.

IV-3-1-2- Modèle simplifié de germination primaire et croissance

Dans cette partie, nous avons supprimé du bilan de population les termes de germination secondaire, attrition et agglomération. Il reste alors un système simple constitué des équations aux quatre premiers moments de la distribution et du bilan molaire en méthane dissous :

$$\begin{aligned}\frac{dM_0}{dt} &= B_I = B_{I,1} + B_{I,2} \\ \frac{dM_1}{dt} &= G.M_0 \\ \frac{dM_2}{dt} &= 2.G.M_1 \\ \frac{dM_3}{dt} &= 3.G.M_2 \\ \frac{dC}{dt} &= k_L a.(C_{ext} - C) - \frac{4.\pi}{9_m}.GM_2\end{aligned}\quad (\text{Eq. 4-30})$$

La résolution numérique de ce système fournit alors les variations du nombre total et du diamètre moyen des particules en fonction de la vitesse d'agitation (qui intervient dans la constante cinétique de croissance k_g), comme le montrent les **figures 4-4 a et b**. Enfin, la **figure 4-4 c** présente la variation de la sursaturation au cours du temps dans les mêmes conditions paramétriques.

Nous observons que la sursaturation passe par un maximum, d'autant plus élevé que la vitesse d'agitation est grande, puis décroît rapidement jusqu'à une valeur proche de 1.

Nous constatons que le nombre de particules augmente assez rapidement en début de simulation, puis ralentit un peu pour atteindre une évolution linéaire. Cette évolution est plus rapide lorsque la vitesse d'agitation est faible.

Enfin, le diamètre moyen augmente rapidement jusqu'à atteindre un palier, de valeur constante D_0 . Le temps précédent l'obtention de cette valeur correspond en théorie au temps de latence, et la valeur D_0 au diamètre moyen initial de la distribution expérimentale. Le comportement à l'égard de la vitesse d'agitation est analogue à celui observé expérimentalement : une augmentation de vitesse d'agitation induit un accroissement du diamètre moyen initial.

Ainsi, en jouant sur les valeurs respectives de k_L et k_g , il est possible d'ajuster la valeur du diamètre initial des particules, en fonction de la vitesse d'agitation.

Ces résultats s'expliquent simplement :

- initialement, le nombre de particules est très faible et le gaz se dissout plus rapidement qu'il n'est consommé par la croissance des cristaux, d'où l'augmentation rapide de la sursaturation, d'autant plus élevée que la vitesse d'agitation est grande, puisque nous sommes en présence d'un processus de dissolution dont la vitesse est proportionnelle à $k_L a$.
- lorsque la sursaturation atteint une valeur suffisante, les processus de germination primaire et croissance prennent alors le dessus. C'est la phase de germination rapide et de forte croissance, caractérisée par une augmentation simultanée du nombre de particules et de leur diamètre moyen. La sursaturation diminue alors progressivement car la consommation de gaz par les cristaux est plus importante que l'apport par l'interface gaz/liquide.

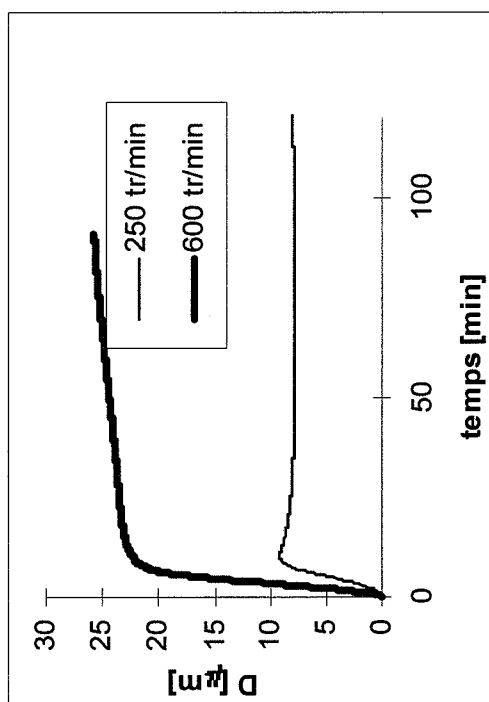
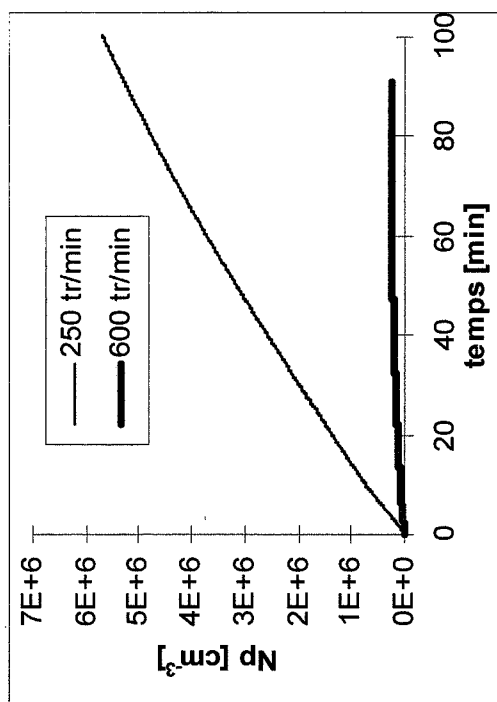


Figure 4-5 : Résultat des simulations numériques dans le cas du modèle « intermédiaire » germination primaire + croissance + agglomération.

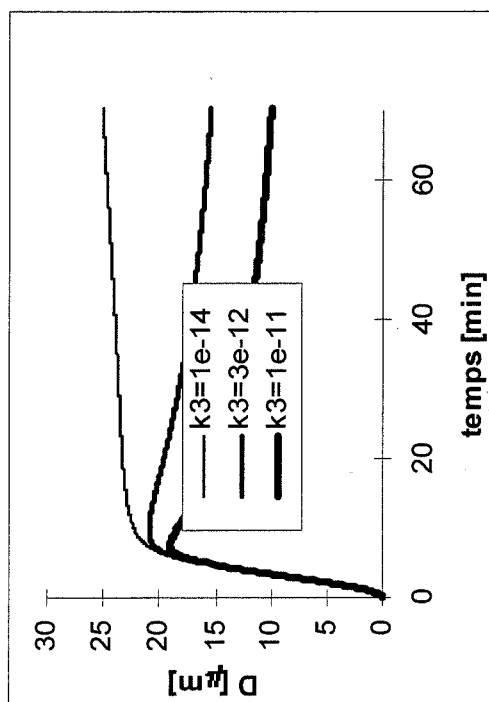
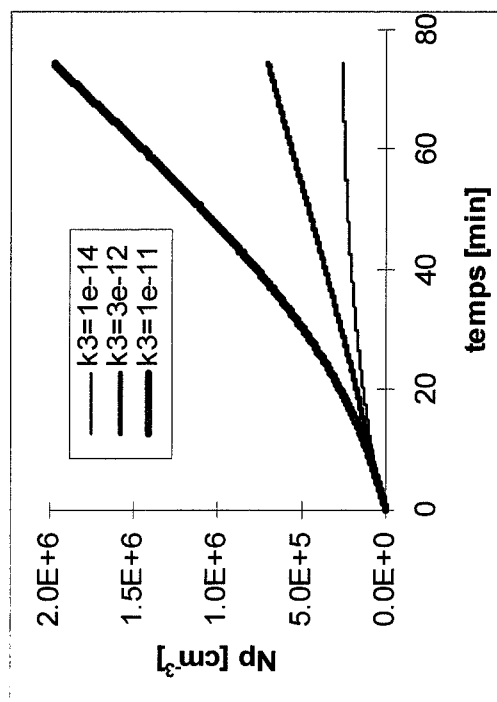


Figure 4-6 : Résultat des simulations numériques dans le cas du modèle « complet » germination primaire + croissance + agglomération + attrition.

- enfin, lorsque la sursaturation devient faible, le nombre de particules continue à augmenter, mais moins rapidement, la vitesse de germination primaire est alors restreinte à sa valeur minimale b_0 , et la croissance se stabilise. Le diamètre moyen de la distribution conserve alors une valeur constante, résultant de l'équilibre entre germination et croissance.

Ainsi, le modèle simplifié germination primaire et croissance conduit à un diamètre moyen constant, incompatible avec les résultats expérimentaux. Il faut introduire un autre processus élémentaire afin d'expliquer les variations du diamètre moyen au cours du temps observée expérimentalement. Une décroissance peut être obtenue par l'intermédiaire d'une autre source de cristaux, et une augmentation peut être engendrée par l'agglomération des particules.

IV-3-1-3- Modèle « intermédiaire » de germination primaire, croissance et agglomération

Nous considérons dans cette partie que la seule source de cristaux est la germination primaire. L'agglomération induit une diminution du nombre total de particules, et une augmentation du diamètre moyen. Nous avons reporté sur les **figures 4-5 a et b** l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du temps, pour les deux vitesses d'agitation précédemment testées.

Nous constatons que l'agglomération a une efficacité relativement faible pour une faible vitesse d'agitation, et beaucoup plus marquée à vitesse d'agitation élevée. Ce comportement ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux concernant le comportement du diamètre moyen et du nombre de particules à l'égard de la vitesse d'agitation. Il faut alors introduire en plus une seconde source de cristaux, afin de rendre compte de l'augmentation plus rapide du nombre de particules à forte vitesse d'agitation.

IV-3-1-4- Modèle complet : germination primaire et secondaire, croissance et agglomération

Nous considérons donc tous les processus, en regroupant sous le terme germination secondaire à la fois la germination secondaire vraie, l'attrition et la fragmentation des cristaux.

Nous ne présenterons pas toutes les courbes simulées, obtenues en envisageant successivement tous les types de germination secondaire possibles, mais montrerons simplement le cas particulier de l'attrition (**figures 4-6 a et b**).

Nous constatons que cette source de cristaux secondaires permet de rendre compte d'une augmentation explosive du nombre de cristaux, ainsi qu'une décroissance du diamètre moyen.

IV-3-1-5- Conclusion sur le modèle numérique

L'analyse paramétrique du modèle nous a permis de déterminer l'influence relative des différents processus impliqués dans la cristallisation de l'hydrate de méthane. En particulier, elle a montré qu'il est nécessaire de faire intervenir simultanément la germination primaire, pour initier le nombre de particules, la croissance pour générer une taille de particules. Ensuite l'agglomération permet de simuler l'évolution du nombre de particules à faible vitesse d'agitation, et la germination secondaire permet d'ajuster les variations du diamètre moyen et du nombre de particules à forte vitesse d'agitation. Cependant, le grand nombre de paramètres ajustables, ainsi que les expressions incertaines de certains processus (essentiellement la germination secondaire) ne permet pas de déterminer exactement le rôle individuel de chaque processus élémentaire.

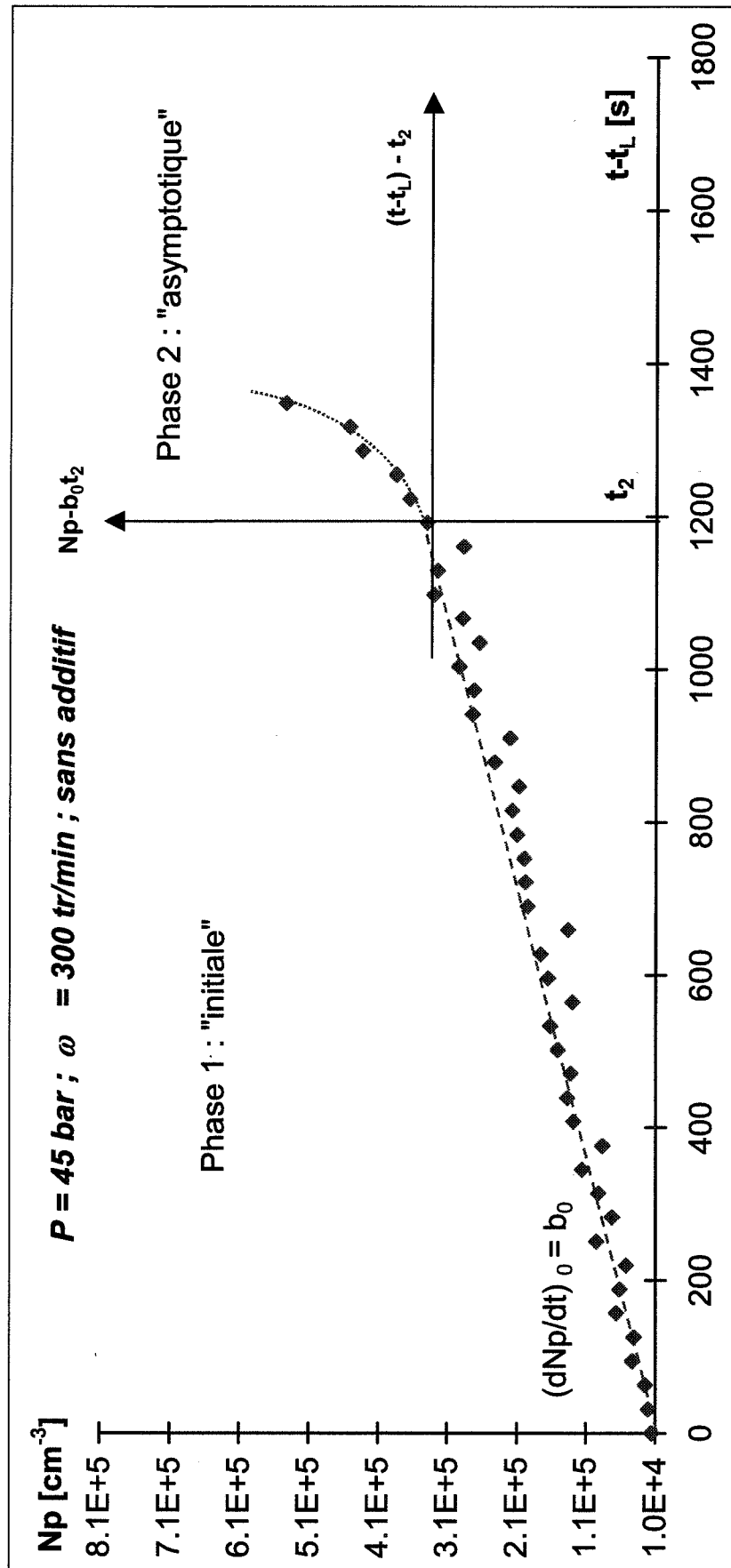


Figure 4-7 : Définition des cas limites du modèle : instants initial et asymptotique.

IV-3-2- Résolution analytique du modèle simplifié : comportements initial et asymptotique

IV-3-2-1- Introduction

Les simulations numériques consomment beaucoup de temps sans toutefois permettre de déterminer des valeurs exactes des différents paramètres introduits dans le modèle. En effet, la quantité de résultats expérimentaux est insuffisante pour autoriser l'ajustement de toutes les constantes, et nous avons vu que nous pouvons simplement donner des tendances pour le comportement du nombre de particules et de leur diamètre moyen.

Nous voulons donc, dans cette partie, développer une méthode de résolution approchée, qui permettrait de déterminer plus rapidement les influences relatives des différents processus. Nous avons ainsi simplifié le modèle en omettant les processus d'agglomération (nous avons vu que ce phénomène a une efficacité relativement faible), puis nous avons développé le calcul analytique pour deux cas limites :

- Les premiers stades de la cristallisation, que nous qualifierons de comportement initial, pour lesquels nous supposerons que les seuls phénomènes à considérer sont la germination primaire et la croissance des cristaux,
- les stades ultérieurs, que nous qualifierons de comportement asymptotique, pour lesquels d'autres phénomènes de production de nouveaux cristaux sont susceptibles d'apparaître.

Ces deux phénomènes sont illustrés sur la **figure 4-7** représentant l'évolution au cours du temps du nombre de particules dans le cas d'une expérience sans additif menée à 45 bar et 300 tr/min. Nous constatons effectivement l'existence de deux phases : la phase initiale durant laquelle le nombre particules évolue linéairement et la phase asymptotique marquée par une augmentation brutale de la vitesse de germination, et une « explosion » du nombre de particules.

IV-3-2-2- Etude des instants initiaux : modèle simplifié de germination primaire

Au début de la cristallisation, la sursaturation est élevée, la germination primaire et la croissance auront donc un rôle conséquent sur le bilan de population. Par contre, le nombre de particules est relativement faible, et par conséquent la surface des particules (proportionnelle au moment d'ordre 2 de la distribution). Ainsi, les phénomènes de germination secondaire et attrition seront peu développés, et constitueront une source négligeable de nouveaux cristaux. En examinant les résultats expérimentaux dans cette zone, nous pouvons alors déterminer l'importance relative de processus de germination primaire et de croissance cristalline. Le modèle simplifié que nous avons présenté au paragraphe **IV-2-1-2** sera appliqué ici.

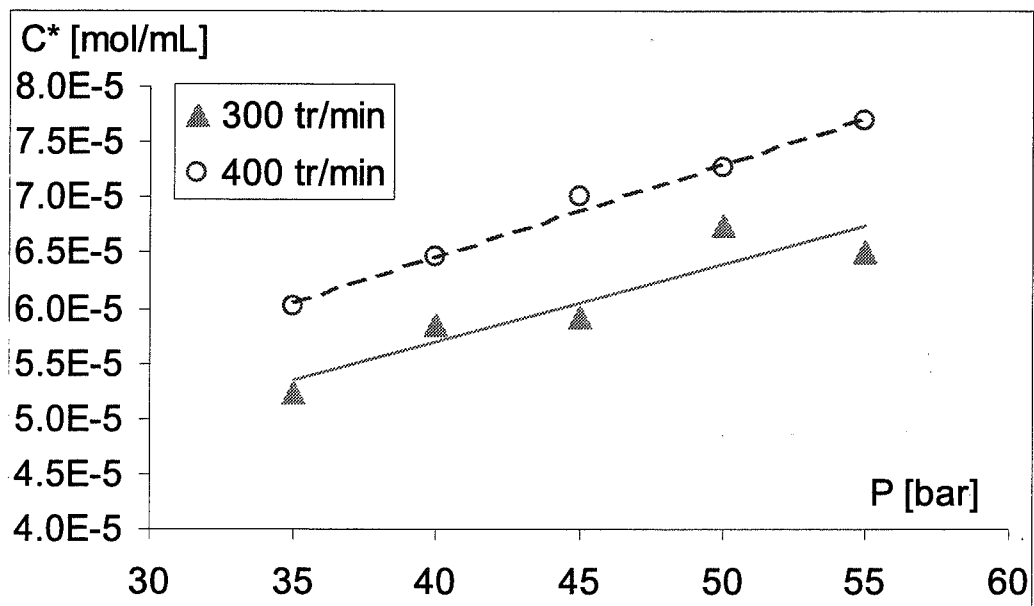


Figure 4-8 : Evolution de la concentration en méthane dissous avec la pression dans le cas de l'eau seule.

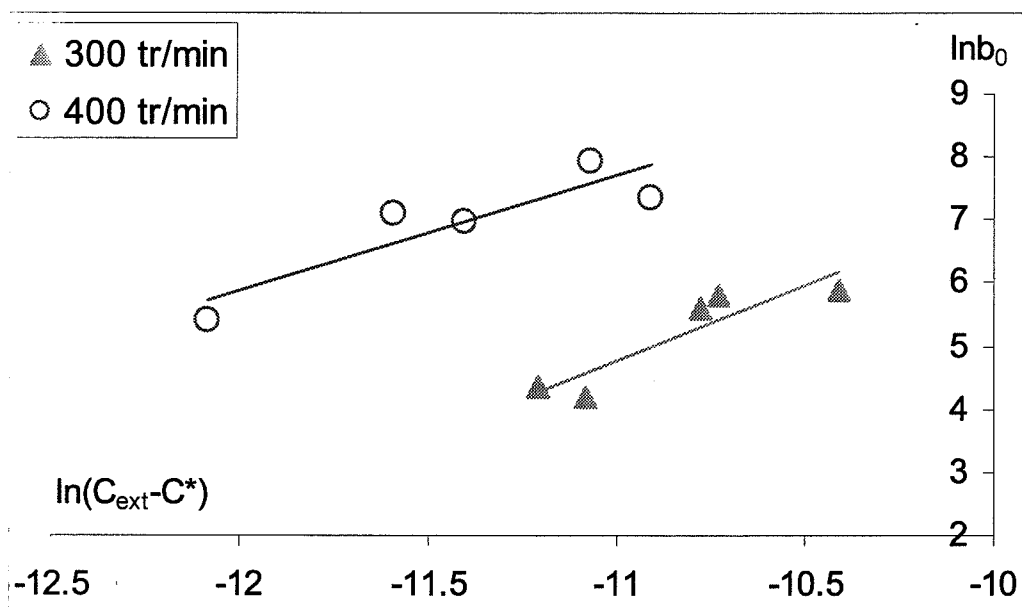


Figure 4-9 : Détermination de la constante np dans le cas de l'eau seule.

IV-3-2-2-a- Détermination de la zone morte pour la croissance

Les mesures expérimentales montrent que l'on atteint une vitesse de consommation constante, que nous avons qualifiée de stationnaire : r_c .

Nous pouvons alors en déduire la concentration en méthane dans le bulk, puisque nous avons :

$$r_c / V_L = k_L a (C_{ext} - C^*) \quad (\text{Eq. 4-31})$$

Les valeurs de la constante de transfert gaz/liquide ont été obtenues expérimentalement en l'absence de cristaux, les valeurs des concentrations d'équilibre de dissolution (C_{ext}) et de croissance C_{eq} sont calculées à partir de l'équation de [KRICHEVSKY et KAZARNOVSKY, 1935].

Nous avons alors rassemblé les résultats obtenus dans le cas de l'eau pure sur la **figure 4-8**, et dans le **tableau 4-3** suivant :

	Pression [bar]					
	29,04	35	40	45	50	55
C_{cv} [mol /mL]	$5,54 \times 10^{-5}$	$6,58 \times 10^{-5}$	$7,39 \times 10^{-5}$	$8,11 \times 10^{-5}$	$8,83 \times 10^{-5}$	$9,51 \times 10^{-5}$
ω [tr/min]						
$k_L a$ [s ⁻¹]	300	0,00106				
	400	0,00542				
$r_c V_L$ [mol /mL /s]	300	$1,44 \times 10^{-8}$	$1,63 \times 10^{-8}$	$2,33 \times 10^{-8}$	$2,22 \times 10^{-8}$	$3,19 \times 10^{-8}$
	400	$3,07 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-8}$	$6,03 \times 10^{-8}$	$8,45 \times 10^{-8}$	$9,92 \times 10^{-8}$
$C_{cv} - C^* = r_c / V_L / k_L a$ [mol /mL]	300	$1,36 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-5}$
	400	$5,67 \times 10^{-6}$	$9,23 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-5}$
C^* [mol /mL]	300	$5,22 \times 10^{-5}$	$5,85 \times 10^{-5}$	$5,92 \times 10^{-5}$	$6,74 \times 10^{-5}$	$6,51 \times 10^{-5}$
	400	$6,02 \times 10^{-5}$	$6,47 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$7,27 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$
$S^* = C^* / C_{eq}$	300	0,942	1,055	1,067	1,216	1,174
	400	1,085	1,166	1,262	1,312	1,386

Tableau 4-3 : Détermination expérimentale de la concentration en méthane dissous.

Nous constatons que la concentration en méthane dissous garde une valeur supérieure à la concentration théorique d'équilibre de cristallisation. A vitesse d'agitation fixée, plus la pression augmente, plus la concentration en gaz dissous augmente. De même à pression donnée, plus la vitesse d'agitation augmente, plus la concentration C^* est élevée.

		Teneur en PVP K30 (%)									
	ω [tr/min]	0	0,05	0,2	0,5	0,8	1,0	1,3			
r_c / V_L	300	$2,33 \times 10^{-8}$	$8,15 \times 10^{-9}$	$7,13 \times 10^{-9}$	$4,61 \times 10^{-9}$		$5,30 \times 10^{-9}$				
	400	$6,03 \times 10^{-8}$	$3,66 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-8}$	$1,48 \times 10^{-8}$	$1,96 \times 10^{-9}$	$6,09 \times 10^{-9}$	$7,98 \times 10^{-9}$			
$C_{ext} - C^* = r_c / V_L / k_L a$	300	$2,20 \times 10^{-5}$	$7,69 \times 10^{-6}$	$6,73 \times 10^{-6}$	$4,35 \times 10^{-6}$		$5,00 \times 10^{-6}$				
	400	$1,11 \times 10^{-5}$	$6,76 \times 10^{-6}$	$5,57 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-6}$	$3,61 \times 10^{-7}$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$			
$\ln(C_{ext} - C^*)$	300	-10,72	-11,78	-11,91	-12,35		-12,21				
	400	-11,41	-11,90	-12,10	-12,81	-14,83	-13,70	-13,43			
C^*	300	$5,91 \times 10^{-5}$	$7,34 \times 10^{-5}$	$7,44 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$		$7,61 \times 10^{-5}$				
	400	$7,00 \times 10^{-5}$	$7,44 \times 10^{-5}$	$7,55 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^{-5}$	$8,08 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-5}$			
$S^* = C^* / C_{eq}$	300	1,07	1,32	1,34	1,38		1,37				
	400	1,26	1,34	1,36	1,41	1,46	1,44	1,44			
b_0	300	241,0	86,7	166,7	99,3	1,5	30,0				
	400	207,0	210,4	141,2	63,5	13,8	47,2	133,0			
$\ln b_0$	300	5,48	4,46	5,12	4,60	0,41	3,40				
	400	5,33	5,35	4,95	4,15	2,62	3,85	4,89			

Tableau 4-6 : Influence de la PVP dissoute initialement sur la concentration en méthane dissous et sur la vitesse de germination primaire, à 45 bar

IV-3-2-2-b- Détermination de la vitesse de germination primaire

Nous reprenons ici le modèle simplifié permettant d'exprimer la vitesse de germination primaire minimale, due au film superficiel. Ce flux s'écrit :

$$b_0 = B_{l,1min} = \frac{k_l k_g^n a \delta \Delta C_M^{np}}{(np + 1)} \quad (\text{Eq. 4-14})$$

D'autre part, nous connaissons la valeur expérimentale de b_0 , elle est déterminée à partir de l'évolution du nombre de particules à l'instant initial, suivant :

$$b_0 = \left(\frac{dNp}{dt} \right)_0 \quad (\text{Eq. 4-32})$$

Ainsi, en traçant $\ln(B_{l,1min})$ en fonction de $\ln(\Delta C_M)$, (**figure 4-9**), nous pouvons déterminer le produit np .

Les résultats sont rassemblés dans le **tableau 4-4** suivant :

	ω [tr/min]	Pression [bar]				
		35	40	45	50	55
$C_{ext}-C^* = r_c / V_L / k_l a$ [mol /mL]	300	$1,36 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-5}$
	400	$5,67 \times 10^{-6}$	$9,23 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-5}$
$\ln(C_{ext}-C^*)$	300	-11,2	-11,1	-10,7	-10,8	-10,4
	400	-12,1	-11,6	-11,4	-11,1	-10,9
b_0 [# /mL /s]	300	77,8	66,7	337	267	359
	400	219	$1,20 \times 10^3$	$1,07 \times 10^3$	$2,80 \times 10^3$	$1,58 \times 10^3$
$\ln b_0$	300	4,4	4,2	5,8	5,6	5,9
	400	5,4	7,1	7,0	7,9	7,4

Tableau 4-4 : Détermination de la vitesse de germination primaire dans le film.

Le calcul des pentes des droites interpolées permet alors de donner les valeurs des exposants suivantes :

ω [tr/min]	300	400
np	2,395	1,836
Coefficient de régression R^2	0,8292	0,7984

Tableau 4-5 : détermination de la constante np dans le cas de l'eau seule.

Ces valeurs sont relativement conformes aux résultats de la littérature, puisque généralement la puissance n est de l'ordre de 1 à 3 et la puissance p vaut entre 1 et 2.

		Teneur en PVP K30 (%)							
	ω [tr/min]	0	0,05	0,2	0,5	0,8	1,0		
r_c / V_l [mol /mL /s]	300	$3,18 \times 10^{-8}$	$1,55 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-8}$	$1,64 \times 10^{-8}$	$1,16 \times 10^{-8}$		
	400	$9,92 \times 10^{-8}$	$5,93 \times 10^{-8}$	$5,33 \times 10^{-8}$	$5,38 \times 10^{-8}$	$7,39 \times 10^{-8}$	$3,08 \times 10^{-8}$		
$C_{exr} - C^* = r_c / V_l / k_{l,a}$ [mol /mL]	300	$3,00 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$		
	400	$1,83 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$	$9,83 \times 10^{-6}$	$9,93 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-6}$		
$\ln(C_{exr} - C^*)$	300	-10,41	-11,13	-11,05	-11,14	-11,08	-11,42		
	400	-10,91	-11,42	-11,53	-11,52	-11,20	-12,08		
C^*	300	$6,51 \times 10^{-5}$	$8,05 \times 10^{-5}$	$7,93 \times 10^{-5}$	$8,06 \times 10^{-5}$	$7,97 \times 10^{-5}$	$8,42 \times 10^{-5}$		
	400	$7,68 \times 10^{-5}$	$8,42 \times 10^{-5}$	$8,53 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$8,15 \times 10^{-5}$	$8,95 \times 10^{-5}$		
$S^* = C^* / C_{eq}$	300	1,17	1,45	1,43	1,45	1,44	1,52		
	400	1,39	1,52	1,54	1,54	1,47	1,61		
b_0	300	359,2	195,6	76,3	351,0	333,3	65,0		
	400	1575,0	271,3	757,0	176,1	200,0	155,0		
$\ln b_0$	300	5,88	5,28	4,33	5,86	5,81	4,17		
	400	7,36	5,60	6,63	5,17	5,30	5,04		

Tableau 4-7 : Influence de la PVP dissoute initialement sur la concentration en méthane dissous et sur la vitesse de germination primaire, à 55 bar

IV-3-2-2-c- Influence de la PVP K30

Nous avons reproduit ces calculs dans le cas de solutions de PVP K30, pour les deux pressions 45 et 55 bar et les deux vitesses d'agitation 300 et 400 tr/min.

Dans ces conditions, nous avons toujours les mêmes valeurs pour

- la concentration d'équilibre de dissolution :

P [bar]	29,04	45	55
C_{ext} [mol /mL]	$5,54 \times 10^{-5}$	$8,11 \times 10^{-5}$	$9,51 \times 10^{-5}$

- la constante de transfert gaz/liquide :

ω [tr/min]	300	400
$k_L a$ [s^{-1}]	0,00106	0,00542

Nous avons calculé la concentration du méthane en solution C^* à partir des mesures de vitesses de consommation stationnaires, en appliquant la même méthode que précédemment. Les résultats sont reportés dans les **tableaux 4-6 et 4-7** relatifs aux deux pressions étudiées.

- **Concentration en méthane dissous C^***

Nous avons représenté sur les **figures 4-10 a et b**, l'évolution de la concentration en méthane dissous avec la pression pour différents teneurs en PVP et pour les deux valeurs de la vitesse d'agitation.

Nous constatons avant tout que les sensibilités à la pression et à la vitesse d'agitation sont analogues à celles observées pour l'eau seule : une augmentation de la pression ou de la vitesse d'agitation induit une augmentation de C^* .

D'autre part, nous observons que la présence d'additif induit également une augmentation de la concentration en méthane dissous, ce qui va bien dans le sens d'une réduction de la vitesse de croissance. Comme dans le cas des mesures de vitesses de consommation gazeuse, l'influence de l'additif est surtout visible par rapport aux résultats obtenus sans inhibiteur. Ensuite, l'augmentation de la concentration en additif génère une augmentation de C^* beaucoup plus modérée.

Si nous reportons les valeurs de C^* en fonction de la teneur en inhibiteur, pour les deux valeurs de la pression (**figures 4-11 a et b**), nous vérifions ce résultat. Nous notons effectivement une augmentation brutale de C^* due à la présence de la PVP (teneur minimale 0,05%), puis ensuite, lorsque la teneur en additif augmente, une valeur pratiquement constante de la concentration en gaz dissous.

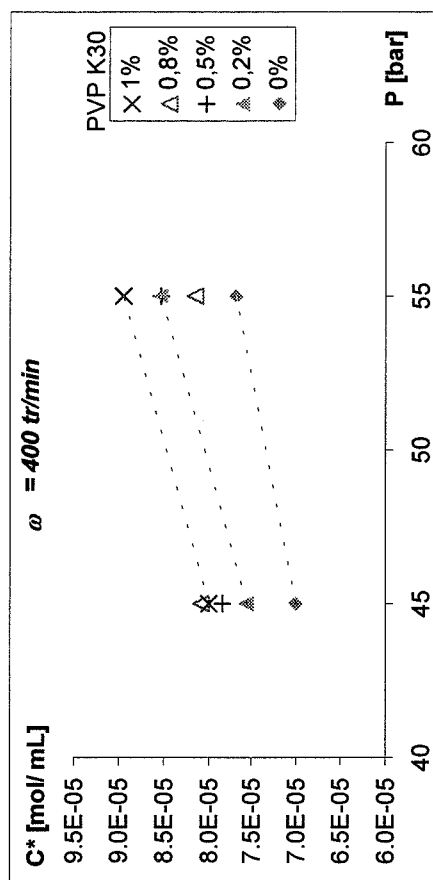
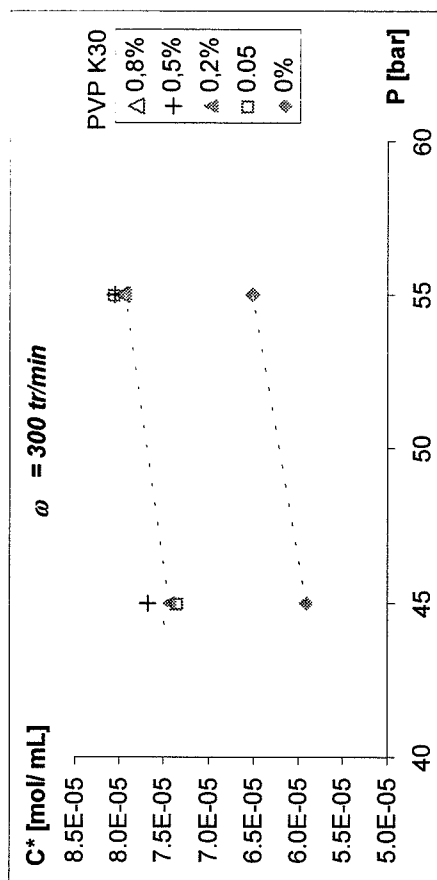


Figure 4-10 : Evolution de la concentration en méthane dissous avec la pression pour différents teneurs en PVP K30 à 300 tr/min (4-10 a) et à 400 tr/min (4-10 b)

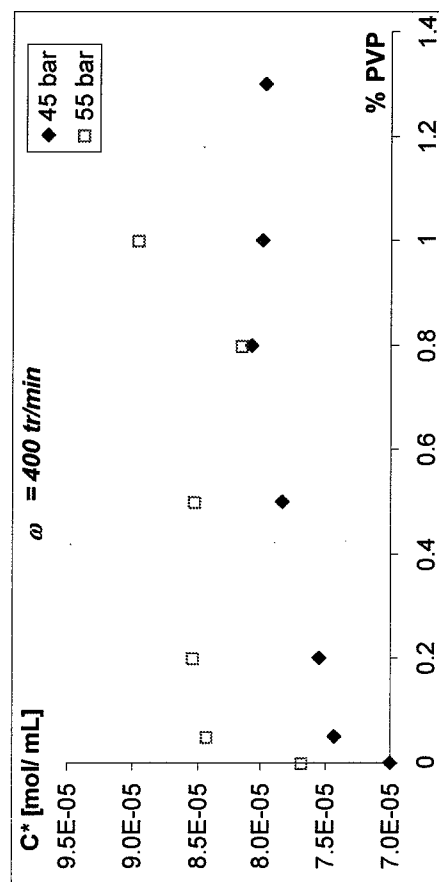
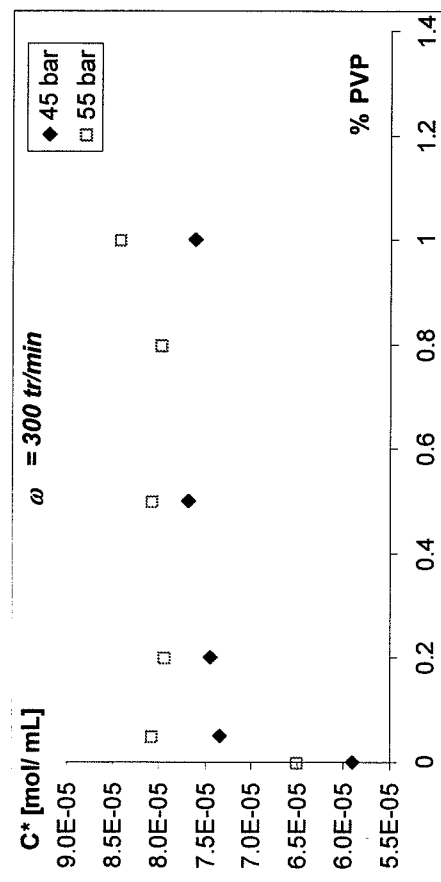


Figure 4-11 : Evolution de la concentration en méthane dissous avec la teneur en PVP K30 pour les deux pressions étudiées à 300 tr/min (4-11 a) et à 400 tr/min (4-11 b)

- **Vitesse de germination primaire**

Comme dans le cas de l'eau seule, nous avons établi, pour chacune des conditions expérimentales, les valeurs de $B_{l,min}$ et de ΔC_M (tableaux 4-6 et 4-7). Nous avons alors représenté (figures 4-12 a et b), pour chaque teneur en inhibiteur, la courbe $\ln(B_{l,min})$ en fonction de $\ln(\Delta C_M)$, en considérant que la variation de la force motrice était uniquement due à la variation de pression.

Nous observons alors que l'ensemble des points sont regroupés et qu'il est possible de les interpoler par une seule droite. Ce résultat est intéressant car il semble indiquer que la PVP n'a pas d'effet sur la valeur du coefficient $k_l k_g^n a \delta / (np + 1)$.

Nous avons alors reporté sur la figure 4-13 l'ensemble de ces points (en éliminant toutefois la valeur obtenue en l'absence d'additif), en considérant cette fois-ci que la variation de force motrice peut être due indifféremment à la variation de pression ou de concentration en additif.

Nous avons obtenu deux droites, selon la vitesse d'agitation, dont les caractéristiques sont :

ω [tr/min]	300	400
np	0,556	0,789
Coefficient de régression R^2	0,2112	0,74

Tableau 4-8 : détermination de la constante np en présence de PVP K30.

Nous constatons donc que la puissance np est plus faible que dans le cas de l'eau seule, ce qui confirme un effet de l'inhibiteur sur la germination primaire et/ou sur la croissance.

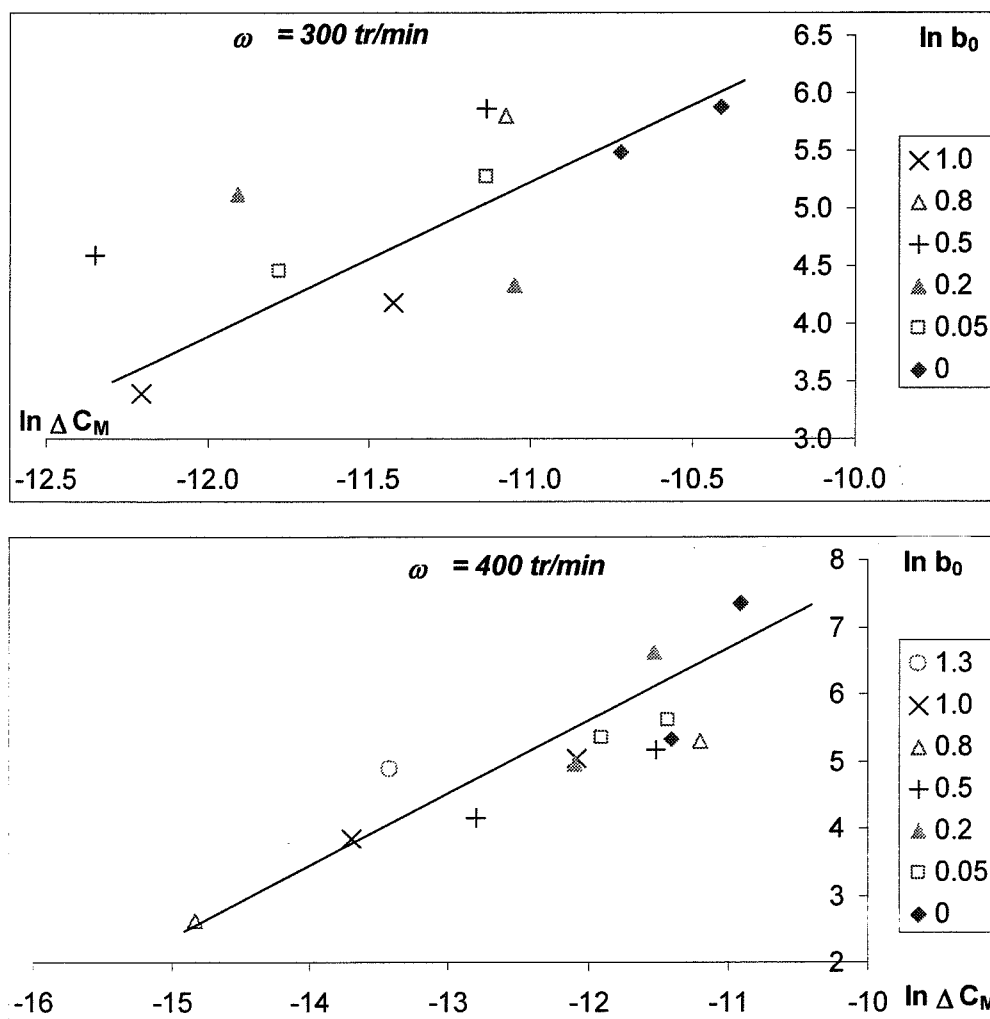


Figure 4-12 : Détermination de la constante np en fonction de la pression pour différentes teneurs en PVP K30 à 300 tr/min (4-12 a) et à 400 tr/min (4-12 b)

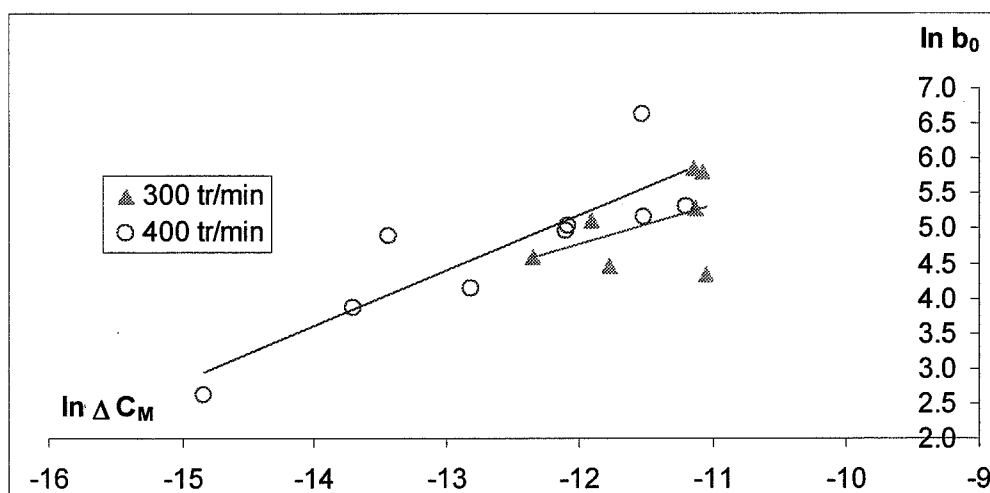


Figure 4-13 : Détermination de la constante np dans le cas de la PVP K30 (les variations de la force motrice ΔC_M incluent à la fois les variations de la pression et celles de la teneur en inhibiteur).

IV-3-2-3- Etude du comportement asymptotique du modèle

Nous développons ici un modèle simplifié, qui ne prend pas en compte l'agglomération des cristaux. Il reste donc les processus de germination primaire, germination secondaire, attrition et croissance des particules. Le but de cette partie est de déterminer l'évolution au cours du temps des moments de la distribution afin d'identifier le processus de germination prépondérant asymptotiquement.

IV-3-2-3-a- Présentation du modèle simplifié

Les équations du problème sont réduites au système différentiel suivant :

$$\begin{aligned}\frac{dC(t)}{dt} &= k_L a(C_{ext} - C_b(t)) - \frac{4\pi}{g_m} G(C(t)) M_2(t) \\ \frac{dM_0(t)}{dt} &= B_I(C_b(t)) + B_{II}(C_b(t)) + B_{III}(M_2(t)) \\ \frac{dM_1(t)}{dt} &= G M_0(t) \\ \frac{dM_2(t)}{dt} &= 2 G M_1(t)\end{aligned}\quad (\text{Eq. 4-33})$$

IV-3-2-3-b- Résolution asymptotique du modèle

Nous savons que la vitesse de consommation reste constante durant un temps long. Aussi, nous pouvons supposer que la concentration dans le bulk garde la valeur constante C^* tout au long du processus (sauf initialement). Lorsque le temps devient très grand, la vitesse de croissance des cristaux tend donc vers 0. Nous supposons qu'elle décroît en fonction du temps sous la forme d'une loi puissance : $G = K_G t^\alpha$ avec $K_G > 0$ et $\alpha < 0$.

D'autre part, la vitesse de croissance s'exprime sous la forme : $G = k_g (C_b - C^*)^p = k_g \Delta C_b^p$

Nous en déduisons alors la force motrice asymptotique de la croissance $\Delta C_b = \left(\frac{K_G}{k_g} \right)^{\frac{1}{p}} t^{\frac{\alpha}{p}}$.

Cette expression est toujours valable car l'exposant p est strictement positif. (Eq. 4-34)

De plus, la concentration en méthane dissous étant constante, le bilan de matière se simplifie asymptotiquement suivant :

$$G(C(t)) M_2(t) = \frac{g_m k_L a(C_{ext} - C_b(t))}{4\pi} = A \quad (\text{Eq. 4-35})$$

La résolution analytique du système par substitutions successives conduit alors à :

$$M_2(t) = \frac{A}{K_G t^\alpha} \quad (\text{Eq. 4-36})$$

$$\frac{dM_2(t)}{dt} = \frac{-A\alpha}{K_G} t^{-1-\alpha} = 2K_G t^\alpha M_1(t)$$

soit
$$M_1(t) = \frac{-A\alpha}{2K_G^2} t^{-(2\alpha+1)} \quad (\text{Eq. 4-37})$$

$$\frac{dM_1(t)}{dt} = \frac{A\alpha(2\alpha+1)}{2K_G^2} t^{-(2\alpha+2)} = K_G t^\alpha M_0(t)$$

soit
$$M_0(t) = \frac{A\alpha(2\alpha+1)}{2K_G^3} t^{-(3\alpha+2)} \quad (\text{Eq. 4-38})$$

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = \frac{-A\alpha(2\alpha+1)(3\alpha+2)}{2K_G^3} t^{-(3\alpha+3)} = B_I + B_{II} + B_{III}$$

Enfin, le rayon moyen s'exprime pour $\alpha \neq -\frac{1}{2}$ suivant :
$$\bar{R}(t) = \frac{M_1}{M_0} = \frac{-K_G}{2\alpha+1} t^{\alpha+1} \quad (\text{Eq. 4-39})$$

Le cas $\alpha = -1/2$ conduit à des résultats absurdes, puisqu'il implique alors que le moment d'ordre un soit constant, et donc que le moment d'ordre zéro soit nul, ce qui signifie que nous n'avons pas de particules. De plus, nous savons que le nombre de particules augmente continuellement. Ainsi, l'exposant $-(3\alpha+2)$ dans l'expression de M_0 est toujours positif, ce qui conduit à $\alpha < -2/3$, et exclut donc le cas mathématique interdit.

Nous pouvons alors envisager trois cas limites selon le processus de germination prédominant asymptotiquement.

- **Germination primaire prépondérante**

La vitesse de germination primaire s'exprime sous la forme :

$$B_I = B_{I,1} + B_{I,2} = b_0 + k_I \Delta C_b^q \text{ avec } b_0 = B_{I1\min} = \frac{k_1 k_g^n a \delta \Delta C_M^{np}}{(np+1)} \quad (\text{Eq. 4-14})$$

Avec l'expression de la force motrice asymptotique, il vient alors :
$$B_I = b_0 + k_I \left(\frac{K_G}{k_g} \right)^{\frac{q}{p}} t^{\frac{\alpha q}{p}} \quad (\text{Eq. 4-40})$$

Les exposants p et q étant positifs et l'exposant α négatif, lorsque le temps devient grand, nous pouvons négliger le terme en $t^{\frac{\alpha q}{p}}$ devant la constante b_0 . Il reste donc $B_I \approx b_0$.

Nous pouvons alors identifier les deux expressions de la vitesse de germination :

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = \frac{-A\alpha(2\alpha+1)(3\alpha+2)}{2K_G^3} t^{-(3\alpha+3)} = b_0$$

Cette expression conduit à $3\alpha + 3 = 0$ d'où

$$\boxed{\alpha = -1.}$$

Nous en déduisons alors : $b_0 = \frac{A}{2K_G^3}$ d'où

$$K_G = \left(\frac{A}{2b_0} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\vartheta_m k_L (np+1)}{8\pi k_l k_g^n \delta} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta C_M^{\frac{1-np}{3}} \quad (\text{Eq. 4-41})$$

et les expressions finales :

$$Np = M_0 = b_0 t = \frac{A}{2K_G^3} t \quad (\text{Eq. 4-42})$$

et

$$\boxed{\bar{R} = \frac{M_l}{M_0} = K_G} \quad (\text{Eq. 4-43})$$

Nous retrouvons les résultats des simulations numériques effectuées sur le modèle simplifié germination primaire + croissance.

• Attrition prépondérante

Notons avant tout que si l'attrition existe, autrement dit si $k_3 \neq 0$, alors elle l'emporte asymptotiquement sur tous les autres processus de germination. En effet, le moment d'ordre 2 augmente constamment, alors que les termes en ΔC_b tendent vers 0.

L'expression de la vitesse de germination est $B_{III} = k_3 M_2(t)$. Dans ce cas le système se résout suivant :

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = \frac{-A\alpha(2\alpha+1)(3\alpha+2)}{2K_G^3} t^{-(3\alpha+3)} = B_{III} = k_3 M_2(t) = \frac{k_3 A}{K_G} t^{-\alpha}$$

Par identification, nous obtenons alors $3\alpha + 3 = \alpha$, d'où

$$\boxed{\alpha = -3/2}$$

Il reste alors

$$K_G = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{k_3}} \quad (\text{Eq. 4-44})$$

Le nombre de particules tend asymptotiquement vers :

$$Np = M_0 = \frac{3A}{2K_G^3} t^{\frac{5}{2}} \quad (\text{Eq. 4-45})$$

et le rayon moyen vers

$$\boxed{\bar{R}(t) = \frac{K_G}{2} t^{-\frac{1}{2}}} \quad (\text{Eq. 4-46})$$

- **Germination secondaire catalytique prépondérante**

Nous avons alors l'expression de la vitesse de germination : $B_{II} = k_2 M_2(t) \Delta C_b^m$.

L'identification des deux expressions de la germination conduit alors à :

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = \frac{-A\alpha(2\alpha+1)(3\alpha+2)}{2K_G^3} t^{-(3\alpha+3)} = B_{II} = k_2 M_2(t) \Delta C_b^m = \frac{k_2 A}{K_G} \left(\frac{K_G}{k_g} \right)^{\frac{m}{p}} t^{\alpha(\frac{m}{p}-1)}$$

Nous identifions alors les deux termes, et il vient $3\alpha+3 = \alpha(1-\frac{m}{p})$ (Eq. 4-47)

Deux cas sont possibles :

- $m/p = 1$ d'où $\alpha = -1$ et nous nous retrouvons dans le cas d'un nombre de particules proportionnel au temps, et d'un rayon moyen indépendant du temps, analogue à une germination primaire prépondérante.
- $\alpha = -\frac{3}{(2+\frac{m}{p})}$. Notons que nous retrouvons le cas $m/p = 1$ conduisant à $\alpha = -1$.

Les exposants m et p étant positifs, cette expression est donc toujours valable.

Nous voyons enfin que si $m = 0$, nous retrouvons l'expression $\alpha = -3/2$ correspondant à l'attrition prépondérante.

Les expressions pour le nombre de particules par unité de volume et le rayon moyen asymptotiques deviennent alors :

$$Np = M_0 = \frac{3A}{2K_G^3} \frac{4-\frac{m}{p}}{\left(2+\frac{m}{p}\right)^2} t^{\frac{5-2\frac{m}{p}}{2+\frac{m}{p}}} \quad (\text{Eq. 4-48})$$

$$\text{et } \bar{R}(t) = \frac{K_G \left(\frac{m}{p} + 2 \right)}{\frac{m}{p} - 4} t^{\frac{\frac{m}{p}-1}{\frac{m}{p}+2}} \quad (\text{Eq. 4-49})$$

avec $\frac{m}{p} \neq 4$, ce qui correspond à nouveau à $\alpha \neq -\frac{1}{2}$. A nouveau, le nombre de particules

étant en continuelle augmentation, nous avons $\frac{5-2\frac{m}{p}}{2+\frac{m}{p}} > 0$, soit $m/p < 2,5$.

Ce cas interdit n'est donc jamais rencontré.

• **Récapitulation des expressions asymptotiques de la vitesse de germination**

L'expression totale de la germination est pour $\alpha \neq -\frac{1}{2}$:

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} = \left[b_0 + k_1 \left(\frac{K_G}{k_g} \right)^{\frac{q}{p}} t^{\frac{\alpha q}{p}} \right] + \frac{\mathcal{G}_m k_L a \Delta C_M}{4\pi K_G} \left[k_2 \left(\frac{K_G}{k_g} \right)^{\frac{m}{p}} t^{\alpha \left(\frac{m}{p} - 1 \right)} + k_3 t^{-\alpha} \right] \quad (\text{Eq. 4-50})$$

Nous observons donc qu'il existe différents cas asymptotiques, selon les valeurs respectives des constantes k_1, k_2, k_3, m et p .

Ces différents cas limites sont récapitulés dans le **tableau 4-9**.

		α	$Np \propto$	$\bar{R} \propto$	Processus prédominant
$k_3 \neq 0$	$\frac{m}{p} = 0$	$\alpha = -\frac{3}{2}$	$\propto t^{\frac{5}{2}}$	$\propto t^{-\frac{1}{2}}$	attrition
$k_3 = 0$	$\frac{m}{p} < 1$	$\alpha = -\frac{3}{(2 + \frac{m}{p})}$	$\propto t^{\frac{s-2\frac{m}{p}}{2+\frac{m}{p}}}$	$\propto t^{\frac{\frac{m}{p}-1}{\frac{m}{p}+2}}$	germination secondaire catalytique
$k_3 = 0$	$\frac{m}{p} \geq 1$ ou $k_2 = 0$	$\alpha = -1$	$\propto t$	$= K_G = \left(\frac{\mathcal{G}_m k_L (np + 1)}{8\pi k_1 k_g^n \delta} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta C_M^{\frac{1-np}{3}}$	germination primaire dans le film

Tableau 4-9 : Récapitulation de la dépendance asymptotique à l'égard du temps du nombre de particules et du rayon moyen.

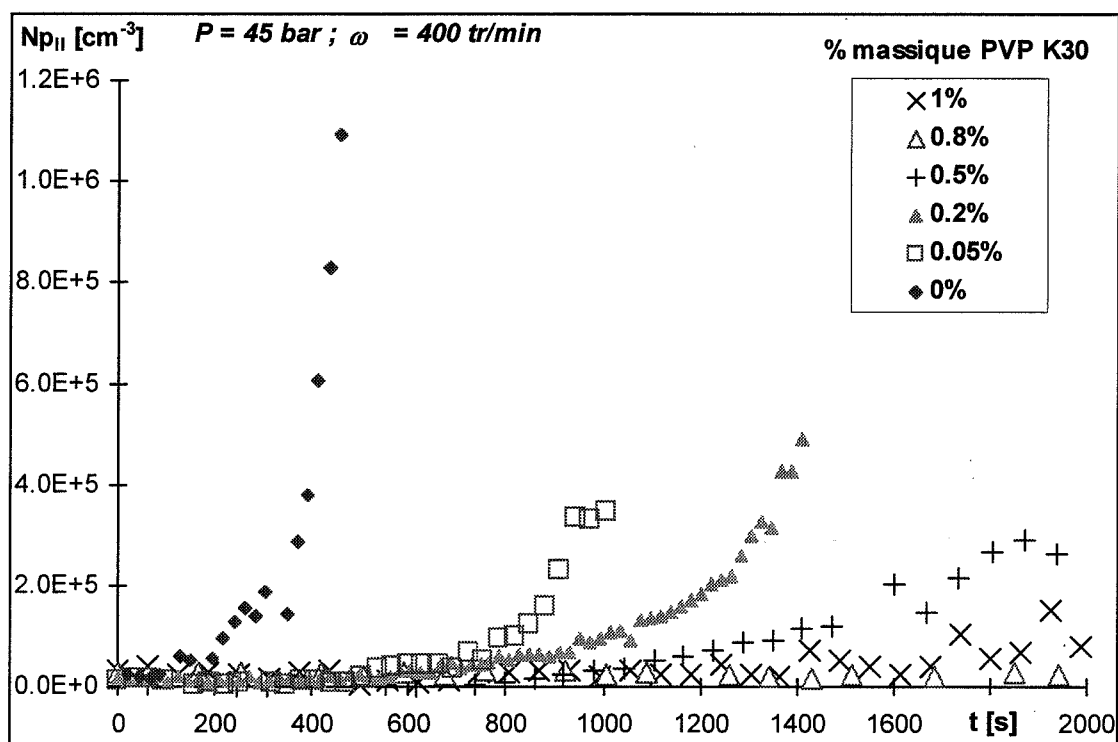


Figure 4-14: Evaluation de la germination « secondaire » : $Np_{II}(t) = Np(t) - b_0 t$

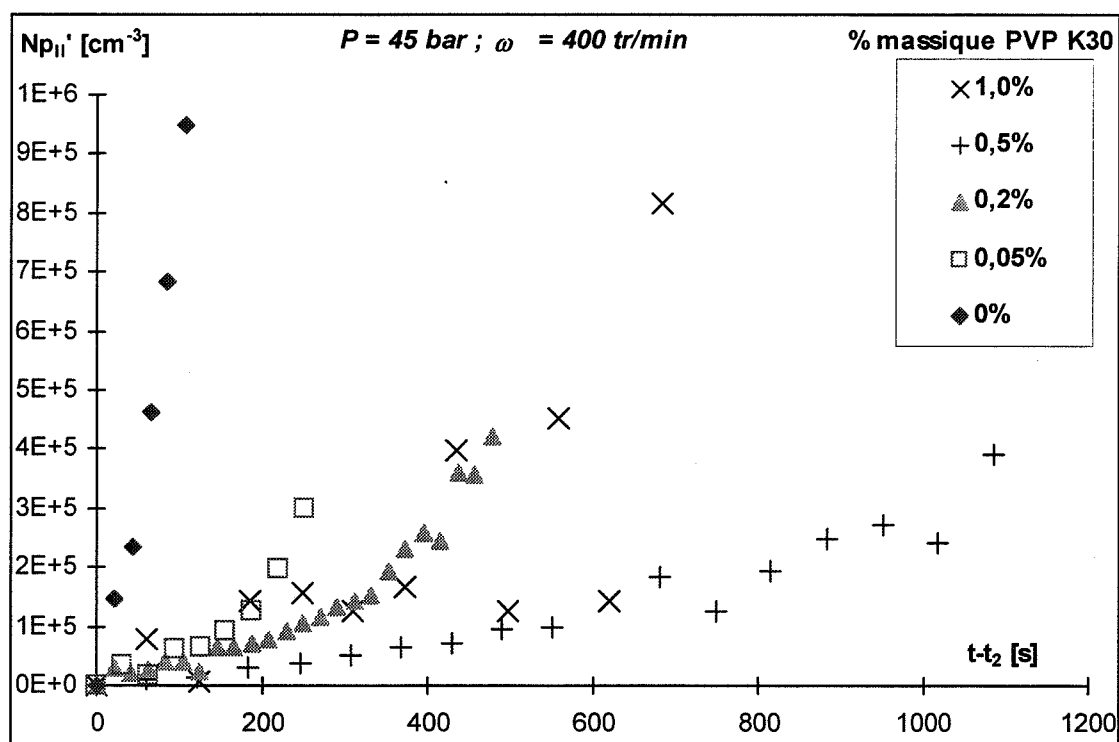


Figure 4-15 : Evaluation de la germination « secondaire » asymptotique :

$$Np_{II}' = Np - b_0(t - t_2)$$

IV-3-2-3-c- Confrontation aux résultats expérimentaux

L'observation des courbes représentant l'évolution au cours du temps du nombre de particules (figures 3-28 à 3-31, § III-4-2-2-b) révèle que dans la majorité des cas nous n'avons pas des droites (mises à part les expériences à forte teneur en additif). Ainsi, nous pouvons immédiatement exclure la germination primaire en tant que seul processus asymptotique.

Afin de déterminer quel type de germination secondaire l'emporte, il est intéressant de modifier les courbes précédentes en retranchant la part due à la germination primaire.

En effet, en l'absence d'agglomération, nous avons vu que le nombre de particules évolue selon :

$$\frac{dNp(t)}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} = b_0 + k_1(C_h - C^*)^q + k_2M_2(C_h - C^*)^m + k_3M_2 \quad (\text{Eq. 4-51})$$

Nous pouvons alors décomposer cette expression sous la forme de deux termes, le premier représentant la part de la germination primaire et le second celle de la germination secondaire.

Nous avons alors l'expression asymptotique suivante :

$$\frac{dNp(t)}{dt} = \frac{dNp_I}{dt} + \frac{dNp_{II}}{dt} = b_0 + k_1(C_h - C^*)^q + k_2M_2(C_h - C^*)^m + k_3M_2 \quad (\text{Eq. 4-52})$$

avec les valeurs asymptotiques :

$$\frac{dNp_I}{dt} = b_0 + k_1(C_h - C^*)^q \approx b_0 \quad \text{et} \quad \frac{dNp_{II}}{dt} = k_2M_2(C_h - C^*)^m + k_3M_2 \quad (\text{Eqs. 4-53 \& 4-54})$$

Le premier terme s'intègre simplement selon $Np_I(t) = b_0t$ et nous pouvons alors déduire le second terme à partir des courbes expérimentales.

Nous avons tracé sur la **figure 4-14** l'évolution au cours du temps du nombre de particules dû à la germination secondaire $Np_{II}(t) = Np(t) - b_0t$ pour différentes teneurs en additif. Nous constatons effectivement que pour les faibles teneurs en additif, cette fonction présente deux comportements distincts : pour un temps $t < t_2$, elle reste pratiquement nulle, puis elle augmente rapidement au-delà de ce temps critique. Autrement dit, nous vérifions que le processus de création des particules est réduit à la germination primaire au début de l'expérience, puis qu'une seconde source de cristaux entre en jeu pour des durées plus élevées.

En opérant alors un décalage d'origine, nous pouvons estimer la part asymptotique de la germination secondaire. Nous avons reporté sur la **figure 4-15** le nombre de particules « secondaires » $Np_{II}' = Np - b_0t - Np(t_2) = Np - b_0(t - t_2)$ en fonction du temps « asymptotique » $t - t_2$.

Puis nous avons interpolé la courbe obtenue par une fonction puissance. Nous obtenons donc une expression « asymptotique » du nombre de particules.

	45 bar								55 bar							
	300 tr/min				400 tr/min				300 tr/min				400 tr/min			
	t_2 [s]	i	R^2	m/p	t_2 [s]	i	R^2	m/p	t_2 [s]	i	R^2	m/p	t_2 [s]	i	R^2	m/p
% PVP K30																
0	1192	1,366	0,941	0,67	349	1,195	0,968	0,82	65	1,111	0,956	0,89	63	1,790	0,986	0,37
0,05	1449				691	1,151	0,757	0,86	312	1,649	0,972	0,47	345	1,134	0,913	0,87
0,2	855	1,110	0,806	0,89	933	1,008	0,826	0,99	474	1,820	0,986	0,36	429	1,789	0,767	0,38
0,5	1391	1,322	0,936	0,71	920	1,257	0,964	0,76	460	1,226	0,974	0,79	250	1,152	0,855	0,85
0,8									395	1,668	0,886	0,45	353	1,084	0,850	0,92
1,0	976	1,596	0,989	0,50	1986	1,135	0,435	0,87								

Tableau 4-10 : Détermination du mécanisme de germination secondaire asymptotique.

Deux traitements peuvent ensuite être envisagés

- Soit nous estimons la valeur de la dérivée $dN_{p_{II}}/dt$ en fonction du temps, nous pouvons alors, en reportant cette valeur en fonction de M_2 , déterminer le facteur $k_2(C_b - C^*)^m + k_3$. Les essais dans ce sens se sont malheureusement avérés infructueux car le calcul de la dérivée de $N_{p_{II}}$ est trop approximatif.

En effet, soit on opère un calcul à partir des résultats expérimentaux bruts, qui fournit des variations importantes de ce terme, soit on effectue un calcul sur la fonction interpolée $N_{p_{II}}'(t)$ qui, par suite d'accumulation des approximations, fausse les résultats.

- Le deuxième traitement fait appel aux résultats analytiques établis dans le cas du modèle asymptotique simplifié. Il consiste simplement à évaluer le rapport m/p , défini dans le cas de la germination secondaire prépondérante, à partir de la courbe interpolée $N_{p_{II}}'(t)$.

Notons que nous ne pouvons pas effectuer un traitement analogue sur l'évolution du diamètre moyen, car il n'est pas possible de découpler les processus dans l'expression de $\bar{R}$, comme nous avons pu le faire pour N_p .

Nous avons alors établi le **tableau 4-10**, rassemblant les résultats suivants :

t_2 , début de la phase asymptotique

i , exposant représentant la variation du nombre de particules « secondaires » selon la fonction puissance $N_{p_{II}}' \propto (t - t_2)^i$

R^2 , coefficient de régression correspondant à cette interpolation

m/p résultant du calcul à partir de la valeur i

Nous constatons tout d'abord que l'exposant i n'est jamais égal à 5/2. Nous pouvons donc écarter l'attrition comme phénomène asymptotique prédominant.

Nous envisageons donc la germination secondaire catalytique en tant que source principale de cristaux. Nous voyons alors que, lorsque nous avons pu la déterminer, la valeur de la constante m/p est comprise entre 0,5 et 1. Ce résultat confirmerait que le processus prédominant asymptotiquement est la germination secondaire vraie.

Cependant, il est tout de même à nuancer (de même que la résolution analytique du système différentiel dans ce cas limite) car en se reportant aux valeurs courantes de la littérature, on attendrait des valeurs de m/p plus élevées.

IV-3-2-4- Conclusion sur le modèle asymptotique

Ce type de modélisation nous a permis de montrer qu'il est nécessaire de considérer un phénomène de germination « secondaire » des cristaux afin de rendre compte des résultats expérimentaux. Nous retrouvons ainsi les conclusions développées lors de la résolution numérique du système différentiel complet.

Ce modèle permet donc une analyse rapide du comportement du nombre de particules, en s'affranchissant des temps de calcul inhérents à une résolution numérique.

Par contre, les résultats sur le diamètre moyen sont actuellement incertains ; un possible développement de l'analyse mathématique reste encore à trouver concernant cette grandeur.

Conclusion et perspectives

Dans cette étude nous avons évalué l'influence de différents paramètres (pression, agitation et quantité d'inhibiteur cinétique) sur la formation de l'hydrate de méthane. Cette réaction peut être appréhendée par un mécanisme complexe de cristallisation en solution. Elle fait également intervenir une étape de transfert du méthane à l'interface gaz/liquide.

Nous avons développé des outils nous permettant de caractériser l'évolution de la solution et de la population de cristaux :

- Dans un premier temps, nous avons mis au point un protocole opératoire original. Celui-ci consiste d'abord àensemencer la solution au cours d'une étape initiale de première formation, en imposant des conditions de forte pression et forte agitation qui induisent une germination rapide des cristaux parents. Une seconde étape de dissociation est ensuite réalisée dans des conditions immuables de faible pression (20 bar) et d'agitation modérée (400 tr/min). La sonde de turbidité voit alors son rôle étendu à la détection de la disparition des particules macroscopiques. Enfin, lorsque la solution retrouve sa limpidité, ces conditions sont maintenues durant un délai calibré : le temps de surdissociation t_{sd} (de l'ordre de 5 à 6 minutes). Cette dernière étape est primordiale, car elle permet de maîtriser l'état de la phase liquide préalable à la formation suivante : la germination est facilitée par la persistance de clusters en solution.

Une analyse statistique a montré que les mesures de temps de latence sont reproductibles, ce qui signifie que le nombre de ces clusters est probablement toujours du même ordre de grandeur à l'issue de la phase de dissociation. Le temps de latence peut désormais être considéré comme un résultat significatif, caractéristique de la germination primaire.

- L'utilisation de la sonde de turbidité nous a permis de calculer la distribution granulométrique des cristaux. Nous avons montré que celle-ci garde la même allure quelles que soient les conditions de travail, et que, finalement, l'examen des grandeurs intégrales, nombre de particules par unité de volume Np et diamètre moyen $\overline{D}$, est suffisante pour comparer l'évolution de la population de cristaux dans ces différentes conditions.

Nous avons ensuite procédé à quatre séries de mesures :

- Les expériences de cristallisation de l'hydrate de méthane en l'absence d'inhibiteur nous ont montré qu'une augmentation de la pression et/ou de la vitesse d'agitation engendre une diminution du temps de latence et une accélération de la vitesse de création des particules (et donc un accroissement de leur nombre). Le diamètre moyen évolue de manière plus complexe

car il résulte de la compétition entre germination et croissance. Enfin nous avons vu que la vitesse de consommation gazeuse reste constante durant plusieurs heures. Sa valeur est proportionnelle à la pression et à la constante de transfert gaz/liquide $k_L a$. Lorsque les expériences sont prolongées, la consommation gazeuse diminue par suite de l'encombrement de la surface du liquide par les particules surnageantes. Nous avons alors établi que le processus global est limité par l'absorption du méthane dans la solution.

- Lorsque ces mêmes expériences sont réalisées dans des solutions aqueuses contenant de la PVP K30, nous avons vu que l'augmentation de la teneur en additif provoque un allongement de la période d'induction et une diminution de la vitesse de création des particules, donc de leur nombre. A nouveau, l'effet sur le diamètre moyen est moins marqué.

Nous avons constaté que la vitesse de consommation gazeuse demeure constante durant plusieurs heures. Elle est d'autant plus faible que la teneur en inhibiteur est élevée. Puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre sa valeur maximale, qui correspond à une teneur en additif nulle. Il y a alors désactivation de l'inhibition, probablement liée à un épuisement de l'additif. Enfin, l'encombrement de la surface engendre à nouveau une diminution progressive de la vitesse de consommation.

L'effet de l'additif sur les premiers instants de la cristallisation est plus sensible à faible pression ; il est possible qu'à chaque valeur de la pression corresponde une teneur seuil au-delà de laquelle l'inhibition peut être considérée comme significative. Cependant, nous avons été limités par un phénomène de moussage lorsque la concentration en PVP approchait de 1%, l'estimation du temps de latence par la turbidimétrie est alors incertaine et les distributions granulométriques calculées sont vraisemblablement faussées.

Les essais réalisés avec le FXAP 1000 L ont révélé une efficacité très importante de cet additif sur la germination primaire, puisqu'il a été impossible d'initier la cristallisation dans les gammes de pressions et de concentrations que nous avons couvertes.

- L'injection d'inhibiteur entre dissociation et seconde formation a également été réalisée. Ces expériences ont révélé des effets identiques à ceux observés lors de l'introduction de l'additif dans la solution aqueuse de départ. La PVP n'a donc pas d'influence sur la période de surdissociation, donc sur l'organisation des clusters.
- Enfin, l'injection d'inhibiteur en cours de cristallisation, c'est-à-dire lorsque la germination a déjà eu lieu, a fourni des résultats inattendus dans le cas de la PVP. En effet, il s'est avéré que, dans ce cas, cet additif n'a pas d'influence sur le processus global : les vitesses de consommation, nombre de particules et diamètre moyen ne sont pas affectés par l'introduction de PVP. Il est vraisemblable que la quantité injectée soit insuffisante, par rapport au nombre de cristaux déjà formés, pour bloquer la cinétique de la réaction.

Par contre, nous avons noté un effet inhibiteur du FXAP 1000 L, ceci n'est pas étonnant puisque cet additif s'était déjà montré plus efficace que la PVP. Nous avons cependant observé une désactivation de l'inhibition après plusieurs heures d'expérimentation.

En dernier lieu, nous avons développé une modélisation prenant en compte l'ensemble des processus de germination primaire, secondaire, croissance et agglomération des cristaux :

- Une étude paramétrique, effectuée lors de la résolution numérique du modèle, a montré qu'une complexe association entre tous ces processus élémentaires permet de simuler différents comportements du diamètre moyen et du nombre de particules. Cependant, les étapes élémentaires les plus influentes sur l'évolution de la population de cristaux sont difficilement identifiables et le nombre de paramètres est trop important pour être ajusté sur les résultats dont nous disposons.
- La résolution analytique d'un modèle simplifié, relatif aux instants initiaux et asymptotiques, a alors permis de révéler que la PVP agit essentiellement sur la sursaturation, en introduisant une concentration seuil C^* intermédiaire entre la concentration d'équilibre de dissolution C_{ext} et la concentration d'équilibre théorique de cristallisation C_{eq} . Elle agirait ainsi, directement ou non, sur tous les processus liés à la force motrice $(C-C^*)$, soit la germination primaire et secondaire vraie, la croissance et, dans une moindre mesure, l'agglomération des particules.

De nombreuses questions restent encore à élucider concernant l'effet de ces inhibiteurs, aussi plusieurs perspectives sont ouvertes :

- Il serait intéressant de corréler l'effet de « désactivation » à long terme de l'additif à la quantité de particules en suspension, afin de vérifier si un mécanisme d'adsorption à la surface du cristal est à l'origine de l'effet inhibiteur (et donc de sa désactivation).

Un complément des mesures d'injection vers des teneurs plus élevées permettrait certainement d'avancer dans ce sens.

- Plus généralement, il serait enrichissant d'élargir la fenêtre d'observation des particules vers des tailles à la fois plus faibles et plus larges, afin de déterminer l'action des inhibiteurs aux premiers stades de la cristallisation. Ceci peut être obtenu par le couplage de la turbidimétrie avec d'autres techniques de caractérisation.

En dernier lieu, il ne faut pas perdre de vue que la plupart des études fondamentales sont réalisées dans un milieu simple, où la phase liquide est généralement de l'eau. Il apparaît nécessaire, à plus long terme, de prolonger les conditions expérimentales vers des milieux plus proches de la réalité, c'est à dire des phases contenant des hydrocarbures. Cependant la connaissance toujours incomplète des processus intervenant dans l'eau seule, ainsi que la limitation des techniques de caractérisation granulométriques à des milieux « propres », rend difficile l'évolution des recherches vers des milieux polyphasiques.

Références bibliographiques

* ARMENANTE P.M., KIRWAN D.J.

Mass Transfer to Microparticles in Agitated Systems

Chem. Eng. Sci., vol. 44 (12), pp. 2781-2796, **1989**

* AYAZI SHAMLOU P., JONES A.G., DJAMARANI K.M.

Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization.

Chem. Eng. Sci., vol. 45 , pp. 1405-1416, **1990**

* BALDI G., CONTI R., ALARIA E.

Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels - Part I

Chem. Eng. Sci., vol. 33 (1), pp. 21-25, **1978**

* BARRER R.M., EDGE F.R.S., EDGE A.V.J.

Gas hydrates containing Argon, Krypton and Xenon : Kinetics and energetics formation and equilibria

Proc. Roy. Soc., vol A300 (08/22), pp 1-24, **1967**

* BECKER R., DÖRING W.

Ann. Phys., vol 24, p 79, **1938**

* BEHAR E., DELION A.-S., HERRI J.-M., THOMAS M.

Hydrate problem within the framework of multiphase production and transportation of crude oils and natural gases. Part one : physical chemistry of hydrate formation and dissociation.

Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 49 (3), pp. 265-280, **1994**

* BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N.

Transport Phenomena, Ed. WILEY, New York, pp 515-516., **1960**

* BISHNOÏ P. R., NATARAJAN V.

Formation and decomposition of gas hydrates

Fluid Phase Equilibria, vol 117 (1-2), p 168, **1996**

* BLIZNAKOV G.

Adsorption et croissance cristalline

CNRS, Paris, p. 165, **1965**

* BLOYS B., LACEY C., LYNCH P.

Laboratory testing and field trial of a new kinetic hydrate inhibitor

27th Annual Offshore Technology Conferences Houston TX, USA, n° 7772, pp 691-700, 1995

* BOISTELLE R.

Concepts de la cristallisation en solution

Dans *Actualités Néphrologiques*, CROSNIER J. *et al.*, Ed. Flammarion Médecine Sciences, pp. 159-202, 1985

* BOTSARIS G.D.

Secondary nucleation - a review

dans *Industrial Crystallization*, Ed. J.W. MULLIN, Plenum, New York., p. 3, 1976

* BURTON W.K., CABRERA N., FRANK F.C.

The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface

Phil. Trans. Roy. Soc. London, vol 243, pp.299-358, 1951

* BYLOV M., RASMUSSEN P.

Experimental determination of refractive index of gas hydrates

Chem. Eng. Sci., vol 52, pp 3295-3301, 1997

* CABRERA N., VERMILEYA D. A.

dans *Growth and perfection of crystals*,

Ed. R. H. DOREMUS, B. W. ROBERTS and D. TURNBULL, WILEY, New York, p 441, 1968

* CAMP T.R., STEIN P.C.

Velocity gradients and internal work in fluid motion

Boston Society of Civil Engineers, vol.219, 1943

* CARVER T.J, DREW M. G. B., RODGER P.M.

Inhibition of crystal growth in methane hydrate.

J. Chem. Soc. Faraday Transactions, vol 91 (19), p 3449, 1995

* CARVER T.J, DREW M. G. B., RODGER P.M.

A characterisation of the {1 1 1} growth planes of the type II gas hydrate and a study of the mechanism of kinetic inhibition by polyvinylpyrrolidone

2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, France, p. 319, 1996

* CHANG M.-Y., MORSE B.I.

Mass transfer characteristics of gases in aqueous and organic liquids at elevated pressures and temperatures in agitated reactors

Chem. Eng. Sci., vol. 46 (10), pp.2639-2650, 1991

* CINGOTTI B.

Etude du mécanisme d'action d'une famille de copolymères inhibiteurs cinétiques susceptibles de modifier la cristallisation de l'hydrate de méthane

Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1999**

* CINGOTTI B., SINQUIN A., PIC J.-S., HERRI J.-M., COURNIL M.

A new method to investigate kinetic hydrate inhibitors

Society of Petroleum Engineers, n° 50757, Houston TX, USA, 16-19 fév. **1999**

* COURNIL M., GOHAR P.

Thermodynamic model of supersaturated liquid solutions. Application to the homogeneous nucleation of potassium sulphate.

J. Coll. Inter. Sci., vol 132, pp 188-199, **1989**

* CRAWLEY G.M.

Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée.

Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1994**

* CRAWLEY G. M., COURNIL M., DI BENEDETTO D.

Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry : potential and limits

Powder Technology, vol. 91, pp 197-208, **1997**

* DAVID R., MARCHAL P., KLEIN J.P.

Crystallization and precipitation engineering :

III-A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process

Chem. Eng. Sci., vol 46 (1), pp 205-213, **1991**

* DILLANN A., MEIER G.E.A.

Homogeneous nucleation from supersaturated vapour

Chem. Phys. Lett., vol 160, pp 71-74, **1989**

* ELICABE G.E., GARCIA-RUBIO L.H.

Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques

J. Coll. Interface. Sci., vol. 129, pp.192-200, **1989**

* ENGLEZOS P., KALOGERAKIS N., DHOLABHAI P.D., BISHNOI P.R.

Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates

Chem. Eng. Sci., vol 42 (11), pp 2647-2658, **1987**

* ENGLEZOS P., BISHNOI P.R.

Gibbs free energy analysis for the supersaturation limits of methane in liquid water and the hydrate-gas-liquid water phase behavior

Fluid Phase Equilibria, vol 42, pp 129-140, **1988**

* FALABELLA B.J.,

A study of natural gas hydrates

Ph.D. dissertation, University of Massachusetts Amherst, MA, USA, 1975

* FRANKS H. S., FRANKS F.

Structural approach of the solvent power of water for hydrocarbons: urea as a structure breaker

J. Chem. Phys., vol. 48 (10), pp 4746-4757, 1968

* FROMENT G. F., BISCHOFF K. B.

Chemical reactor analysis and design, WILEY, New York, 1979

* GAILLARD C.

Cinétique de Formation de l'Hydrate de Méthane dans une Boucle de Laboratoire

Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996

* GARSIDE J.

The concept of effectiveness factors in crystal growth

Chem. Eng. Sci., vol 26 (1), pp.1425-1431, 1971

* GARSIDE J.

Advances in the characterization of crystal growth

AIChE Symposium Series, vol 80 (240), pp.23-38, 1984

* GARSIDE J.

Industrial crystallization from solution

Chem. Eng. Sci., vol 40 (1), pp.3-26, 1985

* GARSIDE J., DAVEY R.J.

Secondary nucleation kinetics, growth and scale-up

Chem. Eng. Commun., vol 4, pp. 393-424, 1980

* GIRSHICK S.L., CHIU C.P.

Kinetic nucleation theory : a new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapour

J. Chem. Phys., vol 93, pp 1273-1277, 1990

* GREGORY J.

Calculation of Hamaker constants

Adv. Colloid Interface, vol. 2, p 396, 1969

* HAMAKER H.C.

Physica, vol.4, p 1058, 1937

* HARTMAN P., PERDOCK W. G.
Acta Crystallogr., vol. 8, p. 49 ; p. 525, **1955**

* HERRI J.-M.
Cinétique de germination des hydrates de méthane : aspects théoriques et expérimentaux
D.E.A. de Sciences Pétrolières, Université Paris VI, Clermont-Ferrand II, **1993**

* HERRI J.-M.
Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ
Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **1996**

* HERRI J.-M., GRUY F.
Calculation of the index of refraction of pure hydrate gas using a modified Lorentz-Lorenz model: application to methane hydrate
Materials chemistry and physics 42, 54-55, **1995**

* HERRI J.-M., GRUY F., PIC J.-S., COURNIL M., CINGOTTI B., SINQUIN A.
Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization : Application to the study of kinetic inhibitors
Chem. Eng. Sci., vol 54 (12), pp.1849-1858, **1999 a**

* HERRI J.-M., GRUY F., PIC J.-S., COURNIL M.
Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing
A.I.Ch.E. J., vol. 45 (3), pp. 590-602, **1999 b**

* HIGASHITANI K., YAMAUCHI K., HOSOKAWA G., MATSUNO Y.
Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid
J. Chem. Eng. Japan, vol. 15, p. 299, **1982**

* HIGASHITANI K., YAMAUCHI K., HOSOKAWA G., MATSUNO Y.
Turbulent coagulation of particles dispersed in a viscous fluid
J. Chem. Eng. Japan, vol. 16, p. 299, **1983**

* HOLDER G.D., CORBIN G., PAPADOPOULOS K.D.
Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon and krypton
Ind. Eng. Chem. Fundam., vol 19, pp 282-286, **1980**

* HOLDER G.D., ZETTS S.P., PRADHAN N.
Phase behavior in systems containing clathrate hydrates : a review
Reviews in Chemical Engineering., vol 5 (1-4), pp 1-70, **1988**

* JACKSON K.A.

Liquid metals and solidification

American Society for Metals, Cleveland, Ohio, p.174, 1958

* JEFFREY G. A.

Inclusion compounds, vol. 1, Academic Press, Ed. J.L. ATWOOD, J.E.D. DAVIES, D.D. MacNICHOL, p. 135, 1984

* JONES A.G., HOSTOMSKY J., LI Z.

On the effect of liquid mixing rate on primary crystal size during the gas-liquid precipitation of calcium carbonate

Chem. Eng. Sci., vol. 47, pp. 3817-3824, 1992

* JOSHI J. B., PANDIT A. B., SHARMA M. M.

Mechanically agitated gas-liquid contactors, review article

Chem. Eng. Sci., vol. 37, pp. 813-842, 1982

* JUSSAUME L.

Etude d'inhibiteurs cinétiques d'hydrates de gaz : méthodes expérimentales et modélisations numériques

Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999

* KARPINSKI P.H.

Crystallization as a mass transfer phenomenon

Chem. Eng. Sci., vol 35 (11), pp 2321-2324, 1980

* KASHCHIEV D.

The kinetic approach of nucleation

Cryst. Res. and Technol., vol 19 (11), pp 1413-1423, 1984

* KATZ J.L., WIDERSICH H.

Nucleation theory without Maxwell demons

J. Coll. Inter. Sci., vol 61, pp 351-355, 1977

* KELLAND M. A., SVARTAAS T. M., DYBVIK L. A.

Control of hydrate formation by surfactants and polymers

Society of Petroleum Engineers, n° 28506, New Orleans LA, USA, 25-28 sept. 1994

* KERKER M.

The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic Press, New York, 1969

* KOH C.A., SAVIDGE J.L., TANG C.C

Time-resolved in-situ experiments on the crystallization of natural gas hydrates

J. Phys. Chem., vol. 100, pp 6412-6414, 1996

* KOZISEK Z.

Influence of the curvature dependence of interfacial energy on homogeneous nucleation kinetics
Cryst. Res. and Technol., vol 26, pp 3-16, **1991**

* KRICHEVSKY I. R., KAZARNOVSKY Ya. S.

Zhurnal Fizicheskvy Khimy, vol. 6 (10), p. 1320, **1935**

* KULKARNI R. D., GODDARD E. D., CHANDAR P.

Science and technology od silicone antifoams

Dans « *Foams* » Ed. R. K. PRUD'HOMME, S. A. KHAN, 14, pp 555-560, **1999**

* KVAMME B., HUSEBY G., FORRISDAHL O.

Molecular dynamics simulations of PVP kinetic inhibitor in liquid water and hydrate/liquid water systems

2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, France, p. 347, **1996**

* KVAMME B., LUND A., HERTZBERG T.

Fluid Phase Equilibria, vol. 90, p. 15, **1993**

* LANDAU D.P., LIFSHITZ F.M.

Fluid Mechanics - second edition - vol.6, Pergamon Press, **1984**

* LARSEN R., KNIGHT C. A., SLOAN E.D.

Clathrate hydrate growth and inhibition

Fluid Phase Equilibria, vol. 150-151, pp. 353-360, **1998**

* LEDERHOS J.P., LONG J. P., SUM A., CHRISTIANSEN R.L., SLOAN E.D.

Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates

Chem. Eng. Sci., vol 51 (8), pp 1221-1229, **1996**

* LEPORCHER E. M., FOUREST J. M., LABES-CARRIER C., LOMPRES M.

Multiphase transportation : a kinetic inhibitor replaces methanol to prevent hydrates in a 12-inc pipeline

Society of Petroleum Engineers, n° 50683, The Hague, Netherlands, 20-22 oct. **1998**

* LONG J., LEDERHOS J., SUM A., CHRISTIANSEN R.L., SLOAN E.D.

Kinetic inhibitors of natural gas hydrates

73rd Annual GPA Convention, New Orleans LA, USA, 7-9 mars, **1994**

* LONG J. P., SLOAN E.D.

Quantized water cluster around apolar molecules

Molec. Simul., vol. 11, p. 146, **1993**

* LOTHE J., POUND G.M.

Reconsiderations on nucleation theory

J. Chem. Phys., vol 36 (8), pp 2080-2085, **1962**

* LUND A., URDAHL O., KIRKHORN S.S.

Inhibition of gas hydrate formation by means of chemical additives-II : An evaluation of the screening method.

Chem. Eng. Sci., vol 51 (13), pp 3449-3458, **1996**

* MAJEED A., LINGELEM M.

Hydrate formation kinetics in gas condensate pipeline

Presentation at BHRA seminar « *Operational consequences of hydrate formation and inhibition offshore* », nov **1988**

* MAKOGON Y. F.

Hydrates of natural gas, Moscou, Nedra, Izdatel'stvo, p. 208, **1974**

* MERSMANN A.

Crystallization Technology Handbook, Ed. Marcel Dekker, New York, **1994**

* MEHTA V.D., SHARMA M. M.

Mass transfer in mechanically agitated gas-liquid contactors

Chem. Eng. Sci., vol. 26, pp. 461-479, **1971**

* MIE G.

Beiträge zur physik trüber Medien speziell kolloider metallösungen

Ann. Phys., vol ; 25, p. 377, **1908**

* MILLER S.L., SMYTHE W.D.

Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap

Science, N° 170, pp 531-533, **1970**

* MONFORT J.P., NZIHOU A.

Light scattering kinetics study of cyclopropane hydrate growth

J. Cryst. Growth, vol. 128, pp 1182-1186, **1993**

* MONFORT J.P., NZIHOU A.

Crystallization of gas hydrates

Experimental techniques for the kinetic measurement of cyclopropane hydrates crystal growth

Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 715, pp 555-557, **1994**

* MÜLLER H.

Kolloid Chemische Beiheft, vol. 27, p. 223, **1928**

* MULLIN J.W.

Crystallization, Butterworth, London, **1972**

* MULLIN J.W.

Industrial Crystallization, Plenum Press, N.Y., **1975**

* MUNCK J., SKJOLD-JORGENSEN S., RASMUSSEN P.

Computations of the formation of gas hydrates

Chem. Eng. Sci., vol 43 (10), pp 2661-2672, **1988**

* NEMETHY G., SCHERAGA H.A.

Structure of water and hydrophobic bonding in proteins II : model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons

J. Chem. Phys., vol. 36, pp. 3401-3417, **1962**

* NERHEIM A.R., SVARTAAS T.M., SAMUELSEN E.K.

Investigation of hydrate kinetics in the nucleation and early growth phase by Laser light scattering

Proceedings, 2nd International Offshore and Polar Engineering Conference, San Francisco CA, USA, pp. 620-627, 14-19 june, **1992**

* NG H. J., ROBINSON D. B.

A.I.Ch.E. J., vol. 23, p. 477, **1977**

* NIELSEN A.E.

Kinetics of precipitation, Pergamon, London, **1964**

* NOTZ P. K., BUMGARTNER S. B., SCHANEMAN B. D., TODD J. L.

The application of kinetic inhibitors to gas hydrate problems

27th Annual Offshore Technology Conferences Houston TX, USA, n° 7777, pp 719-730, **1995**

* NYVLT J.

Induction period of nucleation and metastable zone width

Coll. Cze. Chem. Commun., vol 48, pp 1977-1983, **1983**

* NZIHOU A.

Cinétique de cristallisation de l'hydrate de cyclopropane : méthodes expérimentales et modélisation de la croissance

Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, **1994**

* OHARA M., REID R.C.

Modelling crystal growth rates from solution

Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1973**

* OXTOBY D.W.

Homogeneous nucleation : theory and experiment

J. Phys. Cond. Matter, vol 4, pp 7627-7650, **1992**

* PARRISH W. R., PRAUSNITZ J. M.

Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures

Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev., vol. 11, pp. 26-35, **1972**

* PENG D.Y., ROBINSON D.B.

A new two-constant equation of state

Ind. Eng. Chem. Fundam., vol 15 (1), pp 59-64, **1976**

* POLIDORI M.C.

Formation de l'hydrate de méthane, étude expérimentale et modélisation cinétique

Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **1991**

* RANDOLPH A.D.

A population balance for countable entities

Can. J. of Chem. Eng., vol. 42, pp 280-281, **1964**

* RANDOLPH A.D., LARSON M. A.

Theory of particulate processes, 2nd edition, Academic Press, New York, **1988**

* RIPMEESTER J. A., TSE J. S., RATCLIFFE C. I., POWELL B.M.

A new clathrate hydrate structure

Nature, vol. 325, pp. 135-136, **1987**

* RODGER P. M.

A.I.Ch.E. J., vol. 37, p. 1511, **1991**

* RODGER P. M.

Melting, memory and crystallization in gas hydrates

3rd International Conference on Natural Gas Hydrates, Salt Lake City UT, USA, 18-22 juil. **1999**

* RODGER P. M.

Adsorption of polymeric PVP to methane hydrate

3rd International Conference on Natural Gas Hydrates, Salt Lake City UT, USA, 18-22 juil. **1999**

* SAINT-RAYMOND H.

Etude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide

Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1995**

* SHI G., SEINFELD J.H., OKUYAMA K.

Transcient kinetics of nucleation, vol 41, pp 2101-2108, **1990**

* SINQUIN A.

Note technique, Institut Français du Pétrole, **1995**

* SKOVBORG P.

Gas hydrate kinetics

Ph. D. thesis, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby, **1993**

* SKOVBORG P., NG H.J., RASMUSSEN P., MOHN U.

Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates.

Chem. Eng. Sci., vol 48 (3), pp 445-453, **1993**

* SKOVBORG P., RASMUSSEN P.

A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrate

Chem. Eng. Sci., vol 49 (8), pp 1131-1143, **1994**

* SLOAN E.D.

Clathrate hydrates of natural gases

Marcel Dekker, New York, **1990**

* SLOAN E.D.

Conference Overview : International Conference on Natural Gas Hydrates, New York, USA

Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 715, **1994**

* SLOAN E.D., FLEYFEL F.

A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice

A.I.Ch.E. J., vol 37 (9), pp 1281-1292, **1991**

* SMOLUCHOVSKI M.

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen.

Z.Physik. Chem., vol.92, p. 129, **1917**

* SOHNEL O.

Metastable zone of solutions

Chem. Eng. Res. Des., vol 61, pp 186-190, **1983**

* SRIDHARAN K., SHARMA M. M.

New systems and methods for the measurement of effective interfacial area and mass transfer coefficients in gas-liquid contactors

Chem. Eng. Sci., vol. 31, pp. 767-774, **1976**

* STILLINGER F. W.

Water revisited

Science, vol. 109, pp. 451-457, **1980**

* TEMKIN D.E.

Crystallization Processes

Consultants Bureau, New York, p.15, **1964**

* TWOMEY S.

Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements,

Elsevier, New York, **1977**

* URDAHL O., LUND A., MORK P., NILSEN T. N.

Inhibition of gas hydrate formation by means of chemical additives

-I. Development of an experimental set-up for characterization of gas hydrate inhibitor efficiency with respect to flow properties and deposition.

Chem. Eng. Sci., vol 50 (5), pp 863-870, **1995**

* VAN DE HULST H. C.

Light scattering by small particles, Dover, New York, **1957**

* VAN DE VEN T. G., MASON S. G.

The microrheology of colloidal dispersions VII. Orthokinetic doublet formation of spheres

Colloid and Polymer. Sci. Vol. 255, pp. 468-479, **1977**

* VAN DER WAALS J. H., PLATEEUW J. C.

Adv. Chem. Phys., vol. 2, pp. 1-57, **1959**

* VOLMER M., WEBER A.

Keimbildung in übersättigten Lösungen

Z. Phys. Chem., vol 119, pp 277-301, **1926**

* VON STACKLEBERG M., MULLER H. P.

Feste gashydrate - II) Struktur und Raumchemie

Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 58, pp. 25-39, **1954**

* VYSNIAUSKAS A., BISHNOI P.R.

A kinetic study of Methane Hydrate Formation

Chem. Eng. Sci., vol 38 (7), pp 1061-1072, **1983**

* VYSNIAUSKAS A., BISHNOI P.R.

Kinetics of Ethane Hydrate Formation

Chem. Eng. Sci., vol 40 (2), pp 299-303, **1985**

* WILKE C.R., CHANG P.

Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions

A.I.Ch.E. J., vol.1, pp.264-270, **1955**

* ZELDOVICH Y.B.

Theory of formation of a new phase

Acta Physicochim. USSR, vol 18, p 1, **1943**

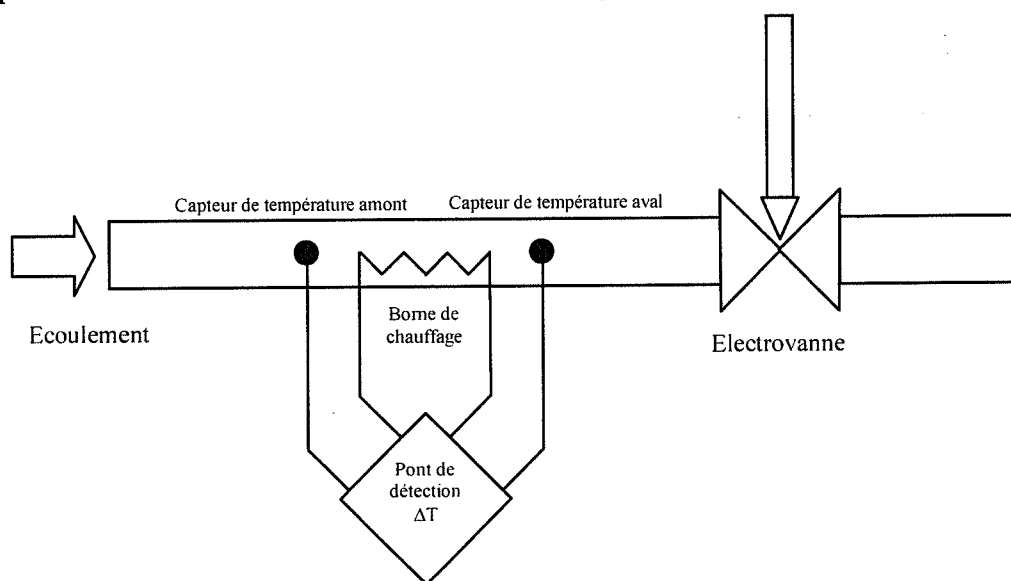
Annexe A1

Principe de fonctionnement du débitmètre régulateur massique

Un débitmètre régulateur massique est composé de :

- une vanne d'ouverture / fermeture du courant gazeux,
- un détecteur de débit
- une électronique de régulation agissant sur l'ouverture de la vanne en fonction du débit à atteindre.

Le principe de fonctionnement du régulateur de débit exploite les propriétés thermodynamiques des gaz qui établissent une relation entre le débit massique d'un gaz et sa capacité thermique.



En l'absence de gaz, chaque détecteur de température est uniformément influencé par l'élément chauffant placé entre eux : il se crée un profil de température symétrique du centre vers les deux extrémités. Le pont de détection de la différence de température ΔT donne alors une tension nulle.

Lorsque l'on établit un débit de gaz, la circulation de gaz tend à entraîner la chaleur de la bobine de chauffage dans le sens du flux. Il se crée alors une différence de température entre l'amont et l'aval qui reçoit une quantité de chaleur accrue. Cette différence de température est directement proportionnelle :

- à la quantité de gaz qui traverse le débitmètre,
- à la capacité calorifique massique du gaz.

Ainsi, la tension de sortie du débitmètre est-elle proportionnelle à la quantité de méthane circulant. Après étalonnage par le constructeur, on a :

- une tension de 0 V correspond à un débit de 0 ml.min⁻¹
- une tension de 5 V correspond à un débit de 200 ml. min⁻¹ dans les conditions normales de pression et de température (298 K, 1 atm).

Le constructeur indique que si le débitmètre est utilisé pour un autre gaz que celui avec lequel il a été étalonné, il faut faire intervenir un coefficient correctif F :

$$F = \frac{\text{Capacité calorifique massique du nouveau gaz}}{\text{Capacité calorifique massique du gaz étalonné}}$$

Dans le cas de l'expérimentation, il n'y a pas de changement de gaz. Celui-ci est toujours du méthane. Cependant, les conditions de pressions expérimentales peuvent varier considérablement. Or, la capacité calorifique massique d'un gaz (et plus particulièrement celle du méthane) peut être dépendante de la pression. Ainsi il faut faire intervenir un coefficient correctif G :

$$G = \frac{\text{Capacité calorifique massique à la pression } P}{\text{Capacité calorifique massique à la pression d'étalonnage}}$$

Le certificat d'étalonnage fourni par le constructeur à la livraison de l'appareillage présente les caractéristiques suivantes :

Conditions client :

Gaz : méthane

pression amont 100 bar relatif

pression aval (ou pression d'expérimentation) : 30 à 80 bar relatif

Débit maximum : 200 ml.min⁻¹

Conditions d'étalonnage

Gaz : méthane

Pression d'étalonnage : 1 bar

MESURE	Tension	Débit théorique	Débit réel	Erreur
en %	Volts	ml.min ⁻¹	ml.min ⁻¹	%
100	5,00	200	199,916	-0,04
75	3,75	150	149,773	-0,11
50	2,50	100	99,739	-0,13
25	1,25	50	49,783	-0,11
10	0,50	20	19,946	-0,03
5	0,25	10		

Annexe A2

Expression mathématique du coefficient de diffusion d'une particule sphérique

Le coefficient de diffusion Q_{sca} se calcule en résolvant les équations de MAXWELL avec les approximations de MIE.

$$Q_{sca} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \}$$

n est l'ordre des fonction de BESSEL. a_n et b_n représentent les fonctions d'amplitude c'est-à-dire la contribution électrique et magnétique des multipôles qui réagissent à l'onde plane incidente.

$$a_n = \frac{\psi_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi_n'(\alpha)}{\psi_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta_n'(\alpha)}$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi_n'(\alpha)}{m\psi_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta_n'(\alpha)}$$

m est l'indice de réfraction relatif (rapport entre l'indice de réfraction de la particule et l'indice de réfraction du milieu). α désigne la particule adimensionnée ($\alpha = \pi D / \lambda$, D diamètre de la particule, λ longueur d'onde incidente) et $\beta = m\alpha$.

ψ_n et ζ_n sont les fonctions de RICCATI-BESSEL (également connues sous le nom de fonction de BESSEL sphériques). ψ_n' et ζ_n' sont leurs dérivées. Ces fonctions s'écrivent :

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{n+1/2}(z)$$

$$\zeta_n(z) = \psi_n(z) + i \cdot \chi_n(z) \text{ avec } i^2 = -1$$

avec :

$$\chi_n(z) = -\sqrt{\frac{\pi z}{2}} N_{n+1/2}(z)$$

$$N_n(z) = (-1)^{i+1/2} J_{-n-1/2}(z) \text{ fonction de NEUMANN}$$

$$J_{-n-1/2}(z), J_{n+1/2}(z) \text{ fonction de BESSEL à demi entier}$$

Comme on peut le voir ici, les fonctions déterminant les coefficients a_n et b_n dépendent des fonctions de BESSEL à demi entier. Le calcul de ces fonctions est donné en fin d'annexe.

Les dérivées peuvent être obtenues grâce à la relation :

$$(2n+1)\frac{dg_n(z)}{dz} = ng_{n-1}(z) - (n-1)g_{n+1}(z)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}\psi'_n(z) &= \frac{n\psi_{n-1}(z) - (n-1)\psi_{n+1}(z)}{2n+1} \\ \zeta'_n(z) &= \frac{n\zeta_{n-1}(z) - (n-1)\zeta_{n+1}(z)}{2n+1}\end{aligned}$$

Les fonctions d'amplitude a_n et b_n sont des nombres complexes. En introduisant l'expression des fonctions de RICCATI-BESSEL, on obtient :

$$a_n = \frac{C_a}{A_a + iB_a}$$

avec

$$\begin{aligned}A_a &= (2n+1)\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)[n\psi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\psi_{n+1}(\alpha)] \\ B_a &= (2n+1)\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)[n\chi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\chi_{n+1}(\alpha)] \\ C_a &= (2n+1)[\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\beta)]\end{aligned}$$

Ce qui peut se réarranger sous la forme :

$$a_n = \frac{C_a A_a}{A_a^2 + B_a^2} - i \frac{B_a A_a}{A_a^2 + B_a^2}$$

Le carré du module de a_n devient donc :

$$|a_n|^2 = \frac{C_a^2}{A_a^2 + B_a^2}$$

Le même traitement peut être fait pour b_n .

$$|b_n|^2 = \frac{C_b^2}{A_b^2 + B_b^2}$$

avec

$$\begin{aligned}A_b &= (2n+1)m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)[n\psi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\psi_{n+1}(\alpha)] \\ B_b &= (2n+1)m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)[n\chi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\chi_{n+1}(\alpha)] \\ C_a &= (2n+1)[m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\beta)]\end{aligned}$$

Calcul des fonctions de BESSEL à demi entier

L'algorithme de calcul des fonctions de Bessel se base sur la relation de récurrence :

$$J_{n-1}(z) + J_{n+1}(z) = \frac{2n}{z} J_n(z)$$

avec :

$$J_{0.5z}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin(z)$$

$$J_{-0.5z}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin(z)$$

On a :

$$\frac{J_{n-1}(z)}{J_n(z)} = 2nz^{-1} + \frac{1}{-2(n+1)z^{-1}} + \frac{1}{-2(n+2)z^{-1}} + \dots + \frac{1}{-2(n+L_2)z^{-1}}$$

notation :

$$\frac{1}{A} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} + \frac{1}{D} + \frac{1}{E} + \dots = \frac{1}{A + \frac{1}{B + \frac{1}{C + \frac{1}{D + \frac{1}{E + \dots}}}}}$$

$$n = L_1 + \frac{1}{2}$$

L_1 : ordre maximum de la fonction de BESSEL $L_1 = \alpha + 80$

L_2 : nombre de termes (fixé par l'utilisateur)

Annexe A3

Fiche technique relative à l'additif anti-moussant BYK 023

DM 3

BYK®-023

Antimousse pour peintures émulsion

Composition	Emulsion de matières solides, d'émulsifiants et de polysiloxanes détruisant la mousse	
Domaines d'application	Pour des peintures pour façades, peintures brillantes et satinées, systèmes hybrides, production des résines émulsion.	
Propriétés et avantages	Le Byk®-023 a prouvé son efficacité pour les points suivants: - aucune réduction du brillant après stockage de la peinture - aucune influence néfaste sur l'acceptance des pâtes pigmentaires - bonne stabilité au stockage	
Addition conseillée et indications pour l'incorporation	0,05 - 0,5 % sous forme de livraison sur la formulation totale. Grâce à la bonne émulsibilité, l'incorporation du Byk®-023 est très facile.	
Emballages	25 kg et 170 kg	
Indication spéciale	Lors de transport et de stockage à moins de -5°C le Byk®-023 peut geler. Après le dégel et un réémulsionnement éventuel, le Byk®-023 peut être à nouveau utilisé.	
Classification, toxicité, mesures de protection	S.v.p. référez vous à nos fiches de sécurité	
Caractéristiques	Densité à 20°C (DIN 51 757)	0,97 g/cm ³
	Composants non-volatils (DIN/ISO 53 21-A) (10 min. 150°C)	18%
	Solvant	eau
	Point éclair (DIN/ISO 3679)	> 100°C

Fiche Technique Provisoire

BYK®-023

EMULSION-ANTIMOUSSE POUR DISPERSIONS AQUEUSES

COMPOSITION ET CARACTERISTIQUES

Emulsion de matières solides, d'émulsifiants et de polysiloxanes détruisant la mousse

Densité à 20°C (DIN 51 757)	env. 0,86 g/cm ³
Composants non-volatils (ASTM D 1644 B)	env. 18 %
Solvant	eau
Point d'éclair (DIN/ISO 3679)	> 100°C

DOMAINES D'APPLICATION

Pour des peintures pour façades, peintures brillantes et satinées, systèmes hybrides, production des dispersions polymères.

PROPRIETES ET AVANTAGES

- aucune réduction du brillant après stockage
- aucune influence sur l'utilisation dans des pâtes pigmentaires
- bonne stabilité au stockage

ADDITION CONSEILLEE ET INDICATIONS POUR L'INCORPORATION

0,05 % - 0,5 % sous forme de livraison sur la formulation totale

Grâce à la bonne émulsibilité, l'incorporation du BYK®-023 est très facile. Deux tiers de l'antimousse sont ajoutés au broyage, un tiers est ajouté au complément ou à la peinture finie.

INDICATION SPECIALE

Lors de transport et de stockage à moins de -5°C le BYK®-023 peut geler. Après le dégel et un réémulsionnement éventuel, le BYK®-023 peut être à nouveau utilisé.

Lors du stockage à l'abri du gel le BYK®-023 est stable au stockage pour 6 mois.

Annexe A4

Résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude préliminaire : validation du protocole opératoire.

(pression de formation : 45 bar ; pression de dissociation : 20 bar environ)

Expérience		P _d	P _f	T ₀	ω _d	ω _d approx	ω _f	ω _f approx	t _{sd}	t _L
formation n°		bar	bar	°C	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	s	s
HYDR 22	7	20,6	43,4	1,04	382	400	382	400	611	484
	8	21,2	43,3	1,19	382	400	382	400	633	527
	9	20,9	43,0	1,11	382	400	382	400	506	1032
	10	20,8	42,9	1,01	386	400	386	400	654	697
	11	21,4	43,8	1,01	385	400	385	400	401	401
	12	20,4	44,0	0,97	385	400	385	400	612	296
HYDR 23	2	21,1	44,2	1,26	389	400	389	400	638	264
	3	20,4	43,2	1,55	387	400	387	400	629	284
	4	20,0	43,4	1,11	387	400	295	300	650	122
	5	20,4	43,5	1,19	392	400	289	300	610	508
	6	20,5	43,5	1,09	388	400	294	300	610	651
HYDR 24	9	20,4	43,9	1,16	387	400	294	300	687	1294
	10	20,8	44,0	1,19	394	400	250	250	750	992
	11	21,1	43,8	1,16	392	400	252	250	710	812
	12	20,7	44,1	1,14	395	400	250	250	622	1522
HYDR 25	14	19,8	42,8	0,87	395	400	203	200	627	1051
	15	20,3	43,2	1,23	388	400	194	200	627	4032
	16	20,1	43,4	1,33	398	400	208	200	650	1543
	17	20,2	43,3	X	398	400	200	200	671	∞
HYDR 27	22	19,6	42,4	0,38	387	400	391	400	640	605
	23	19,7	42,5	0,99	391	400	387	400	621	1327
	24	19,9	43,0	1,28	383	400	383	400	647	353
	25	20,2	43,0	1,41	383	400	383	400	684	3298
	26	20,9	43,7	1,09	393	400	393	400	630	501
	27	20,3	43,5	1,09	394	400	395	400	562	437
	28	20,1	42,0	1,19	394	400	394	400	605	479
	29	20,2	42,8	1,09	394	400	394	400	625	375
	30	20,6	42,4	1,11	394	400	394	400	631	460

Expérience		P _d	P _f	T ₀	ω _d	ω _d approx	ω _f	ω _f approx	t _{sd}	t _L
formation n°		bar	bar	°C	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	s	s
HYDR 28	32	19,5	42,8	0,38	397	400	397	400	663	42
	33	19,7	42,9	0,97	397	400	395	400	684	249
	34	20,0	43,2	1,33	395	400	395	400	705	2138
	35	20,3	43,4	1,11	395	400	395	400	623	0
	36	20,0	43,0	1,09	207	200	394	400	3909	416
	37	20,4	42,8	1,26	394	400	389	400	625	750
	38	19,7	42,8	1,28	389	400	390	400	667	813
	39	19,7	43,0	1,04	390	400	302	300	647	1425
	40	19,6	43,2	1,09	397	400	300	300	667	1690
	41	19,3	43,1	0,94	393	400	289	300	647	1127
HYDR 29	43	19,2	43,3	1,19	299	300	302	300	540	1491
	44	19,3	43,1	1,26	302	300	302	300	685	457
	45	19,2	42,9	1,31	299	300	302	300	629	2995
	46	19,2	43,2	1,16	299	300	301	300	687	874
	47	19,3	43,4	1,21	301	300	302	300	626	813
	48	19,0	43,6	0,99	198	200	199	200	771	1105
	49	19,6	42,4	1,16	302	300	302	300	677	633
HYDR 34	2	18,8	46,6	1,50	394	400	394	400	394	643
	3	18,9	49,3	1,04	394	400	404	400	290	4131
	4	19,1	42,8	1,01	405	400	406	400	437	187
	5	18,9	41,3	0,65	406	400	406	400	354	104
	6	19,0	42,5	0,92	406	400	408	400	374	271
	7	18,9	41,6	1,04	408	400	408	400	374	125
	8	18,9	43,0	1,11	300	300	300	300	333	708
HYDR 35	10	18,9	42,5	0,38	294	300	294	300	331	269
	11	19,0	41,7	0,77	294	300	294	300	0	0
	12	18,9	42,2	1,23	393	400	393	400	187	230
	13	19,2	42,4	1,41	393	400	393	400	397	648
	14	19,1	42,1	1,28	393	400	396	400	479	42
	15	19,4	42,2	1,43	391	400	391	400	707	229
	16	19,1	41,6	1,53	391	400	391	400	354	687
	17	19,0	42,3	1,55	406	400	398	400	416	354
	18	19,1	42,0	1,38	398	400	395	400	396	229
	19	19,5	42,6	1,43	392	400	392	400	355	667
	20	19,1	42,5	1,11	390	400	389	400	422	543
	21	19,4	42,6	1,11	387	400	389	400	1084	1001
	22	18,9	42,5	1,04	389	400	391	400	962	1149

Expérience		P _d	P _f	T ₀	ω _d	ω _d approx	ω _f	ω _f approx	t _{sd}	t _L
formation n°		bar	bar	°C	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	s	s
HYDR 36	24	18,8	42,5	1,45	391	400	392	400	374	1330
	25	19,5	42,7	1,50	392	400	390	400	610	769
	26	19,1	42,6	1,23	388	400	389	400	769	0
	27	19,7	43,0	1,19	388	400	388	400	354	84
	28	19,4	43,0	1,11	387	400	389	400	354	375
	29	18,9	42,5	1,11	388	400	391	400	378	506
	30	19,1	43,2	0,53	395	400	392	400	354	0
	31	19,2	43,1	0,75	390	400	389	400	334	0
	32	19,3	43,0	1,04	388	400	388	400	546	375
	33	18,9	43,0	1,36	388	400	389	400	675	1155
	34	19,4	42,8	1,33	391	400	390	400	667	442
	35	19,1	43,3	1,26	388	400	389	400	679	1566
	36	19,3	42,8	1,23	385	400	386	400	973	530
	37	19,1	42,8	1,36	384	400	386	400	398	523
	38	18,9	42,1	1,16	386	400	386	400	377	84
	39	19,6	42,6	1,21	385	400	386	400	334	314
HYDR 37	41	19,2	42,6	1,28	394	400	394	400	333	84
	42	19,3	42,5	1,36	391	400	391	400	353	291
	43	19,3	41,9	1,21	405	400	402	400	395	395
	44	19,2	42,4	1,41	400	400	401	400	420	396
	45	18,9	42,4	1,43	399	400	397	400	333	274
	46	19,4	43,1	0,99	387	400	386	400	355	0
	47	19,9	43,0	1,50	405	400	402	400	333	939
HYDR 38	2	18,9	42,4	0,31	390	400	390	400	685	42
	3	18,8	42,8	0,92	388	400	391	400	980	63
	4	18,7	42,7	1,09	388	400	393	400	1172	42
	5	18,9	42,3	1,33	391	400	392	400	980	229
	6	18,8	42,5	1,21	388	400	387	400	1117	84
	7	19,0	42,2	1,26	392	400	389	400	1244	63
	8	19,3	42,0	1,38	386	400	388	400	1257	230
	9	18,8	42,4	1,53	386	400	386	400	1304	84
	10	18,8	42,8	1,72	385	400	390	400	1781	420
	11	18,8	41,9	1,48	390	400	390	400	1689	191

Expérience		P _d	P _f	T ₀	ω _d	ω _d approx	ω _f	ω _f approx	t _{sd}	t _L
formation n°		bar	bar	°C	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	tr.min ⁻¹	s	s
HYDR 39	13	18,6	42,3	0,94	400	400	404	400	955	1393
	14	18,5	42,7	0,92	399	400	391	400	1019	464
	15	18,4	42,6	1,19	389	400	390	400	1166	188
	16	18,8	43,0	1,38	389	400	388	400	1067	2803
	17	18,9	42,6	1,01	390	400	387	400	1027	313
	18	19,0	42,9	1,55	395	400	392	400	1111	594
	19	18,9	42,5	1,36	387	400	388	400	946	379
	20	18,7	42,2	1,31	385	400	389	400	1146	562
	21	18,7	42,6	1,23	387	400	388	400	988	904
HYDR 40	23	18,6	42,2	0,87	391	400	394	400	1039	397
	24	18,5	42,6	1,09	393	400	394	400	1066	521
	25	18,6	43,3	1,23	390	400	393	400	1488	6699
	26	18,7	42,6	1,21	392	400	398	400	1209	146
	27	18,8	42,6	1,55	395	400	396	400	1528	376
	28	18,7	42,4	1,53	396	400	396	400	980	419
	29	18,7	42,6	1,48	395	400	394	400	950	756
	30	18,8	42,7	1,33	396	400	394	400	980	709

Annexe A5

Résultats expérimentaux obtenus pour l'injection de PVP K30 en cours de cristallisation.

(pression de formation : 45 bar)

Expérience	PVP K30	ω_f approx	r_c	D_0	$\Delta D/\Delta t$	Np_{200}	Np_{500}	Np_{1000}	Np_{2000}	$\Delta Np/\Delta t$
formation n°	%	tr/min	mol / min	μm	$\mu m / s$	# /cm ³	# /cm ³	# /cm ³	# /cm ³	# /cm ³ /s
INJ003	3-a	0,00	300	$1,97 \times 10^{-3}$	9,5186	0,0009	$2,8 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	71
	3-b	0,05	300	$5,24 \times 10^{-4}$	10,405	-0,0006	$2,1 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$3,3 \times 10^5$	106
	3-c	0,20	300	$5,51 \times 10^{-4}$						
	3-d	0,50	300	$5,79 \times 10^{-4}$						
INJ004	3-a	0,00	400	$2,51 \times 10^{-3}$	13,256	-0,0034	$7,6 \times 10^4$			255
	3-b	0,05	400	$2,55 \times 10^{-3}$	11,032	-0,0137	$7,6 \times 10^5$			2375
	3-c	0,20	400	$3,67 \times 10^{-3}$						
	3-d	0,50	400	$3,94 \times 10^{-3}$						
	3-e	0,80	400	$3,65 \times 10^{-3}$						
	3-f	1,00	400	$3,94 \times 10^{-3}$						
INJ005	3-a	0,00	400	$3,38 \times 10^{-3}$	11,6	-0,0198				1290
	3-b	0,05	400	$2,06 \times 10^{-3}$	10,767	-0,0009	$1,8 \times 10^5$			343
	3-c	0,20	400	$2,15 \times 10^{-3}$	10,434	-0,0073	$5,0 \times 10^5$			1032
	3-d	0,50	400	$2,35 \times 10^{-3}$						
INJ006	6-a	0,50	400	$9,78 \times 10^{-4}$	10,95	-0,0002	$2,9 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$4,4 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$
	6-b	0,80	400	$1,45 \times 10^{-3}$						36
	6-c	1,00	400	$1,84 \times 10^{-3}$						
INJ007	3-a	0,20	400	$8,46 \times 10^{-4}$	10,15	-0,0009	$5,0 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$		225
	3-b	0,50	400	$2,34 \times 10^{-3}$	9,2105	-0,0043				8790
	3-c	0,80	400	$2,65 \times 10^{-3}$						
	3-d	1,00	400	$2,93 \times 10^{-3}$						
INJ008	3-a	0,00	400	$2,99 \times 10^{-3}$	11,592	-0,0093	$3,0 \times 10^5$			981
	3-b	0,50	400	$2,03 \times 10^{-3}$	9,5599	-0,0031	$8,0 \times 10^5$			2465

Expérience formation n°	PVP K30 %	ω_f approx tr/min	r_c mol / min	D_0 μm	$\Delta D/\Delta t$ $\mu\text{m} / \text{s}$	Np_{200} # /cm ³	Np_{500} # /cm ³	Np_{1000} # /cm ³	Np_{2000} # /cm ³	$\Delta Np/\Delta t$ # /cm ³ /s
INJ012 2-a	0,00	400	$2,75 \times 10^{-3}$	9,7043	0,0003	$1,1 \times 10^5$				298
2-b	0,20	400	$1,39 \times 10^{-3}$	9,5866	-0,0038	$3,9 \times 10^5$				561
2-c	0,50	400	$9,10 \times 10^{-4}$	8,1791	0,0012					6775
2-d	0,80	400	$1,53 \times 10^{-3}$							
INJ013 4-a	0,80	400	$1,51 \times 10^{-4}$	10,434	$5,0 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^4$	$9,0 \times 10^4$	$9,0 \times 10^4$	$9,0 \times 10^4$	2
4-b	1,30	400	$2,65 \times 10^{-4}$	9,7578	-0,0008	$1,7 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$2,9 \times 10^5$	$3,4 \times 10^5$	89
INJ014 3-a	0,00	400	$1,45 \times 10^{-3}$	8,9087	$-7,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^4$	$1,9 \times 10^5$			302
3-b	1,00	400	$1,44 \times 10^{-3}$	8,6214	-0,0012	$4,4 \times 10^5$				1201
INJ017 3-a	0,50	400	$2,67 \times 10^{-4}$	14,726	$-6,00 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	$4,0 \times 10^4$	16
3-b	1,00	400	$5,74 \times 10^{-4}$	11,057	-0,0017	$1,6 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$		191
INJ019 4a	0,00	400	$1,73 \times 10^{-3}$	8,7584	-0,0008	$1,6 \times 10^5$				528
4b	0,20	400	$1,19 \times 10^{-3}$	8,5036	-0,0006	$2,3 \times 10^5$	$6,0 \times 10^5$			939
INJ020 6a	0,20	400	$8,23 \times 10^{-4}$	8,168	$-4,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$	77
6b	1,00	400	$1,47 \times 10^{-3}$							

RESUME

L'exploitation de gisements pétroliers *off shore* doit souvent faire face à des problèmes de colmatage de conduites, notamment dus à la cristallisation d'hydrates de gaz. Actuellement, les opérateurs ont recours à des additifs antigels, dont l'efficacité est limitée par des conditions d'exploitation et des normes anti-pollution de plus en plus sévères. Aussi les recherches s'orientent-elles vers une nouvelle classe d'inhibiteurs dits à *faible dose*.

Afin de comprendre l'influence de tels additifs, nous avons réalisé un réacteur haute pression muni d'un dispositif d'injection de liquide et d'un capteur turbidimétrique *in situ*. L'accès à la granulométrie de la suspension aux premiers stades de la cristallisation et à la consommation de gaz permet de caractériser la cinétique de formation de l'hydrate de méthane.

Nous avons développé un protocole opératoire original qui autorise une maîtrise accrue de la germination des cristaux, grâce à un « ensemencement » initial de la solution. Le temps de latence devient alors un paramètre représentatif de l'efficacité des inhibiteurs.

Nous avons alors évalué l'influence des conditions de pression et d'agitation sur l'évolution de la population de cristaux en l'absence d'additif. Puis nous avons déterminé l'effet inhibiteur d'un additif cinétique modèle, la PolyVinylPyrrolidone (PVP). Mis en solution avant la cristallisation, il allonge la période de latence, diminue la vitesse de consommation du gaz et ralentit la création de nouvelles particules durant plusieurs heures. Par contre, lorsque ce polymère est injecté dans le milieu en cours de formation, il n'affecte plus la cinétique de la réaction.

Nous donnons enfin les bases d'un modèle relevant des processus élémentaires de cristallisation : germination, croissance et agglomération des particules. Confrontée aux données expérimentales, une étude paramétrique nous a permis d'émettre des hypothèses quant à l'effet des inhibiteurs cinétiques sur la formation des hydrates de gaz.

ABSTRACT

In the offshore exploitation of liquid fuels, problems of line plugging often occur, especially due to gas hydrates crystallisation. At the present time, operators resort to antifreeze additives, which efficiency is defeated either by harder operating conditions or by a more severe environmental legislation. So research recently shifted towards a new class of "low dosage inhibitors".

In order to understand the influence of such additives, we designed a high pressure reactor, fitted with a liquid injection device and an *in situ* turbidimetric sensor. Access to both the particle size distribution (PSD) of the suspension during the first stages of crystallisation, and the total gas consumption, allows us to characterise the kinetics of methane hydrate formation.

First, we developed an original experimental procedure, which generates an initial "breeding" of the solution, and thus improves the mastering of nucleation. The induction time then becomes one of the relevant parameters to investigate the performance of inhibitors.

Afterwards, we performed a first series of experiments which allowed us to determine the influence of the operating conditions (pressure and stirring) on the evolution of the PSD, in the absence of additives.

Then, we pointed out the inhibiting effect of a model kinetic inhibitor, PolyVinylPyrrolidone (PVP). When dissolved in the solution before crystallisation occurs, it increases the induction delay, decreases the gas consumption rate and also slows down the birth of new particles for several hours. On the contrary, when injected in the medium during crystallisation, this polymer no more affects the reaction kinetics.

At last, we raise the bases for a modelling, taking into account the elementary crystallisation processes of nucleation, growth and particles agglomeration. A parametric study has been confronted to the experimental data. It enables us to suggest hypotheses regarding the effect of gas hydrates kinetic inhibitors.