



**HAL**  
open science

## Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ

Jean-Michel Herri

► **To cite this version:**

Jean-Michel Herri. Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1996. Français. NNT : 1996PA066197 . tel-00842698

**HAL Id: tel-00842698**

**<https://theses.hal.science/tel-00842698>**

Submitted on 9 Jul 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.

# THÈSE

*PRÉSENTÉE*  
À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**  
*Spécialité : CHIMIE*  
DÉLIVRÉ EN ASSOCIATION AVEC  
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES MOTEURS  
PAR

**Jean-Michel HERRI**

*Sujet de la thèse :*

**ÉTUDE DE LA FORMATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE  
PAR TURBIDIMÉTRIE IN SITU**

*Soutenue le 2 février 1996 devant le jury composé de :*

<i>MM.</i>	<i>R. BOISTELLE</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>M. COURNIL</i>	<i>Examineur</i>
	<i>D. DECROOCQ</i>	<i>Examineur</i>
	<i>G. DJEGA-MARIADASSOU</i>	<i>Examineur</i>
	<i>E. ENGELMANN</i>	<i>Examineur</i>
	<i>F. GRUY</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme</i>	<i>J. LECOURTIER</i>	<i>Examineur</i>
<i>MM.</i>	<i>J.-P. MONFORT</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. SOUSTELLE</i>	<i>Rapporteur</i>



# THÈSE

PRÉSENTÉE  
À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**  
*Spécialité : CHIMIE*  
DÉLIVRÉ EN ASSOCIATION AVEC  
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES MOTEURS  
PAR

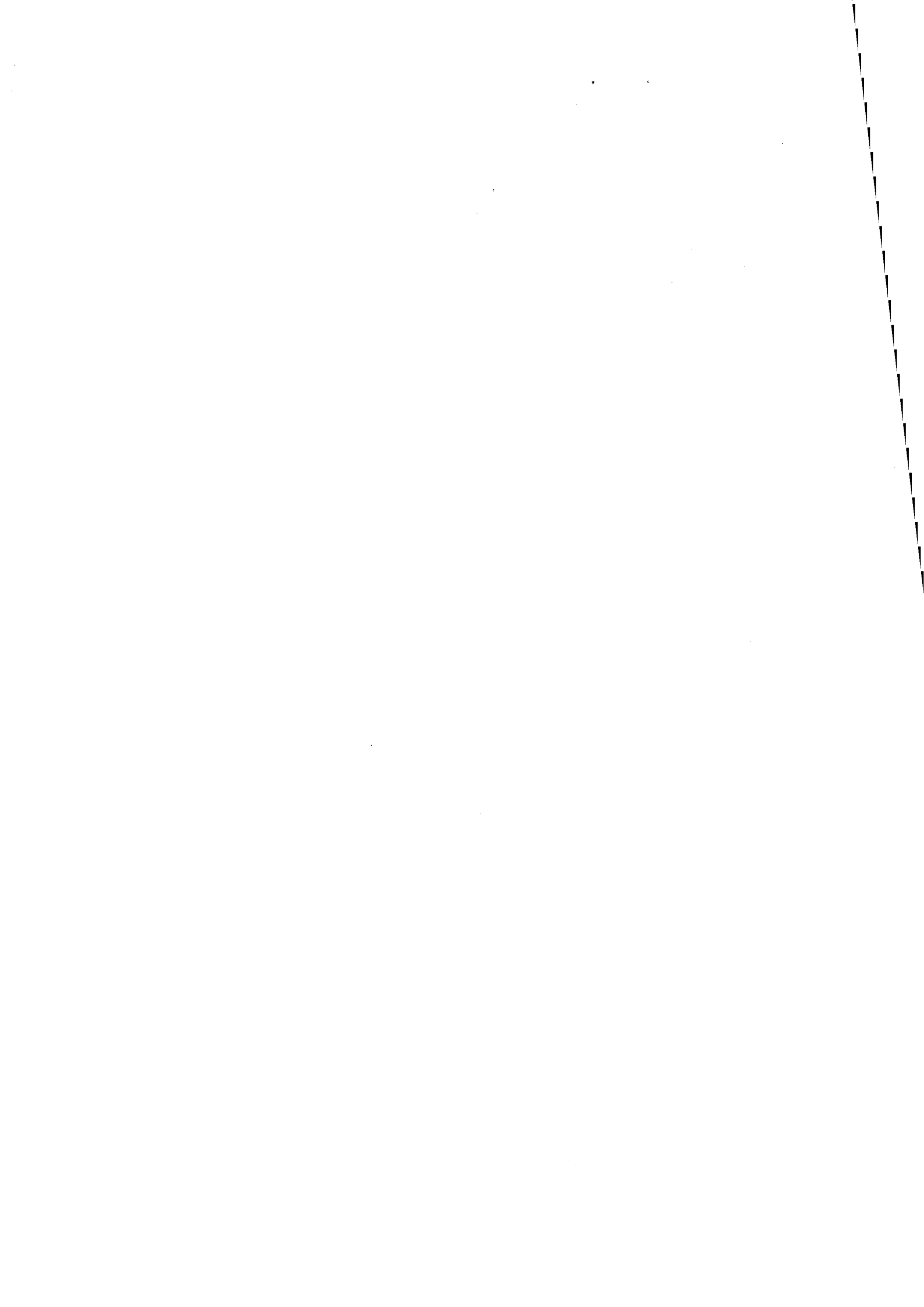
**Jean-Michel HERRI**

*Sujet de la thèse :*

## ÉTUDE DE LA FORMATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE PAR TURBIDIMÉTRIE IN SITU

*Soutenue le 2 février 1996 devant le jury composé de :*

<i>MM.</i>	<i>R. BOISTELLE</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>M. COURNIL</i>	<i>Examineur</i>
	<i>D. DECROOCQ</i>	<i>Examineur</i>
	<i>G. DJEGA-MARIADASSOU</i>	<i>Examineur</i>
	<i>E. ENGELMANN</i>	<i>Examineur</i>
	<i>F. GRUY</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme</i>	<i>J. LECOURTIER</i>	<i>Examineur</i>
<i>MM.</i>	<i>J.-P. MONFORT</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. SOUSTELLE</i>	<i>Rapporteur</i>



# Remerciements

Ce travail a été réalisé dans un premier temps au sein du Département Corrosion et Matériaux Métalliques de l'Institut Français du Pétrole dirigé par monsieur SUGIER à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir confié ce sujet et pour la confiance qu'il a toujours témoignée.

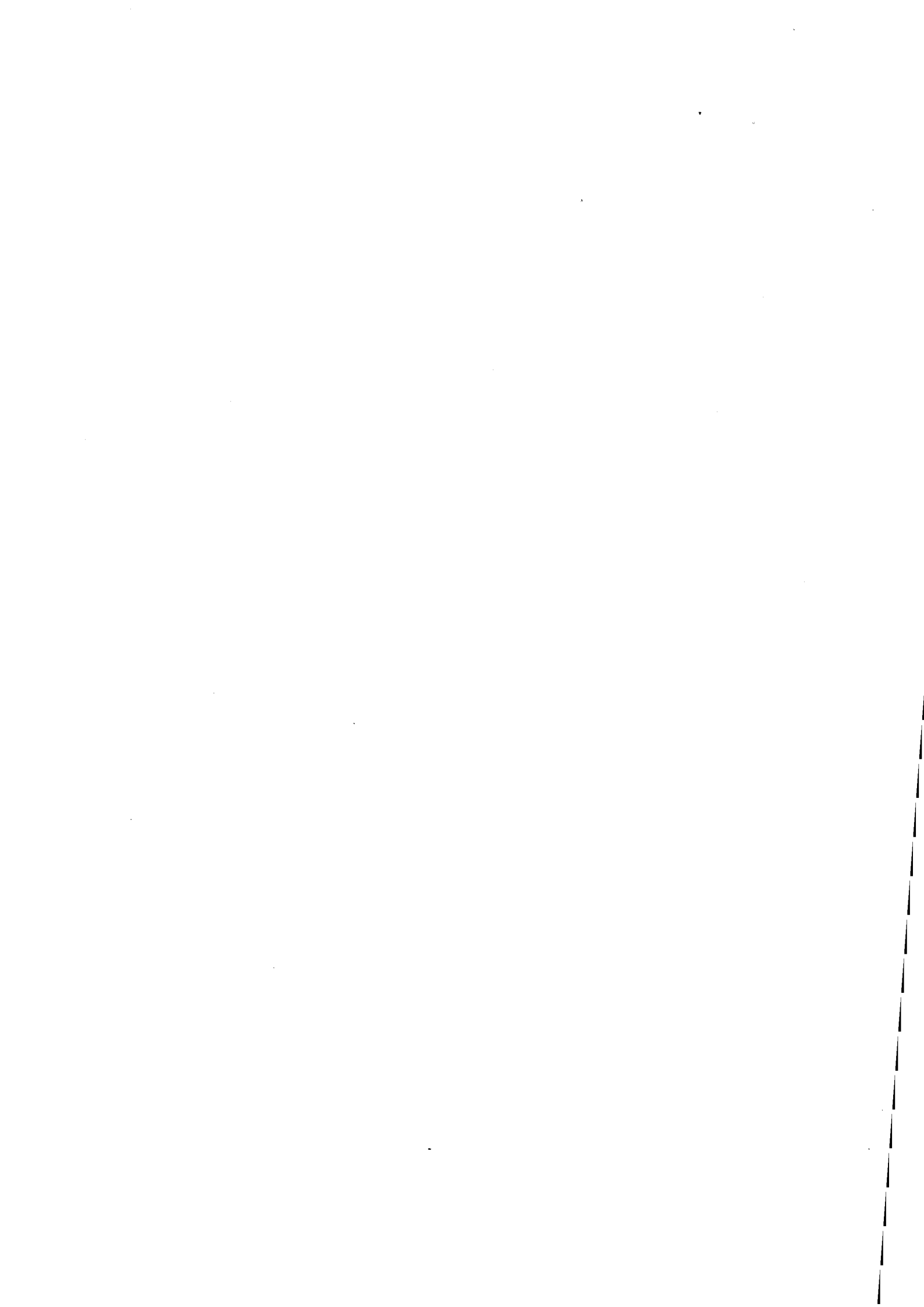
Que Madame LECOURTIER, Directrice de la Division Chimie Appliquée, Biotechnologies et Matériaux à l'Institut Français du Pétrole, qui au départ de monsieur Sugier a bien voulu reprendre le suivi de cette thèse en soit ici sincèrement remerciée. Tout en me laissant une très grande latitude, notamment au point de vue expérimental, elle a constamment su guider ces recherches en maintenant l'équilibre entre les caractères fondamental et appliqué.

Que monsieur CURNIL et monsieur GRUY, Professeur et Maître de conférence au Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne qui ont encadré ce travail trouvent dans ces quelques mots toute l'expression de ma sincère considération. Par leurs compétences et leur disponibilité, ils ont su en toutes circonstances créer un climat agréable et propice à de fructueux échanges.

Que monsieur BOISTELLE, Directeur de recherche au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline et monsieur SOUSTELLE, Professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne acceptent mes sincères remerciements pour les conseils avisés qu'ils ont su me donner et l'intérêt qu'ils ont manifesté pour cette étude en acceptant, malgré leurs charges respectives, la tâche de rapporteur.

J'exprime toute ma gratitude, à monsieur DECROOQ, Directeur scientifique à l'Institut Français du Pétrole, à monsieur DJEGA-MARIADASSOU, professeur au laboratoire de réactivité de surface de l'Université Pierre et Marie Curie, à monsieur ENGELMANN, directeur de la recherche et du développement du groupe Total et à monsieur MONFORT, Maître de conférence à l'École Nationale Supérieure de Génie Chimique de Toulouse, pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à cette étude en participant à ce Jury.

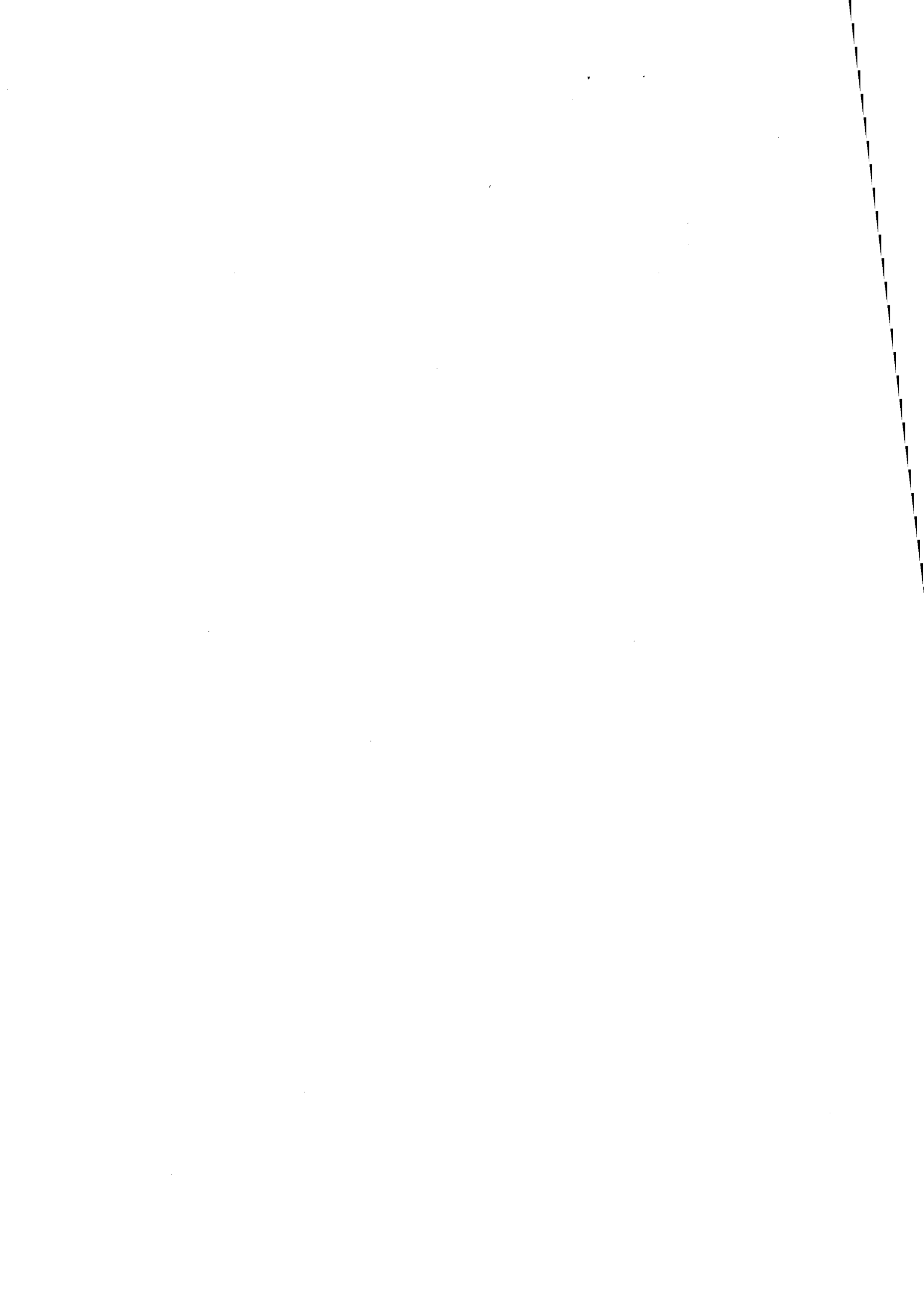
Je remercie également messieurs BIENVENU et PREVÔT du Bureau d'Étude de l'Institut Français du Pétrole et Monsieur LEHUEDE du Bureau Fabrication pour leur compétence dans la réalisation de la sonde haute pression. J'exprime aussi toute ma considération à Monsieur Albert GARNIER pour son suivi constant dans la définition du cahier des charges et l'achat du spectrophotomètre.



J'ai une reconnaissance toute particulière pour Monsieur CRAWLEY, ancien thésard à l'École des Mines, pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ces travaux et pour l'aide déterminante qu'il a apportée à ce travail. Que toutes les personnes du Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels qui ont également contribué à l'évolution de ce travail trouvent dans ces quelques lignes toute l'expression de ma gratitude. Je pense notamment à monsieur DI BENEDETTO et à monsieur BREUIL pour leurs conseils lors de la définition des schémas de la sonde turbidimétrique et l'installation du spectrophotomètre

Trois années, c'est déjà un petit bout de vie et je tiens à remercier toute l'équipe de l'Institut Français du Pétrole, ceux qui sont encore là et ceux qui y sont passés : Mesdames DE NAVE, DELION, GUILLOUX, MOUSSEAU, VELLY, Mesdemoiselles SINQUIN et TARAC et Messieurs BOULARD, BUNEL, LECOUR, PERDOUX, ROPITAL et SCHROEDER.





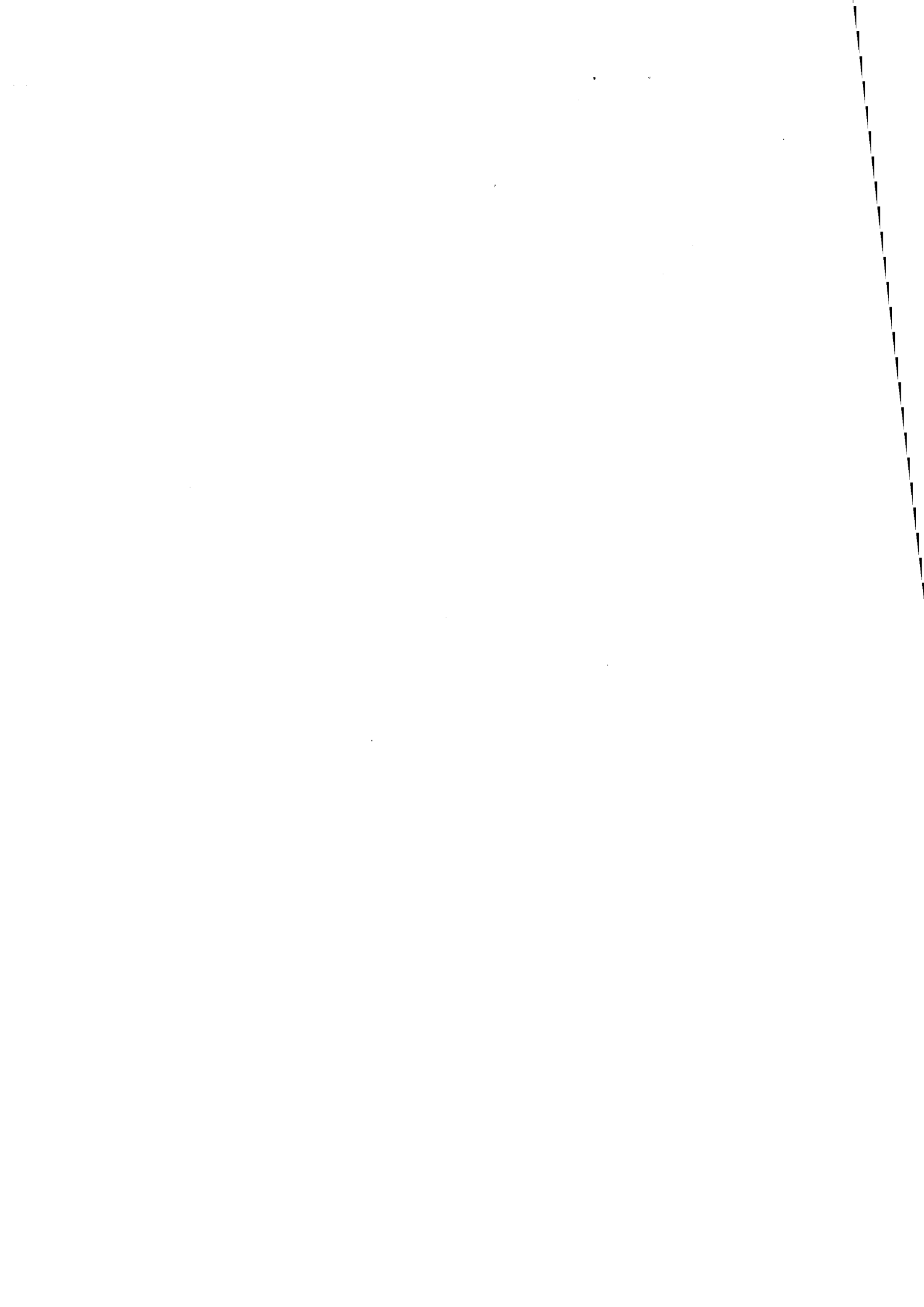
# Résumé

Lors du transport ou du traitement des effluents pétroliers, on peut observer la cristallisation de particules solides formées à partir d'eau et d'hydrocarbures gazeux : les hydrates de gaz. Leur formation peut être évitée par ajout d'alcools ou de sels qui déplacent la température de formation (mais qui posent des problèmes de recyclage et de coût compte tenu des quantités utilisées) ou de faibles quantités de polymères qui bloqueraient les mécanismes de cristallisation.

Afin d'étudier l'influence des additifs, nous avons développé un appareillage original permettant de mesurer in situ la turbidité d'une suspension de particules dans un réacteur pressurisé. À partir de cette mesure et de la connaissance de l'indice de réfraction des particules, il est possible de calculer la distribution en taille au moyen d'outils mathématiques que nous présentons. Nous donnons également une méthode de calcul théorique de l'indice de réfraction des hydrates de gaz que nous validons expérimentalement avec les hydrates de méthane.

Nous étudions ensuite la formation des hydrates de méthane dans un réacteur agité semi fermé de deux litres à partir d'eau liquide et de méthane gazeux. La gamme de température est [0-2°C], la gamme de pression est [30-100 bars] et la gamme de vitesse d'agitation est [0-600 rpm]. Nous proposons une étude expérimentale du suivi de la vitesse d'absorption du gaz dans le liquide, de la période de latence précédant la formation des premiers cristaux puis de la taille et du nombre des particules en fonction de la pression et de la vitesse d'agitation. Nous étudions également l'influence de l'ajout d'additifs tels que le sable, le chlorure de potassium ou d'un surfactant tel que la PolyVinylPyrrolydone.

Nous proposons ensuite une modélisation des mécanismes de cristallisation prenant en compte la germination, la croissance, l'agglomération et la flottaison des particules. Nous validons ce modèle à partir des résultats expérimentaux concernant l'influence complexe de la vitesse d'agitation. À partir des conclusions du modèle, nous examinons ensuite l'influence des additifs.



# Abstract

The study of the Particle Size Distribution (PSD) during the processes of crystallization is a subject of considerable interest, notably for the understanding of the inhibition mechanisms induced by some additives. Such an opportunity is well defined into the offshore exploitation of liquid fuels where the gas hydrate crystallization can plug production, treatment and transport facilities. The classical remedy to this problem is mainly thermodynamic additives such as alcohols or salts, but a new way of research is the use of dispersant additives which avoid crystals formation.

In this paper, we show an original apparatus that is able to measure in situ the polychromatic UV-Visible turbidity spectrum in a pressurised reactor. We apply this technology to the calculation of the PSD during the crystallization of methane hydrate particles in a stirred semi-batch tank reactor. We discuss the mathematics treatment of the turbidity spectrum in order to determine the PSD and especially the method of matrix inversion with constraint. Moreover, we give a method to calculate theoretically the refractive index of the hydrate particles and we validate it experimentally with the methane hydrate particles. We apply this technology to the study of the crystallization of methane hydrate from pure liquid water and methane gas into the range of temperature [0-2°C], into the range of pressure [30-100bars] and into the range of stirring rate [0-600rpm].

We produce a set of experiments concerning the influence of stirring rate and of the pressure on the rate of absorption of the gas in the liquid, on the induction delay for the formation of the first particles, and on the size and the number of particles during crystallization. Then we realize a model of the crystallization taking into account the processes of nucleation, of growth, of agglomeration and flotation. We compare this model with the experimental results concerning the complex influence of stirring rate at 1°C and pressure of 30 bars. Then, we investigate the influence of additives such as Fontainebleau Sand, Potassium Chloride and a surfactant such as PolyVinyPyrrolydone.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Présentation du système d'étude et de la réaction de formation</b>	<b>3</b>
1.1 Le système physico-chimique.....	4
1.1.1 Les hydrates : aspects structuraux et thermodynamiques .....	4
1.1.1.1 Géométrie des cavités.....	4
1.1.1.2 Structure des hydrates .....	5
1.1.1.3 Taux d'occupation des cavités.....	7
1.1.1.4 Thermodynamique de l'équilibre eau liquide/gaz/hydrate .....	8
1.1.2 Le gaz : équation d'état.....	10
1.1.2.1 Équation d'état suivant Peng et Robinson.....	10
1.1.2.2 Validation de l'équation et de la procédure de calcul.....	12
1.1.3 Le système eau liquide et gaz dissous.....	12
1.1.3.1 Solubilité du méthane.....	12
1.1.3.2 Cinétique de solubilisation du méthane gazeux en phase liquide	13
1.2 La cristallisation .....	16
1.2.1 La germination .....	16
1.2.1.1 Germination primaire .....	16
1.2.1.2 Germination secondaire .....	23
1.2.2 La croissance.....	24
1.3 La cinétique de formation des hydrates : étude bibliographique .....	27
1.3.1 Appareillages d'études cinétiques.....	27
1.3.2 La germination primaire du premier cristal .....	28
1.3.3 La formation des hydrates après l'apparition des premiers cristaux .....	29
1.3.3.1 Données expérimentales.....	29
1.3.3.2 Le modèle de Sloan.....	30
1.3.3.3 Le modèle de Polidori .....	31
1.3.3.4 Le modèle de Bishnoi.....	33
1.3.3.5 Le modèle de Nzihou .....	38

1.3.3.6	Le modèle de Skovborg .....	39
1.3.3.7	Conclusion.....	40
<b>2</b>	<b>Dispositifs et protocoles expérimentaux</b>	<b>41</b>
2.1	Dispositifs expérimentaux.....	42
2.1.1	Dispositif d'analyse macroscopique.....	42
2.1.2	Dispositif d'analyse microscopique .....	44
2.1.2.1	Présentation du dispositif d'acquisition de la turbidité.....	45
2.1.2.2	La sonde turbidimétrique.....	45
2.1.2.3	Le spectrophotomètre d'analyse.....	47
2.1.2.4	L'ensemble d'acquisition.....	50
2.2	Présentation du système physico-chimique .....	51
2.2.1	L'eau .....	51
2.2.2	Le méthane .....	51
2.2.3	Les additifs .....	51
2.2.3.1	Le sable de Fontainebleau.....	51
2.2.3.2	Le chlorure de potassium.....	51
2.2.3.3	La PolyVinyPyrrolidone .....	51
2.3	Protocoles opératoires .....	53
2.3.1	Protocole I : étude de la première formation.....	53
2.3.2	Protocole II : étude de la seconde formation.....	54
2.3.2.1	Étape de première formation .....	54
2.3.2.2	Étape de dissociation.....	55
2.3.2.3	Étape de seconde formation.....	55
2.3.2.4	Étape de repos .....	56
2.3.3	Mesure de la turbidité de la suspension .....	56
2.3.4	Exemple de fiche récapitulative d'expérimentation .....	56
2.3.5	De la nécessité de conserver un même milieu réactionnel.....	57
<b>3</b>	<b>L'analyse granulométrique d'une solution</b>	<b>59</b>
3.1	Définition de la turbidité d'une solution .....	61
3.2	Détermination de l'indice de réfraction des hydrates de gaz.....	63
3.2.1	Introduction .....	63
3.2.2	Définitions.....	63
3.2.2.1	Champ électrique moyen et champ électrique local.....	63
3.2.2.2	Polarisation moyenne et polarisation locale .....	63
3.2.2.3	Caractérisation des propriétés diélectriques du matériau.....	64
3.2.3	Calcul du champ local en un atome.....	64
3.2.4	Calcul de l'indice de réfraction relatif .....	66

3.2.5	Détermination des polarisabilités électroniques .....	68
3.2.6	Résultats numériques.....	69
3.2.7	Validation expérimentale.....	70
3.3	Expression du coefficient de diffusion de Mie.....	71
3.3.1	Définition expérimentale de l'atténuation .....	71
3.3.2	Expression mathématique du coefficient de diffusion.....	71
3.3.3	Simplifications dans le calcul du coefficient de diffusion.....	73
3.4	L'obtention de la distribution granulométrique .....	75
3.4.1	Introduction .....	75
3.4.2	Calcul d'un spectre de turbidité à partir de la répartition granulométrique .	76
3.4.3	Calcul de la répartition granulométrique à partir d'un spectre de turbidité .	76
3.4.3.1	Contrainte de lissage.....	77
3.4.3.2	Contrainte de forme.....	80
3.4.4	Conclusions sur l'analyse granulométrique .....	81
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>82</b>
4.1	Étude de la dissolution du méthane dans la phase liquide avant la germination....	83
4.2	Étude de la germination à partir d'une phase liquide claire .....	85
4.2.1	Germination primaire.....	85
4.2.2	Effet de l'histoire thermique des solutions.....	87
4.3	Étude de la germination/croissance/agglomération des cristaux d'hydrates .....	89
4.3.1	Influence de l'agitation.....	89
4.3.2	Influence de la pression.....	91
4.3.3	Effets des additifs.....	92
4.3.3.1	Sable de Fontainebleau .....	92
4.3.3.2	Chlorure de potassium.....	93
4.3.3.3	PolyVinylPyrrolydone.....	94
<b>5</b>	<b>Modélisation</b>	<b>96</b>
5.1	Interprétation de l'évolution au cours du temps de la vitesse de consommation ...	96
5.2	Modélisation des processus de cristallisation .....	99
5.2.1	Germination primaire.....	99
5.2.2	Germination secondaire.....	99
5.2.3	Croissance des cristaux .....	100
5.2.4	Agglomération des cristaux.....	100
5.2.5	Flottation et vitesse de consommation.....	101
5.3	Bilan de population.....	102
5.4	Résolution numérique du système.....	103
5.5	Étude du comportement du modèle.....	104



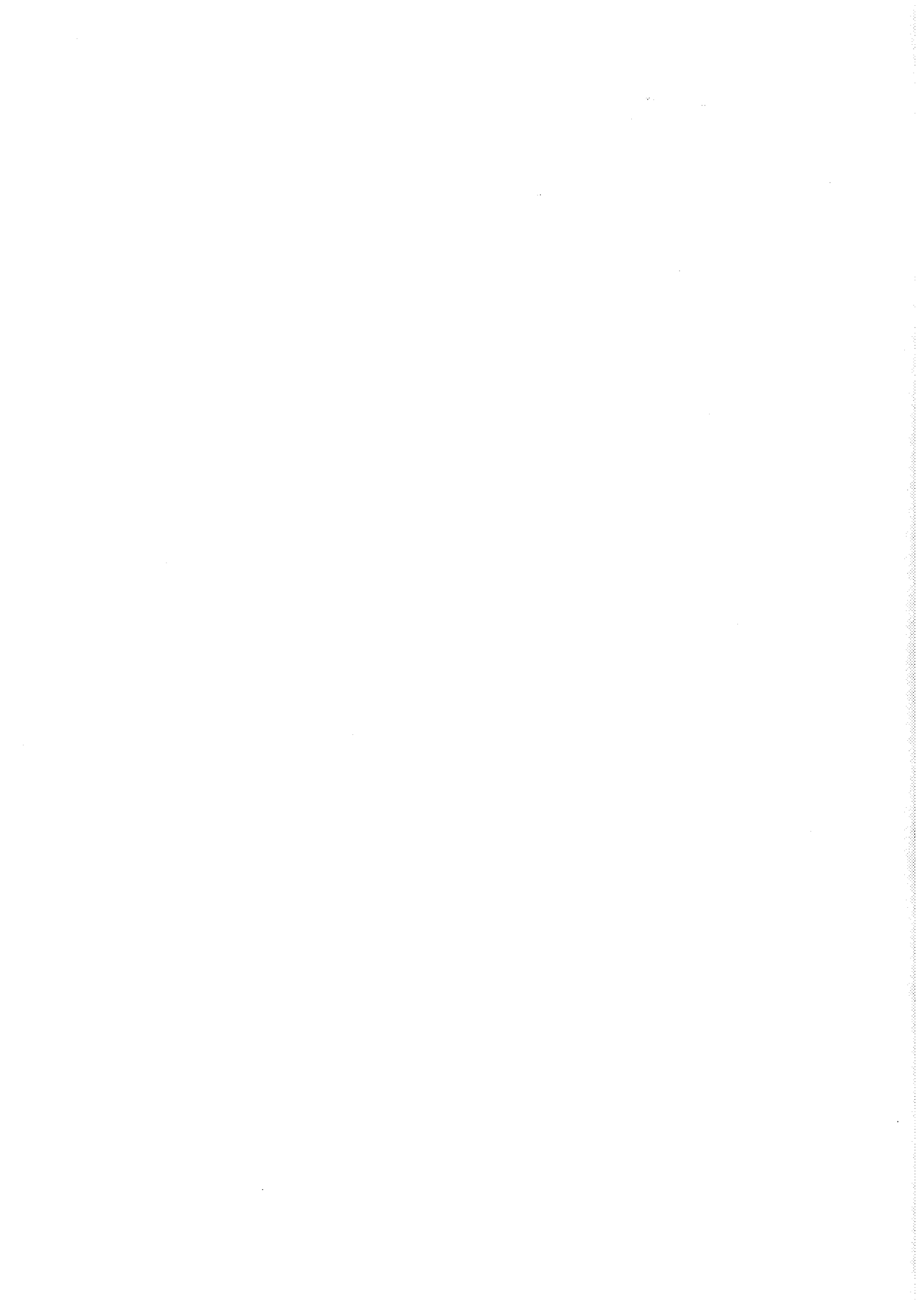
5.5.1	Apparition des premières particules (influence de $k_1, k_2, k_3, k_g, K_{agg}, A_2$ )	105
5.5.2	Influence du paramètre $b$ dans l'expression de la loi de germination secondaire de type catalytique.....	105
5.5.3	Influence de la vitesse de germination secondaire de type attrition .....	107
5.5.4	Influence de l'agglomération .....	107
5.5.5	Influence de la flottation .....	108
5.6	Comparaison aux résultats expérimentaux .....	108
5.7	Conclusion .....	109
<b>6</b>	<b>Interprétations de l'effet des additifs</b>	<b>111</b>
6.1	Influence du sable de Fontainebleau .....	112
6.2	Influence du chlorure de Potassium.....	113
6.3	Influence de la PolyVinylPyrrolidone.....	114
	<b>Conclusion générale</b>	<b>116</b>

## Références bibliographiques

### Annexes

A	Caractéristiques des composants optiques.....	A.2
B	Expression mathématique du coefficient de diffusion d'une particule sphérique ..	A.5
C	Fiches récapitulatives d'expérimentation	
C1	Influence de l'agitation.....	A.8
C2	Influence de la pression.....	A.16
C3	Influence du sable de Fontainebleau.....	A.24
C4	Influence du chlorure de potassium .....	A.27
C5	Influence de la polyvinylpyrrolydone .....	A.33





# Introduction générale

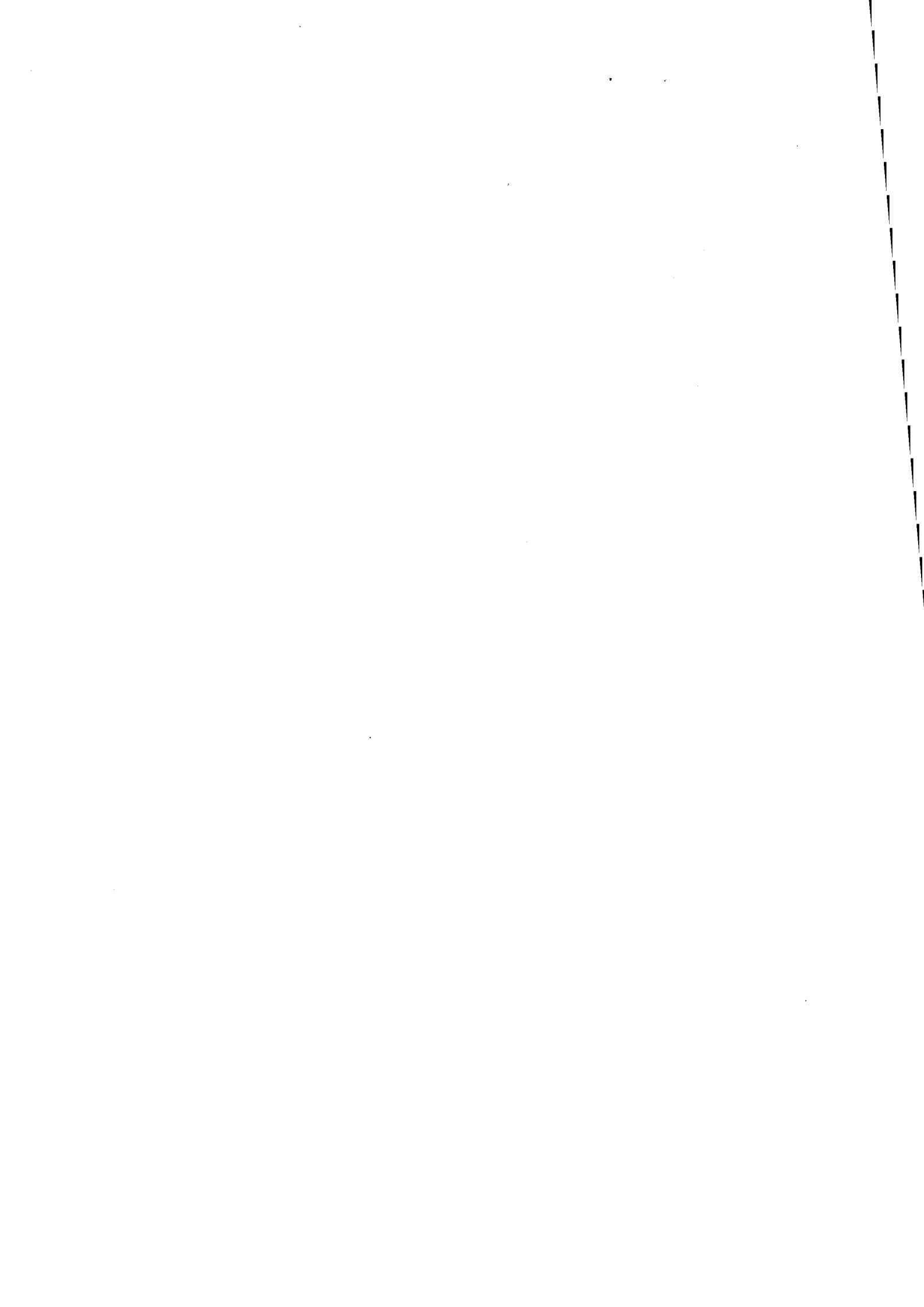
Le premier hydrate de gaz a été découvert en 1810 par Davy qui constata l'apparition d'un solide lorsque l'on met en présence de l'eau liquide froide et du chlore gazeux sous pression. Jusque dans les années 1930, les scientifiques considèrent ce composé comme une curiosité de laboratoire et ils s'attachèrent à identifier les gaz susceptibles de former des hydrates et à décrire leur composition, leur structure et leurs propriétés physiques.

L'intérêt des producteurs pétroliers pour ces composés survint brutalement en 1934 lorsque Hammerschmidt montra que les lignes de transmission de gaz pouvaient être bloquées par la formation de bouchons d'hydrate et non pas de glace comme on le pensait alors. En effet, les conditions thermodynamiques régnant dans les conduites, notamment en mer profonde (haute pression, température voisine de 4 °C) sont un élément favorable à la formation de ces composés : l'effluent pétrolier qui sort du puits à une température «élevée» se refroidit lentement jusqu'à atteindre la température de cristallisation d'un hydrate.

Les travaux scientifiques portèrent alors sur la détermination des conditions d'équilibres des hydrates de gaz en fonction de la pression, de la température et de la nature de l'effluent pétrolier. Dès 1939, les producteurs pétroliers orientèrent leurs travaux vers la recherche d'inhibiteurs capables d'abaisser la température de formation. Progressivement, le méthanol supplanta les chlorures de sels alcalins, trop corrosifs, et devint l'inhibiteur le plus utilisé.

Cependant, l'inconvénient des inhibiteurs thermodynamiques est qu'il faut les rajouter en quantités importantes pour pouvoir déplacer la température de formation de quelques degrés. Ainsi, le méthanol peut être ajouté dans une proportion allant jusqu'à 30 % en masse de la phase aqueuse, ce qui pose de sérieux problèmes de recyclage compte tenu de la toxicité de cet alcool.

Les travaux s'orientent désormais vers la recherche d'inhibiteurs cinétiques, qui, rajoutés en faible proportion (de l'ordre de 1 % maximum), bloqueraient la formation des particules d'hydrates. Une telle démarche nécessite de connaître clairement les étapes du processus pour



identifier ensuite le mode d'action des additifs, en particulier s'ils agissent au niveau de la germination, de la croissance ou de l'agglomération des particules.

Ce travail s'inscrit dans cette perspective. Il s'est déroulé en trois étapes :

- Tout d'abord, nous avons développé un outil d'analyse de la taille des particules basé sur leurs propriétés de diffusion de la lumière. Cet appareillage original nous permet de suivre *in situ* l'évolution en taille et en nombre au cours du temps. Dans le cadre de ce développement, nous avons dû concevoir la sonde d'analyse, le logiciel d'acquisition du signal et le logiciel de calcul de la distribution en taille de la suspension. Nous avons dû également déterminer de façon théorique et expérimentale la valeur de l'indice de réfraction des hydrates de méthane.
- Dans un deuxième temps, nous avons suivi expérimentalement l'évolution de la cristallisation en fonction des conditions opératoires notamment de l'ajout d'additifs. Nous avons essayé d'identifier les différentes étapes du mécanisme de formation lorsque celles-ci pouvaient être étudiées séparément.
- Enfin, nous avons établis un modèle du processus complet faisant intervenir l'ensemble des mécanismes que nous avons pu préalablement identifier et nous l'avons confronté aux différents résultats expérimentaux.









## Chapitre 1

# Présentation du système d'étude et de la réaction de formation

La formation des hydrates de gaz est une réaction de cristallisation de molécules d'eau et d'hydrocarbures. Cette réaction survient lors du transport des effluents pétroliers et se produit dans un milieu polyphasique constitué de gaz, d'hydrocarbures liquides ou dissous, d'eau liquide et quelquefois de particules solides telles que du sable.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- la première partie décrit le système physico-chimique que nous avons étudié. Ce système est très simplifié. Il est constitué d'une phase de méthane gazeux, d'une phase aqueuse ayant dissous du méthane et d'une phase solide d'hydrate de méthane lorsque celui-ci se forme.
- la deuxième partie est un rappel de connaissances générales sur la cristallisation et des mécanismes qu'elle met en jeu : germination, croissance...
- enfin, la dernière section de ce chapitre présente les travaux des différentes équipes qui ont étudié la cinétique de formation des hydrates de gaz : appareillage utilisé, résultats expérimentaux et modélisations proposées.

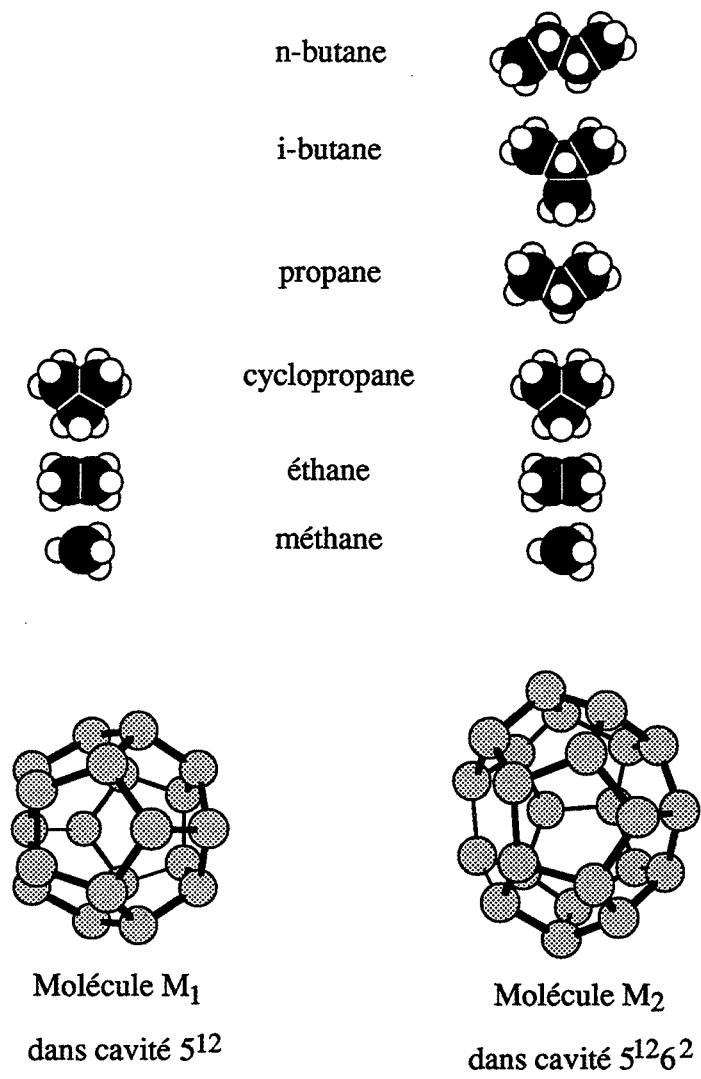


Figure 1.1  
 La petite et la grande cavité de la structure sI  
 des hydrates de gaz  
 et présentation des molécules hydrocarbonées  
 qui peuvent les occuper

## 1.1 Le système physico-chimique

Le système que nous étudions est un système simplifié constitué initialement d'eau liquide et de méthane gazeux. À haute pression et basse température, la phase hydrate apparaît.

Cette section est consacrée à la description de chacune des phases du système physico-chimique. Une première partie traite de la phase solide, c'est-à-dire de la phase hydrate de méthane, de sa structure et de ses conditions d'équilibre thermodynamique. Une deuxième partie présente la phase gazeuse en insistant sur l'équation d'état du gaz. Enfin, une dernière partie décrit la phase liquide et le gaz dissous.

### 1.1.1 Les hydrates : aspects structuraux et thermodynamiques

Les hydrates de gaz sont des composés solides de type clathrate qui se forment à partir d'eau et de molécules gazeuses. Les molécules d'eau s'organisent en un réseau cristallin qui est stabilisé par l'emprisonnement des molécules gazeuses. À ce titre, les hydrates possèdent le qualificatif de glace poreuse.

Il existe trois structures dont deux ont été identifiées dès 1954. Les deux premières structures (nommées sI et sII) recouvrent la plupart des cas rencontrés. Les molécules insérées ont une taille comprise entre celle de l'argon (3,8 Å) et celle du n-butane (7,1 Å). Une nouvelle structure (sH) a été identifiée récemment : elle est capable d'insérer de plus grosses molécules telles que le méthylcyclopropane.

#### 1.1.1.1 Géométrie des cavités

Toutes ces molécules sont emprisonnées dans des cavités dont les parois sont constituées par les molécules d'eau. Pour décrire leur géométrie, nous utiliserons la nomenclature de JEFFREY (1984) : une cavité étant délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales, chacune de ces faces est caractérisée par son nombre de côtés  $n$  affecté de l'exposant  $m$ .  $m$  représente le nombre de fois où la face intervient dans la construction de la cavité. Ainsi la cavité  $4^35^66^3$  est limitée par trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales.

On trouve cinq configurations de cavités :  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ ,  $5^{12}6^8$  et  $4^35^66^3$  respectivement notées  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_5$ . Elles sont représentées sur la figure 1.1. Les atomes d'oxygène sont localisés aux points d'intersections des lignes. Chaque ligne représente une liaison moléculaire oxygène-hydrogène en interaction avec l'atome d'oxygène voisin. Le tableau 1.1 regroupe les caractéristiques géométriques de ces cavités suivant qu'elles interviennent dans les trois structures sI, sII ou sH. La plus petite des cavités est la cavité  $4^35^66^3$  avec un rayon moyen de 2,65 Å. Puis viennent les cavités  $5^{12}$  (3,9 Å),  $5^{12}6^2$  (4,33 Å),  $5^{12}6^4$  (4,68 Å) et enfin  $5^{12}6^8$  (4,8 Å).

Les cavités  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$  et  $5^{12}6^4$  qui interviennent dans les structures sI et sII sont les mieux connues. On sait notamment que les molécules d'eau y ont une conformation très proche

Tableau 1.1  
Caractéristiques géométriques des cavités  
(SLOAN, 1990; MEHTA, 1994; DAVIDSON, 1973)

structure cavité	H			I		II	
	C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>
description	5 <sup>12</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
symétrie				<i>m</i> 3	$\bar{4}2m$	$\bar{3}m$	$\bar{4}3m$
nombre de cavité/structure	3	2	1	2	6	16	8
nombre et site des oxygènes				8(i) 12(k)	4(c) 8(i) 8(k) 4(k)	2(a) 6(e) 12(g)	4(e), 12(g) 12(g)
distance au centre (Å)				3,83 3,96	4,25 4,47 4,06 4,65	3,748 3,845 3,956	4,729 4,715 4,635
distance moyenne (Å)	3,90	2,65	4,80	3,91	4,33	3,902	4,683
variation du rayon <sup>1</sup> (%)				3,4	14,4	3,9	4,68
nombre de coordination <sup>2</sup>	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.

2: nombre de molécules d'eau qui composent chaque cavité.

Tableau 1.2  
Caractéristiques cristallographiques des structures I et II  
(VON STACKELBERG, 1954)

(a) : Structure I : $2C_1, 6C_2, 46H_2O$			
réseau cristallin			cubique
groupe d'espace			Pm3n
paramètre de maille (Å)			12,03
nombre de molécules d'eau par maille			46
nombre et site des atomes d'oxygène		6 (c)	16 (i) 24 (k)
symétrie des sites		$\bar{4}2m$	<i>3m</i> <i>m</i>
différence de l'angle O-O-O par rapport à 109,5°		1,2°	1,2° 5,1°
différence moyenne de O-O-O par rapport à 109,5°			3,7°
(b) : Structure II : $16C_1, 8C_2, 136H_2O$			
réseau cristallin			cubique
groupe d'espace			F3dm
paramètre de maille (Å)			17,30
nombre de molécules d'eau par maille			46
nombre et site des atomes d'oxygène		8 (a)	32 (e) 96 (g)
symétrie des sites		$\bar{4}3m$	<i>3m</i> <i>m</i>
différence de l'angle O-O-O par rapport à 109,5°		0°	2,1° 3,6°
différence moyenne de O-O-O par rapport à 109,5°			3,0°

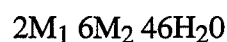
de celle de la structure hexagonale de la glace. Dans la glace hexagonale, l'angle O-O-O est de  $109,4^\circ$  et la distance O-O est de  $2,76 \text{ \AA}$ . Sur les tableaux 1.2a et 1.2b, on peut voir que l'angle O-O-O dans la structure sI diffère en moyenne de  $3,7 \%$  par rapport à l'angle dans la glace hexagonale, et pour la structure sII, cet angle ne diffère en moyenne que de  $3,0 \%$ . La distance O-O ne diffère que de  $2 \%$ , que ce soit dans la structure sI ou sII (VON STACKELBERG, 1954).

### 1.1.1.2 Structures des hydrates

Selon les conditions de pression et de température et selon les composés en présence, les hydrates peuvent cristalliser suivant trois structures : sI, sII ou sH.

#### Structure I

La structure I est construite à partir de deux cavités  $5^{12}$  et de six cavités  $5^{12}6^2$ . Elle est notée :



$M_1$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}$  et  $M_2$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}6^2$ . L'hydrate est alors supposé complètement rempli. Les cavités s'organisent dans une symétrie cubique de type Pm3n.

Le paramètre de maille est de  $12,03 \pm 0,06 \text{ \AA}$  si la molécule insérée à un diamètre inférieur à  $5,5 \text{ \AA}$  ; pour les molécules de diamètre plus grand, il est de  $12,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Les positions cristallographiques sont données dans le tableau 1.2a. Elles seront nécessaires au calcul de l'indice de réfraction de l'hydrate présenté au chapitre 3.

#### Structure II

La structure II est construite à partir de seize cavités  $5^{12}$  et de huit cavités  $5^{12}6^4$ . Elle est notée :



$M_1$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}$  et  $M_3$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}6^4$ . La structure sII est de symétrie cubique F3dm avec un paramètre de maille de  $17,32 \pm 0,11 \text{ \AA}$  si la molécule insérée a une taille inférieure à  $6,5 \text{ \AA}$ , et de  $17,51 \pm 0,09 \text{ \AA}$  pour les molécules de taille supérieure.

#### Structure H

La structure H est la structure la moins bien identifiée (SLOAN, 1987). Elle est constituée de trois cavités  $5^{12}$ , de 2 cavités  $4^35^66^3$  et d'une cavité  $5^{12}6^8$ . Elle est notée :



$M_1$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}$ ,  $M_4$  désigne une molécule occupant les cavités  $4^35^66^3$  et  $M_5$  désigne une molécule occupant les cavités  $5^{12}6^8$ . La structure sH est de symétrie P6/mmm avec comme paramètres de maille :  $a = 12,26 \text{ \AA}$  et  $c = 10,17 \text{ \AA}$ .

Les structures sI et sII peuvent être stabilisées par la présence d'un seul composé. L'hydrate est alors dit hydrate simple. On connaît ainsi l'hydrate de méthane (sI), l'hydrate de propane (sII) ou l'hydrate de cyclopropane qui peut cristalliser sous les structures sI ou sII en fonction des conditions de pression et de température. En présence de plusieurs composés gazeux, un hydrate est dit double lorsque chaque type de cavités contient une molécule

Tableau 1.3  
Rapport des dimensions Cellule/Cavité  
(LEDERHOS *et al.* dans Sloan (1990))

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

Les chiffres grisés correspondent aux cavités qui peuvent être occupées lorsque l'hydrate est double ou mixte (plusieurs types de molécules insérées). Les chiffres en gras correspondent aux cavités qui sont occupées lorsque l'hydrate est simple (un seul type de molécules insérées)

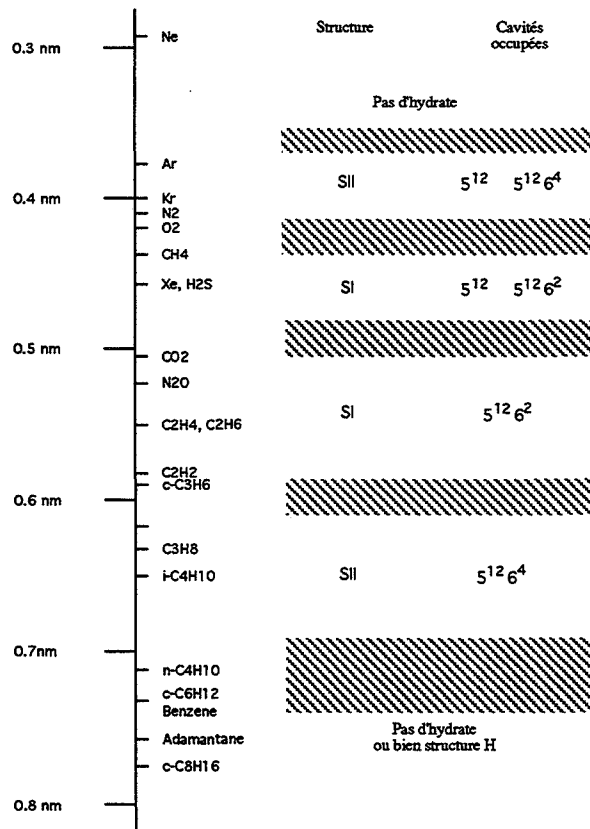


Figure 1.2  
Taille des molécules et structure des hydrates  
(SLOAN, 1994)

différente. Les hydrates sH sont ainsi des hydrates doubles. Ils nécessitent deux espèces différentes pour se former : une grosse molécule telle que le méthylcyclohexane (RIPMEESTER, 1987) qui stabilise la plus grande des cavités et une petite molécule telle que H<sub>2</sub>S pour remplir les deux autres cavités. Enfin, un hydrate est dit mixte lorsque des cavités de même nature sont occupées par des molécules différentes.

Le «choix» d'une structure pour telle ou telle molécule peut s'expliquer simplement en ce qui concerne les hydrates simples, c'est-à-dire lorsque les hydrates sont formés à partir d'un seul type de molécule d'hydrocarbure. La figure 1.2 présente les structures stables en fonction de la dimension de la molécule insérée. Nous pouvons remarquer que (SLOAN, 1994) :

- les molécules dont le diamètre est inférieur à 3,5 Å ne peuvent stabiliser aucune des cavités et ne forment pas d'hydrate. Les molécules de diamètre supérieur à 7,5 Å sont trop grosses pour entrer dans des cavités de type 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> ou 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>. Elles ne peuvent stabiliser les structures I ou II,
- certaines molécules intermédiaires ne peuvent stabiliser que les cavités 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> et 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> : l'éthane stabilise les cavités 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> de la structure I et l'isobutane ne stabilise que la cavité 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> de la structure II,
- lorsqu'une molécule stabilise la petite cavité 5<sup>12</sup>, elle entre également dans les autres cavités,
- les petites molécules ne stabilisent que la structure II.

Ces constatations peuvent s'expliquer à partir du tableau 1.3 qui donne la relation qui existe entre :

structure ↔ rapport des dimensions molécule/cavité ↔ nombre de cavité/structure

On peut noter qu'un rapport des dimensions molécule/cavité égal à environ 0,75 semble être le rapport idéal de stabilisation. Lorsque ce rapport est très différent, il est peu probable que la cavité soit stabilisée. Ainsi, la molécule d'éthane est trop grosse pour occuper la cavité 5<sup>12</sup> mais a une taille compatible avec les cavités 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> ou 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>. La structure I est la plus stable : elle possède en effet 6 cavités 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> occupées pour deux cavités 5<sup>12</sup> inoccupées alors que la structure II possède 8 cavités 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> occupées pour 16 cavités 5<sup>12</sup> inoccupées. Dans le cas de la molécule de méthane, les cavités 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> et 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> peuvent être toutes occupées. La différence de stabilité entre les structure sI et sII se fait sur les grandes cavités : la cavité 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> possède une taille plus appropriée à la dimension de la molécule de méthane que la cavité 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> : la structure I est la plus stable. Enfin, si l'on considère maintenant les très petites molécules telles que l'argon, le krypton, l'azote ou l'oxygène, elles peuvent entrer également dans toutes les cavités mais leur taille est mieux adaptée à la dimension de la petite cavité et elles ne peuvent stabiliser les grandes cavités. Ainsi la structure II est plus favorisée car elle possède 16 cavités 5<sup>12</sup> pour 8 cavités 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> alors que la structure I possède 2 cavités 5<sup>12</sup> pour 6 cavités 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>.

Ce genre de raisonnement ne peut se faire que dans le cas des hydrates simples. En présence de plusieurs molécules gazeuses, l'occupation se fera de façon plus complexe. Le tableau 1.3 donne un aperçu des cavités que peuvent occuper les molécules en fonction de leur taille.



Tableau 1.4

Paramètres pour le calcul des coefficients de Langmuir et des taux d'occupation des cavités des hydrates de structures I et II  
(MUNCK, JORGENSEN and RASMUSSEN, 1988)

	Structure I							
	cavité 5 <sup>12</sup>				cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>			
	A <sub>1</sub> [K/atm]		A <sub>2</sub> [K]		A <sub>1</sub> [K/atm]		A <sub>2</sub> [K]	
CH <sub>4</sub>	7,228	E-4	3,187	E3	2,335	E-2	2,653	E3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					3,039	E-3	3,861	E3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>								
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>								
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>								
N <sub>2</sub>	1,617	E-3	2,905	E3	6,078	E-3	2,431	E3
CO <sub>2</sub>	2,474	E-4	3,41	E3	4,246	E-2	2,813	E3
H <sub>2</sub> S	2,5	E-5	4,568	E3	1,634	E-2	3,737	E3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>								
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	8,3	E-5	2,396	E3	5,448	E-4	3,6638	E3
Ar	2,57791	E-2	2,227	E3	7,5413	E-2	1,9181	E3
Kr	1,6862	E-2	2,8405	E3	5,7202	E-2	2,446	E3
O <sub>2</sub>	1,73629	E-2	2,2893	E3	5,7732	E-2	1,9354	E3
Xe	4,0824	E-3	3,6063	E3	2,0657	E-2	3,4133	E3
c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					1,449	E-3	4,5796	E3

	Structure II							
	cavité 5 <sup>12</sup>				cavité 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>			
	A <sub>1</sub> [K/atm]		A <sub>2</sub> [K]		A <sub>1</sub> [K/atm]		A <sub>2</sub> [K]	
CH <sub>4</sub>	2,207	E-4	3,453	E3	1,0	E-1	1,916	E3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					2,4	E-1	2,967	E3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>					5,455	E-3	4,638	E3
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>					1,893	E-1	3,8	E3
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>					3,051	E-2	3,699	E3
N <sub>2</sub>	1,742	E-4	3,082	E3	1,8	E-2	1,728	E3
CO <sub>2</sub>	8,45	E-5	3,615	E3	8,51	E-1	2,025	E3
H <sub>2</sub> S	2,98	E-5	4,878	E3	8,72	E-2	2,633	E3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					2,0174	E-2	4,0057	E3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6,41	E-5	2,0425	E3	3,494	E-2	3,1071	E3
Ar	2,18923	E-2	2,3151	E3	1,866043		1,5387	E3
Kr	1,39926	E-2	2,9478	E3	1,547221		1,9492	E3
O <sub>2</sub>	1,44306	E-2	2,3826	E3	1,5382	E-1	1,5187	E3
Xe	3,2288	E-3	3,6467	E3	8,358	E-2	2,709	E3
c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					1,3136	E-2	4,6534	E3

### 1.1.1.3 Taux d'occupation des cavités

Si les molécules sont compatibles avec une cavité, elles ne les remplissent cependant pas toutes. Il est bien connu que l'hydrate de méthane n'est pas stoechiométrique : les petites cavités sont remplies à environ 89 % et les grandes cavités sont occupées à environ 97 %. On peut définir la variable  $\theta^{s,j}$  caractérisant le taux d'occupation de la cavité  $C_j$  ( $j=1..5$ ) dans la structure  $s$  ( $s=sI, sII$  ou  $sH$ ). Si l'on ne considère que les structures I et II qui ont été complètement étudiées, on peut ensuite définir le taux d'occupation global  $\theta^s$  de l'hydrate par la relation :

$$\theta^{sI} = \frac{1}{8}(2\theta^{sI,1} + 6\theta^{sI,2}) \text{ et } \theta^{sII} = \frac{1}{24}(16\theta^{sII,1} + 8\theta^{sII,3}) \quad [1.1]$$

Il est fonction de la pression et des pressions partielles des gaz présents.

Les travaux de VAN DER WAALS et PLATTEUW (1959) ont porté sur le calcul de ce taux d'occupation en considérant qu'il pouvait s'exprimer par une relation de type Langmuir :

$$\theta_i^{s,j} = \frac{C_i^{s,j} \cdot f_i}{1 + \sum_k C_k^{s,j} \cdot f_k} \quad [1.2]$$

$\theta_i^{s,j}$  et  $C_i^{s,j}$  désignent le taux d'occupation et le coefficient d'absorption de Langmuir d'une molécule  $i$  dans la cavité de type  $C_j$  de la structure  $s$ .  $f_i$  est la fugacité du gaz dont le calcul fait l'objet de la section 1.2.

Si on limite notre étude au cas des hydrates de gaz purs, le taux d'occupation global s'écrit plus simplement sous la forme :

$$\theta^{s,j} = \frac{C^{s,j} \cdot f}{1 + C^{s,j} \cdot f} \quad [1.3]$$

VAN DER WAALS et PLATTEUW ont ensuite montré que le coefficient de Langmuir pouvait se calculer dans le modèle d'interaction intermoléculaire du type Lennard-Jones-Devonshire :

$$C = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{\infty} \exp\left[\frac{-w(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad [1.4]$$

$k$  désigne la constante de Boltzman et  $w(r)$  représente le potentiel d'interaction de la molécule gazeuse avec les molécules d'eau constitutives de la paroi,  $r$  désignant la distance entre la molécule gazeuse et le centre de la cavité supposée sphérique. Il est intéressant de noter que la molécule emprisonnée est supposée être à l'état gazeux.

Les travaux de PARRISH et PRAUSNITZ (1972) et de MUNCK, JORGENSEN et RASMUSSEN (1988) ont ensuite simplifié cette expression en considérant que le potentiel d'interaction pouvait se mettre sous la forme d'un puits carré :

$$C = \frac{A_1}{T} \exp\left(\frac{A_2}{T}\right) \quad [1.5]$$

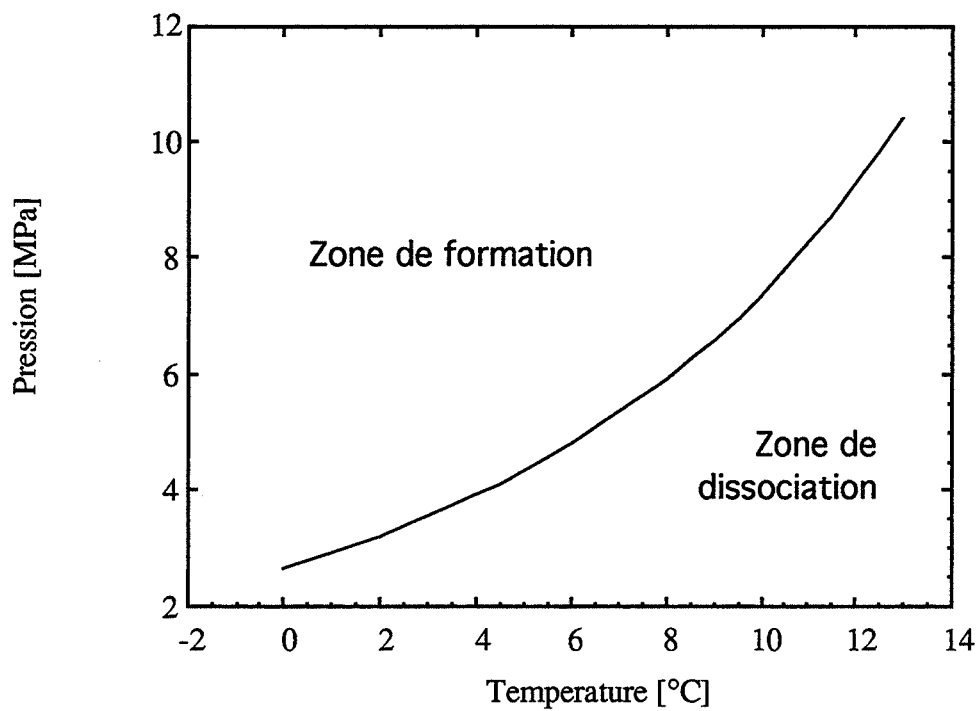


Figure 1.3  
Courbe de dissociation des hydrates de méthane  
dans le système triphasique  
eau liquide/hydrate/méthane gazeux

$A_1$  et  $A_2$  sont des valeurs d'interpolations. Le tableau 1.4 donne les valeurs fournies par MUNCK pour les principaux gaz rencontrés.

#### 1.1.1.4 Thermodynamique de l'équilibre hydrate/eau liquide/gaz

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

$$\mu_w^L - \mu_w^{sv} = \mu_w^s - \mu_w^{sv} \quad [1.6]$$

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

#### Thermodynamique statistique

Les principales équations de la thermodynamique statistique des hydrates ont d'abord été décrites par VAN DER WAALS (1959) en utilisant un modèle simple, similaire à celui qu'avait proposé, beaucoup plus tôt, Langmuir pour l'adsorption des gaz. Ces équations relient la température et la pression d'équilibre à la différence de potentiel chimique suivant que le réseau est vide ou rempli.

Les hypothèses de base sont les suivantes :

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

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

- une fonction de partition ordinaire pour le réseau de l'eau, qui est un système clos dépendant uniquement de  $T$ ,  $V$  et du nombre de molécules d'eau ( $\mu_w^{sv}$ ),
- une grande fonction de partition pour les molécules « invitées » qui forment un système ouvert, dépendant de  $T$ ,  $V$  et du potentiel chimique de ces molécules ( $\mu_M^s$ ).

Tableau 1.5  
 Température et pression d'équilibre de l'hydrate de méthane  
 dans le système triphasique eau liquide/méthane gazeux/hydrate

$\theta$ [°C]	P [bar]	P [bar]	$\theta$ [°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

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

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

$$\mu_w^s = \mu_w^{sv} + \mu_M^s \quad [1.7]$$

$$\mu_w^{sv} - \mu_w^s = \Delta\mu_w^{sv-s} = -kT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k \theta_k^{s,i} \right) \quad [1.8]$$

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

### Thermodynamique classique

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

$$d\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP \quad [1.9]$$

En intégrant cette relation des conditions de référence aux conditions opératoires, on obtient :

$$\frac{\Delta\mu_{T_1, P_1}^{sv-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{T_0, P_0}^{sv-G}}{RT} - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{T, P_0}^{sv-G} + \Delta H^f}{RT^2} dT - \int_{P_0}^{P_1} \frac{\Delta V_{T_1, P}^{sv-G} + \Delta V^f}{RT^2} dP \quad [1.10]$$

$T_0, P_0$  sont les conditions de référence (habituellement 273,15 K et 0 MPa),  $G$  représente l'état de la glace,  $\Delta H^f$  est la chaleur de fusion de la glace (6 kJ/mole) et  $\Delta V^f$  est la variation de volume pendant la fusion de la glace (-1,6 cm<sup>3</sup>/mole).

### Courbe d'équilibre

Des programmes de calcul ont été élaborés sur la base de cette théorie pour déduire les conditions de l'équilibre de l'hydrate de gaz (programme EQUI PHASE). Le graphe 1.3 donne la courbe d'équilibre pour l'hydrate de méthane. L'interpolation des points permet de donner les relations entre la température  $\theta$  [°C] et la pression  $P$  [bar] :

$$\theta = -10,569 + 0,50208 \cdot P - 0,0038508 \cdot P^2 + 1,1475 \cdot 10^{-5} \cdot P^3 \quad (R = 0,99979) \quad [1.11]$$

$$P = 25,887 + 3,3029 \cdot \theta - 0,067761 \cdot \theta^2 + 0,0021429 \cdot \theta^3 \quad (R = 0,99995) \quad [1.12]$$

Le tableau 1.5 donne quelques valeurs de températures et de pressions d'équilibre.

Tableau 1.6  
Modèles semi-empiriques d'équations d'état des gaz purs

équation d'état	développement cubique	$a(T_c)$	$b$	$\alpha(T_r, \omega)$
Gaz parfait : $P\bar{V} = RT$				
Van Der Waals : $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$		$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$	$\frac{R T_c}{8 P_c}$	1
Berthelot : $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{1}{T} \frac{a}{\bar{V}^2}$		$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$	$\frac{R T_c}{8 P_c}$	1
Soave, Redlich et Kwong : $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}-b)}$	$Z^3 - Z^2 + AZ - B = 0$ $A = A_p - B_p - B_p^2; B = A_p B_p$ $A_p = \frac{a(T)P}{R^2 T^2}; B_p = \frac{bP}{RT}$	$0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$	$(1 + K(1 - \sqrt{T_r}))^2$ $(1 + K \sqrt{1 - T_r})^2$ $K = 0,480 + 1,875\omega - 0,176\omega^2$
Peng et Robinson : $P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}+b) + b(\bar{V}-b)}$	$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$ $A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2}; B = \frac{bP}{RT}$	$0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$0,07780 \frac{R T_c}{P_c}$	$(1 + K(1 - \sqrt{T_c}))^2$ $K = 0,375 + 1,543\omega - 0,270\omega^2$

### 1.1.2 Le gaz : équation d'état

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

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P (Z-1) \frac{dp}{p} \quad [1.13]$$

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

$$P\bar{V} = ZRT \quad [1.14]$$

Cette relation implique donc la connaissance du coefficient de compressibilité sur une large gamme de pression. Si la précision demandée n'est pas trop importante, on peut préférer utiliser une relation semi-empirique permettant de donner  $Z$  en fonction des conditions expérimentales de pression, de température et en fonction du gaz utilisé.

L'équation d'état est souvent mise sous la forme  $P = P_A(\bar{V}, T) + P_R(\bar{V}, T)$  où  $P_A$  et  $P_R$  désignent respectivement les interactions intermoléculaires attractives et répulsives. VAN DER WAALS (1873) est le premier à avoir proposé une telle approche :

le terme de répulsion  $P_R$  s'exprime sous la forme :

$$P_R = \frac{RT}{\bar{V} - b} \quad [1.15]$$

$b$  est le volume occupé par les molécules considérées comme des sphères dures et  $\bar{V}$  est le volume molaire du gaz étudié.

– le terme d'attraction  $P_A$  se met sous la forme :

$$P_A = -\frac{a}{g(\bar{V})} \quad [1.16]$$

$g(\bar{V})$  est une fonction du volume molaire dont la forme dépend des modèles. VAN DER WAALS avait utilisé le carré du volume molaire. Des formes plus complexes (tableau 1.6) ont été utilisées par Berthelot, SOAVE *et al* (1972) et PENG et ROBINSON (1976).

#### 1.1.2.1 Équation d'état suivant PENG et ROBINSON

Nous présenterons l'équation d'état de PENG et ROBINSON (1976) qui est l'une des équations les plus utilisées dans le domaine des hydrates avec celle de SOAVE *et al* (1972).

La forme de l'équation est la suivante :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad [1.17]$$

Au point critique de coordonnée  $(P_c, T_c)$ , la dérivée de la pression par rapport au volume s'annule, de même que la dérivée seconde :



Tableau 1.7  
Température et pression critique,  
facteur d'ajustement (pour le modèle de PENG et ROBINSON, 1976)  
de quelques gaz

composé	pression critique	température critique	facteur d'ajustement
	P <sub>c</sub> [atm]	T <sub>c</sub> [K]	
H <sub>2</sub> S	88,20	373,20	0,100
CO <sub>2</sub>	72,80	304,20	0,225
CH <sub>4</sub>	45,40	190,60	0,008
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	48,20	305,40	0,098
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	41,90	369,80	0,152
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	37,50	425,20	0,193
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	36,00	408,10	0,176
N <sub>2</sub>	33,50	126,20	0,040

Tableau 1.8  
Coefficients de compressibilité  $Z = P\bar{V}/RT$  et de fugacité  $\gamma = f/P$   
du méthane gazeux  
calculés à partir de l'équation de PENG et ROBINSON (1976)

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad [1.18]$$

On obtient ainsi en ce point :

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [1.19]$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad [1.20]$$

L'expression de  $a(T)$  pour n'importe quelle température est ensuite déterminée de telle sorte que les valeurs de la fugacité en milieu liquide et gazeux soient les mêmes tout au long de la courbe de vapeur saturante du gaz considéré. Les auteurs proposent d'utiliser la relation suivante :

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad [1.21]$$

$\alpha(T_r, \omega)$  est une fonction, d'une part de la température réduite  $T_r = T/T_c$ , et d'autre part d'un facteur  $\omega$  tabulé pour chacun des gaz considérés :

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + K(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad [1.22]$$

$$K = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad [1.23]$$

Le facteur  $\omega$  est une variable d'ajustement qui permet d'exprimer l'écart de l'équation de PENG et ROBINSON par rapport à la réalité. Le tableau 1.7 donne les valeurs caractéristiques de cette constante, ainsi que la température et la pression critique des gaz les plus couramment rencontrés. A partir de ces données, l'équation de PENG et ROBINSON permet de calculer la fugacité d'un gaz pur après intégration de l'équation 1.13 :

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \quad [1.24]$$

$$\text{avec } A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \text{ et } B = \frac{bP}{RT} \quad [1.25]$$

Le facteur de compressibilité est quant à lui calculé à partir du réarrangement de l'équation [1.17] qui est exprimée sous la forme cubique suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [1.26]$$

Le calcul de  $Z$  se fait simplement par la recherche des racines de l'équation. Le nombre de racines dépend du nombre de phases dans le système. Si le système est diphasique, la racine la plus grande correspond au coefficient de compressibilité du gaz, et la racine positive la plus petite permet de calculer la fugacité du liquide. En ce qui concerne le système monophasique d'un gaz pur que nous rencontrerons dans notre étude, la recherche de  $Z$  se fait par la méthode de Newton en prenant comme point de départ le cas du gaz parfait, c'est-à-dire  $Z=1$ . Le tableau 1.8 donne les valeurs de  $Z$  et de  $f$  du méthane pour les gammes de températures et de pressions correspondant à nos conditions expérimentales.

Tableau 1.9

Comparaison des données calculées à partir de l'équation de PENG et ROBINSON (1976)  
et des valeurs trouvées dans la littérature

T=280 K						
P [atm]	Coefficient de compressibilité $Z = P\bar{V}/RT$			Coefficient de fugacité $\gamma = f/P$		
	Z <sup>(a)</sup>	Z <sup>(b)</sup>	écart [%]	$\gamma$ <sup>(a)</sup>	$\gamma$ <sup>(b)</sup>	écart [%]
10	0,9727	0,9780	0,54	0,9729	0,9782	0,54
20	0,9460	0,9561	1,06	0,9468	0,9570	1,07
30	0,9202	0,9344	1,52	0,9218	0,9362	1,54
40	0,8955	0,9152	2,15	0,8978	0,9161	2,00
50	0,8720	0,8943	2,49	0,8749	0,8965	2,41
60	0,8500	0,8721	2,53	0,8530	0,8774	2,78
70	0,8297	0,8529	2,72	0,8322	0,8591	3,13
80	0,8113	0,8349	2,83	0,8125	0,8413	3,42
90	0,7951	0,8183	2,83	0,7939	0,8243	3,69
100	0,7811	0,8036	2,80	0,7764	0,8081	3,92

(a) valeurs calculées à partir de l'équation de PENG et ROBINSON  
(b) valeurs tabulées d'après TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, Texas A&M, College station, Texas

Tableau 1.10

Nombre de coordination d'une molécule de soluté en phase aqueuse  
(LONG et SLOAN, 1993)

Nombre de coordination	Exemples
20	Ar, Kr, CH <sub>4</sub> , Xe, H <sub>2</sub> S
24	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
28	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

### 1.1.2.2 Validation de l'équation et de la procédure de calcul

Le tableau 1.9 donne le coefficient de compressibilité et la fugacité calculées pour le méthane à 280 Kelvin, pour une pression comprise entre 10 et 100 bars. En comparant ces valeurs avec les données de la littérature, nous constatons que l'erreur augmente avec la pression mais reste toujours inférieure à 4 %.

### 1.1.3 Le système eau liquide et gaz dissous

Lorsque une molécule apolaire passe en solution aqueuse, les molécules d'eau se réorganisent autour d'elle suivant un nombre qui dépend de la taille du soluté. FRANKS et REID (1973) ont montré que la solubilité était maximale pour les molécules apolaires dont la taille est comprise entre 3 et 5 Å. Cette gamme de taille (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>...) est justement compatible avec la formation d'hydrates cristallins. Il apparaît également que les gaz qui ne stabilisent pas d'hydrate simple sont les moins solubles.

Lorsqu'une molécule peut former un hydrate simple, nous avons pu voir qu'elle entrait préférentiellement dans la petite ou la grande cavité suivant que sa taille est compatible avec l'une d'entre elles. LONG (1993) a vérifié que le nombre de coordination de la molécule dans la cavité la plus stable correspondait également au nombre de molécules d'eau qui entouraient le soluté avant la formation de l'hydrate cristallin (Tableau 1.10). Cela indique que la stabilisation du soluté en phase liquide ressemble à la stabilisation dans les cristaux d'hydrates. Ainsi des études de RMN sur le <sup>13</sup>C du méthane ont montré que le <sup>13</sup>C résonne de la même façon dans la phase liquide que dans la phase hydrate cristalline.

Cette stabilisation en phase aqueuse conduit à une réorganisation de l'ordre local des molécules d'eau. Cette réorganisation prédispose à la formation d'un hydrate cristallin. Cette idée d'un ordre local a d'abord été émise par FRANKS et EVANS (1945) puis confirmée après simulations (SWAMINATHAN, 1978; STILLINGER, 1980). Le calcul de l'entropie de dissolution confirme l'existence de cet ordre local. Ceci va dans le sens d'un réarrangement structural du tissu moléculaire de l'eau (FRANKS, 1968).

On en déduit l'idée de **promotion de structure**. La solvatation des molécules apolaires permet de réorganiser l'eau suivant une structure qui prédispose à la formation de l'hydrate cristallin. Nous utiliserons cette idée pour expliquer un comportement observé lors de la germination des hydrates lorsque l'eau liquide présente un ordre local résiduel.

#### 1.1.3.1 Solubilité du méthane

La quantité de gaz solubilisé reste très faible, même aux fortes pressions. Ainsi à 100 bars et 0 °C, la fraction molaire est de 2,65 ‰.

Nous possédons deux sources donnant la fraction dissoute :

- Températures supérieures à 25 °C (CLEVER, 1987) :

$$\ln x = -55,8111 + \frac{7478,84}{T} + 20,6794 \ln \frac{T}{100} + 0,753158 \ln P \quad [1.27]$$

Tableau 1.11  
 Constantes pour le calcul du coefficient de Henry dans le modèle  
 de Krichevsky-Kasarnovsky (HOLDER, 1988)

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

Tableau 1.12  
 Fraction molaire de méthane dissous en phase aqueuse (10<sup>3</sup>x)  
 calculée à partir de l'équation de Krichevsky-Kasarnovsky

		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
	a25	0,29	0,49	0,67	0,83	0,98	1,13	1,27	1,40	1,53	1,66

<sup>a</sup> calculé d'après la relation de CLEVER (1987)

$x$  est la fraction molaire en gaz dissous,  $T$  est la température en Kelvin et  $P$  est la pression en MPa comprise entre 0,6 MPa et 192 MPa.

- Températures inférieures à 25 °C :

KRICHEVSHY et KASARNOVSKY (1935) ont proposé :

$$\ln \frac{f}{x} = \ln H + \bar{V}_G \frac{P}{RT} \quad [1.28]$$

$f$  et  $P$  sont la fugacité et la pression du gaz en bar,  $\bar{V}_G$  est le volume molaire partiel du gaz dissous. La valeur  $H$  de la constante de Henry est donnée par la relation suivante (HOLDER, 1988) :

$$\ln H = H_1 + \frac{H_2}{T} + H_3 \cdot T \quad [1.29]$$

La température  $T$  est donnée en Kelvin. Les valeurs de  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  et  $\bar{V}_G$  sont regroupées sur le tableau 1.11. Les valeurs de la solubilité molaire calculées par cette relation sont données dans le tableau 1.12. On constate que la solubilité augmente lorsque la pression augmente et qu'elle diminue lorsque la température augmente. L'ordre de grandeur de la fraction molaire reste toujours très petit, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ .

Nous avons comparé les modèles de CLEVER et de KRICHEVSHY-KASARNOVSKY en calculant les valeurs obtenues à 25 °C. On constate sur le tableau 1.12 que si l'écart entre les deux modèles est important à 10 bars (17 %), il reste inférieur à 8 % pour les pressions supérieures. Compte tenu de notre gamme de température (0 °C-10 °C) nous avons utilisé les valeurs tabulées de HOLDER déduites de l'équation de KRICHEVSHY-KASARNOVSKY.

### 1.1.3.2 Cinétique de solubilisation du méthane gazeux en phase liquide

La vitesse d'absorption d'un gaz par un liquide dépend de la force motrice du transfert de matière à l'interface, de la surface d'échange et de la qualité du régime hydrodynamique liquide (stagnant, laminaire ou turbulent).

#### Définitions

*Définition de la surface d'échange :*

La surface d'échange est exprimée en unité de surface de l'interface liquide/gaz par unité de volume de liquide. Elle est notée  $a$  [ $m^2 \cdot m^{-3}$ ].

*Définition de la force motrice*

Du côté gazeux, la force motrice est exprimée comme la différence entre la pression partielle du gaz dans le volume ( $P$ ) et la pression partielle à l'interface ( $P_i$ ) : figure 1.4. Cette différence est nulle si le gaz est pur car il n'y a alors plus de résistance au transfert de matière. Par contre, si la phase gazeuse est constituée de plusieurs gaz, le transfert de matière s'écrit :

$$\frac{R}{V_L} = k_G \cdot a \cdot (P - P_i) \quad [1.30]$$

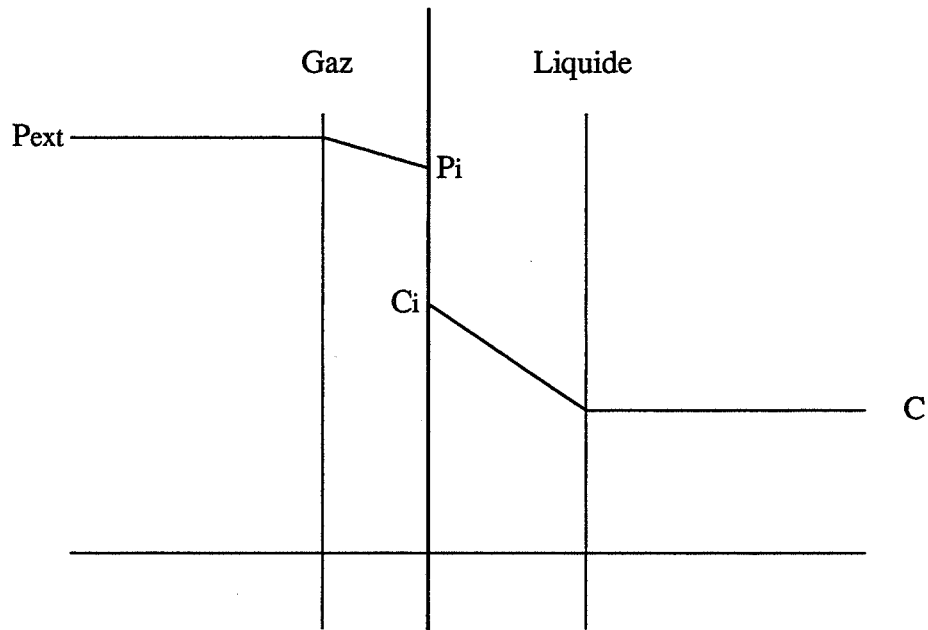


Figure 1.4  
Profil de concentration en soluté  
au voisinage de l'interface liquide/gaz  
(modèle des deux films)

R est la vitesse de transfert de matière [mole.s<sup>-1</sup>], V<sub>L</sub> est le volume de liquide [cm<sup>3</sup>] et k<sub>G</sub> est le coefficient de transfert de matière coté gazeux [mole.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>]

Du coté liquide, la force motrice est exprimée comme la différence entre la concentration à l'interface (C<sub>i</sub>) et la concentration dans le volume du liquide (C<sub>b</sub>) :

$$\frac{R}{V_L} = k_L \cdot a \cdot (C_i - C_b) \quad [1.31]$$

R est la vitesse de transfert de matière [mole.s<sup>-1</sup>], V<sub>L</sub> est le volume de liquide [cm<sup>3</sup>] et k<sub>G</sub> est le coefficient de transfert de matière coté liquide [cm.s<sup>-1</sup>].

On considère généralement que la concentration C<sub>i</sub> à l'interface est égale à la concentration d'équilibre pour la pression partielle P<sub>i</sub> considérée. Si de plus le gaz est pur, alors P=P<sub>ext</sub> car il n'y a plus de résistance coté gazeux et on peut écrire :

$$\frac{R}{V_L} = k_L \cdot a \cdot (C_{ext} - C_b) \quad [1.32]$$

La concentration à l'interface C<sub>ext</sub> peut se calculer à l'aide de l'équation de KRICHEVSKI-KASARNOVKI que nous avons présentée au paragraphe 1.1.3.1. Le calcul de la vitesse de transfert de matière R passe donc par la détermination de la grandeur k<sub>L</sub>.a qui est représentative de la résistance au transfert de matière de notre système.

#### Variation de k<sub>L</sub>.a en fonction de la vitesse d'agitation

La grandeur k<sub>L</sub>.a est dépendante de la nature du régime hydrodynamique (MEHTA, 1971). De nombreuses variables influent sur sa valeur : vitesse, type, diamètre et position de l'agitateur, hauteur du liquide, viscosité et tension interfaciale du liquide.

Il n'existe pas de relation complète permettant d'accéder directement à la valeur de k<sub>L</sub>.a à partir des paramètres que nous venons d'énoncer. Cependant, la bibliographie permet d'énoncer un effet de la vitesse d'agitation ω (MEHTA, 1971; SRIDHARANEHT, 1976). Pour les faibles vitesses d'agitation, la valeur de k<sub>L</sub>.a reste pratiquement constante tandis que pour les grandes vitesses d'agitation, la valeur de k<sub>L</sub>.a est une fonction affine de la vitesse d'agitation. Les auteurs situent généralement le changement de comportement pour les vitesses d'agitation voisines de 400 rpm, vitesse à laquelle le vortex commence à être suffisamment important pour que des bulles de gaz soit entraînées dans le volume réactionnel. La surface d'échange a devient alors plus grande et le transfert augmente. Cette vitesse d'agitation limite ω<sub>l</sub> [rpm] est donnée par JOSHI (1982) :

$$\frac{\omega_l D_a}{\left(\frac{\gamma_L g}{\rho_L}\right)^{0,25}} = 93 \frac{T}{D_a} \sqrt{\frac{H - H_a}{T}} \quad [1.33]$$

D<sub>a</sub> [m] est le diamètre de l'agitateur, γ<sub>L</sub> [N.m<sup>-2</sup>] est la tension interfaciale liquide/gaz, g [m.s<sup>-2</sup>] est l'accélération de la pesanteur, ρ<sub>L</sub> [kg.m<sup>-3</sup>] est la masse volumique du liquide, T [m] est le diamètre du réacteur, H [m] est la hauteur de liquide, et H<sub>a</sub> [m] est la position de l'agitateur depuis la base du réacteur.





La tension interfaciale  $\gamma_l$  est en première approximation prise égale à la tension interfaciale eau/air à 0°C  $\gamma_l = 74,64 \text{ mJ.m}^{-2}$  (LIDE, 1994). La masse volumique est de  $\rho_L = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ . Les caractéristiques géométriques du réacteur seront données au chapitre 2 :  $D_a = 5,8 \text{ cm}$  ;  $T = 10,8 \text{ cm}$  ;  $H = 10,9 \text{ cm}$  ;  $H_a = 2,5 \text{ cm}$ . La vitesse d'agitation limite d'entraînement des bulles est alors de 430 rpm.

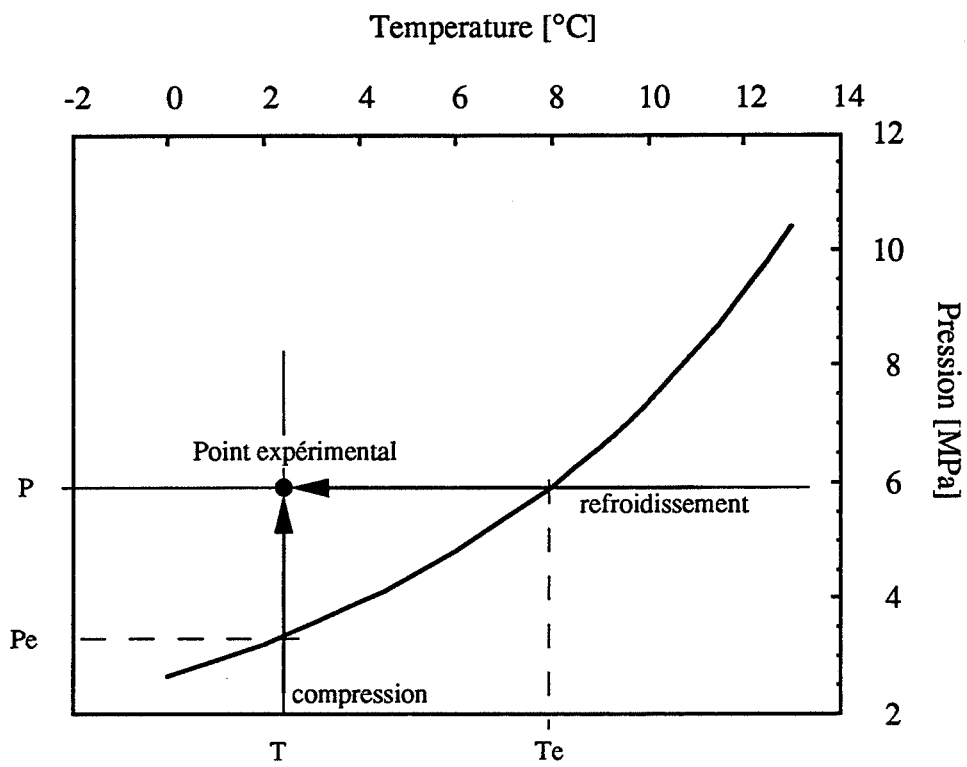


Figure 1.5  
 Courbe d'équilibre du système eau/méthane/hydrate  
 et mise en état de sursaturation

## 1.2 La cristallisation

La cristallisation peut théoriquement se produire quand le soluté (en l'occurrence le méthane) dépasse sa limite de solubilité, c'est-à-dire lorsque la solution devient sursaturée. La sursaturation peut-être obtenue de deux façons différentes (figure 1.5) :

- par le refroidissement isobare de la solution jusqu'à une température inférieure à la température de formation ( $T_{eq}$ ) des hydrates,
- par une compression isotherme du système qui fait passer la pression du gaz au dessus de la pression d'équilibre de l'hydrate ( $P_{eq}$ ).

L'état de sursaturation est défini par les expressions suivantes :

- sursaturation absolue :

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad [1.34]$$

- degré de sursaturation ou sursaturation relative :

$$\sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \quad [1.35]$$

- rapport de sursaturation :

$$S = \frac{C}{C_{eq}} = \sigma + 1 \quad [1.36]$$

- différence des températures :

$$\Delta T = T_e - T \quad [1.37]$$

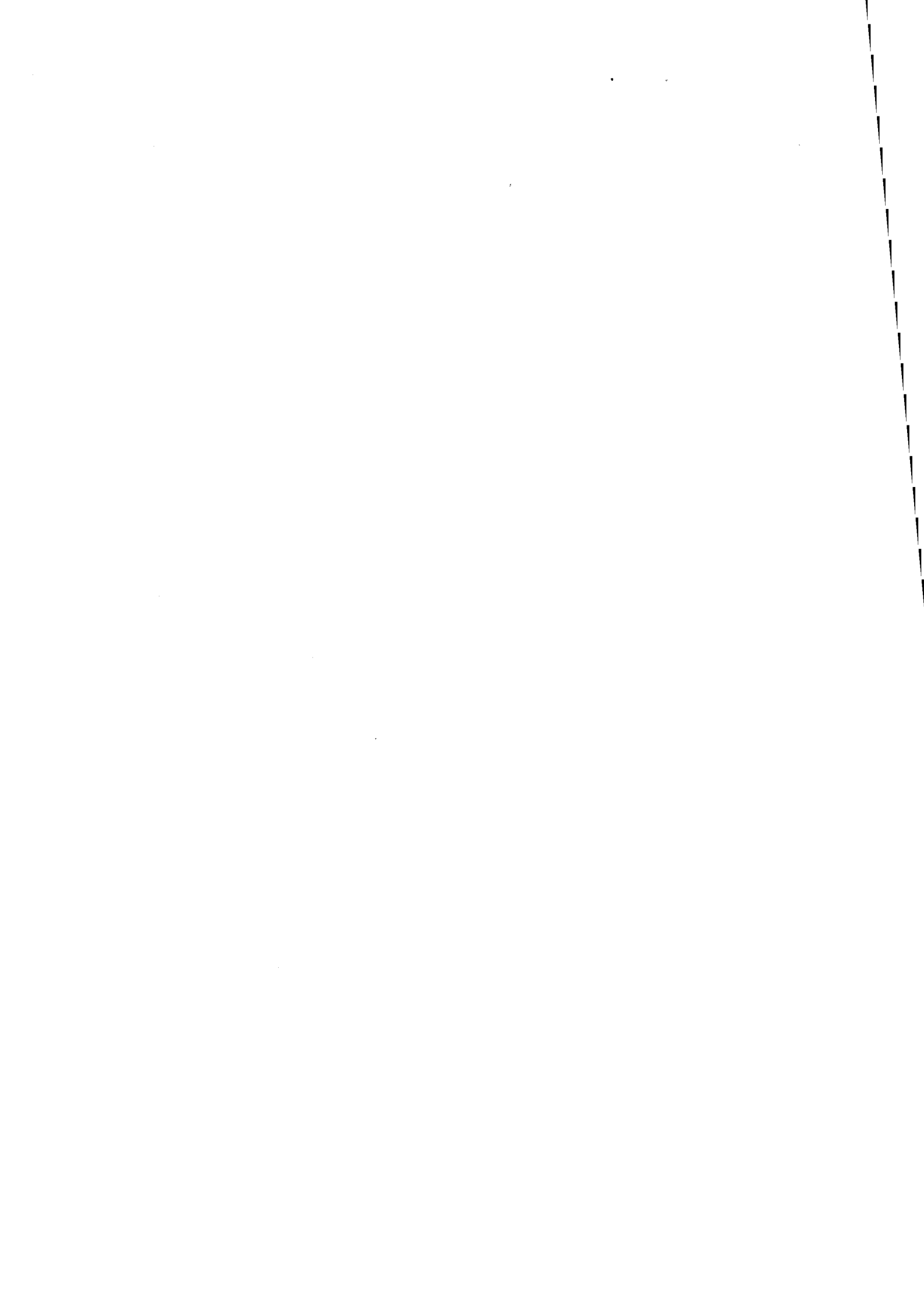
C désigne la concentration en soluté aux conditions expérimentales (T, P) et  $C_{eq}$  désigne la concentration d'équilibre en soluté aux conditions (T,  $P_{eq}$ ).

Lorsque l'état de sursaturation est atteint, la formation des hydrates fait intervenir de nombreux phénomènes qui sont la germination primaire et secondaire, la croissance et l'agglomération des particules. Ces processus font l'objet des paragraphes suivants.

### 1.2.1 La germination

#### 1.2.1.1 Germination primaire

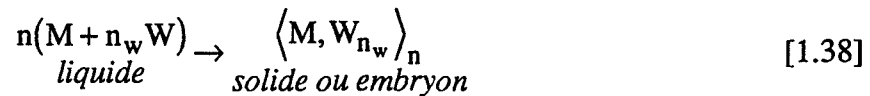
La germination primaire est l'étape de transition qui conduit à l'apparition des premiers cristaux à partir de la phase liquide sursaturée en gaz dissous. Il existe deux approches du phénomène : l'une considère le processus dans sa globalité c'est-à-dire comme la condensation brutale des molécules solvatées pour former un agrégat qui sera stable ou non suivant sa taille. La deuxième approche considère que la germination est un phénomène continu qui s'apparente à une série de condensations : le germe croît depuis l'entité monomère jusqu'à devenir détectable par l'expérimentateur. Seule la seconde approche peut prétendre à une modélisation cinétique réaliste.



### 1.2.1.1.1 Le modèle de VOLMER

Le modèle de VOLMER (1926) constitue la référence et le point de départ de l'interprétation du phénomène de germination primaire. Il traite de la germination de gouttelettes d'eau liquide dans un environnement stagnant sursaturé en vapeur d'eau. VOLMER suppose qu'une fluctuation locale de la densité gazeuse engendre un agrégat, qui suivant sa taille, pourra continuer à croître ou bien se dissociera. Son approche peut être étendue à la cristallisation en solution.

La solution d'eau et de méthane dissous est décrite comme un système composé d'un solvant W (l'eau) dans lequel le soluté M (le méthane) est libre de s'associer avec les molécules du solvant pour former des embryons :



$n$  désigne le nombre de moles de soluté qui se condensent et  $n_w$  désigne le nombre de molécules de solvant W par molécule de soluté M dans la phase solide (dans le cas de l'hydrate de méthane,  $n_w$  est égal à 5,75 molécules d'eau par molécule de méthane). Les espèces placées entre  $()$  sont des molécules en phase liquide et les espèces placées entre  $\langle \rangle$  sont des unités de structure de la phase solide.

La stabilité de cette entité peut être calculée à partir de considérations de thermodynamique classique. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G_n$  qui accompagne la formation d'un agrégat contenant  $n$  moles de molécules de soluté M est :

$$\Delta G_n = \Delta G_S + \Delta G_V = S_n \gamma + V_n \Delta g \quad [1.39]$$

$\Delta G_S$  est la variation d'énergie libre due à la création d'une interface solide/liquide de surface  $S_n$  et de tension interfaciale  $\gamma$ . Ce terme est toujours positif.  $\Delta G_V$  est la variation d'énergie libre due à la formation d'une nouvelle phase de volume  $V_n$ .  $\Delta g$  est la variation d'énergie libre par unité de volume de la nouvelle phase. Ce terme est toujours négatif.

La fonction  $\Delta G = \Delta G(n)$  passe par un maximum pour un nombre  $n_c$  critique de moles de molécules M. La figure 1.6 représente  $\Delta G = \Delta G(n)$  en fonction de  $n$  et de la sursaturation  $S$  (nous reviendrons sur ce dernier paramètre plus loin). Les allures des courbes sont toutes les mêmes : en dessous de la taille critique, les embryons formés seront appelés à se redissoudre en solution. Au-dessus de cette taille, les germes créés seront appelés à croître.

La dimension de germe critique est obtenue en considérant que la dérivée  $d\Delta G / dn$  s'annule au maximum. Le rayon  $r_c$  du germe critique se déduit donc de :

$$4\pi r_c^2 \Delta g + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad [1.40]$$

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta g} \quad [1.41]$$

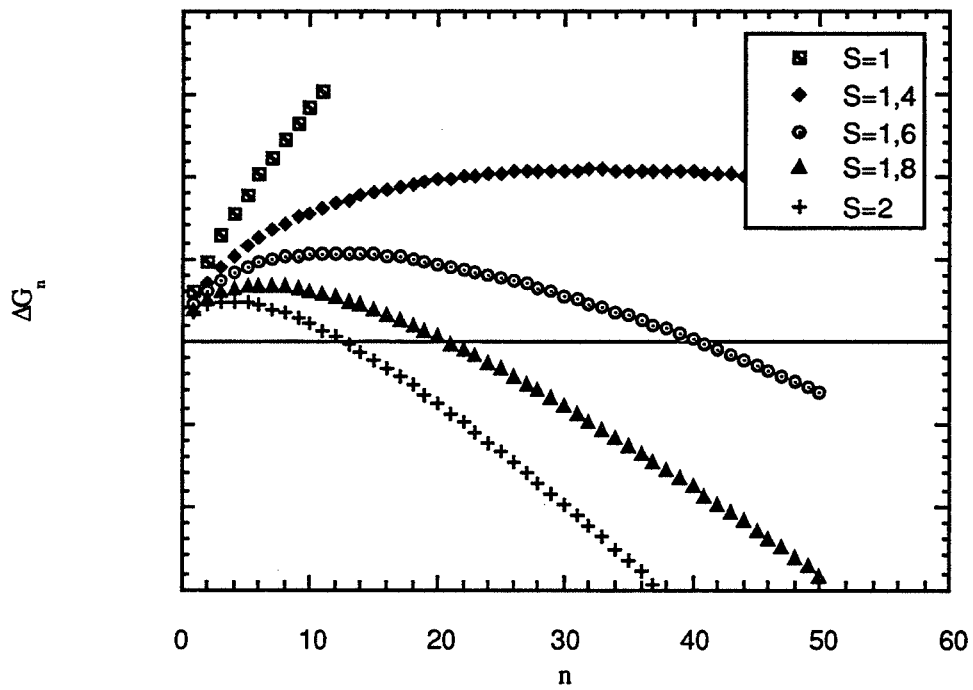


Figure 1.6  
 Allure de la courbe donnant  
 l'énergie libre de formation des embryons  
 en fonction du nombre d'entités qui se condensent

### Détermination de l'enthalpie libre de formation $\Delta g$

$\Delta g$  est la variation d'énergie libre par unité de volume qui accompagne la formation d'un solide de composition chimique  $M, n_w W$  (pour l'hydrate de méthane, cette composition est  $CH_4, 5,75 H_2O$ ).

$\Delta g$  est calculée à partir de la relation :

$$v_m \Delta g = \mu_{\langle \text{hydrate} \rangle} - \mu_{(M)} - n_w \mu_{(W)} \quad [1.42]$$

$v_m$  est le volume molaire de l'hydrate,  $n_w$  est le nombre de molécule d'eau  $W$  par molécule de méthane  $M$  dans la structure du solide, les espèces entre  $()$  sont les espèces en phase liquide et les espèces entre  $\langle \rangle$  sont les espèces en phase solide.  $\mu$  désigne le potentiel chimique de l'espèce placée en indice.

Le potentiel chimique du soluté  $M$  en solution liquide supposée idéale, de fraction molaire  $x_{(M)}$ , est :

$$\mu_{(M)} = \mu_{(M)}^0 + RT \cdot \ln x_{(M)} \quad [1.43]$$

La fraction molaire de l'eau liquide étant très proche de 1, on peut écrire :

$$\mu_{(W)} = \mu_{(W)}^0 \quad [1.44]$$

En ce qui concerne la phase solide hydrate, on fait l'approximation courante suivante :

$$\mu_{\langle \text{hydrate} \rangle} = \mu_{\langle \text{hydrate} \rangle}^0 \quad [1.45]$$

Finalement :

$$v_m \Delta g = \left[ \mu_{\langle \text{hydrate} \rangle}^0 - \mu_{(M)}^0 - n_w \mu_{(W)}^0 \right] - RT \ln x_{(M)} \quad [1.46]$$

à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire la relation supplémentaire :

$$0 = \left[ \mu_{\langle \text{hydrate} \rangle}^0 - \mu_{(M)}^0 - n_w \mu_{(W)}^0 \right] - RT \ln x_{(M)}^{eq} \quad [1.47]$$

Finalement, on obtient la variation d'énergie libre  $\Delta g$  sous la forme :

$$\Delta g = \frac{RT}{v_m} \ln \frac{x_{(M)}}{f_{(M)}^{eq}} = \frac{RT}{v_m} \ln S \quad [1.48]$$

### Période d'induction

Lorsqu'une solution est placée en condition de sursaturation, elle peut conserver plus ou moins longtemps un aspect identique à celui de la solution sous-saturée sans que l'expérimentateur soit en mesure de détecter des cristaux en solution alors que ceux-ci devraient être présents.



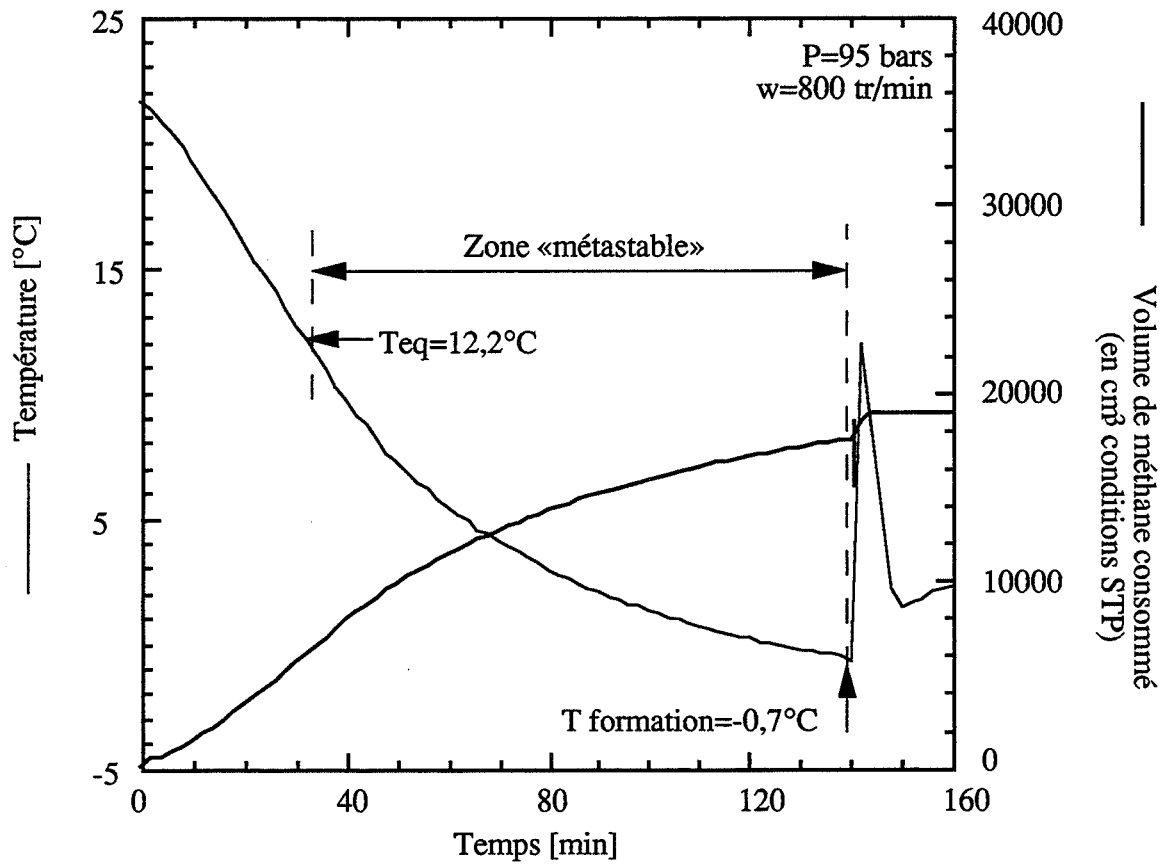


Figure 1.7  
Retard à la germination des hydrates de méthane

C'est le cas par exemple d'une solution d'eau pure placée sous une pression de 95 bars de méthane (figure 1.7). À cette pression, les premiers cristaux d'hydrates devraient apparaître dès 12,2 °C. Cependant, il faut attendre que la température diminue jusqu'à -0,7 °C pour que la germination soit détectée. De même, on peut conserver de l'eau à l'état liquide jusqu'à des températures proches de -30 °C. La solution est alors dite improprement en zone « métastable ». Cette zone de « métastabilité » traduit le fait que la germination est contrôlée à la fois par la thermodynamique et par la cinétique, et que la cinétique est très lente.

On pourra ainsi relier l'écart à l'équilibre au temps séparant le moment de la mise en sursaturation et le moment où les premiers cristaux sont détectés. Cet intervalle de temps est appelé période de latence.

Le temps  $t_g$  est la période représentative de l'induction au sens microscopique. Il traduit le temps que mettent les embryons en solution pour atteindre la taille de germe critique. Ce temps peut être appréhendé à partir de considérations cinétiques classiques.

Nous avons en effet vu dans le cadre de l'approche de VOLMER que l'obtention d'un germe critique de taille  $n_c$  (figure 1.6) nécessite une fluctuation énergétique locale qui apporte au système un excès d'énergie libre au moins égal à la barrière de potentiel  $\Delta G_c$ .

VOLMER et WEBER (1926) ont considéré que cette barrière de potentiel était comparable à une énergie d'activation. La germination pouvait alors être assimilée à un processus cinétique classique, le flux J de germination étant proportionnel à  $\exp(-\Delta G_c/RT)$  :

$$J \text{ proportionnel à } \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 v_m^2}{3R^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad [1.47]$$

Le flux J représente la cinétique d'atteinte de la taille du germe critique. Plus la sursaturation sera élevée et plus la dimension du germe critique sera rapidement atteinte.

Le temps de latence est alors supposé inversement proportionnel au flux de germination :

$$t_g \text{ proportionnel à } \frac{1}{J} \quad [1.48]$$

Si la germination a lieu sur une surface étrangère, la barrière de potentiel est abaissée d'un facteur  $\Psi$  :

$$\Delta g_c^* = \Psi \cdot \Delta g_c \quad \text{avec } \Psi \leq 1 \quad [1.49]$$

Par exemple, si l'on considère le cas simplifié de la germination d'une calotte sphérique sur une surface plane, on a :

$$\Psi = \frac{1}{4}(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad [1.50]$$

avec

$$\cos \theta = (\gamma_{2,3} - \gamma_{1,2}) / \gamma_{1,3} : \text{relation de Young}$$

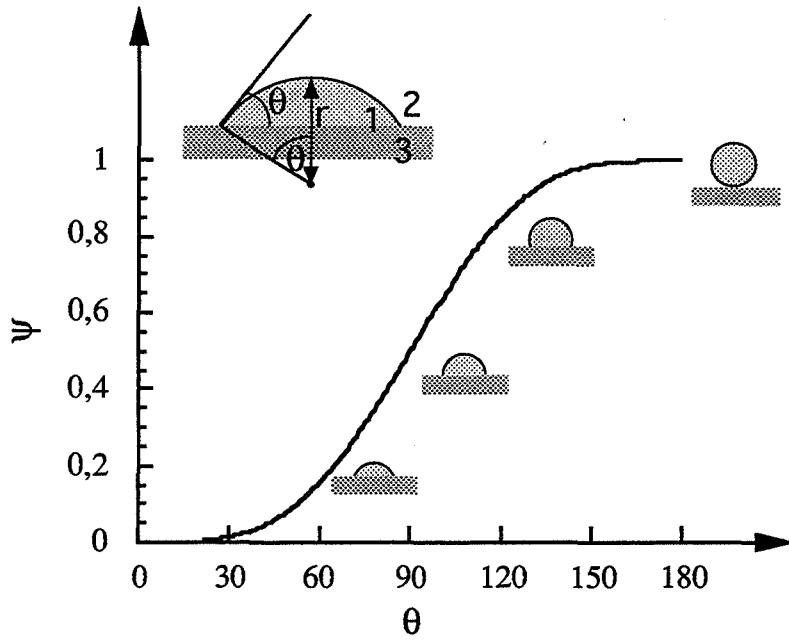


Figure 1.8  
 Expression du rapport  $\Psi$  entre l'énergie libre de formation lors de la germination hétérogène d'une calotte sphérique et l'énergie libre de formation lors de la germination homogène en fonction de l'angle de contact  $\theta$

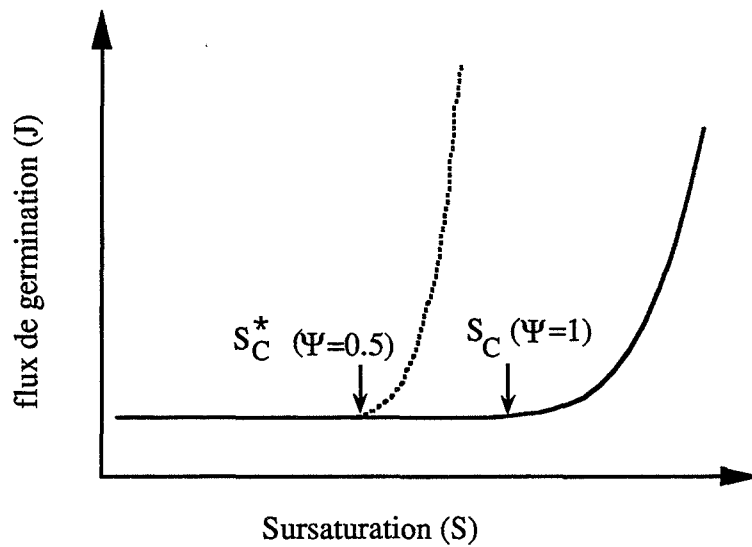


Figure 1.9  
 Flux de germination lors de la germination homogène ( $\Psi = 1$ ) et lors de la germination hétérogène d'une calotte sphérique ( $\Psi = 0.5$ ) de même rayon

$\theta$  : angle de contact

$\gamma_{i,j}$  : tension interfaciale entre i et j

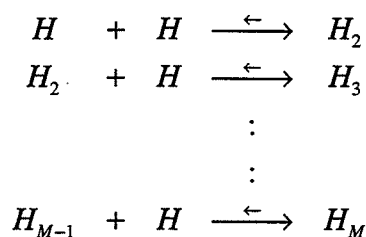
La figure 1.8 représente  $\Psi$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$ , lui-même dépendant des tensions interfaciales (relation de Young) :  $\Psi$  est toujours inférieur à 1, égal à 0,5 pour la germination d'une demi-sphère et égal à 1 pour la germination homogène. La figure 1.9 représente l'allure théorique du flux de germination primaire. Dans le cas de la germination homogène, comme dans celui de la germination hétérogène, le flux  $J$  est pratiquement nul pour les faibles valeurs de la sursaturation puis tend brutalement vers l'infini. On peut formellement définir une valeur critique ( $S_c$ ). En dessous de cette valeur, la solution est dans la zone dite « métastable » qui traduit une cinétique d'évolution pratiquement nulle. Au dessus de cette valeur, la germination est pratiquement instantanée.

### 1.2.1.1.2 La germination considérée comme un processus continu

Le raisonnement suivi par VOLMER suppose que le milieu contenant de la vapeur sursaturée subit une fluctuation énergétique locale qui lui fait franchir la barrière de potentiel  $\Delta G_c$ .

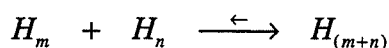
Une telle approche suppose donc que la germination est un processus discontinu et elle ne tient pas compte des étapes élémentaires qui accompagnent la croissance d'un embryon, depuis le monomère jusqu'au germe de dimension critique.

Des auteurs tels que FARKAS (1927) ou BECKER et DORING (1935), repris par DUNNING (1955), ZETTLEMOYER (1969), KATZ (1978) ou KASHCHIEV (1984), GOHAR et COUNIL (1989) ont considéré que la germination était l'aboutissement d'une série de condensations :



Cette approche mérite trois remarques :

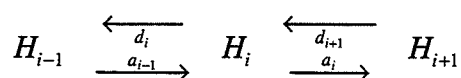
i) Les réactions du type



sont supposées être trop peu fréquentes et sont ainsi négligées.

ii) La notion de flux de germination est appréhendée comme une vitesse de réaction.

En effet, la germination est une suite de condensations possédant leurs cinétiques propres.





La connaissance des constantes de condensation ( $a_i$ ) et de dissociation ( $d_i$ ) est alors suffisante pour déterminer entièrement le système. Cependant, si les constantes  $a_i$  peuvent être estimées à partir de considérations cinétiques simples (FARKAS, 1927), on ne dispose malheureusement pas de modèle pour évaluer les constantes de fractionnement  $d_i$ .

On contourne partiellement la difficulté en faisant intervenir dans les calculs un état de référence qualifié d'*équilibre contraint* qui évite le calcul explicite des constantes  $d_i$ .

Si on note  $J_i$  le nombre de  $i$ -mère se transformant en  $(i+1)$ -mère par unité de temps et de volume de solution (la réaction inverse de décomposition du  $(i+1)$ -mère étant intégrée dans  $J_i$ ), on a :

$$\frac{dH_i}{dt} = J_{i-1} - J_i \quad [1.51]$$

On peut montrer (KASHCHIEV, 1984), que, après une période généralement très brève, un état stationnaire s'installe dans lequel les flux  $J_i$  sont tous égaux et ils définissent alors le flux de germination  $J$ .

iii) Le flux de germination permet de définir le temps de latence.

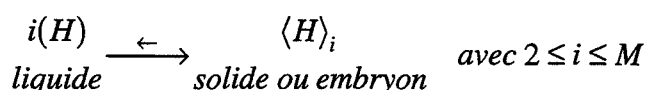
À l'instant  $t$ , la taille maximum des germes est  $M(t)$ . A  $t+dt$ , cette taille aura progressé suivant la relation :

$$\frac{dH_M}{dt} \text{ proportionnel à } J \quad [1.52]$$

Le temps de latence peut alors être défini comme le temps que mettra le front de germes de taille maximum pour atteindre la taille détectable par le manipulateur.

#### *Distribution granulométrique des embryons à l'équilibre*

Les embryons sont supposés être à l'équilibre thermodynamique. Pour chaque équilibre



on a :

$$\mu_{\langle H \rangle_i} = i \cdot \mu_{(H)} \quad [1.53]$$

Si on suppose que la solution liquide/ $i$ -mères est idéale, alors les potentiels chimiques et les fractions molaires sont reliées par :

$$\mu_{\langle H \rangle_i} = \mu_{\langle H \rangle_i}^0 + RT \ln x_{\langle H \rangle_i} \quad \text{et} \quad \mu_{(H)} = \mu_{(H)}^0 + RT \ln x_{(H)} \quad [1.54]$$

On obtient ainsi l'expression de la fraction molaire de chacun des  $i$ -mères en fonction de la teneur en soluté :

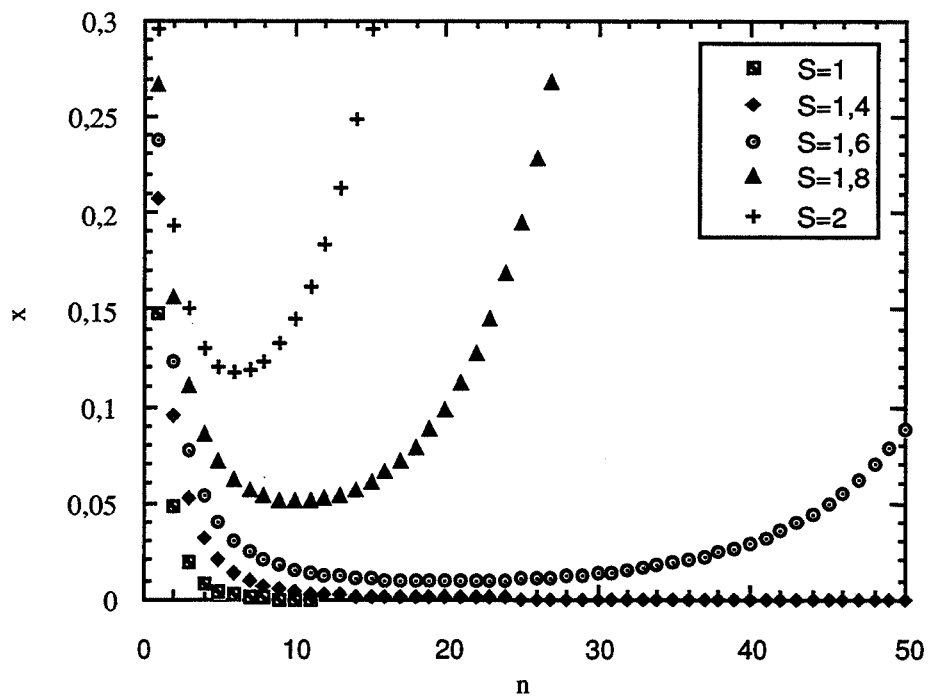


Figure 1.10  
 Profil granulométrique des embryons  
 à l'équilibre thermodynamique

$$x_{\langle H \rangle_i} = x_{\langle H \rangle}^i \exp\left(\frac{i\mu_{\langle H \rangle}^0 - \mu_{\langle H \rangle_i}^0}{RT}\right) = x_{\langle H \rangle}^i \cdot K_i \quad [1.55]$$

$K_i$  fait intervenir le terme  $i\mu_{\langle H \rangle}^0 - \mu_{\langle H \rangle_i}^0$  qui correspond au signe près à l'enthalpie de formation d'un i-mère à partir d'une solution pure de (H), ainsi :

$$-(i\mu_{\langle H \rangle}^0 - \mu_{\langle H \rangle_i}^0) = iRT \cdot \ln x_{\langle H \rangle}^\infty + RT\beta i^{\frac{2}{3}} \quad [1.56]$$

avec

$$\beta = \frac{\gamma}{RT} (36\pi v_{\langle H \rangle}^2 \mathcal{N})^{\frac{1}{3}} \quad [1.57]$$

Donc

$$x_{\langle H \rangle_i} = \left(\frac{x_{\langle H \rangle}}{x_{\langle H \rangle}^\infty}\right)^i \exp\left(-\beta \cdot i^{\frac{2}{3}}\right) = S^i \exp\left(-\beta \cdot i^{\frac{2}{3}}\right) \quad [1.58]$$

• Pour les solutions sous-saturées ( $S < 1$ ), la fonction  $x_{\langle H \rangle_i}$  est monotone décroissante (figure 1.10).

• Pour les solutions saturées ou sursaturées ( $S > 1$ ), la fonction  $x_{\langle H \rangle_i}$  est décroissante jusqu'à une valeur limite  $n_c^S$ , puis croissante.

$$n_c^S = \left(\frac{2\gamma}{3RT \ln S}\right)^3 36\pi v_{\langle H \rangle}^2 \quad \text{et} \quad x_c^S = \exp\left(\frac{-4\gamma(36\pi v_{\langle H \rangle}^2)^{\frac{1}{3}}}{27RT \ln^3 S}\right) \quad [1.59]$$

Il est intéressant de noter que l'on retrouve la taille du germe critique dans la définition de VOLMER.

### Définition du temps de latence

La période de latence, encore appelée période d'induction ou d'incubation se définit comme étant l'intervalle de temps qui sépare le moment où une solution se trouve en condition de sursaturation du moment où l'observateur détecte le premier germe.

ZETTLEMOYER (1969) d'abord puis plus précisément NYVLT (1983) et SÖHNEL (1988) ont permis de décomposer cette période en deux composantes :

$$t_{\text{ind}} = t_{\text{eq}} + t_c \quad [1.60]$$

$t_{\text{eq}}$  est le temps pris par la solution pour atteindre son état d'équilibre. La figure 1.10 nous a permis de voir que le profil granulométrique des embryons était dépendant de la valeur de la sursaturation. Pour les solutions saturées, le nombre de i-mères décroît avec la taille pour tendre vers 0. Par contre, pour les solutions sursaturées, il existe





une taille critique au-dessus de laquelle le nombre de i-mères croît avec la taille. Ainsi, si on augmente lentement la sursaturation d'une solution, les profils granulométriques s'ajusteront au profil thermodynamique : les courbes vont s'élever et la dimension du germe critique va s'abaisser. Par contre, si on porte brutalement la solution en forte sursaturation, il s'établira un intervalle de temps ( $t_{eq}$ ) avant que l'équilibre ne soit atteint. Généralement, cette période est suffisamment faible pour être négligée devant  $t_{ind}$  (ZETTLEMOYER, 1969; NYVLT, 1983; SÖHNEL, 1988).

$t_c$  est également un terme de croissance. Il correspond au temps que prend le germe critique pour atteindre une dimension détectable par l'expérimentateur. Cette composante est donc dépendante des capacités d'analyse de l'expérimentateur.

L'influence de la distribution initiale des embryons ou germes a été maintes fois prouvée expérimentalement (NYVLT, 1983; GOHAR et COURNIL, 1989). Cependant une théorie complète de l'effet de l'histoire thermique des solutions reste à construire.

### 1.2.1.2 Germination secondaire

Dès l'apparition des premiers cristaux, après germination primaire ou après un ensemencement de la solution, de nouveaux mécanismes de germination sont introduits par la présence de surfaces parentes. On constate alors l'apparition de nouvelles particules pour des valeurs de la sursaturation où il est impossible d'observer la germination primaire homogène.

On distingue trois types de mécanismes (BOTSARIS, 1975) :

- "initial breeding" (génération initiale). Dans les procédés de cristallisation industriels, on peut faire démarrer la cristallisation en solution sursaturée en introduisant des cristaux parents. De petits fragments de poussière cristalline sont alors décollés de la surface du cristal parent et peuvent donner de nouveaux germes.
- **mécanisme catalytique** à partir des embryons qui sont activés par la présence de la surface parente. Après détachement de certaines entités de la surface, l'équilibre des embryons est perturbé, ce qui conduit à l'activation de la germination primaire. D'autre part, les embryons en solution peuvent s'attacher à la surface parente. La barrière d'activation du germe critique est alors abaissée ; on peut parler alors de germination primaire hétérogène. Ce mécanisme est très sensible à l'état de sursaturation du milieu.
- **fragmentation** du cristal parent : formation de particules fines par la réduction en taille des cristaux via différents mécanismes (abrasion, attrition, rupture). L'abrasion se définit comme l'enlèvement de très fines particules telles que les dendrites, les bords ou les sommets des grains parents. L'attrition représente la désintégration du cristal parent en deux parties distinctes : les fines et un cristal simple résiduel qui est à peine plus petit que le cristal parent. La rupture représente la fragmentation des cristaux en deux ou plusieurs morceaux de dimensions comparables. La fragmentation est donc un mécanisme essentiellement mécanique. Elle est insensible à l'état de sursaturation du milieu.

Tableau 1.13  
 Valeurs des paramètres b, h, j et p donnant la dépendance  
 de la vitesse  $B_{II}$  de germination secondaire  
 en fonction de la sursaturation relative  $\sigma$ , de l'agitation  $\omega$   
 et du moment  $M_p$  de la distribution en taille des particules

$$B_{II} = k_2 \sigma^b M_p^j \omega^h$$

(VAN DER HEIJDEN, 1994)

	contacts entre les cristaux	contacts entre les cristaux et l'agitateur
b	0-3	0-3
h	(>) 1,4 - 1,8	(>) 1,4 - 1,8
j	~ 2	~ 1
p	~ 2	2 ou 3

Le signe (>) indique que les valeurs de h peuvent être beaucoup plus grande si l'étape limitante dans la vitesse de germination secondaire est la vitesse d'extraction des germes de la surface parente.

D'autres méthodes de classification existent pour les mécanismes de germination secondaire : germination par contact, cisaillement, ou croissance d'aiguilles (GARSIDE et DAVEY, 1980). Néanmoins, ces méthodes classent la germination à partir d'une description plutôt que par leurs mécanismes fondamentaux. Ainsi, la germination par contact relève à la fois des mécanismes catalytiques et de la fragmentation.

Le mécanisme catalytique n'intervient que lorsque les cristaux sont dans une solution saturée ou sursaturée. La production de germes secondaires par ce mécanisme nécessite beaucoup moins d'énergie que n'en demande la fragmentation. La production de germes secondaires augmente avec la sursaturation car la couche adsorbée devient plus épaisse et le rayon moyen de germe critique devient plus petit. De plus, les germes ont alors davantage de chances de survivre. (RANDOLF et LARSON, 1988).

Il est difficile d'établir le mécanisme précis qui intervient dans une situation particulière. Une loi semi-empirique de la forme suivante est souvent utilisée (MERSMANN *et al*, 1992) :

$$B_{II} = k_2 \sigma^b M_p^j \omega^h \quad [1.61]$$

$\sigma$  est la sursaturation relative,  $M_p$  est le moment d'ordre  $p$  de la distribution  $f(R)$  en taille des particules ( $M_p = \int R^p f(R) dR$ ),  $\omega$  est la vitesse d'agitation. Le tableau 1.13 donne les valeurs de  $b$ ,  $j$  et  $h$  les plus souvent rencontrées.

### 1.2.2 La croissance

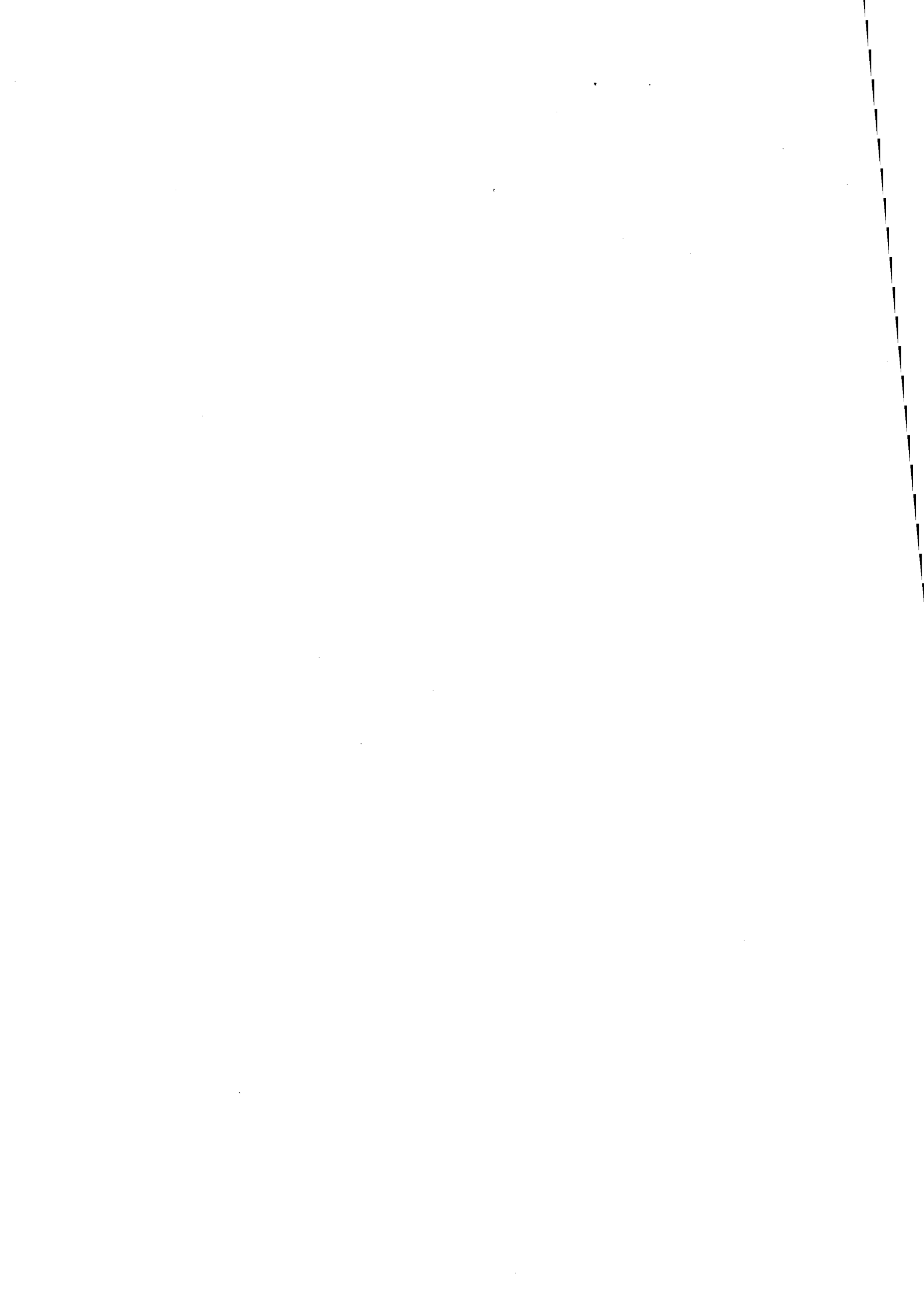
La croissance cristalline fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en trois processus principaux (BURTON *et al*, 1951; CHERNOV, 1961).

- le transfert de matière de la solution vers la surface en cours de croissance,
- l'intégration à la surface,
- le transfert de la chaleur de cristallisation vers la solution et vers le cristal.

Le transfert de chaleur est normalement beaucoup plus rapide que le transfert de matière et que l'étape d'intégration, mais peut être l'étape limitante dans le cas de la solidification.

Lorsque l'étape limitante est la réaction à la surface, la croissance cristalline peut être décrite à plusieurs niveaux (GARSIDE, 1985) :

- À l'échelle moléculaire (10 Å), des unités de croissance s'attachent à la surface, peuvent ensuite diffuser vers un site de croissance ou retourner dans la solution. La probabilité d'atteindre un site dépend de la concentration en sites. Ainsi, le mécanisme de croissance et donc la vitesse de croissance dépendent de la nature de la surface au niveau moléculaire. Sur une surface rugueuse, il y a de nombreux sites de croissance et ni la diffusion de surface, ni la topographie de cette surface ne sont importantes. La vitesse de croissance est alors constante. Si la surface est parfaitement lisse, les sites de croissance ne sont présents qu'au voisinage des germes bi-dimensionnels qui



peuvent se former lorsque la sursaturation est suffisamment importante. On a alors un modèle de croissance par couche.

- À l'échelle microscopique (1  $\mu\text{m}$ ), des couches de surface ou des groupes de marches sont apparents. Il peuvent être formés de plusieurs centaines de couches moléculaires.
- À une échelle supérieure (> 1mm), les transferts de matière peuvent devenir limitants. Les gradients de sursaturation peuvent influencer les profils de surface et être la cause d'instabilités dans le processus de croissance conduisant à des dendrites.

La vitesse de croissance cristalline observable à l'échelle de l'expérimentateur est une combinaison de ces trois effets d'échelle.

### Relation entre état de surface et mécanisme de croissance

JACKSON (1958) et TEMPKIN (1964) ont défini un facteur entropique de croissance qui caractérise en termes énergétiques la rugosité de la surface :

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} \quad [1.62]$$

$\varepsilon$  quantifie l'intensité de l'interaction solide/liquide :  $\varepsilon = (\phi_{ss} + \phi_{ll})/2 - \phi_{sl}$ .  $\phi_{ss}$ ,  $\phi_{sl}$  et  $\phi_{ll}$  désignent l'énergie de liaison entre deux molécules respectivement en phase solide, en phase liquide et lorsque l'une est en phase solide et l'autre en phase liquide.

Les grandes valeurs de  $\alpha$  sont obtenues pour des interactions liquide/liquide et solide/solide fortes devant l'interaction liquide/solide. Lorsque l'interaction liquide/solide est conséquente, alors  $\alpha$  diminue et la surface est rugueuse.

Suivant les valeurs de  $\alpha$ , on distingue trois mécanismes de croissance (GARSIDE, 1985) :

- Pour les valeurs de  $\alpha$  inférieures à 3, la surface est suffisamment rugueuse pour qu'une molécule adsorbée rencontre rapidement un site de croissance. La vitesse linéaire de croissance  $G$  (avancée de l'interface selon la normale de la surface) est alors directement proportionnelle à la sursaturation :

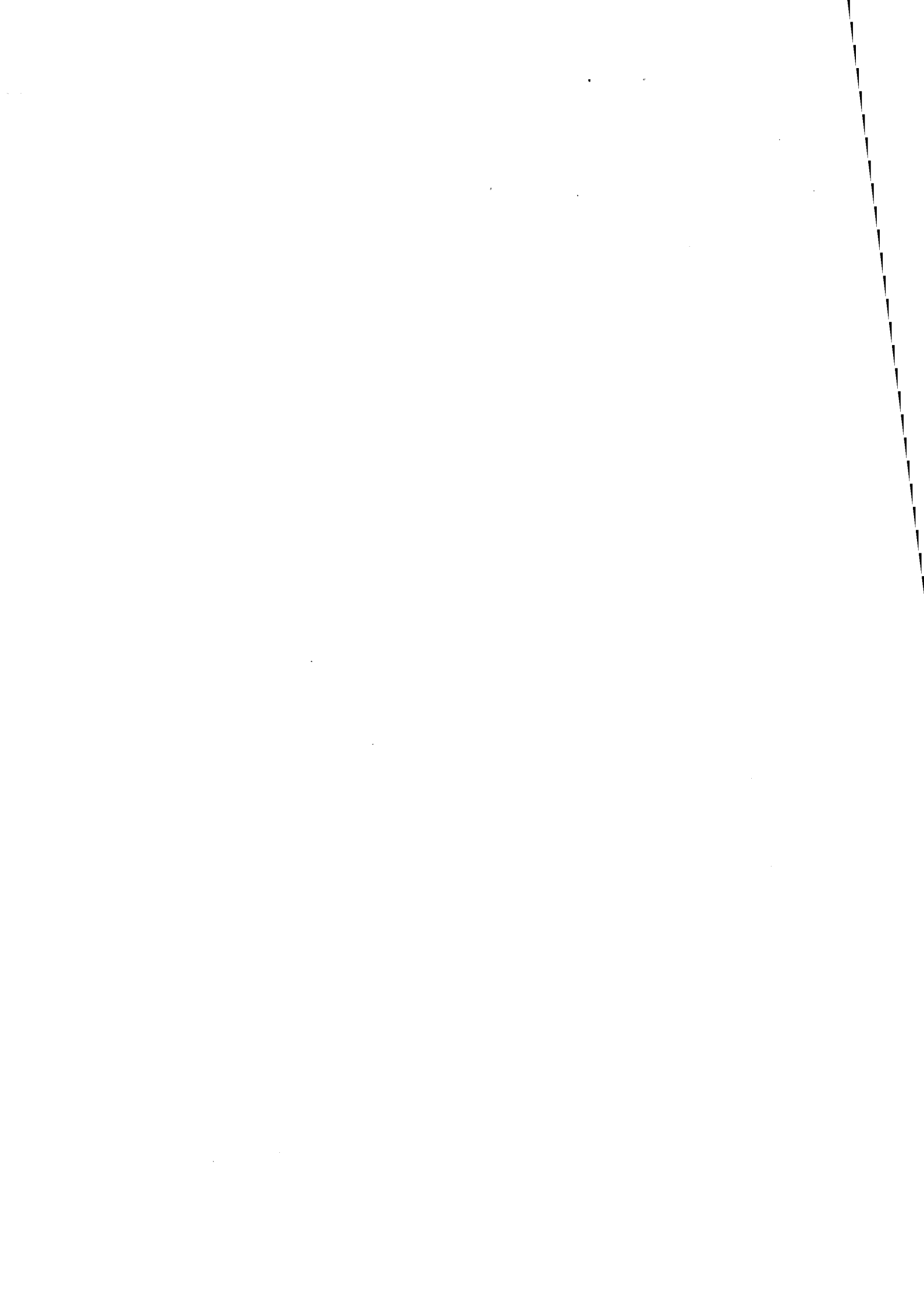
$$G = k_g \cdot S \quad [1.63]$$

- Pour  $3 < \alpha < 4$ , l'interaction liquide/solide est trop faible pour que la surface soit rugueuse. Elle est cependant suffisamment importante pour autoriser la germination primaire de surface. La croissance d'une surface est alors obtenue soit par un recouvrement de germes, soit par une croissance de ces germes, soit les deux à la fois. On a alors :

$$G = k_g S^{5/2} \exp\left(-\frac{a_s}{S}\right) \quad [1.64]$$

À faible sursaturation, le terme exponentiel qui rend compte de la germination est pratiquement nul ; la croissance est alors négligeable.

- Pour les valeurs de  $\alpha$  supérieures à 4, la surface est lisse et la germination de surface est négligeable. La croissance d'une surface parfaitement lisse est nulle. Elle ne peut se



nulle. Elle ne peut se produire qu'en présence de dislocations vis qui sont des centres permanents de croissance. La croissance s'explique par la diffusion de surface des molécules adsorbées vers la marche d'une dislocation vis. Ce comportement est décrit par le modèle de BURTON, CABRERA et FRANK (1951), appelé encore modèle BCF :

$$G = k_g \frac{S^2}{S-1} \tanh \frac{S-1}{S} \quad [1.65]$$

Si la sursaturation  $S$  est faible, alors  $G = k_g S^2$

Si la sursaturation  $S$  est importante, alors  $G = k_g S$

Au vu des différents modèles rencontrés, l'écriture de la cinétique de croissance utilise souvent une formulation du type :

$$G = k_g S^i \quad [1.66]$$

Cette écriture permet de rendre compte de la plupart des situations que nous venons d'exprimer, c'est-à-dire la croissance avec contrôle diffusionnel à l'interface ( $i=1$ ), les deux cas limite de la théorie BCF ( $i=1,2$ ) et une bonne approximation de la croissance par germination/croissance bi-dimensionnelle de surface ( $i>2$ ).



Tableau 1.14  
Bibliographie sur les appareillages d'étude de la cinétique  
de formation des hydrates

	BISHNOÏ <i>et al</i>	NZIHOU	SKOVBORG	HERRI
Système d'étude	eau methane et/ou éthane	eau cyclopropane	eau méthane	eau méthane
Volume de liquide	300 ml	700 ml	100 ml	1000 ml
Température d'exercice	[-5, 20 °C]	[-5, 20 °C]	[-5, 20 °C]	[-5, 20 °C]
Pression maximale	140 bars	12 bars	?	100 bars
Type d'agitateur et vitesse d'agitation	barreau magnétique [0-600 rpm]	tige plongeante (2 pales) [0-700 rpm]	barreau magnétique ?	tige plongeante (4 pales) [0-1200 rpm]
Autoclave	autoclave en acier avec 2 hublots de visualisation	autoclave en verre	autoclave en acier sans hublot 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 un granulomètre est placé en dérivation sur une boucle dans laquelle circule la suspension d'hydrate. La circulation est assurée par une pompe à engrenages.	non	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

## **1.3 La cinétique de formation des hydrates de gaz : étude bibliographique**

Il existe actuellement cinq laboratoires qui étudient la cinétique de formation des hydrates de gaz de façon permanente. Les équipes de BISHNOÏ 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 SKOVBORG, NZIHOU et POLIDORI sont plus récents.

Nous présentons tout d'abord 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.

Nous présentons ensuite les travaux portant sur la germination primaire des premiers cristaux : résultats expérimentaux et modélisations.

Enfin, nous décrirons les études portant sur les mécanismes de formation après que les premiers cristaux soient apparus.

### **1.3.1 Appareillages d'études cinétiques**

Le tableau 1.14 présente un récapitulatif des appareillages des principaux auteurs travaillant sur la cinétique de formation des hydrates.

Les 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 1000 cm<sup>3</sup>. 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.

Certains autoclaves peuvent être munis de hublots pour visualiser la cristallisation des particules. Le réacteur peut également être complètement en verre.

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. Le gaz arrive par ce diffuseur et les bulles sont ensuite dispersées dans tout le volume liquide, ce qui permet d'augmenter la surface d'échange gaz/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 adoptée 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.

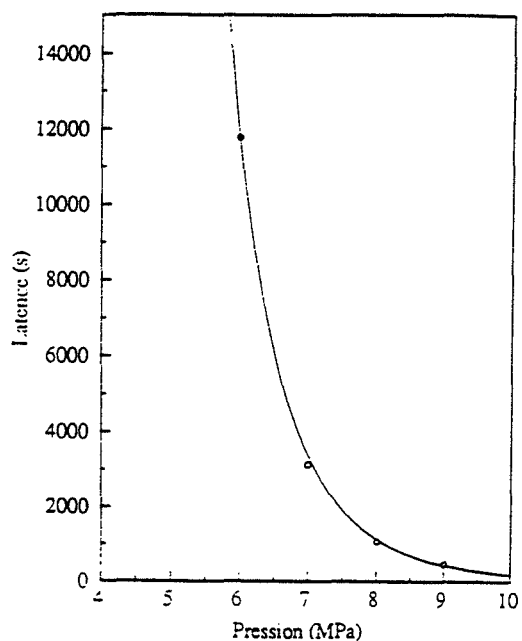


Figure 1.11  
Influence de la pression  
sur le temps de latence  
( $T=279,55$  K,  $\omega=400$  rpm)  
POLODORI (1991)

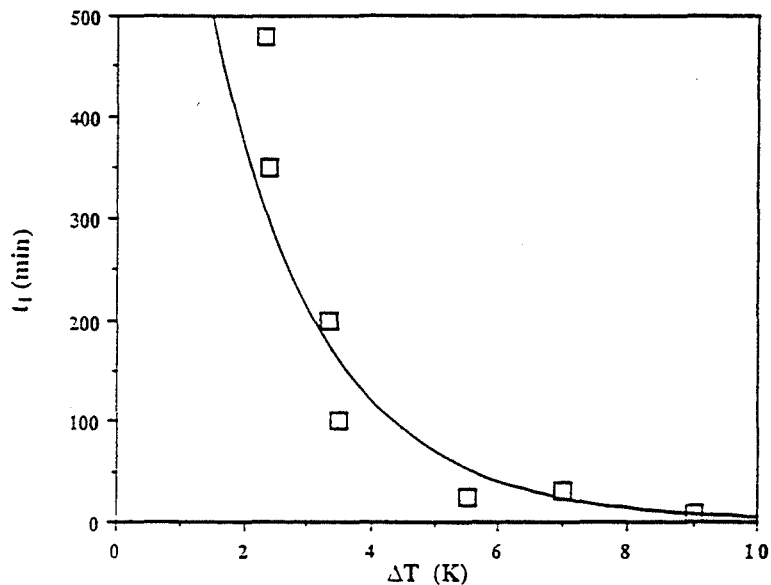


Figure 1.12  
Influence de la pression  
sur le temps de latence  
( $T=277,7$  K,  $\omega=400$  rpm)  
NZIHOU (1994)

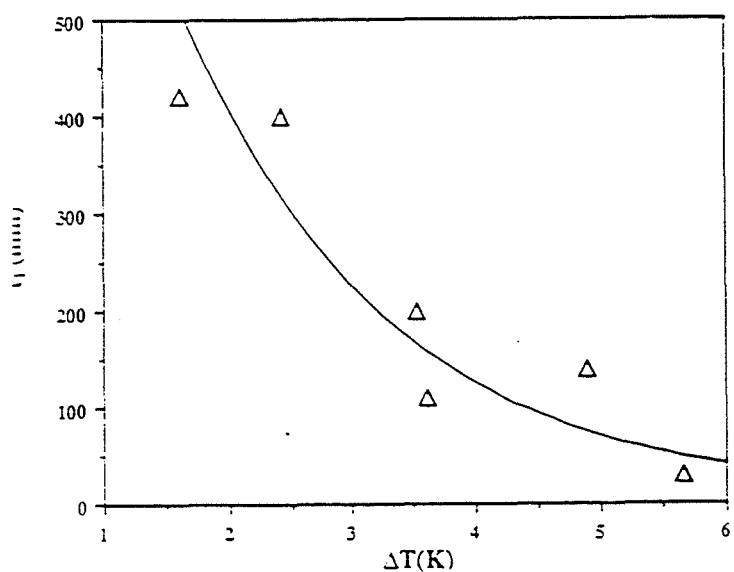


Figure 1.13  
Influence de la température  
sur le temps de latence  
( $P=4,9$  bar,  $\omega=400$  rpm)  
NZIHOU (1994)

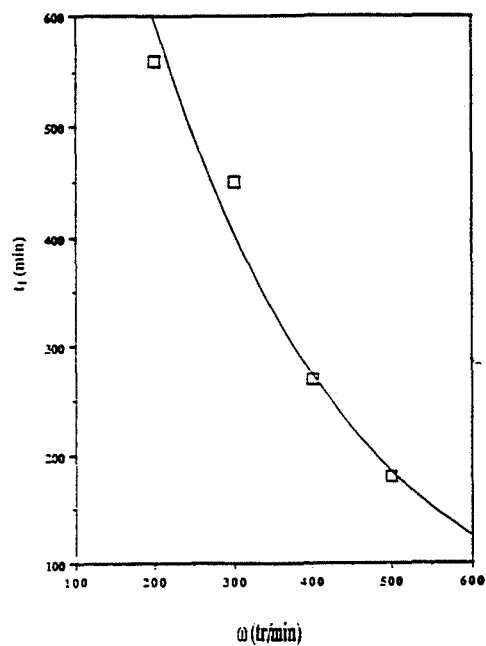


Figure 1.14  
Influence de la vitesse d'agitation  
sur le temps de latence  
 $\Delta T=2$  K  
NZIHOU (1994)

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 soit placé *in situ*, soit sur une boucle de dérivation.

### **1.3.2 La germination primaire du premier cristal**

La germination est un processus qui met en jeu des entités de très petites tailles. Ainsi, le germe critique (au sens de VOLMER), a une taille de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, SVARTAAS et NERHEIM (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).

La bibliographie que nous allons présenter concerne l'étude de cette 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.

#### **Influence de l'écart à l'équilibre**

MAJEED ET LINGELEM (1988) ont examiné le temps de latence en fonction du sous refroidissement. 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.

Ils ont ainsi montré que le temps de latence était une fonction décroissante de l'écart à l'équilibre. Plus on pénètre dans le domaine de formation, et plus la période de latence est courte. POLIDORI (1991) et NZIHOU (1994) ont vérifié ce comportement en étudiant le temps de latence en fonction du degré de sous refroidissement et de la pression (figures 1.11, 1.12, 1.13).

#### **Influence de la vitesse d'agitation**

NZIHOU (1994) a étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur le temps de latence lors de la formation de l'hydrate de cyclopropane avec un sous refroidissement de 2 °C. Sur la figure 1.14, on constate que le temps de latence diminue rapidement lorsque la vitesse d'agitation augmente.

#### **Influence de l'histoire thermique**

VYSNIAUSKAS et BISHNOÏ (1983) ont montré une influence de l'histoire thermique des solutions sur la durée précédant la formation des hydrates de méthane (tableau 1.15). Les auteurs ne précisent ni la pression, ni la température et ni la vitesse d'agitation du test.

**Tableau 1.15**  
**Influence de l'histoire thermique des solutions d'hydrates de méthane**  
**sur le temps de latence (i) et sur la vitesse de consommation (ii)**  
**(VYSNIAUSKAS et BISHNOÏ, 1983)**

**(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 (bars)	Température d'exercice (K)	vitesse de consommation (cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> ) (\$)
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

Cependant, ces résultats permettent 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 par NZIHOU (1994) pour l'hydrate de cyclopropane. Il a effectué une série de mesures à même température, même pression 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.

### **Influence des particules étrangères**

POLIDORI (1991) a étudié le temps de latence lorsque l'on rajoute 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.

### **1.3.3 La formation des hydrates après l'apparition des premiers cristaux**

Après l'apparition du premier cristal par germination primaire, les mécanismes de la formation sont modifiés et de nombreux phénomènes sont susceptibles d'intervenir : germination primaire activée, germination secondaire, croissance, agglomération...

Jusqu'à un passé très récent, la façon de suivre la formation des hydrates consistait à mesurer la consommation en gaz qui accompagne la cristallisation. Récemment, NZIHOU (1994) a pu étudier de façon plus précise les mécanismes de la formation grâce à un granulomètre qui lui a permis de mesurer la taille des particules.

Nous présentons les résultats expérimentaux et les modélisations proposées pour rendre compte de la vitesse de consommation et de la granulométrie des particules lorsque celle-ci est mesurée.

#### **1.3.3.1 Données expérimentales**

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.

Ainsi, les figures 1.15 et 1.16 présentent les travaux de POLIDORI concernant la formation de l'hydrate de méthane, et les travaux de BISHNOI *et al* concernant la formation de

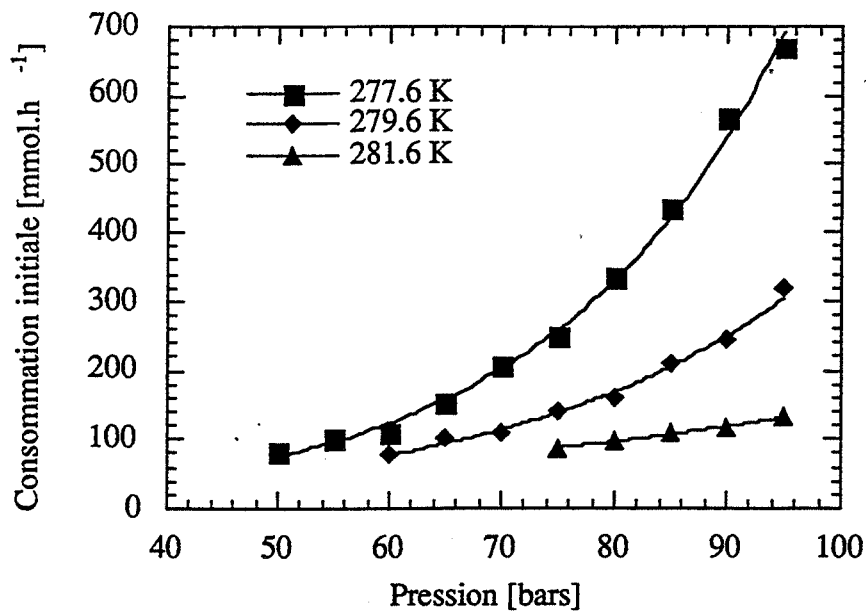


Figure 1.15  
 Vitesse de consommation initiale lors de la formation des hydrates de méthane en fonction de la température et de la pression  
 POLIDORI (1991)

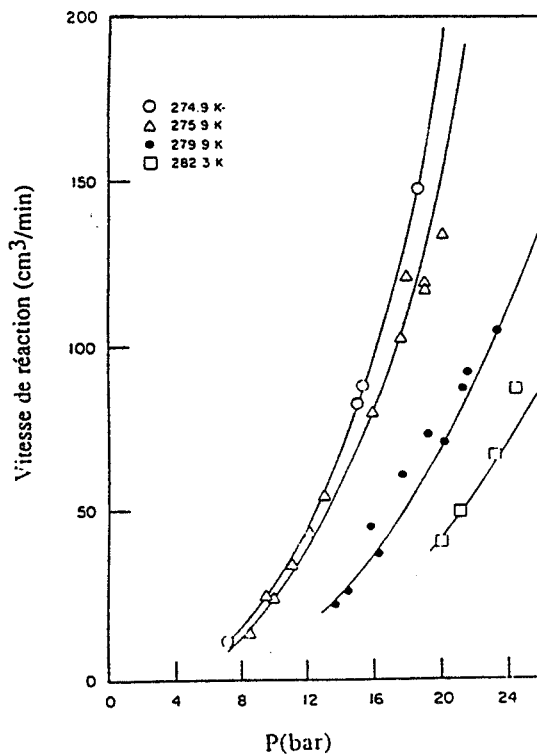


Figure 1.16  
 Vitesse de consommation initiale lors de la formation des hydrates d'éthane en fonction de la température et de la pression  
 VYSNIAUSKAS et BIHNOI (1985)  
 (vitesse donnée dans les conditions standard de pression et de température)

l'hydrate d'éthane. On constate dans les deux cas que la vitesse de consommation augmente lorsque l'on augmente la pression ou lorsque l'on diminue la température.

### 1.3.3.2 Le modèle de SLOAN

BARRER et EDGE (1967) ont étudié la cinétique de croissance des hydrates de gaz contenant de l'argon, du krypton et du xénon à partir de la glace. Au-delà des résultats expérimentaux, l'intérêt de leur approche réside dans la description moléculaire du mécanisme de croissance qu'ils proposent. Pour justifier la croissance du réseau cristallin, ils 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.

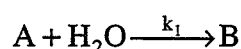
Cette description a été reprise par SLOAN (1990) qui l'utilise pour décrire la croissance à partir d'un modèle à quatre étapes :

— 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.

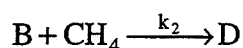
— étape 2

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 :



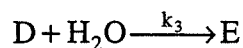
— étape 3

Le méthane s'adsorbe sur la cage partielle (B) depuis l'interface gaz-liquide pour former une entité (C). 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 la première étape, la résistance est négligeable. Ainsi, la cage partielle est refermée. On obtient un composé (E). En fait, l'état de structure en surface du cristal à la fin de cette quatrième étape est comparable à celui du composé (A).



La croissance cristalline 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. Ce modèle 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 prend pas en compte 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.



Tableau 1.16  
Mécanisme réactionnel de POLIDORI (1991) dans le cas d'une agitation efficace

	<p>Étape 1 Solvatation</p>	$\text{CH}_4\text{g} + \alpha\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} (\text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$ak_1(f_g - f_{eq})$	<p>La molécule gazeuse est transférée depuis la phase gazeuse jusque dans la phase liquide via l'interface gaz/liquide. La molécule de gaz, une fois solvatée se retrouve entourée par <math>\alpha</math> molécules d'eau.</p>
	<p>Étape 2 Diffusion</p>	$(\text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O})\text{L} \xrightarrow{D_L, Y} (\text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O})\text{S}$	$a \frac{K_1 k_2}{Y} (f_g - f_{eq}) = s \frac{K_1 k_2'}{Y} (f_g - f_{eq})$	<p>La molécule solvatée à l'interface gaz/liquide est transférée vers l'interface liquide/cristal de surface s. Cette étape suppose un gradient de concentration dans une couche de diffusion d'épaisseur Y. Le coefficient de diffusion du méthane solvaté est <math>D_L</math>.</p>
<p>hydrate</p>	<p>Étape 3 Incorporation</p>	$(\text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O})\text{S} + \text{cav} \xrightleftharpoons[k_3]{k_3} \langle \text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O} \rangle_{\text{cav}}$	$s \frac{K_1 k_3}{1 + K_1 K_3 f_{eq}} (f_g - f_{eq})$	<p>Incorporation de la molécule de gaz solvaté sur un site (cav) de la paroi d'hydrate en cours de croissance.</p>
<p>hydrate</p>	<p>Étape 4 Fermeture</p>	$\langle \text{CH}_4, \alpha\text{H}_2\text{O} \rangle_{\text{cav}} + \beta\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_3']{k_3} \langle \text{CH}_4, (\alpha + \beta)\text{H}_2\text{O} \rangle + \text{cav}$	$sk_4 K_1 K_4 \left( \frac{f_g - f_{eq}}{1 + K_1 K_3 f_g} f_g - f_{eq} \right)$	<p>Fermeture de la cavité partielle par des molécules d'eau de l'environnement liquide et formation d'un nouveau site d'absorption.</p>

Les cinétiques des quatre étapes physiques s'expriment à l'aide d'équations de réaction du premier ordre, soient :

$$\begin{aligned}
 d[A]/dt &= -k_1[A] \\
 d[B]/dt &= k_1[A] - k_2[B] \\
 d[D]/dt &= k_2[B] - k_3[D] \\
 d[E]/dt &= k_3[D] - k_1[E]
 \end{aligned}
 \tag{1.67}$$

Ce mécanisme est un processus de croissance du réseau cristallin à partir des premiers germes (A). La concentration en espèces (E) est proportionnelle à la concentration en espèces (A). Le nombre de cristaux n'évolue donc pas dans le temps. Cette modélisation explique donc la vitesse de consommation en méthane par un processus de croissance des cristaux sans germination secondaire et sans agglomération.

SLOAN reprend les résultats expérimentaux de FALABELLA (1975) pour calculer les valeurs de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ . Il trouve que ces valeurs sont indépendantes de la température sur un intervalle de 40 °C, ce qui implique une énergie d'activation à la croissance des hydrates proche de 0.

En conclusion, ce modèle propose une description élémentaire de la croissance des cristaux mais il ne prend pas en compte le problème du transfert de matière. Par ailleurs, on ne peut pas vraiment le considérer comme un modèle de cristallisation.

### 1.3.3.3 Le modèle de POLIDORI

POLIDORI (1991) reprend le formalisme de SLOAN pour expliquer les résultats expérimentaux en supposant que la cinétique de consommation s'explique uniquement par la croissance des cristaux. Comme dans le modèle de SLOAN, la germination et l'agglomération des cristaux ne sont pas pris en compte. Elle considère donc un nombre constant de cristaux tout au long de l'expérience. Cependant, elle prend en compte le problème du transfert de matière et de la vitesse d'agitation.

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.

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

- diffusion du gaz au travers de la couche solide surnageante,

Tableau 1.17  
 Mécanisme réactionnel de POLIDORI (1991) dans le cas d'une agitation non efficace

	<p>Étape 1 Diffusion</p>	$\text{CH}_{4g} \xrightarrow{D_S, Y} \text{CH}_{4i}$	$a_{gs} \frac{D_S}{Y} (f_g - f_{eq})$	<p>Diffusion du méthane au travers de la couche d'hydrate surnageante, d'épaisseur Y et de surface <math>a_{gs}</math> (coefficient de diffusion <math>D_S</math>). Après diffusion, le méthane se retrouve sur l'interface solide/liquide (i).</p>
	<p>Étape 2 Solvation</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_{4i} + \alpha \text{H}_2\text{O} \\ \xrightarrow{k_1} \\ \text{(CH}_4, \alpha \text{H}_2\text{O)}_S \\ \xleftarrow{k_1} \end{array}$	$a_{gs} k_1 (f_g - f_{eq})$	<p>Après avoir traversé la couche d'hydrate, le méthane se solubilise en solution liquide directement au voisinage de la surface solide/liquide (pas de limitation diffusionnelle en phase liquide).</p>
<p style="text-align: center;">hydrate</p>	<p>Étape 3 Incorporation</p>	$\begin{array}{c} \text{(CH}_4, \alpha \text{H}_2\text{O)}_S + \text{cav} \\ \xrightarrow{k_3} \\ \langle \text{CH}_4, \alpha \text{H}_2\text{O} \rangle_{\text{cav}} \\ \xleftarrow{k_3} \end{array}$	$s \frac{K_1 k_3}{1 + K_1 K_3 f_{eq}} (f_g - f_{eq})$	<p>Incorporation de la molécule de gaz solvaté sur un site (cav) de la paroi d'hydrate en cours de croissance.</p>
<p style="text-align: center;">hydrate</p>	<p>Étape 4 Fermeture</p>	$\begin{array}{c} \langle \text{CH}_4, \alpha \text{H}_2\text{O} \rangle_{\text{cav}} + \beta \text{H}_2\text{O} \\ \xrightarrow{k_4} \\ \langle \text{CH}_4, (\alpha + \beta) \text{H}_2\text{O} \rangle + \text{cav} \\ \xleftarrow{k_4} \end{array}$	$s k_4 K_1 K_4 \left( \frac{f_g - f_{eq}}{1 + K_1 K_3 f_g} f_g - f_{eq} \right)$	<p>Fermeture de la cavité partielle par des molécules d'eau de l'environnement liquide et formation d'un nouveau site d'absorption.</p>

- solvation du gaz au voisinage des cristaux d'hydrate,
- incorporation et formation d'une cavité partielle,
- fermeture de la cavité.

Les tableaux 1.16 et 1.17 montrent les équations de chacune des étapes dans le cas d'une agitation efficace (vitesse d'agitation supérieure à 350 rpm) et dans le cas d'une agitation non efficace. Les étapes 3 et 4 correspondent aux étapes 3 et 4 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 parvient de la phase gazeuse jusqu'à la surface du cristal.

#### *Validation expérimentale du modèle dans le cas d'une agitation efficace*

Un des problèmes important rencontré par tous les auteurs est la connaissance de la surface totale de particules  $a_{s1}$ . En effet, elle est directement liée à la répartition en taille des particules qui est une inconnue si l'on ne dispose pas d'un granulomètre. POLIDORI a mis au point un protocole opératoire qui lui permet d'étudier l'influence de la pression à surface de cristal constante.

Elle débute le test cinétique lors de l'apparition des premiers cristaux ( $t=0$ ), à une pression et une température appelées de référence ( $T_1, P_1$ ). Le système évolue à cette pression et à cette température pendant une durée  $t_1$ . À  $t = t_1$ , la surface de cristal  $a_{s1}$  est supposée la même pour chaque expérience compte tenu que la température  $T_1$ , la pression  $P_1$  et la durée  $t_1$  sont les mêmes.

La pression expérimentale ( $P=P_2$ ) est alors augmentée à température  $T_1$  constante. Le système évolue alors jusqu'à la fin du test cinétique.

Trois séries d'expériences ont été conduites (400, 500 et 600 rpm). Pour chaque série, elle a constaté que la vitesse de consommation en méthane  $r(T_1, P_2, t_1)$  était une fonction affine de la fugacité  $f$  du gaz. Cette constatation est compatible avec les étapes limitantes 1, 2 ou 3.

POLIDORI écarte l'hypothèse d'une étape de solvation limitante (étape 1). En effet, si l'on examine la vitesse de consommation sur une longue durée, on s'aperçoit qu'elle est constante au début, puis diminue ensuite. L'auteur montre que cette constatation est incompatible avec une étape de solvation. La mise en équation de cette étape conduit à une vitesse de consommation  $r$  proportionnelle à la surface de l'interface gaz/liquide  $a$  et à l'écart à l'équilibre (exprimé par la différence de fugacité  $f-f_{eq}$ ). Cette vitesse doit donc rester constante au cours du temps. L'étape de solvation ne peut donc être limitante.

POLIDORI écarte également l'hypothèse d'une étape d'incorporation limitante (étape 3). En effet, la mise en équation de cette étape conduit à une vitesse de consommation indépendante de la vitesse d'agitation. Or expérimentalement, elle constate une augmentation de la vitesse de consommation avec l'agitation. Cette étape ne peut donc être limitante.

POLIDORI en déduit donc que l'étape de diffusion (étape 2) est limitante. Malheureusement, elle n'apporte pas d'expérience complémentaire pour étayer son raisonnement.

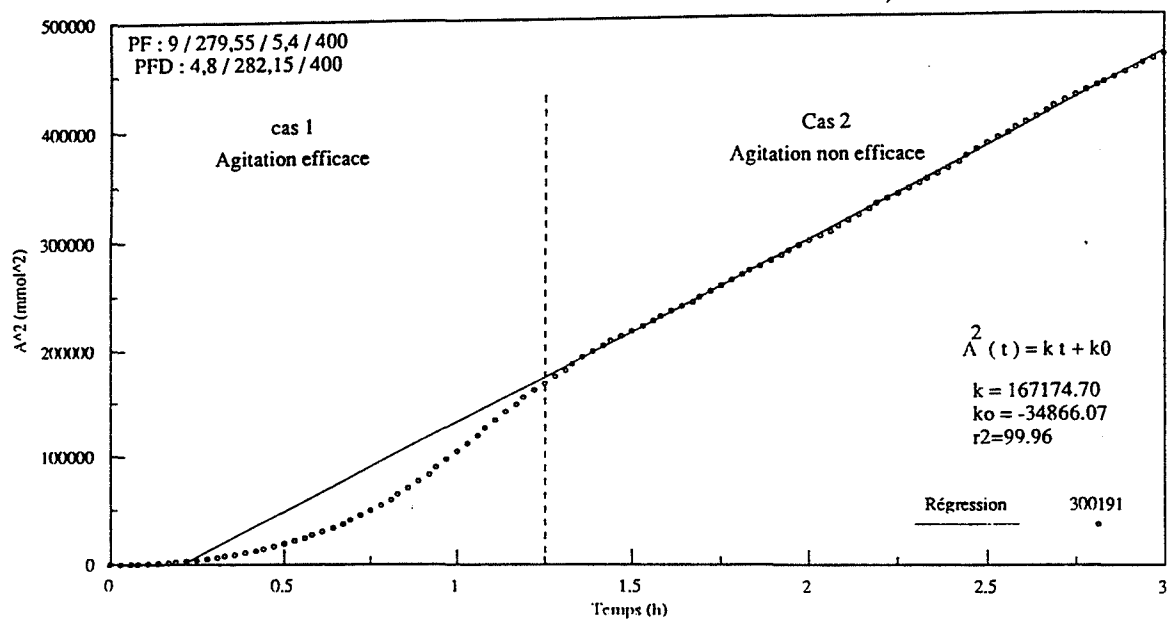


Figure 1.17  
 Validation expérimentale de la variation parabolique de  
 l'avancement  
 POLIDORI, 1991

### *Validation expérimentale du modèle dans le cas d'une agitation non efficace*

Dans le cas d'une agitation non efficace, elle fait une démonstration complète pour montrer que l'étape limitante est la diffusion du gaz au travers de la couche d'hydrate surnageante. À surface réactionnelle constante ( $t_1=1,5$  h), elle observe que la vitesse de consommation est une fonction affine de la pression, ce qui est compatible avec les étapes 1, 2 et 3. De plus, dans le cas d'une diffusion limitante, elle montre que la consommation cumulée  $A = \int r(t)dt$  peut se mettre sous la forme  $A^2(t)$  proportionnel à  $a_{gs}^2(f-f_{eq})(t-t_0)$ . La figure 1.17 montre que cette mise en équation correspond bien aux résultats expérimentaux.

### *Conclusion sur le modèle de POLIDORI*

Le modèle de POLIDORI appelle une remarque en ce qui concerne la mise en équation de l'étape de solvation dans le cas d'une agitation efficace. En effet, l'auteur considère que la solvation ne peut pas être limitante, car  $a_{gs}$  restant constant, la vitesse de consommation devrait rester constante alors qu'elle diminue avec le temps. Nous verrons dans la modélisation proposée au chapitre 5 que l'on peut 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  $a_{gs}$ .

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.

#### **1.3.3.4 Le modèle de BISHNOÏ *et al***

Dans leur approche des mécanismes de la cristallisation, l'équipe de BISHNOÏ (VYSNIAUSKAS et BISHNOÏ, 1983; 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 terme 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, les auteurs considèrent qu'il n'y a pas d'accumulation dans la couche limite de diffusion. La vitesse d'incorporation, exprimée en mole de méthane par particule et par seconde est :



$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* S_p (f - f_{eq}) \text{ avec } \frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad [1.68]$$

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.

Si l'on désigne par  $f(R,t)$  la fonction de distribution en taille par unité de volume des particules de rayon  $R$ , à l'instant  $t$ , la vitesse d'incorporation  $r'$  [mole/cm<sup>3</sup>/s] pour l'ensemble des particules est :

$$r'(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dt}\right)_p f(R,t) dR \quad [1.69]$$

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$r'(t) = 4\pi K^* M_2 (f - f_{eq}) \text{ avec } M_2 = \int_0^{\infty} R^2 f(R,t) dR \quad [1.70]$$

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

#### *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  $y_L$  qui sépare l'interface gaz/liquide des particules d'hydrates.

Dans cette couche, un état pseudo stationnaire est supposé et l'accumulation est négligée :

$$D \frac{d^2 C}{dy^2} = K(f - f_{eq}) \text{ avec } K = 4\pi K^* M_2 \quad [1.71]$$

$D$  est le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau,  $C$  est la concentration en soluté, et  $y$  est la distance à l'interface gaz/liquide.

En supposant que le nombre de moles d'eau reste constant durant la cristallisation, et en utilisant la loi de Henry, les auteurs obtiennent :

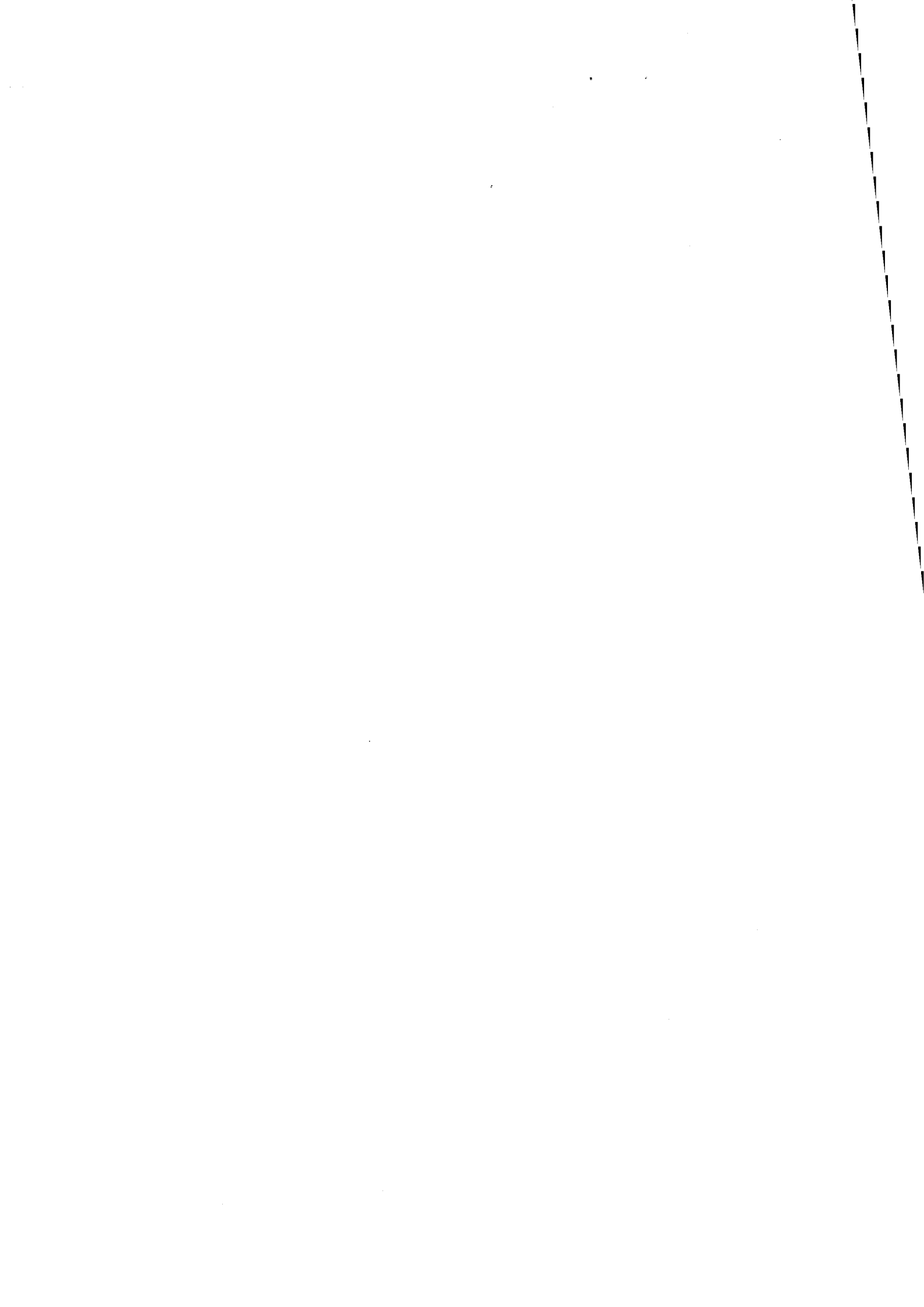
$$D^* \frac{d^2 Y}{dy^2} = KY \text{ avec } Y = f - f_{eq} \text{ et } D^* = \frac{DC_{w0}}{H} \quad [1.72]$$

$C_{w0}$  est la concentration en molécules d'eau et  $H$  est la constante de Henry.

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{array}{ll} y=0 & Y=f_g-f_{eq} \\ y=y_L & Y=f_b-f_{eq} \end{array}$$





$f_g$  est la fugacité du gaz,  $f_b$  est la fugacité du soluté dans le volume du liquide et  $f_{eq}$  est la fugacité d'équilibre. La solution analytique de ce système est :

$$f = f_{eq} + \left\{ (f_g - f_{eq}) \sinh \left[ \eta \left( 1 - \frac{y}{y_L} \right) \right] + (f_b - f_{eq}) \sinh \left( \eta \frac{y}{y_L} \right) \right\} \frac{1}{\sinh \eta} \quad [1.73]$$

$\eta$  est le nombre de Hatta qui permet de comparer les vitesses de réaction et de diffusion :

$$\eta = y_L \sqrt{\frac{4\pi K^* M_2}{D^*}} \quad [1.74]$$

Le flux d'absorption (J) du gaz peut-être déduit de cette équation :

$$(J)_{y=0} = -D \left( \frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = -D^* \left( \frac{df}{dy} \right)_{y=0} \quad [1.75]$$

La vitesse de solubilisation exprimée en mole par unité de volume liquide est alors :

$$r(t) = (J)_{y=0} a \quad [1.76]$$

$a$  est la surface de l'interface gaz/liquide par unité de volume liquide. Les auteurs en déduisent :

$$r(t) = \frac{D^* \eta a (f_g - f_{eq}) \cosh \eta - (f_b - f_{eq})}{y_L \sinh \eta} \quad [1.77]$$

La fugacité  $f_b$  du gaz dans le volume réactionnel peut être calculée à partir de la concentration en soluté en solution, elle-même calculée à partir d'un bilan matière :

$$\frac{dC_b}{dt} = -D^* a \left( \frac{df}{dy} \right)_{y=y_L} - 4\pi K^* M_2 (f_b - f_{eq}) \quad [1.78]$$

Finalement :

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{HD^* \eta a}{C_{w0} y_L \sinh \eta} \left( (f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh \eta \right) - \frac{4\pi K^* M_2 H (f_b - f_{eq})}{C_{w0}} \quad [1.79]$$

*Détermination de l'épaisseur  $y_L$*

L'épaisseur du film est obtenue partir de la relation :

$$y_L = \frac{Da}{k_L a} \quad [1.80]$$

$D$  est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide,  $a$  est la surface gaz/liquide par unité de volume liquide et  $k_L$  est le coefficient de transfert de matière coté liquide (cf § 1.1.3.2). 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 rpm, une pression de 66 bars et une température de 274 K, les auteurs donnent  $k_L=0,2996 \cdot 10^{-4}$  m/s et  $a=0,456$  cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

#### *Expression de la vitesse linéaire de croissance*

En utilisant le formalisme de KARPINSKI (1980), les auteurs introduisent une variation de la fugacité du soluté en fonction de la distance  $y$  à l'interface liquide/gaz. Or dans leur modèle, ils considèrent que la vitesse de croissance est proportionnelle à  $f-f_{eq}$ . Ils imposent 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 :

$$G_{moy} = \frac{1}{H} \left( \int_0^{y_L} \left( \frac{dR}{dt} \right)_y dy + (L - y_L) \left( \frac{dR}{dt} \right)_b \right) \quad [1.81]$$

$H$  est la hauteur de liquide dans le réacteur. La vitesse linéaire de croissance  $dR/dt$  est donnée par la relation :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K^* M (f - f_{eq})}{\rho} \quad [1.82]$$

$M$  est la masse molaire de l'hydrate et  $\rho$  sa densité. Finalement, les auteurs obtiennent :

$$G_{moy} = \frac{K^* M}{\rho H} \left[ y_L \frac{(f_g + f_b - 2f_{eq})(\cosh \eta - 1)}{\eta \sinh \eta} + (L - y_L)(f_b - f_{eq}) \right] \quad [1.83]$$

#### *Bilan de population*

Afin de déterminer le moment d'ordre 2 ( $M_2$ ) représentatif de la surface totale de particules, les auteurs examinent le bilan de population du système :

$$\frac{\partial (f(R,t)dR)}{\partial t} + d(G \cdot f(R,t)) = B_{II} \cdot s(R,t)dR \quad [1.84]$$

$f(R,t)$  est la fonction de distribution en taille des particules de rayon  $R$  à l'instant  $t$ ,  $s(R,t)$  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 hypothèses suivantes sont retenues :

- 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 nucléation secondaire  $B_{II}$  est prise proportionnelle à la surface totale de particules, donc proportionnelle au moment d'ordre 2 ( $M_2$ ) :  $B_{II}=k_2 M_2$ . BISHNOÏ *et al*



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  $M_i = \int R^i f(R,t) dR$  :

$$\frac{dM_0}{dt} = k_2 M_2 \quad ; \quad \frac{dM_1}{dt} = G_{\text{moy}} M_0 \quad ; \quad \frac{dM_2}{dt} = 2G_{\text{moy}} M_1 \quad [1.85]$$

#### Conditions aux limites

Lorsque la germination prend place, le nombre  $n_{tb}$  de mole de gaz solvaté est supérieur au nombre  $n_{eq}$  correspondant à l'équilibre pour la pression et la température d'exercice. Le nombre de germes primaires apparaissant instantanément, la différence  $n_{tb} - n_{eq}$  est utilisée pour la formation de ces cristaux. Le nombre  $N_p$  de particules issues de la germination primaire peut être relié à cet excès de gaz dissous par la relation :

$$\mu_0(t=0) = \mu_0^0 = \frac{N_p}{V_L} = \frac{3M(n_{tb} - n_{eq})}{4\pi V_L \rho r_{cr}^3} \quad [1.86]$$

$V_L$  est le volume liquide et  $r_{cr}$  est le rayon du germe critique au sens de VOLMER. Ce rayon peut se calculer à l'aide de la relation :

$$r_{cr} = \frac{-2\gamma}{\Delta g} \quad [1.87]$$

$\gamma$  est la tension interfaciale du système hydrate-eau liquide.  $\Delta g$  est la variation d'énergie libre accompagnant la formation du germe critique. ENGLEZOS *et al* proposent (1987) :

$$-\Delta g = \frac{RT}{v_{(H)}} \left( \ln \frac{f_b}{f_{eq}} + \frac{n_w v_w (P - P_{eq})}{RT} \right) \quad [1.88]$$

$v_w$  et  $v_{(H)}$  sont les volumes molaires de l'eau liquide et de l'hydrate.  $n_w$  est le nombre de molécules d'eau par molécule de méthane (5,75 pour l'hydrate de méthane).

#### Conclusions sur le modèle

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

#### Résultats expérimentaux

Sur la figure 1.18, BISHNOÏ *et al* rapportent une expérience conduite à 66 bars, 400 rpm et 1 °C. On observe une très bonne corrélation entre les données expérimentales et les données calculées pendant une durée de 40 min. Au delà de cet intervalle, la vitesse de consommation expérimentale décroît 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.

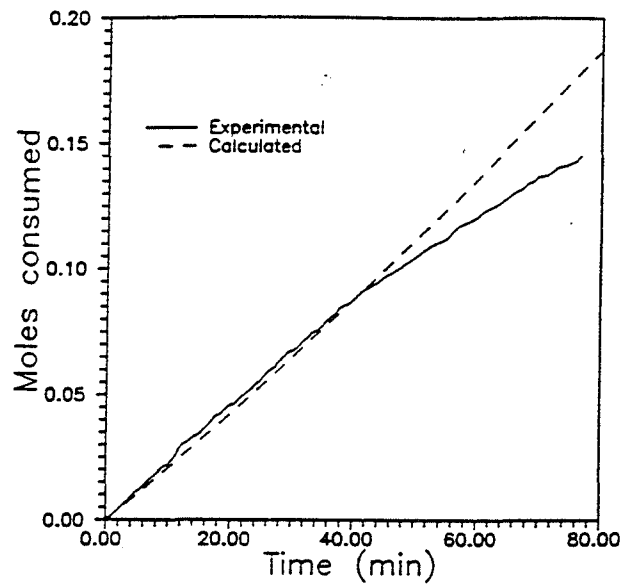


Figure 1.18  
 Vitesse de consommation théorique et expérimentale  
 lors de la formation de l'hydrate de méthane  
 (66 bars, 274 K, 400 rpm)  
 BISHNOI *et al* (1985)

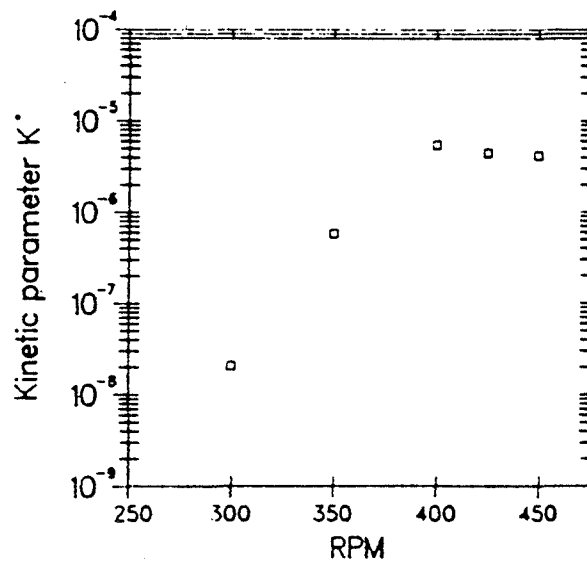


Figure 1.19  
 Variation du paramètre K\*  
 en fonction de la vitesse d'agitation  
 ENGLEZOS *et al* (1987)

BISHNOÏ *et al* 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.

Ainsi, ils peuvent calculer la valeur de  $K^*$  à différentes températures pour une vitesse d'agitation de 400 rpm :  $K^*$  passe ainsi de  $0,65 \cdot 10^{-11}$  à  $0,58 \cdot 10^{-11}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.MPa<sup>-1</sup> lorsque la température passe de 274 à 282 K.

L'influence de l'agitation sur la valeur de  $K^*$  a également été mesurée (figure 1.19). On voit qu'au-dessus de 400 rpm, la valeur de  $K^*$  reste pratiquement constante. BISHNOÏ *et al* en déduisent que la réaction à l'interface liquide/solide est limitante. En dessous de 400 rpm, la valeur de  $K^*$  décroît de façon très brutale, d'un facteur 1000 entre 400 et 300 rpm. Les auteurs en déduisent que la diffusion dans la couche limite entourant les particules devient alors l'étape limitante car celle-ci est dépendante de l'agitation et décroît lorsque la vitesse d'agitation diminue.

### Conclusion

La modélisation de BISHNOÏ *et al* permet d'expliquer les résultats expérimentaux et les données théoriques. Elle interprète les résultats 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, l'allure de la vitesse de consommation qui est proportionnelle à  $M_2$  devrait augmenter avec le temps. Expérimentalement, on constate que la vitesse de consommation est constante au début puis décroît. Le jeu de constantes utilisé par les auteurs (notamment  $D$  et  $k_1$ ) 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.

### 1.3.3.5 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.

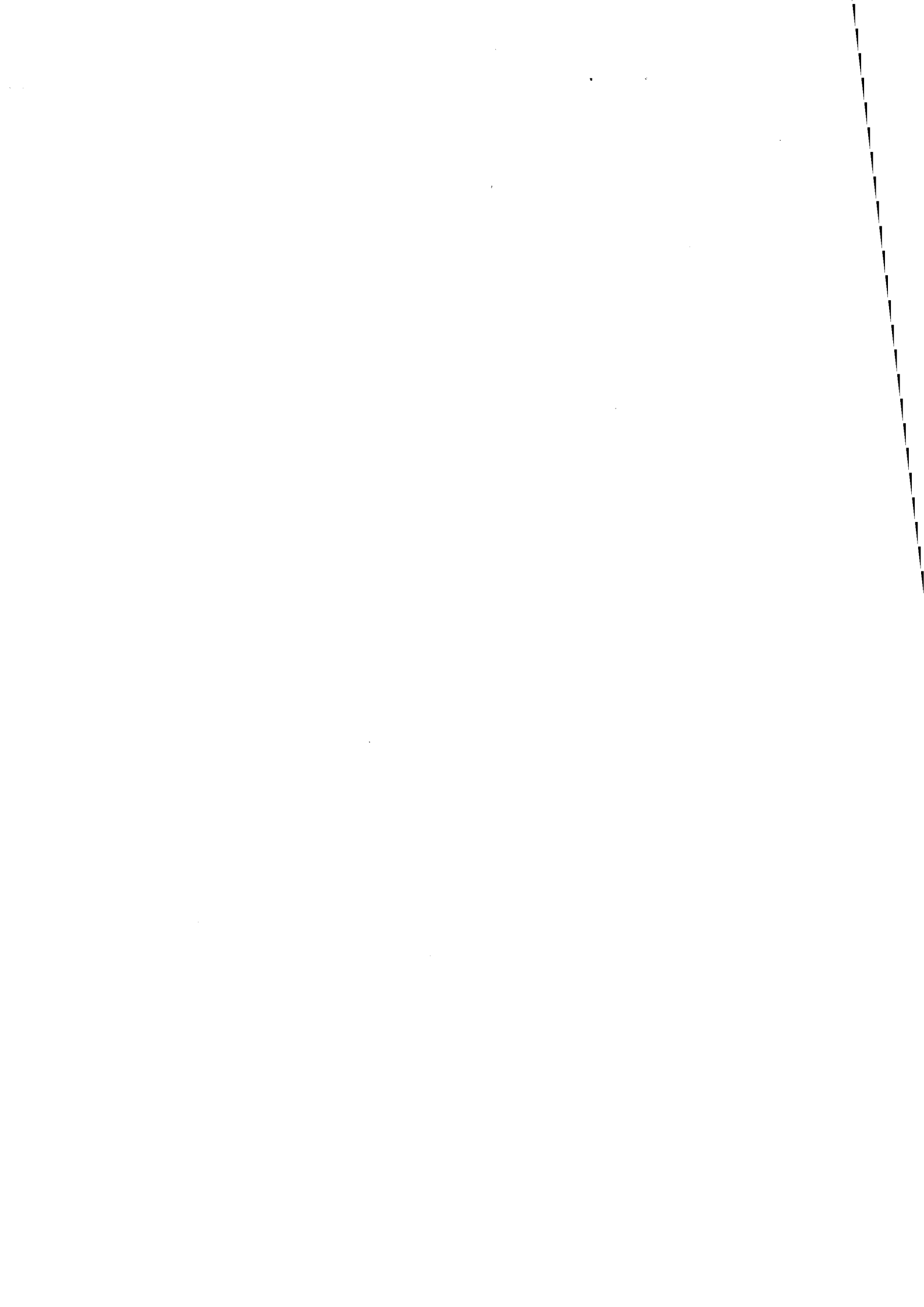
À partir des distributions en taille des particules mesurées pendant les dix premières minutes, il calcule la vitesse de croissance de chacune des classes de particules. Il utilise pour cela un bilan de population simplifié dans lequel on ne tient pas compte des germinations et de l'agglomération. Il suppose que la germination et l'agglomération 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 :

$$G = 151,5 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-45,12}{T}\right) \omega^{0,4} (D - 7,06)^{0,61} (f - f_{eq}) \quad [1.89]$$

$G$ =vitesse linéaire de croissance [ $\mu\text{m/s}$ ],  $T$ =température [K],  $\omega$ =vitesse d'agitation [ $\text{s}^{-1}$ ],  $D$ =diamètre de particule [ $\mu\text{m}$ ],  $f$  et  $f_{eq}$ =fugacité du gaz et fugacité d'équilibre [bar].





L'auteur introduit cette vitesse de croissance dans le modèle de BISHNOÏ *et al.* Le moment  $M_2$  est calculé à partir de la distribution en taille des particules de diamètres compris entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ . 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 BISHNOÏ *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 BISHNOÏ *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 à une augmentation de la vitesse de consommation avec le temps.

### 1.3.3.6 Le modèle de SKOVBORG

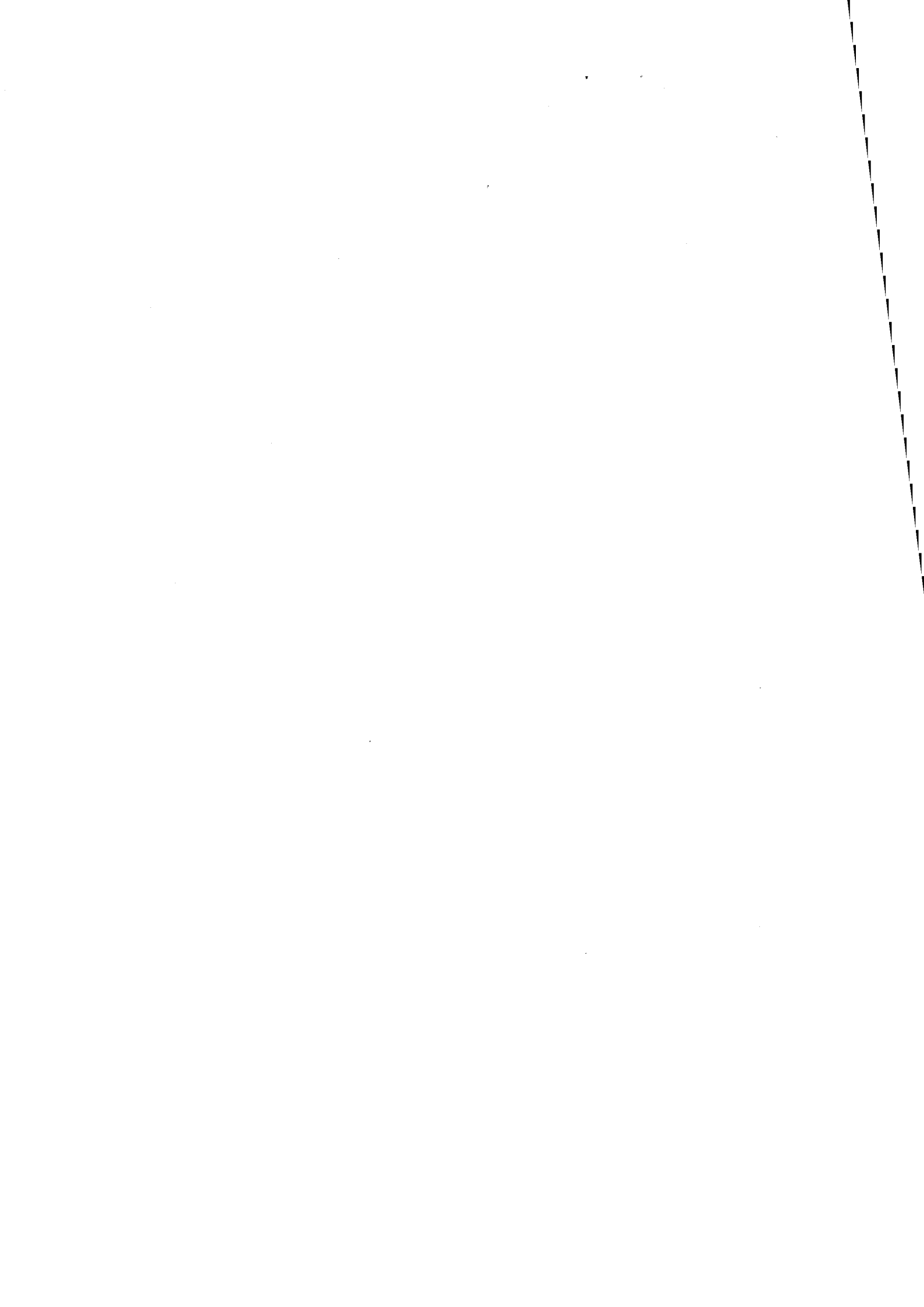
SKOVBORG et RASMUSSEN (1994) ont repris les résultats expérimentaux de l'équipe de BISHNOÏ et ont proposé une nouvelle modélisation. BISHNOÏ *et al* considéraient que la réaction ou la diffusion à l'interface particule/liquide était limitante. La modélisation de BISHNOÏ *et al* prévoit une vitesse de consommation constante ou croissante avec le temps alors qu'expérimentalement cette grandeur est d'abord constante puis décroissante avec le temps. SKOVBORG et RASMUSSEN notent que cette décroissance débute lorsque les particules d'hydrates commencent à flotter. Ils ont émis l'hypothèse que la vitesse de consommation pouvait être limitée par le transfert des molécules depuis la phase gazeuse jusque dans la phase liquide. La vitesse de consommation diminuerait alors lorsque la surface d'échange  $a$  est encombrée par les particules surnageantes

La vitesse de consommation  $r$  devrait être proportionnelle à la surface de l'interface gaz/liquide et à la force motrice exprimée comme la différence entre la concentration  $C$  en soluté à l'interface, et la concentration  $C_{eq}$  dans le volume de liquide :

$$r = k_L a (C - C_{eq}) \quad [1.90]$$

$k_L$  est la constante de transfert,  $a$  est la surface liquide/gaz par unité de volume de liquide.

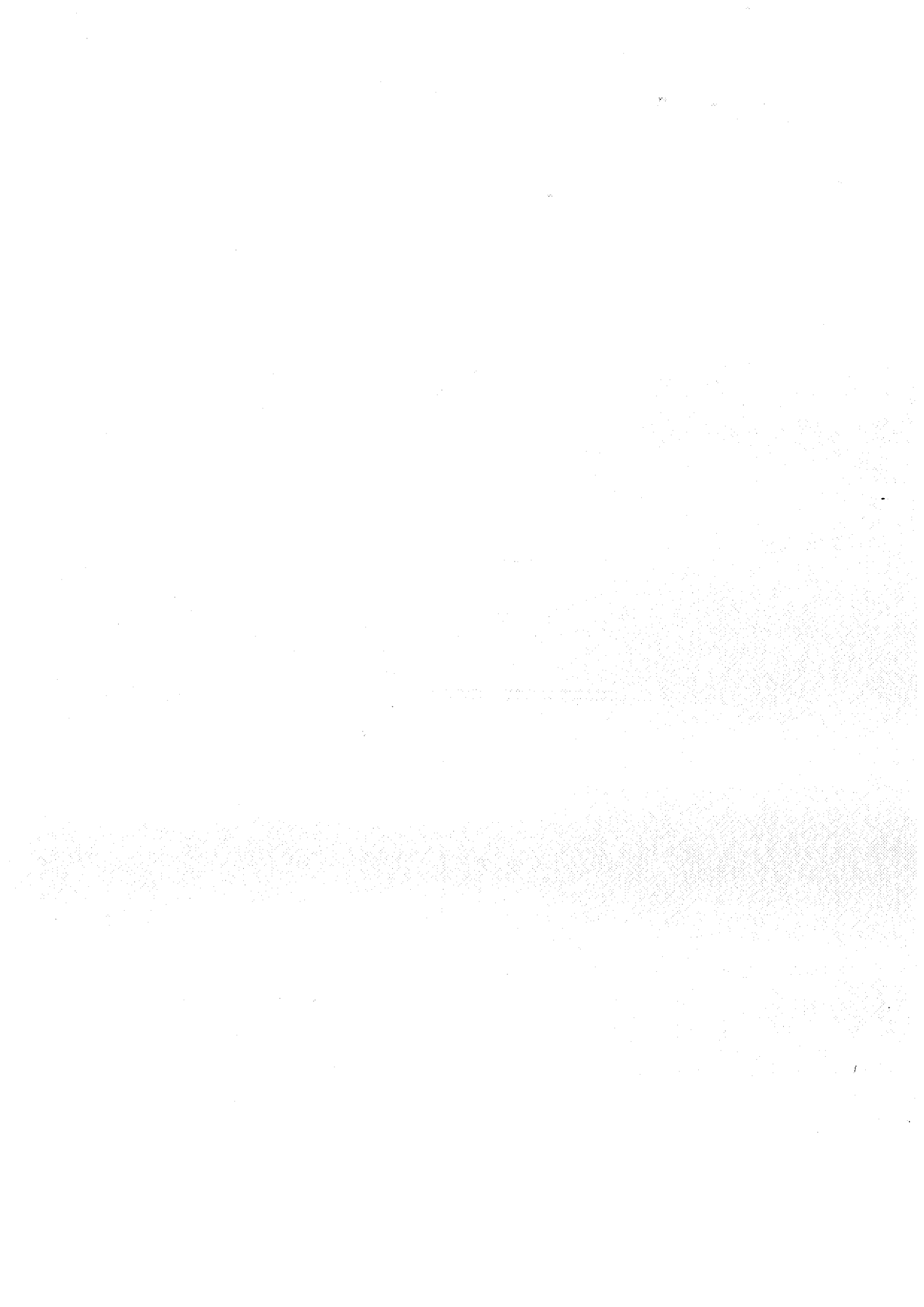
SKOVBORG et RASMUSSEN reprennent les données expérimentales de BISHNOÏ *et al*, en particulier les courbes des vitesses de consommation en fonction du temps et de la température, à une vitesse d'agitation de 400 rpm. Ils déterminent ainsi une valeur de la constante  $k_L$  égale à  $0,2694 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . 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 le mécanisme de flottaison des particules n'est pas considéré.



### 1.3.3.7 Conclusion

SKOVBORG et RASMUSSEN remettent en cause l'interprétation de BISHNOÏ *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  $k_L=0,2694 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . 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 rpm.







## Chapitre 2

# **Dispositifs et protocoles expérimentaux**

Ce chapitre est consacré à la description de l'appareillage mis en oeuvre : il comporte notamment une présentation de l'ensemble original d'acquisition turbidimétrique que nous avons conçu et réalisé. La deuxième partie de ce chapitre est relative aux produits utilisés dans les expériences. La dernière partie est consacrée aux protocoles opératoires.



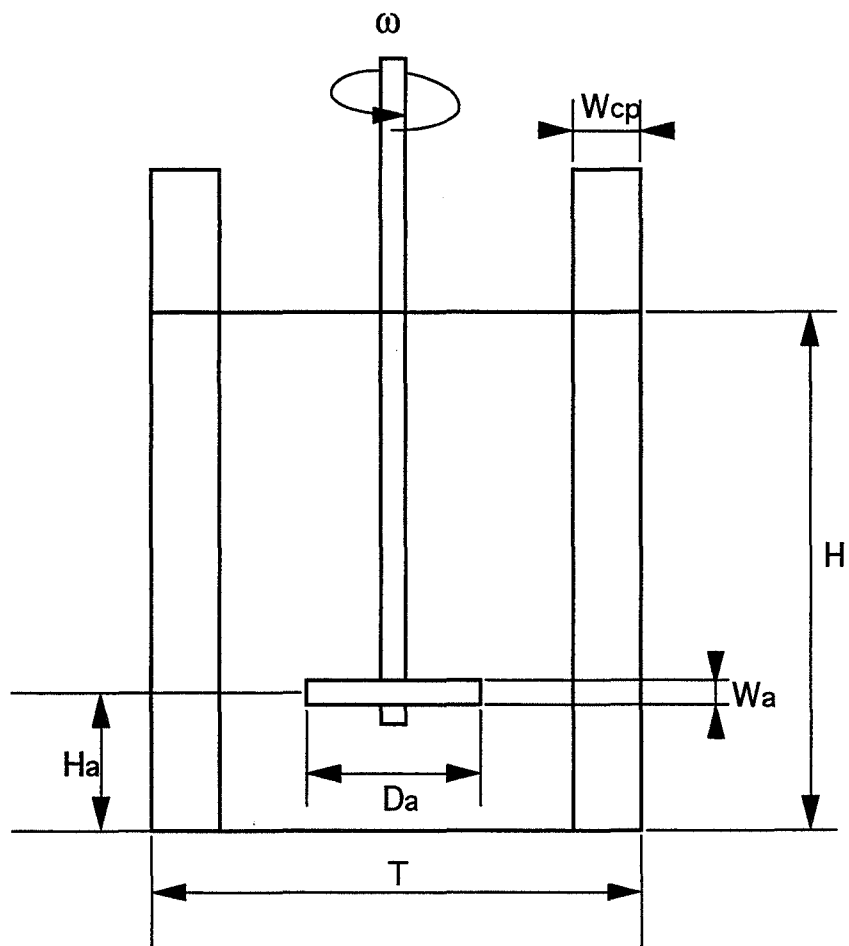


Figure 2.1  
 Caractéristiques géométriques du réacteur  
 et de l'agitateur

## 2.1 Dispositifs expérimentaux

L'appareillage que nous avons utilisé est celui décrit par POLIDORI (1991) auquel nous avons ajouté une sonde d'analyse granulométrique et un nouveau programme d'acquisition.

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 que nous avons conçu en collaboration avec l'École des Mines de Saint-Étienne. Cet outil permet de mesurer l'atténuation lumineuse d'un faisceau polychromatique UV-Visible qui traverse une suspension d'hydrate. La théorie de MIE qui ensuite conduit au calcul de la distribution granulométrique de la suspension sera explicitée dans le chapitre suivant.

### 2.1.1 Dispositif d'analyse macroscopique

Ce montage est constitué d'un réacteur, d'un agitateur, d'un contrôleur régulateur de pression et d'une sonde de température. Les mesures de température, de pression et de consommation en gaz sont relevées et enregistrées par un système d'acquisition.

— Le réacteur est une cuve cylindrique en verre de 108 mm de diamètre et de 175 mm de hauteur (figure 2.1). Cette cuve peut être lisse ou munie de contrepales. Nous disposons de trois cuves à contrepales. Chacune possède 4 contrepales diamétralement opposées deux à deux et séparées par un angle de 90°. La largeur des contrepales peut être  $W_{cp} = 10, 15$  ou 20 mm. Les cuves à contrepales ont été fabriquées à partir d'une cuve cylindrique lisse dont la paroi a été déformée à chaud pour créer les contrepales.

Selon les expériences, la cuve est remplie d'un volume liquide de 800 cm<sup>3</sup> ou de 1000 cm<sup>3</sup>, ce qui correspond respectivement à une hauteur H de liquide de 87 mm ou de 109 mm.

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

— L'autoclave est réfrigéré grâce à une double paroi de circulation collée sur sa surface extérieure et reliée à un cryostat (Huber HS40). Le contact thermique entre l'autoclave et la cuve en verre est réalisé en remplissant avec de l'eau 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 la plus basse possible pour faire descendre rapidement la température dans le réacteur. Lorsque la température dans le réacteur atteint la température de fonctionnement, on impose au cryostat une température inférieure de 3,5 °C à la température de fonctionnement. Ainsi, si l'on souhaite une température de fonctionnement de 1 °C pour le volume réactionnel, on doit imposer une température de consigne de -2,5 °C au cryostat.

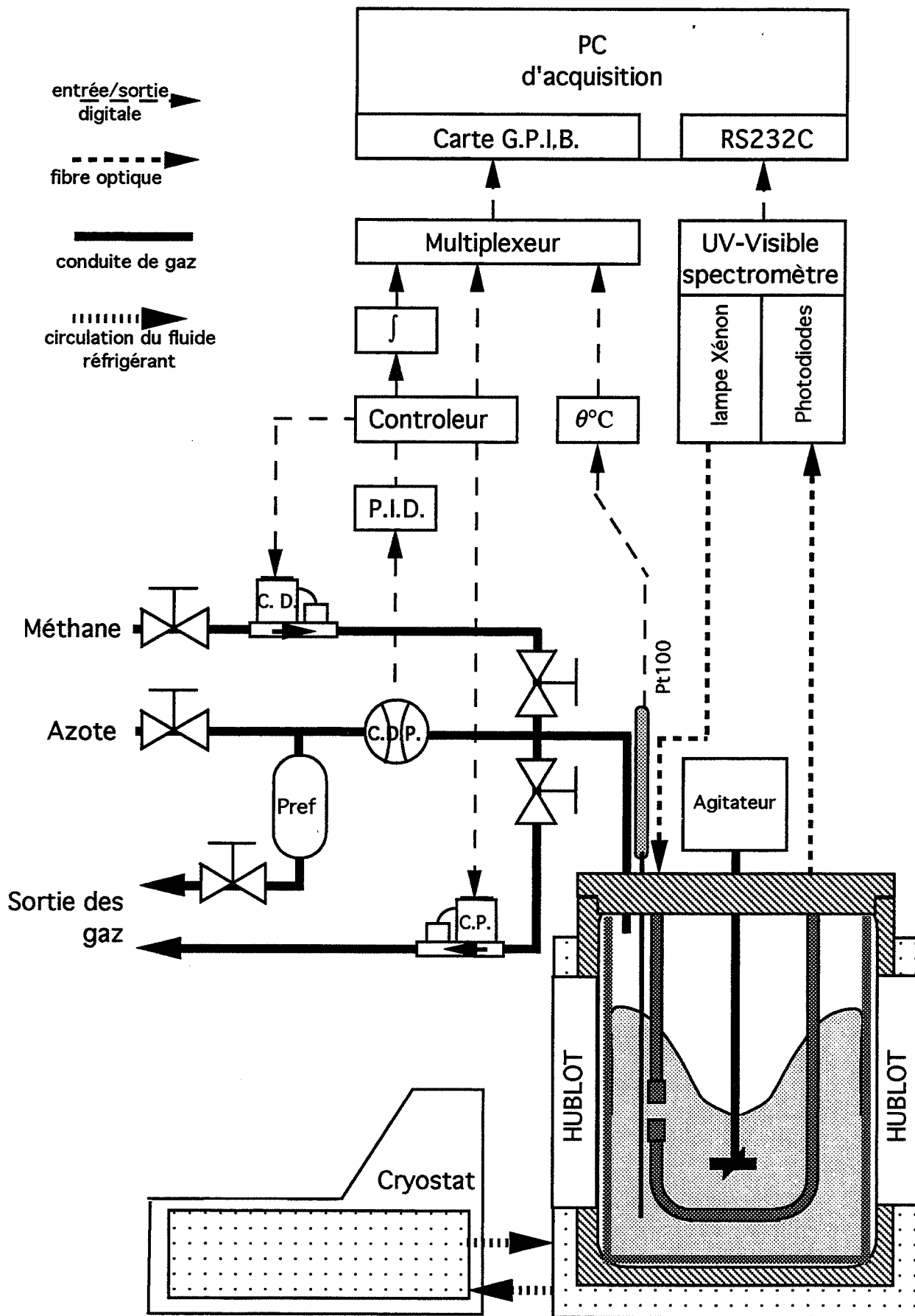


Figure 2.2  
Schéma de l'appareillage

### 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. La température la plus basse que nous pouvons appliquer est de  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En dessous de cette température, on observe souvent une prise de glace dans le volume mort qui sépare la cuve de verre de la paroi de l'autoclave. Cette prise de 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 ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  environ). Pour faire baisser la température du bain réfrigérant de l'ambiante à  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Par contre, cette durée est réduite à une heure lorsque l'on prend soin d'apporter de la carboglace au bain du cryostat. Enfin, si les parois du réacteur sont déjà à  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  et qu'on rajoute le volume réactionnel à température ambiante, le passage de l'ambiante à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ne prend que de 20 à 30 minutes.

— L'agitateur est une tige plongeante munie de deux pales de diamètre  $D_a = 58\text{ mm}$  et de hauteur  $W_a = 8,5\text{ mm}$ . L'agitateur est positionné à une hauteur  $H_a = 25\text{ mm}$  du fond de la cuve. 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  $\omega$  pouvant aller jusqu'à 1200 rpm.

— Le capteur de température est une sonde Pt1000 plongeant dans le liquide réactionnel. Elle est reliée à un boîtier AOIP qui convertit le signal de tension en donnée de température exprimée en degrés Celsius.

— Le principe du contrôleur régulateur de pression est donné sur la figure 2.2. Une bouteille d'azote alimente un réservoir appelé ballast qui est ajusté à la pression expérimentale choisie. Ce ballast tient lieu de référence  $P_{ref}$ . Le capteur différentiel de pression (C.D.P.) mesure en permanence la différence entre la pression  $P$  dans le réacteur et la pression  $P_{ref}$ . Si  $P$  baisse, un signal proportionnel à  $P_{ref} - P$  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 ( $\int$ ), on mesure ainsi en continu la consommation en méthane. Cette absorption 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. Cet outil de contrôle de la pression et de mesure de la consommation est utilisé lorsqu'on désire une grande précision sur la stabilité de la pression et la lecture de la consommation aux très faibles débits. Cet appareillage ne peut être utilisé qu'en régulation de pression aval, c'est-à-dire lorsque le mélange réactionnel consomme du gaz suite à un abaissement de température ou à une contraction du volume gazeux ou à l'absorption du gaz par les cristaux ou par le liquide. Si l'on désire un contrôle de pression lorsque la solution libère du méthane (dissociation des

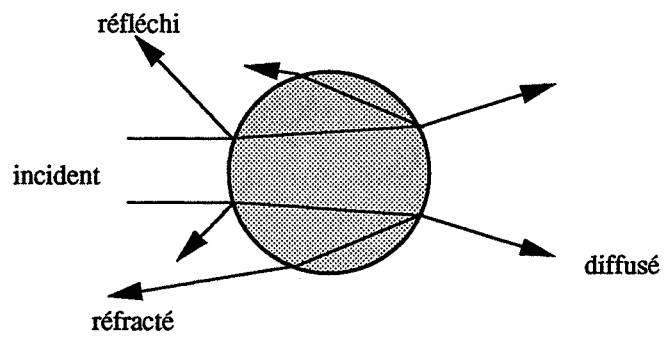


Figure 2.3  
Interaction de la lumière  
et des particules

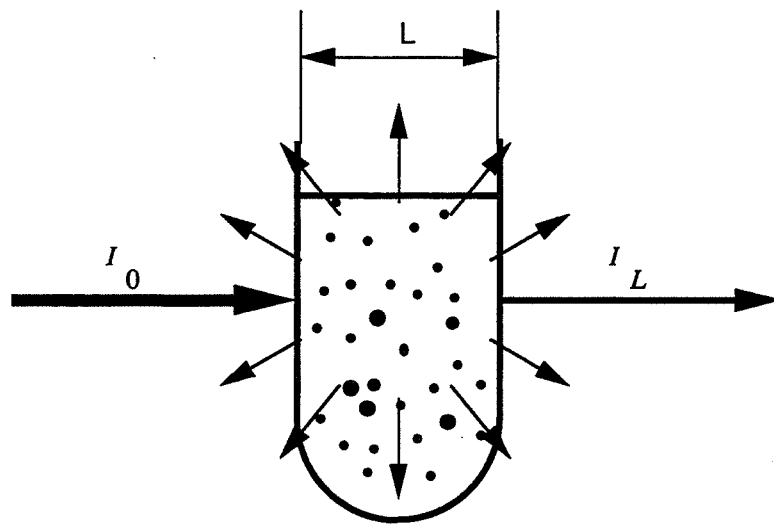


Figure 2.4  
Principe de l'analyse turbidimétrique

hydrates par exemple), nous utilisons un régulateur de pression plus classique (C.P.) qui possède une précision moindre ( $\pm 1$  bar) et qui ne permet pas de mesurer le débit de sortie.

Ce dispositif expérimental permet la maîtrise 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 bars) et de forte agitation (800 rpm), la germination des hydrates peut être très brutale et provoquer une élévation de température de plusieurs degrés qu'il est impossible de réguler rapidement. Généralement, si l'agitation est modérée, celle-ci n'est pas supérieure à 1 °C, même pour des pressions de 90 bars, 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 le taux d'occupation des hydrates (chapitre 1) et ainsi de donner le volume total de particules dans le réacteur. Après dérivation, on peut donc connaître la cinétique d'évolution globale.

### 2.1.2 Dispositif d'analyse microscopique

Nous allons voir dans le chapitre 3 que les caractéristiques granulométriques d'une suspension peuvent être calculées à partir des propriétés d'interaction de la lumière avec les particules contenues dans la suspension (Figure 2.3) 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 (Figure 2.4). 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  $\tau$  est la mesure de la part transmise. Elle se définit comme :

$$\tau = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I_L}$$

Cette définition est similaire à celle de l'absorbance en colorimétrie. Nous verrons dans le chapitre 3 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 en mesurer l'atténuation.

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

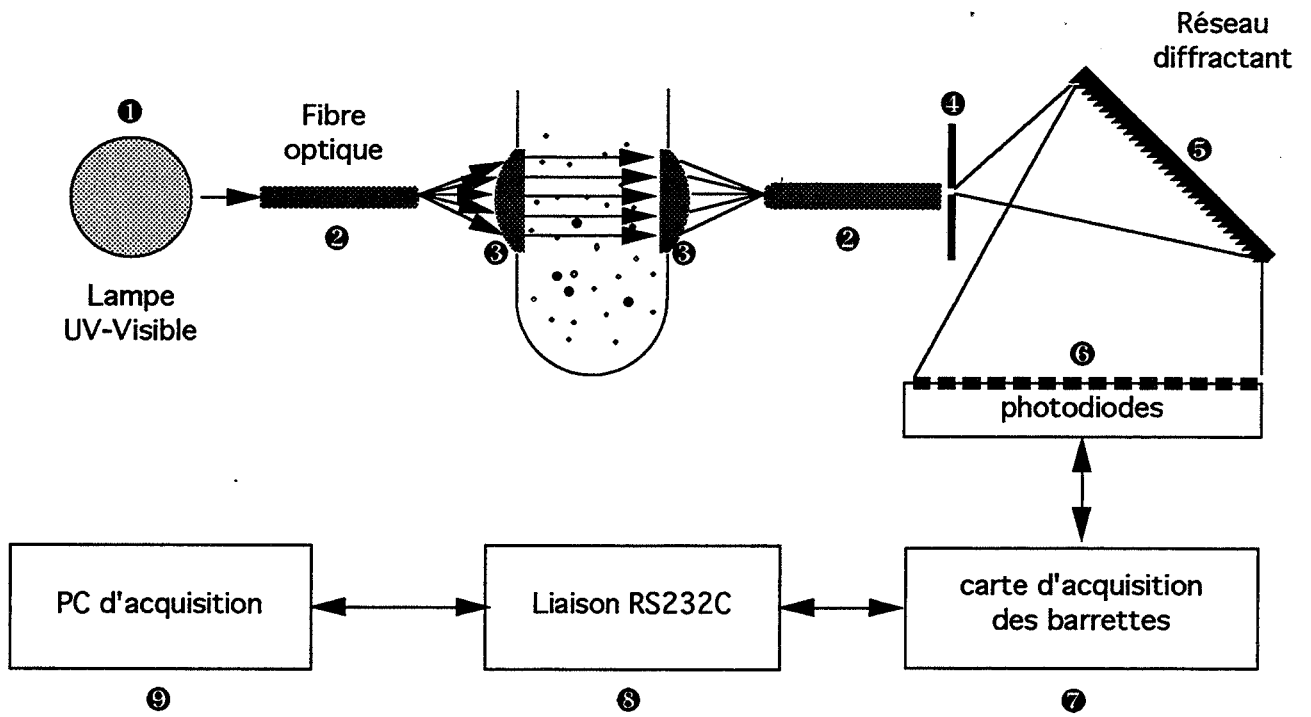


Figure 2.5  
Schématisation de l'acquisition du signal de turbidité

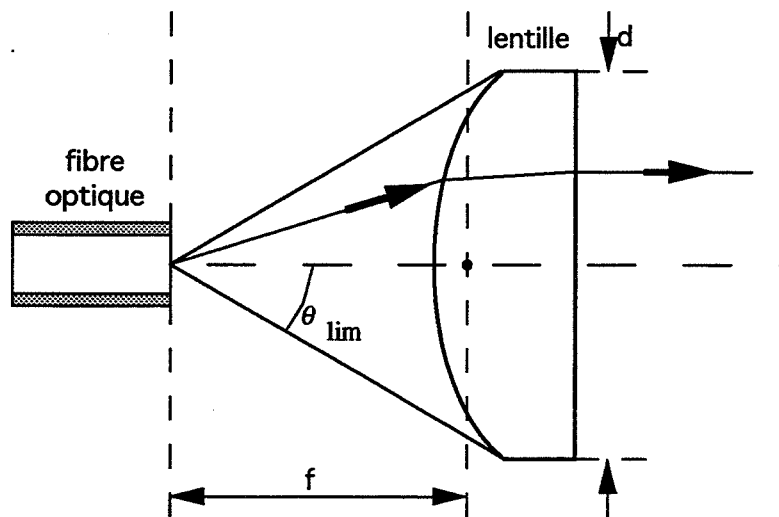


Figure 2.6  
Positionnement de l'embout de la fibre optique par rapport à la lentille de collimation

La délocalisation de la mesure est indispensable puisque les hydrates de méthane dont on veut étudier la germination-croissance ne sont stables 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 (NZIHOU, 1994).

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

La conception d'une telle sonde présente cependant quelques difficultés liées aux conditions opératoires et à la géométrie du réacteur.

### **2.1.2.1 Présentation du dispositif d'acquisition de la turbidité**

De façon schématique, l'ensemble d'analyse turbidimétrique se divise en 9 segments (figure 2.5) :

- ① une lampe capable de produire un rayonnement de forte intensité dans le domaine ultra-violet et 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 ;
- ⑤ un monochromateur à réseau diffractant générant un spectre plan entre 200 et 800 nm ;
- 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 des barrettes ;
- ⑧ une liaison de dialogue (RS232C) entre la carte de gestion des barrettes et l'acquisition ;
- ⑨ un PC d'acquisition.

Les composants ② + ③ définissent la sonde turbidimétrique. Les autres composants définissent le spectrophotomètre.

### **2.1.2.2 La sonde turbidimétrique**

La réalisation de la sonde est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et le Bureau d'Étude de la Division Technique de l'Institut Français du Pétrole.



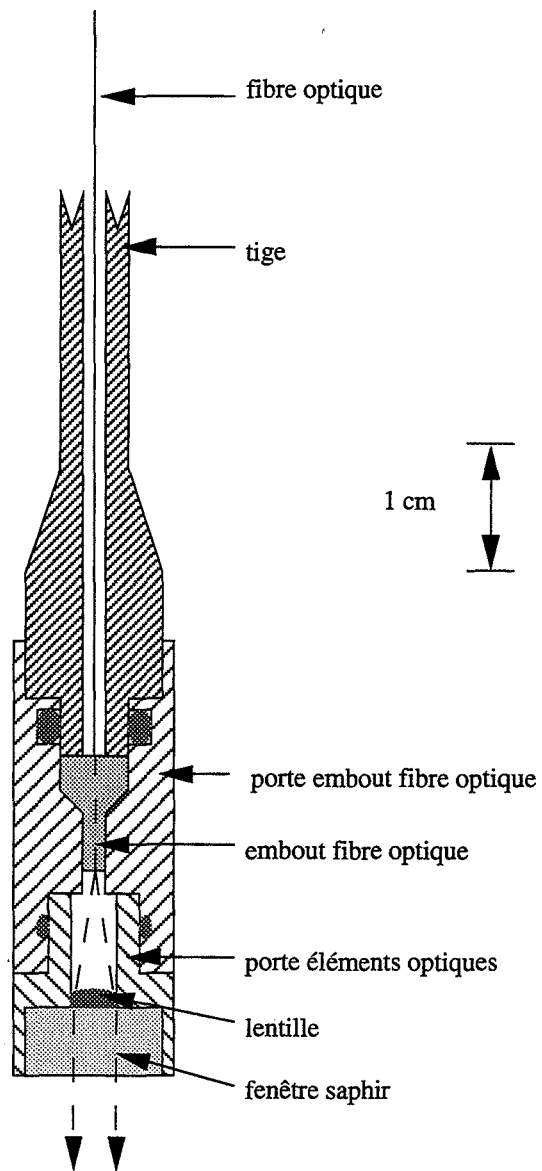


Figure 2.7  
Têtes d'émission et de réception  
de la sonde turbidimétrique

Comme nous l'avons vu sur la figure 2.5, le principe de la sonde est très simple : une source lumineuse 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 dimension réduite 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.*

La figure 2.6 représente la disposition de la lentille et de la fibre optique. On remarquera sur cette figure l'angle  $\theta_{lim}$  du cône de lumière issu de la fibre optique. Cet angle limite est donné par la relation :

$$n \cdot \sin \theta_{lim} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

avec

$n_1$  : indice de réfraction du cœur de la fibre optique,

$n_2$  : indice de réfraction de la gaine de la fibre optique,

$n$  : 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 2.7 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 longue 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.

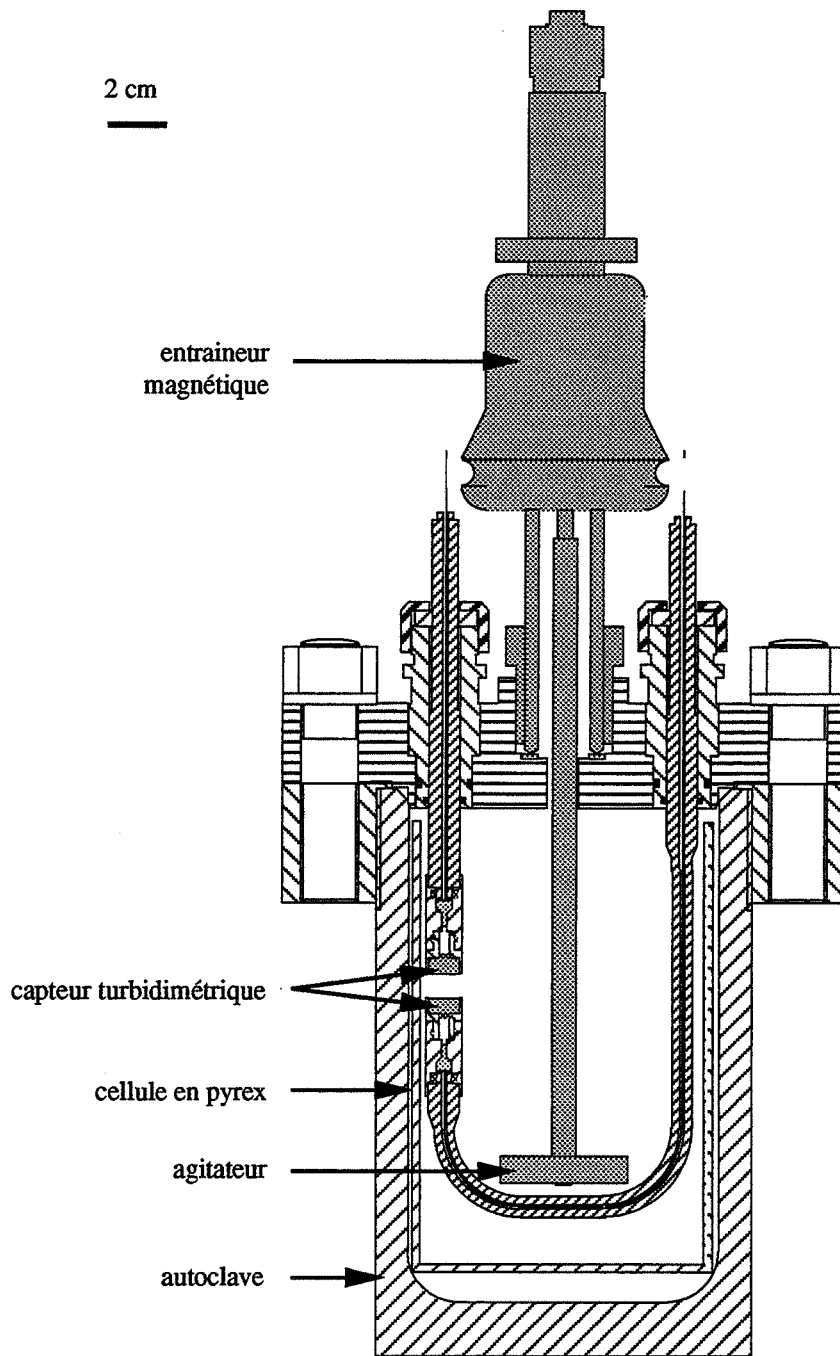


Figure 2.8  
Schématisation du réacteur, de l'agitateur, de l'autoclave  
et de la sonde turbidimétrique

### *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 2.8) 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  $\mu\text{m}$  couramment utilisées. Nous avons été contraints d'utiliser des fibres de 200  $\mu\text{m}$ , moins fragiles mais qui possèdent l'inconvénient important de transporter 9 fois moins d'intensité lumineuse ce qui, comme nous pourrions le voir dans la partie expérimentale, n'a pas nui à la précision des résultats.

### *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, auraient pu être de 7 mm, mais qui sont en fait de 12 mm.

De plus, nous avons dû coller la lentille sur le saphir avec un gel d'indice (Annexe A) 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%).

### **2.1.2.3 Le spectrophotomètre d'analyse**

Cette section se divise en deux parties, la première étant consacrée aux aspects généraux. La deuxième partie traitera du choix retenu, à savoir un spectrophotomètre fabriqué par la société SERES.

### *Généralités*

On peut considérer deux types d'appareils lorsqu'on utilise la technologie des fibres optiques (DI BENEDETTO, 1991):



- Les appareils classiques de type laboratoire, sur lesquels on va installer un couplage pour fibres optiques, permettant la mesure déportée et les avantages apportés par les fibres.
- Les appareils conçus pour l'emploi des fibres optiques qui ne permettent pas toujours, *a contrario*, leur usage comme spectrophotomètres classiques.

Un spectrophotomètre se décompose en deux parties principales : une lampe et un système monochromateur + détecteur. Nous nous limiterons à la description des spectrophotomètres UV-Visible qui correspondent à la gamme de longueurs d'ondes que nous voulons utiliser.

#### • *Les sources*

Pour la partie UV du spectre, on utilise soit des sources au deutérium, soit des sources au xénon à haute pression qui ont une bonne émission dans le visible, alors que les sources au deutérium émettent peu de rayonnement dans le visible.

Dans le visible, le proche UV, et le proche IR on peut utiliser des sources à filament de tungstène à technologie halogène (de 300 nm à 2,5  $\mu\text{m}$ ) qui ont l'avantage d'être peu coûteuses et de dimensions réduites, ce qui peut permettre un couplage direct source-fibre sans optique intermédiaire (comme les sources au xénon d'ailleurs).

On trouve aussi sur le marché et sur certains appareils de mesure des couleurs, des lampes flash miniatures au xénon, munies d'un réflecteur qui donnent une émission UV-Visible et qui ne chauffent pas si on synchronise le flash avec l'acquisition de données ; dans ces conditions, la durée de vie est très longue.

La durée de vie des sources dépend beaucoup de leur alimentation ainsi pour une lampe halogène à filament, on peut obtenir un rayonnement plus intense et plus riche en UV en survoltant la lampe, mais au détriment de la durée de vie.

De plus, on doit laisser stabiliser les lampes avant d'effectuer les mesures (sauf pour la lampe flash, mais pour ces dernières il faut moyenner sur plusieurs dizaines de flash).

La durée de vie des lampes est de l'ordre de quelques centaines d'heures, ce qui peut être gênant pour un appareil industriel travaillant en continu, car le temps de stabilisation vient dégrader le temps de réponse si l'on veut arrêter les sources entre deux mesures (sauf pour les lampes flash).

#### • *Le monochromateur*

C'est le "cœur" du spectrophotomètre et plusieurs technologies sont proposées par les constructeurs.

##### — *Les monochromateurs à filtres colorés ou interférentiels*

Ce sont les plus simples, mais leurs possibilités sont limitées, on les utilise surtout dans des analyses bien définies sur des échantillons dont un seul paramètre varie. Leur avantage est leur stabilité, leur dimension réduite et leur couplage facile avec les fibres optiques, surtout pour



les filtres montés directement sur le détecteur. Chaque filtre ne laisse passer qu'une longueur d'onde, mais on peut concevoir l'utilisation de plusieurs filtres en sortie de sonde, allant à plusieurs détecteurs équipés de filtres de longueurs d'onde différents permettant ainsi une mesure différentielle à deux longueurs d'onde par exemple : une longueur d'onde de "travail" où se produit l'absorption du composé à analyser et une longueur d'onde de "référence" qui peut compenser certaines dérives ou anomalies (turbidité, salissures...).

Il faut noter que la longueur d'onde de transmission dépend de la température du filtre.

#### — *Le monochromateur à réseau de diffraction*

C'est le monochromateur classique du spectrophotomètre, mais il existe une différence dans le choix des réseaux de diffraction liée au choix du détecteur.

- Dans le montage traditionnel, les longueurs d'onde dispersées par le réseau tombent sur une paroi équipée d'une fente étroite derrière laquelle est placé le détecteur. Dans ces conditions le détecteur ne "voit" qu'une longueur d'onde (en réalité un domaine étroit de longueurs d'onde caractérisé par son maximum et sa "bande passante"). Pour changer de longueur d'onde, on fait tourner le réseau, ce qui fait défiler les longueurs sur le détecteur : c'est le système à balayage de longueurs d'onde.

A la sortie du monochromateur, on obtient un rayonnement "monochromatique" et on peut placer la cellule de mesure après le monochromateur (montage classique UV-Visible) ce qui évite d'envoyer tout le rayonnement dans l'échantillon.

- Depuis quelques années, l'apparition des détecteurs multiples comme les détecteurs linéaires à barrettes de diodes ou même les matrices de diode que l'on trouve dans les caméras CCD par exemple, a permis le développement de monochromateurs munis de réseaux donnant un champ plan, c'est-à-dire que le spectre étalé sur la paroi du monochromateur garde les mêmes qualités "géométriques" sur toutes les longueurs d'onde de travail, alors que dans un monochromateur traditionnel, on n'avait besoin de cette qualité géométrique qu'au niveau de la fente de sortie sur laquelle on projetait une image de la fente d'entrée sans la déformer (pas d'aberration). Si l'on veut obtenir une image non déformée sur tout le domaine de longueur d'onde, on utilise alors des réseaux holographiques concaves à champ plan (Jobin-Yon) qui projettent le spectre sans déformation sur une longueur définie (en général de 6 à 30 mm en longueur et en largeur). On a donc réinventé les spectrographes à plaques photographiques en remplaçant l'émulsion photographique par une émulsion "électronique".

Actuellement, la plupart des détecteurs sont des barrettes linéaires comportant quelques centaines de détecteurs individuels (pixels).

#### *Choix du spectrophotomètre*

Le spectrophotomètre choisi est un appareil vendu sous licence ARMINES par la société SERES. Cet appareil a été mis au point au laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (D. DI BENEDETTO).



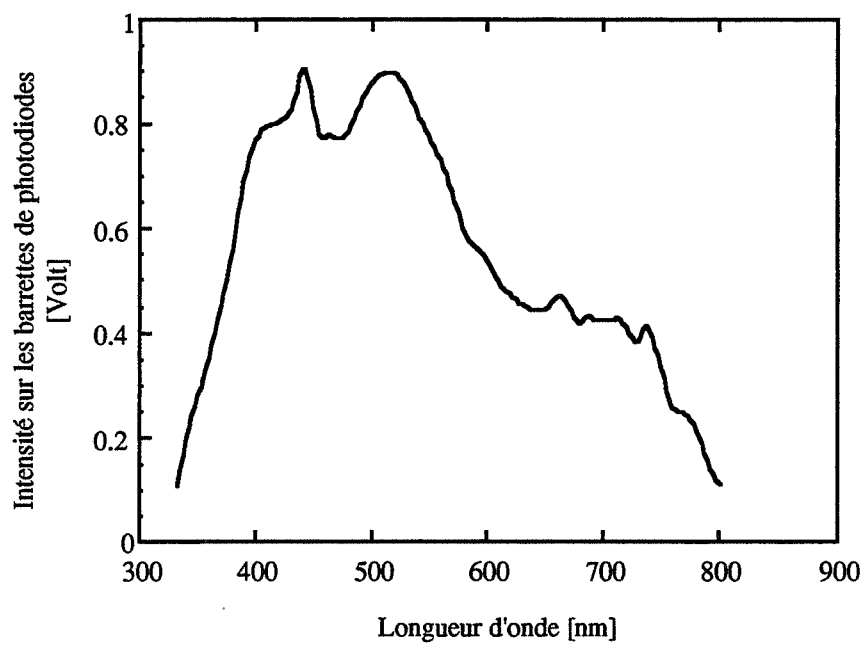


Figure 2.9  
Spectre d'émission UV-Visible  
de la lampe Xénon utilisée

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.

Cet appareil est initialement vendu pour le dosage des nitrates mais son application a été détournée vers l'acquisition du spectre UV-Visible. On notera qu'une telle utilisation, qui nous sert à calculer le profil turbidimétrique, peut également trouver des applications en colorimétrie ou tout autre technique de mesure de l'absorbance lumineuse.

### *La lampe*

La lampe fournie en standard avec le spectrophotomètre est une lampe au deutérium qui donne un spectre dans l'Ultra Violet alors que nous avons besoin de tout le spectre UV-Visible ou au minimum du domaine Visible. L'appareillage a donc été modifié (P. BREUIL, Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels). Il est muni d'une lampe 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 (figure 2.9).

#### **2.1.2.4 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 ↔ Spectrophotomètre est assurée par l'interface série RS232C. 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 fait sentir.

Le langage de programmation est le Turbo Pascal version 7 de Borland. La société SERES fournit en standard un algorithme de communication dans ce langage.

Tableau 2.1  
 Indice de réfraction d'une solution aqueuse de KCl à 15 °C  
 en fonction de la concentration molaire  $C_{KCl}$   
 en chlorure de potassium

$C_{KCl}$	$n_0(C_{KCl})-n_0$
2,0	18,58 E-3
1,5	14,13 E-3
1,0	9,561 E-3
0,5	4,850 E-3
0,4	3,891 E-3
0,2	1,957 E-3
0,1	0,981 E-3
0,0	0

Tableau 2.2  
 Indice de réfraction d'une solution aqueuse de PVP à 25 °C  
 en fonction du pourcentage massique %M de PVP K90

%M	$n_0(\%M)$			$n_0(\%M)-n_0$
	mesure1	mesure2	mesure3	
2,037	1,3360	1,3361	1,3360	3,267 E-3
1,527	1,3353	1,3354	1,3353	2,567 E-3
1,018	1,3345	1,3344	1,3347	1,767 E-3
0,509	1,3336	1,3335	1,3335	0,767 E-3
0,407	1,3334	1,3335	1,3337	0,767 E-3
0,254	1,3330	1,3330	1,3332	0,300 E-3
0,101	1,3330	1,3329	1,3329	0,167 E-3
0,000	1,3327	1,3329	1,3327	0

## 2.2 Présentation du système physico-chimique.

### 2.2.1 L'eau

La phase liquide est constituée initialement d'eau contenant quelques additifs en faible quantités qui seront décrit plus loin. L'eau utilisée est déminéralisée et ne présente plus de silice SiO<sub>2</sub> et de gaz carbonique CO<sub>2</sub>.

Ses caractéristiques sont :

- résistivité électrique égale ou supérieure à 15000 ohms.cm
- pH compris entre 7,2 et 8,3 suivant la vitesse de passage dans l'unité de déminéralisation.

### 2.2.2 Le méthane

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé du méthane de haute pureté (>99,95 %) fourni par Alpagaz sous la référence Methane N35. Il sera considéré comme un composé pur tout au long de cette étude.

### 2.2.3 Les additifs

#### 2.2.3.1 Le sable de Fontainebleau

Nous avons utilisé du sable de Fontainebleau qui avait déjà été employé par POLIDORI (1991). Le diamètre moyen des particules est 150-200 µm.

#### 2.2.3.2 Le chlorure de potassium (KCl)

Le chlorure de potassium est de haute pureté (99,99 %) fourni par Baker.

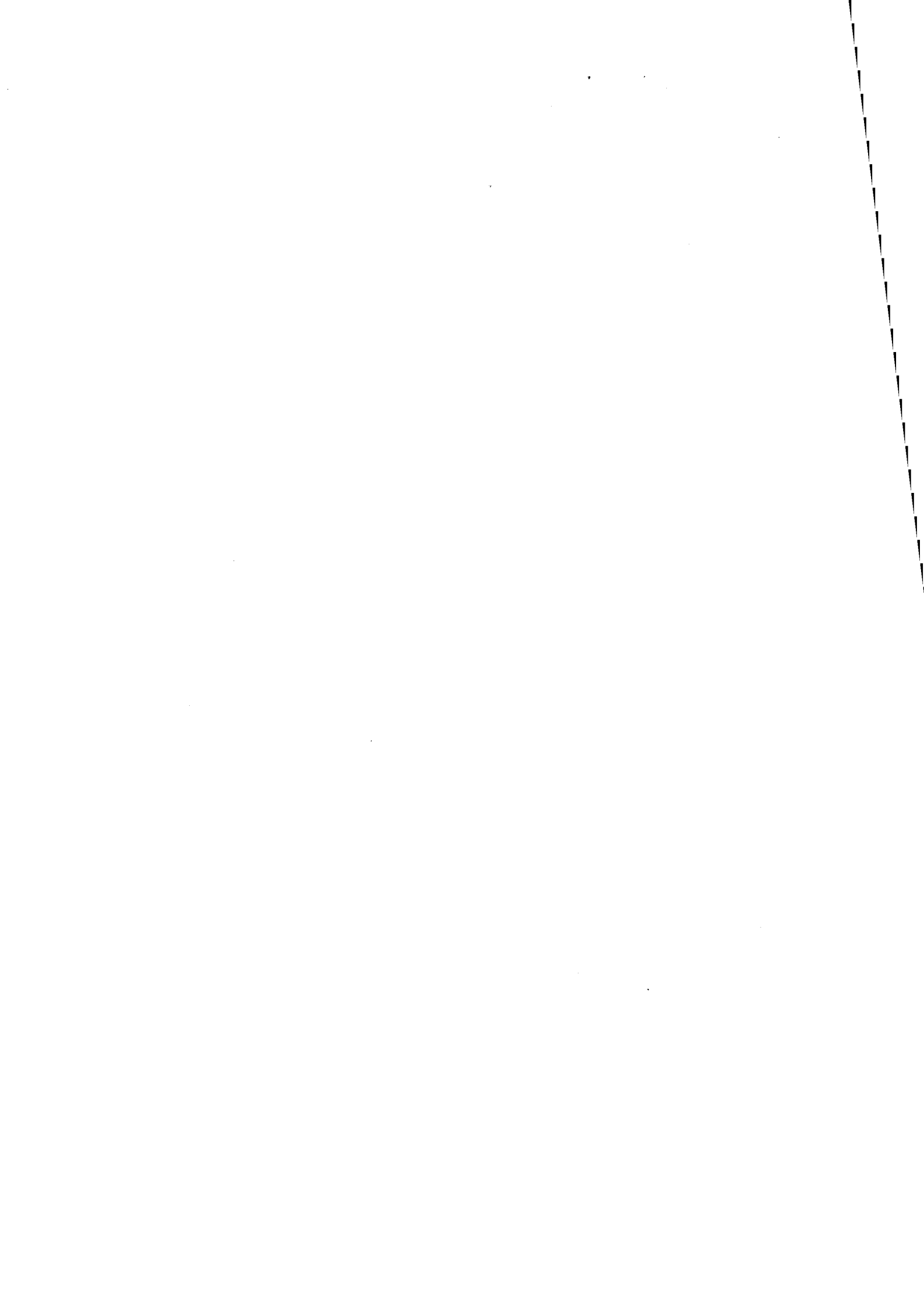
Rajouté en faible proportion dans l'eau, il modifie l'indice de réfraction  $n_0$  du milieu liquide suivant la relation (PASCAL, 1963) :

$$n_0(C_{KCl}) - n_0 = 0,1691 \left[ 1 - \exp(-0,0582 \cdot C_{KCl} [\text{mol.l}^{-1}]) \right] \text{ à } 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Le tableau 2.1 contient les données relatives au déplacement d'indice pour quelques concentrations en chlorure de potassium.

#### 2.2.3.3 La PolyVinylPyrrolidone (PVP)

Nous avons utilisé de la PVP K90 fournie par ISP Technologies. Il s'agit d'un homopolymère de masse moléculaire 900000. Sa formule exacte est Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone).



Rajoutée en faible quantité dans l'eau, la PVP K90 modifie l'indice de réfraction de l'eau. Le tableau 2.2 donne l'indice mesuré sur un réfractomètre Atago Type 3T. Pour chaque pourcentage massique, nous avons effectué trois mesures. Nous donnons également la différence de la moyenne par rapport à l'indice de réfraction de l'eau pure. En représentant cette différence par une droite, nous obtenons la relation suivante avec un coefficient de corrélation de 0,9977 :

$$n_0(\%M_{\text{PVP K90}}) - n_0 = 0,0016424 \cdot \%M_{\text{PVP K90}}$$

Les données relatives à l'indice de réfraction seront utilisées ultérieurement pour le calcul de la distribution granulométrique de la suspension d'hydrate de méthane.

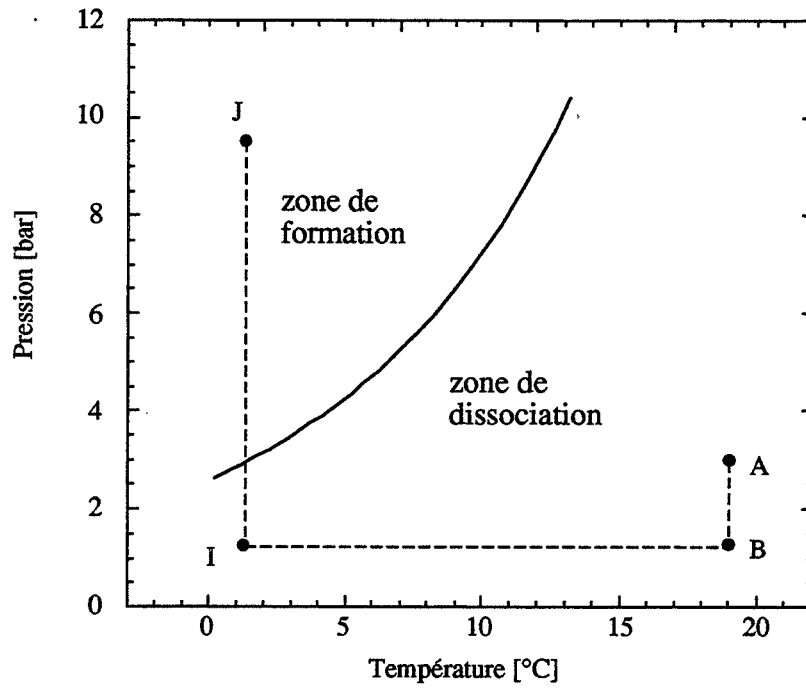


Figure 2.10a  
 protocole opératoire I :  
 refroidissement isobare (BI)  
 compression isotherme (IJ)

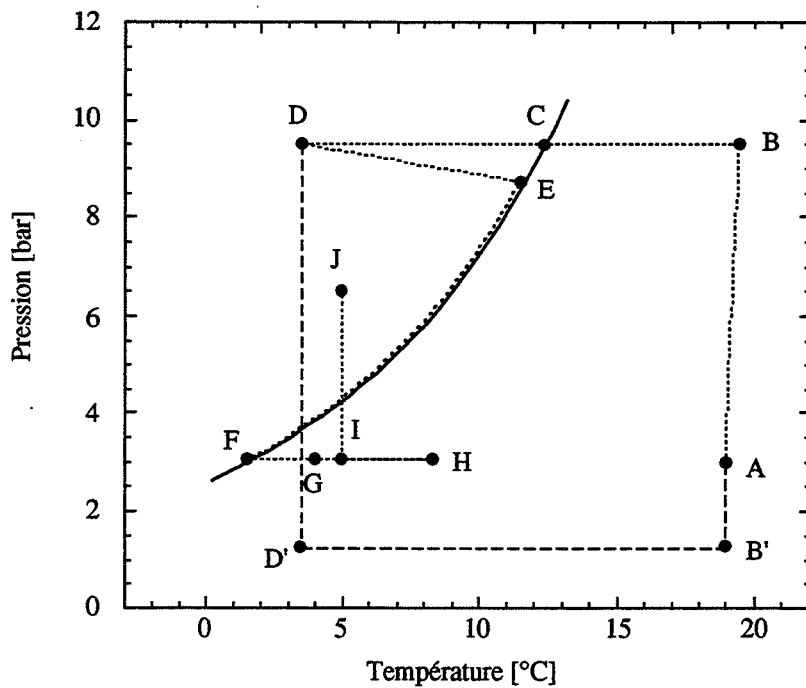


Figure 2.10b  
 protocole opératoire II :  
 première formation mode 1 (ABD) et mode 2 (AB'D'D'),  
 dissociation (EFGHI) et seconde formation (J)

## 2.3 Protocoles opératoires

La base de l'expérimentation consiste à porter la solution dans la zone de formation des hydrates de méthane et à suivre l'évolution de la consommation en méthane et l'évolution du signal de turbidité.

On définit le point de fonctionnement du système ( $\theta$ , P,  $\omega$ ) comme la température  $\theta$  (en degrés Celsius), la pression P (en bars) et la vitesse d'agitation (en révolutions par minute, rpm).

La solution pourra contenir un sel (KCl), du sable ou un additif (PVP).

Nous disposons de deux protocoles opératoires selon le processus de germination que l'on souhaite initier.

Le premier protocole est le plus simple mais le plus irreproductible. Il consiste à porter directement la solution depuis son état initial (état de repos) jusque dans la zone de formation des hydrates (figure 2.10a). Pour cela on effectue un refroidissement isobare jusqu'au voisinage de la zone de formation (chemin BI) puis l'on porte brutalement les conditions opératoires dans la zone de formation par une compression isotherme (point J).

Le deuxième protocole opératoire (figure 2.10b) consiste à séparer deux étapes de formation par une étape de dissociation. La deuxième formation est le sujet d'étude. La première formation permet d'ensemencer la solution avec des cristaux. L'étape de dissociation est suffisamment poussée (chemin FGHI) pour obtenir une eau claire, c'est-à-dire exempte de cristaux, mais elle laisse subsister en solution des embryons qui vont permettre d'activer la deuxième formation. On peut dès lors observer la cristallisation en seconde formation pour des pressions faibles où l'on ne peut pas observer pas la germination de type primaire. Ce protocole a été mis au point par POLIDORI (1991).

### 2.3.1 Protocole I : étude de la première formation

Le point de départ se situe très nettement dans la zone de dissociation : température voisine de 20 °C et pression de 20 ou 30 bars (point A, figure 2.10a). La solution est ensuite refroidie lentement jusqu'au point I. Lorsque le point expérimental atteint le voisinage de la zone de formation (point I), la pression est brutalement portée à la pression d'exercice. Ceci se fait en une ou deux minutes après ouverture manuelle d'une vanne. Cette étape fait donc passer brutalement la solution depuis la zone de dissociation jusqu'à la zone de formation. La compression des gaz est exothermique mais l'on n'observe pas de variation de température au sein de la solution liquide. On parlera ainsi de compression isotherme de la solution.

Ce protocole opératoire permet d'initier un processus de germination de type primaire au sens de Volmer, c'est-à-dire se produisant dans une eau où les molécules de soluté sont peu associées. En faisant varier la pression du point J, on peut étudier l'effet de la sursaturation sur le temps de latence et sur la granulométrie de suspension.



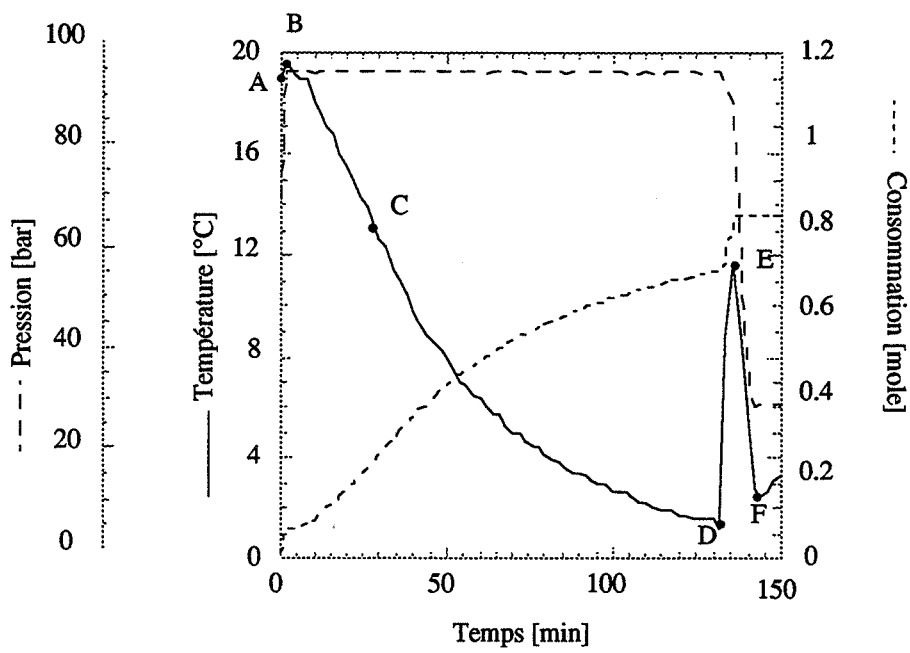


Figure 2.11  
 Étape 1 (mode 1) de première formation  
 Refroidissement isobare

## 2.3.2 Protocole II : étude de la seconde formation

Le protocole opératoire se divise en quatre étapes (figure 2.10b). Une étape de première formation :

- ① une étape de première formation créant rapidement des cristaux en solution (chemin ABCD ou AB'D'D) ;
- ② une étape de dissociation permettant de faire partiellement disparaître les cristaux et préparant ainsi la deuxième formation (chemin EFGHI) ;
- ③ une étape de reformation dans des conditions plus douces (point J) ;
- ④ une étape de repos dissociant totalement les cristaux.

Ces étapes correspondent à des allers et retours des conditions de pression et de température entre la zone de formation des hydrates et la zone de dissociation). Un exemple d'expérimentation est donné dans les paragraphes suivants.

### 2.3.2.1 Étape ① de première formation (refroidissement isobare), figure 2.11

La première formation vise à former rapidement des germes puis des cristaux en solution. Pour cela, on amène progressivement la solution en forte sursaturation jusqu'à ce que la germination apparaisse.

- **mode 1** : première formation par refroidissement à haute pression

La solution se trouve initialement en A (20 °C, 70 bar : figure 2.10b). Ces conditions sont obtenues après l'étape ④ que nous explicitons plus loin. La pression est amenée brutalement à 95 bars (point B), ce qui se traduit par une légère élévation de la température due à la compression du gaz. L'agitation est fixée à 800 rpm. Le cryostat est réglé sur -5 °C ou -10 °C. La température de l'eau s'abaissant, on observe une consommation en méthane qui s'explique par deux processus :

- la solubilité physique du méthane est une fonction décroissante de la température,
- la contraction du volume gazeux.

Le point C correspond à la température d'équilibre des hydrates sous 95 bars : 12,2 °C. En dessous de cette température, la solution est en sursaturation et sous refroidissement et peut dès lors donner lieu à un processus de germination-croissance. Entre C et D, la solution est dans un état qui peut être qualifié de métastable : il faut attendre le point D (1,7 °C, 95 bar) pour que les cristaux apparaissent. La cristallisation étant exothermique, on observe un pic de température.

Dans ce cas bien précis, la germination-croissance est suffisamment brutale et importante pour qu'on observe :

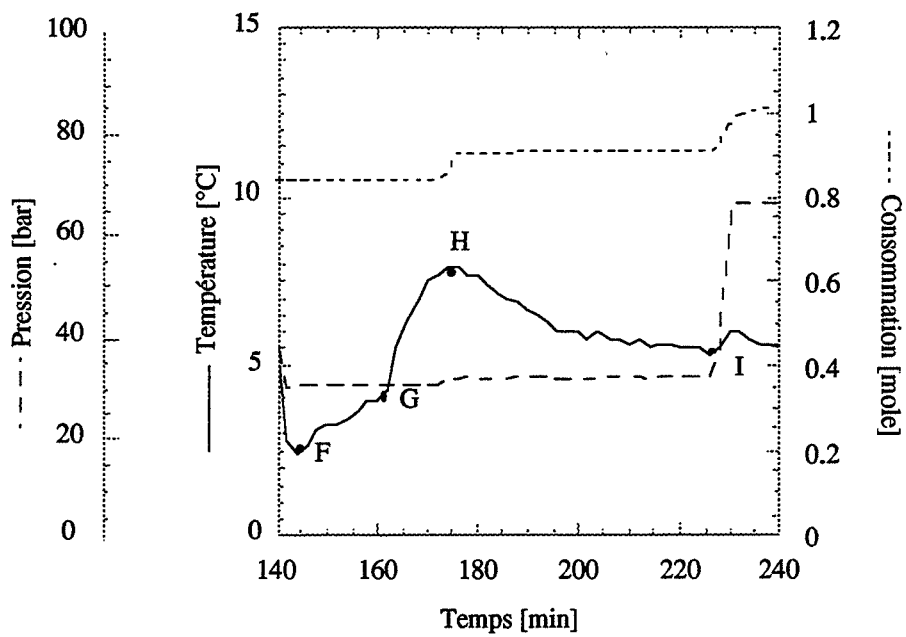


Figure 2.12  
Étape 2 de dissociation

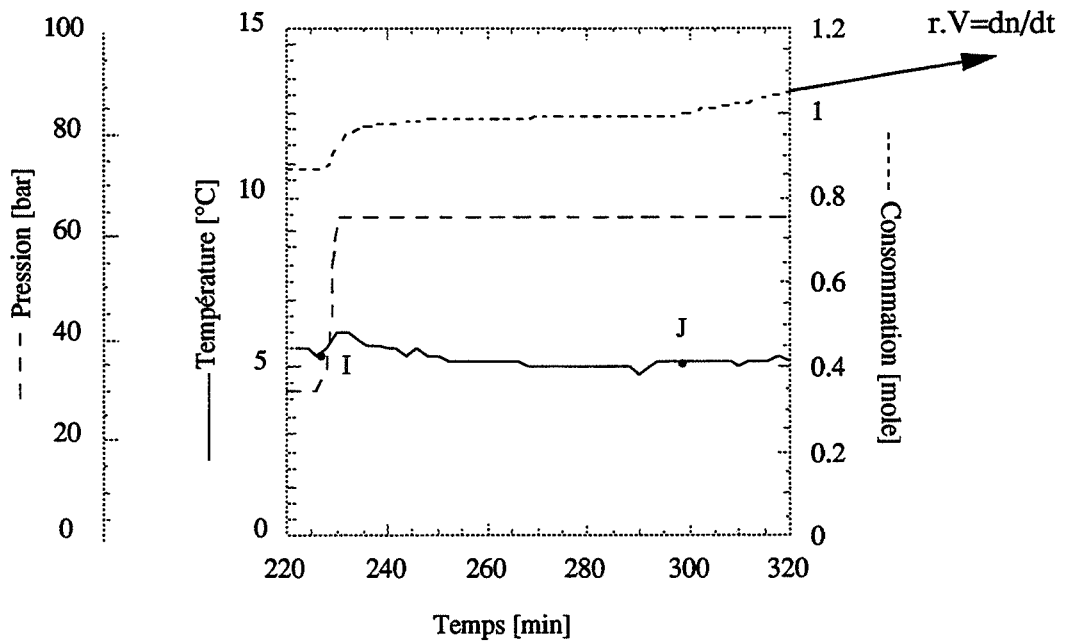


Figure 2.13  
Étape 3 de dissociation

- une diminution de la pression, car le débitmètre massique ne peut compenser la consommation trop rapide en méthane. La pression s'abaisse ici jusqu'à 88 bars (point E) ;
- une augmentation de température qui atteint la valeur maximum possible soit  $T_{eq}(88 \text{ bar}) \approx 11,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Au point E, on considère que l'on a suffisamment produit de cristaux en solution. La pression est abaissée jusqu'à la valeur de la pression de dissociation (30 bar) et le cryostat est réglé sur  $12 \text{ }^\circ\text{C}$  de façon à amorcer le réchauffement de la solution pour l'étape de dissociation.

En résumé, ce protocole consiste à refroidir la solution à haute pression jusqu'à ce que les hydrates se forment.

**mode 2 :** première formation par refroidissement isobare à base pression puis par augmentation de la pression

Ce mode consiste d'abord à refroidir la solution à basse pression depuis l'ambiante jusqu'à  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  (figure 2.10b, chemin B'D'). On porte ensuite la pression jusqu'à une pression haute (point D). Ce protocole permet de mesurer le temps de latence.

### 2.3.2.2 Étape ② de dissociation, figure 2.12

Au point E, la pression est abaissée jusqu'à 30 bars et passe ainsi de 88 à 30 bars (figure 2.12). La température de la solution suit alors la courbe d'équilibre (système monovariant) jusqu'à atteindre  $1,3 \text{ }^\circ\text{C}$  (point F, point d'équilibre sous 30 bars).

La température du cryostat est à  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'augmentation de température laisse apparaître deux stades :

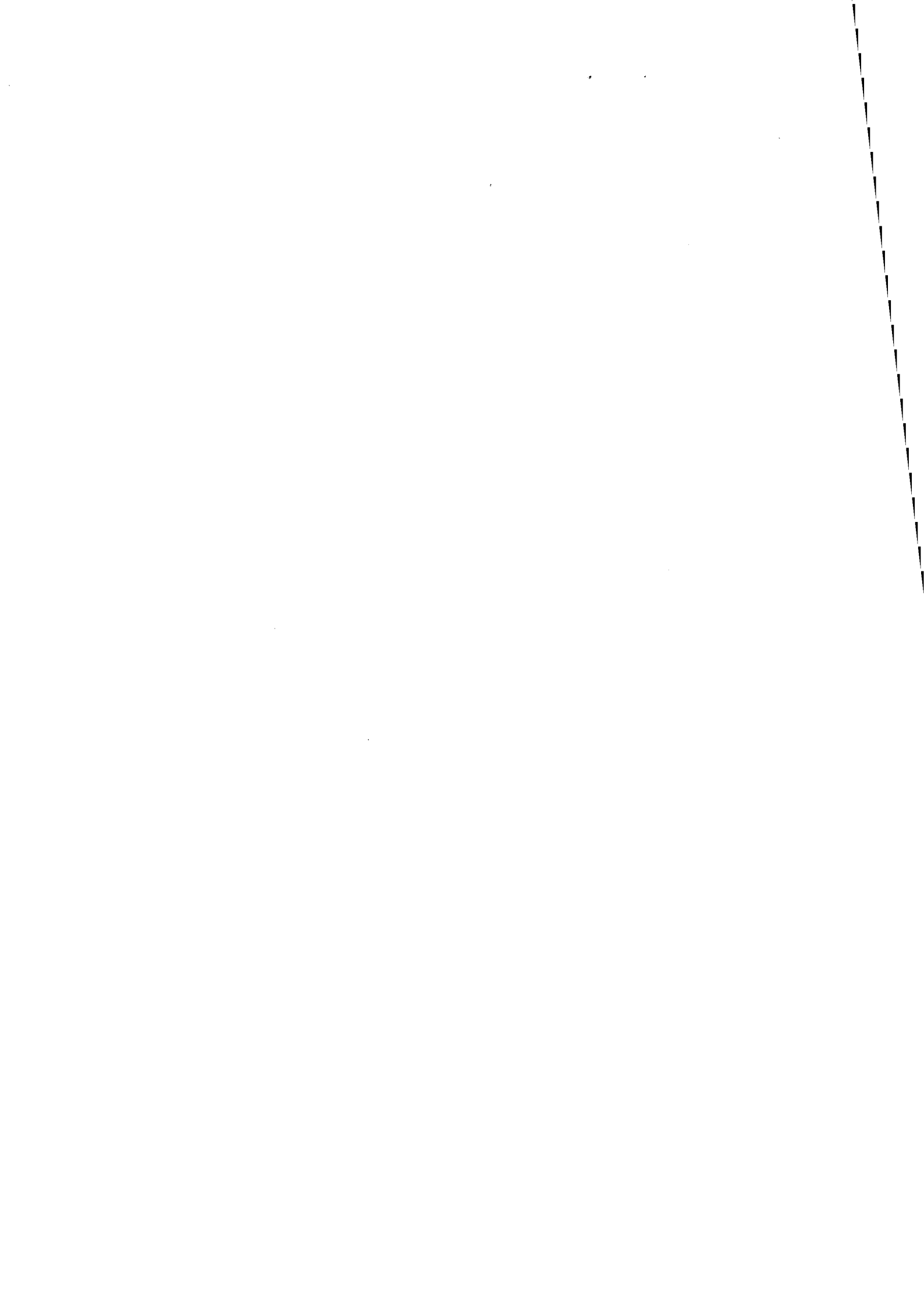
- entre le point F et le point G, la pente de la température est faible, ce qui s'explique par la présence de cristaux visibles qui n'ont pas fini de se dissocier et qui consomment pour cela de l'énergie,
- le point G traduit la disparition des cristaux. L'augmentation de température est alors plus rapide.

Le point H représente la température maximum de dissociation. Après ce point la température est abaissée jusqu'à la température de deuxième formation (point I).

L'influence de la dissociation est prépondérante. En effet, la période de latence observée lors de la deuxième formation dépendra en grande partie du chemin de température suivi. Nous reviendrons sur cet aspect en définissant une intégrale de dissociation qui prend en compte ce chemin. L'étape de décomposition sera considérée comme une cinétique de décomposition qui, si elle n'est pas totale, laissera des embryons résiduels en solution.

### 2.3.2.3 Étape ③ de seconde formation (compression isotherme), figure 2.13

Au point I ( $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bars), la solution est brutalement portée à 65 bars, ce qui se traduit par une très légère augmentation de température après compression des gaz.



Le temps séparant le point I du point J représente le temps de latence. Pendant cette période, la consommation en méthane tend vers un palier correspondant à la sursaturation du méthane dans l'eau. Le point J caractérise l'apparition visuelle des cristaux qui s'accompagne d'une consommation en méthane, d'un artefact de température et de l'apparition d'un signal de turbidité. À partir de ce point, l'acquisition de la consommation permettra de déterminer la cinétique initiale et l'allure de la courbe de la vitesse de consommation en fonction du temps. L'acquisition du signal de turbidité permet quant à lui d'examiner la granulométrie de la suspension. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe §2.4.3.

#### **2.3.2.4 Étape ④ de repos**

L'étape de repos est une étape de dissociation s'effectuant entre deux expériences. La température s'élève jusqu'à la température ambiante. La pression reste à 30 bars. Il ne reste plus aucun germe en solution.

### **2.3.3 Mesure de la turbidité de la suspension**

L'appareillage dont nous disposons permet de mesurer l'intensité lumineuse après passage dans la solution. Afin de connaître l'intensité incidente, nous avons besoin d'effectuer un blanc. Quel que soit le protocole opératoire choisi, le blanc doit être effectué après la dernière mise en pression qui amène le point de fonctionnement dans la zone de formation. Nous avons constaté en effet que l'intensité transmise dépendait légèrement de la pression d'exercice, sans doute à cause des déformations mécaniques provoquées par la pression sur la sonde. Le blanc doit être donc fait à la pression d'exercice. Par contre, la température n'a aucun effet notable.

Pratiquement, on lance l'acquisition avant la mise en pression, ce qui permet d'enregistrer les signaux de température, de pression et de consommation gazeuse. Ensuite, on remplit le réacteur jusqu'à la pression d'exercice. On attend de 5 à 10 minutes puis on fait le blanc et on effectue l'acquisition turbidimétrique. Chaque acquisition turbidimétrique représente 256 valeurs d'intensités lumineuses correspondant à 256 longueurs d'ondes. Une mesure se fait en 1/100 de seconde. La taille des fichiers est donc conséquente et il faut prendre soin de ne pas échantillonner trop souvent : une mesure toute les minutes ou toutes les deux minutes.

### **2.3.4 Exemple de fiche récapitulative d'expérimentation**

Une fiche récapitulative d'une expérimentation caractéristique est donnée sur la figure 2.14. Elle présente les conditions opératoires, les résultats expérimentaux et les données granulométriques calculées. Cette fiche se décompose en un cartouche et 6 graphes.

Le cartouche se compose de trois sous cartouches :

- sous-cartouche 1  
identification de l'expérience par son numéro d'archivage et sa date  
mode de formation : étude conduite en première ou en seconde formation.  
volume de liquide et date de remplissage.
- sous-cartouche 2

Expérience 272 du 04/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[20,8 à 1,0]	400 (58 min)
D	70	[1,0 à 1,2]	400 (135+21 min)
FI	20	[0,1 à 1,2]	300 (65 min)
J	30	[1,9 à 0,3]	400 (45+80 min)

Inversion avec **contrainte de forme** :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

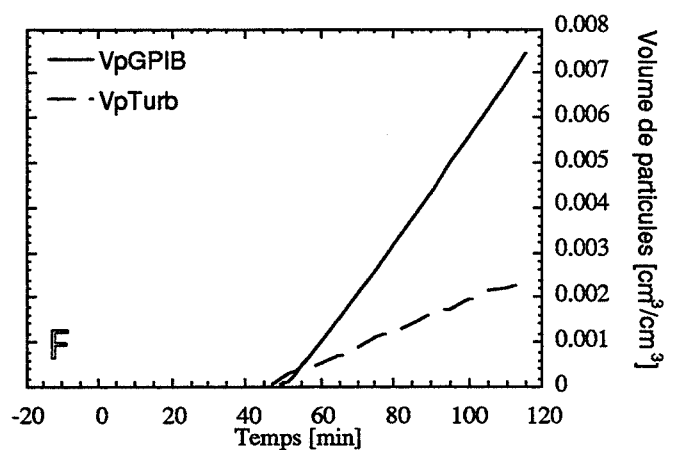
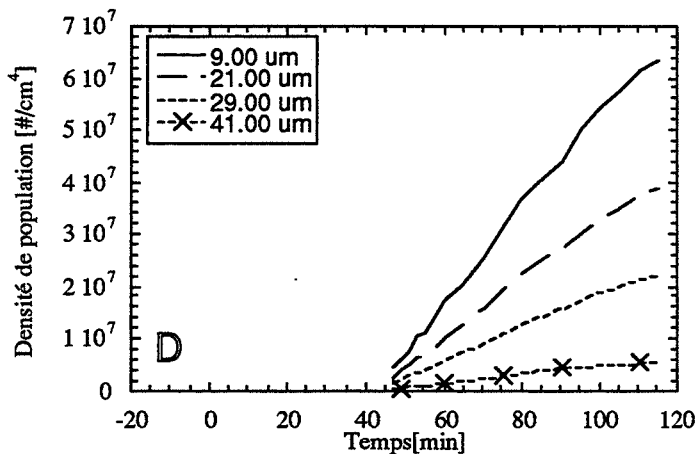
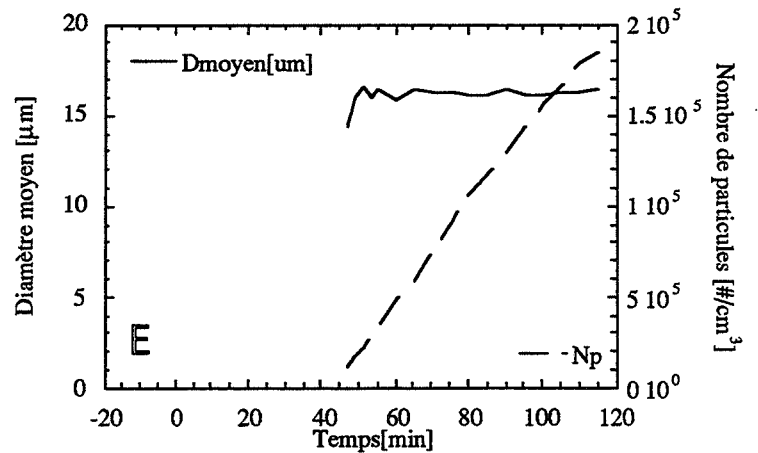
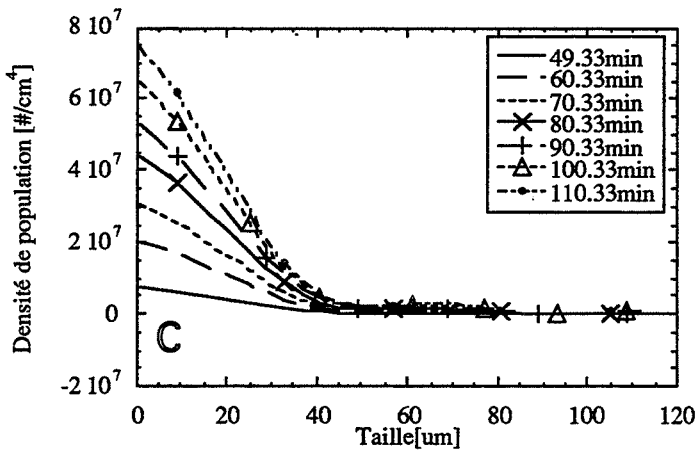
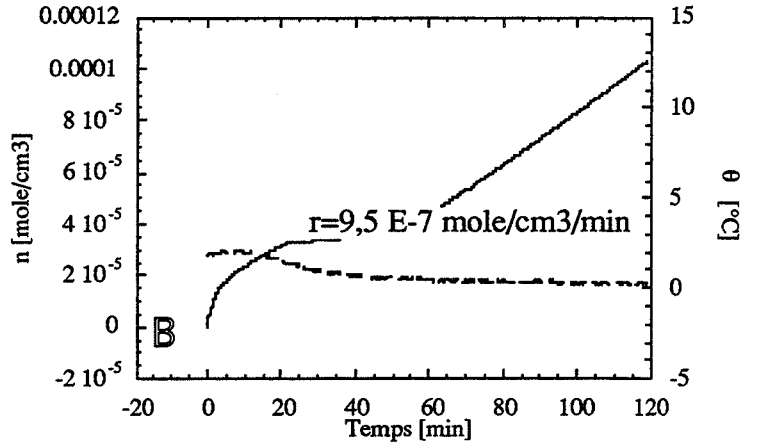
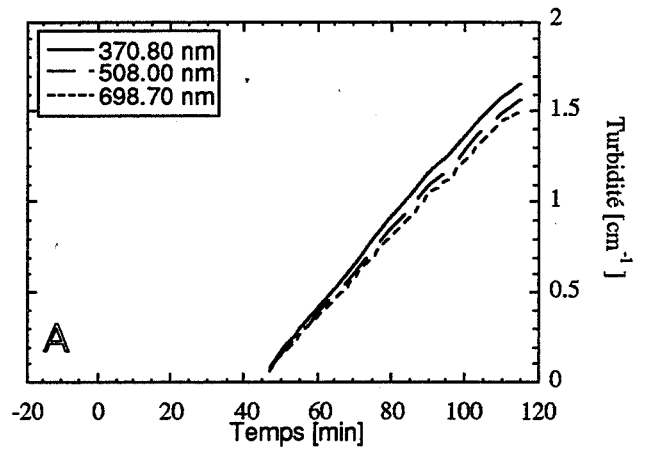


Figure 2.14  
 Exemple de fiche récapitulative d'expérience

tableau récapitulatif du chemin réactionnel :

première colonne : identification de l'étape avec les notations des figures 2.10a et 2.10b,

deuxième colonne : pression,

troisième colonne : température,

quatrième colonne : agitation et durée de l'étape. S'il y a formation d'hydrates durant cette étape, la durée est décomposée en deux : durée sans et durée avec hydrates.

— sous-cartouche 3

mode de calcul de la distribution en taille des particules (voir chapitre 3).

Le graphe A montre le suivi en fonction du temps de la turbidité  $\tau_\lambda$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] pour trois longueurs d'ondes représentatives. Avant l'apparition des cristaux, la turbidité est nulle pour toutes les longueurs d'ondes. Ensuite, elle augmente.

Le graphe B donne la consommation cumulée en méthane  $n$  [ $\text{mole.cm}^{-3}$ ] et la température  $\theta$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] en fonction du temps. L'apparition des cristaux d'hydrate se caractérise par une augmentation de la consommation en méthane. Si la pression et/ou l'agitation sont fortes, on peut également observer une augmentation plus ou moins importante de la température. Dans l'exemple présenté, à la fois la pression et l'agitation sont modérées. La température du milieu réactionnel reste imposée par la température du cryostat.

Les graphes A et B montrent donc les résultats expérimentaux obtenus à partir de la consommation en gaz et de la turbidité. Les graphes C, D, E et F que nous allons maintenant présenter correspondent aux informations que l'on peut déduire des graphes A et B.

Le graphe C présente la distribution en nombre (ou densité de population)  $f(D)$  [ $\text{cm}^{-4}$ ] en fonction du diamètre des particules. Le graphe D donne le suivi de la densité de population en fonction du temps pour des classes représentatives. Ces données sont obtenues à partir du spectre de turbidité du graphe A avec les contraintes de calcul données dans le cartouche 3.

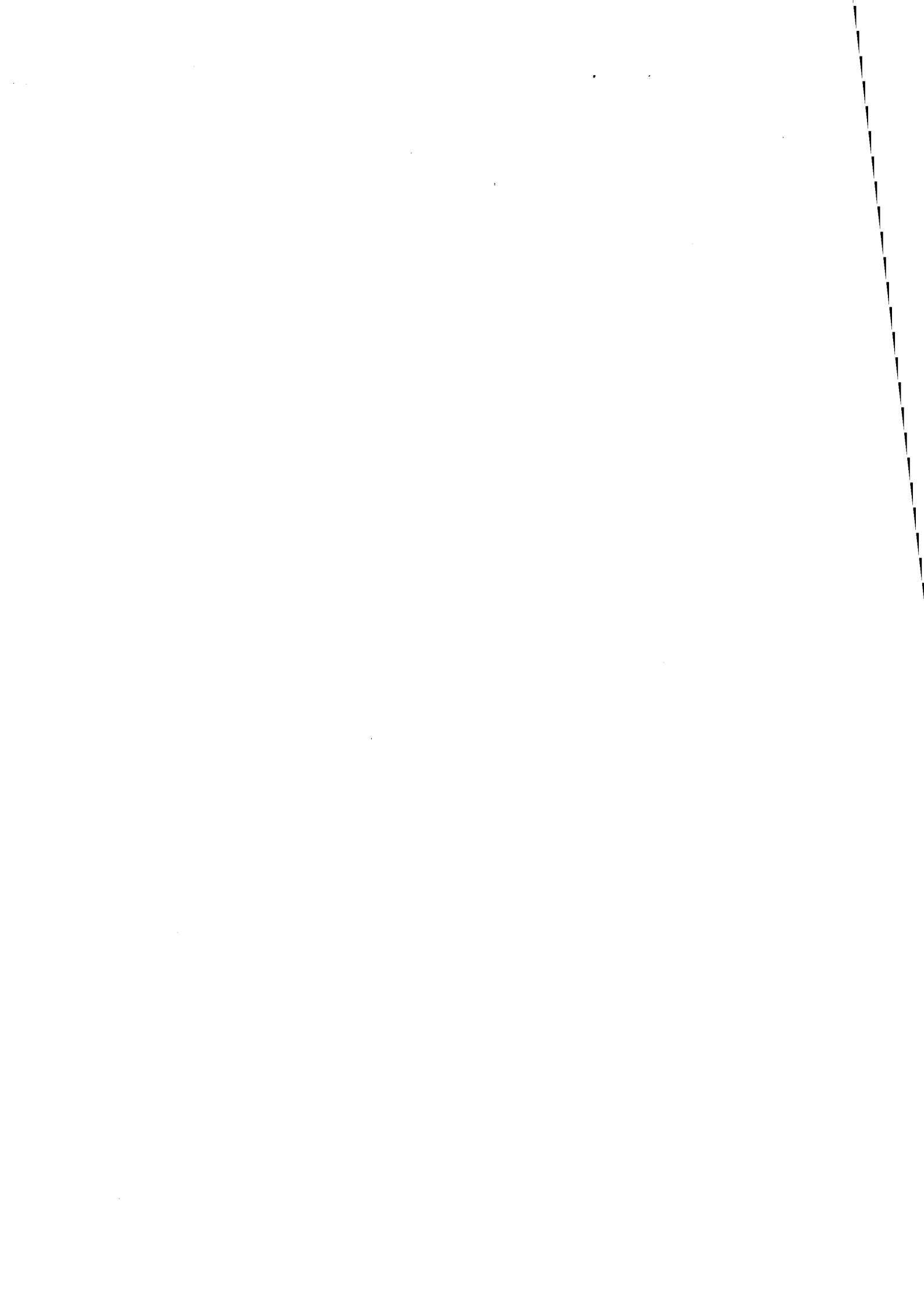
Le graphe E donne le nombre total de particules  $N_p$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] et le diamètre moyen  $D$  [ $\mu\text{m}$ ] en fonction du temps calculés toujours à partir des données de turbidité.

Enfin, le graphe F donne le suivi en fonction du temps de la fraction volumique de particules  $V_p\text{Turb}$  et  $V_p\text{GPIB}$  [ $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ]. Cette grandeur est également une fraction volumique de particules.  $V_p\text{Turb}$  est calculé à partir de la distribution en taille et donc à partir de la mesure de la turbidité.  $V_p\text{GPIB}$  est calculé à partir de la consommation gazeuse comme si tout le gaz consommé dès la formation des premiers cristaux était utilisé pour la formation de particules.

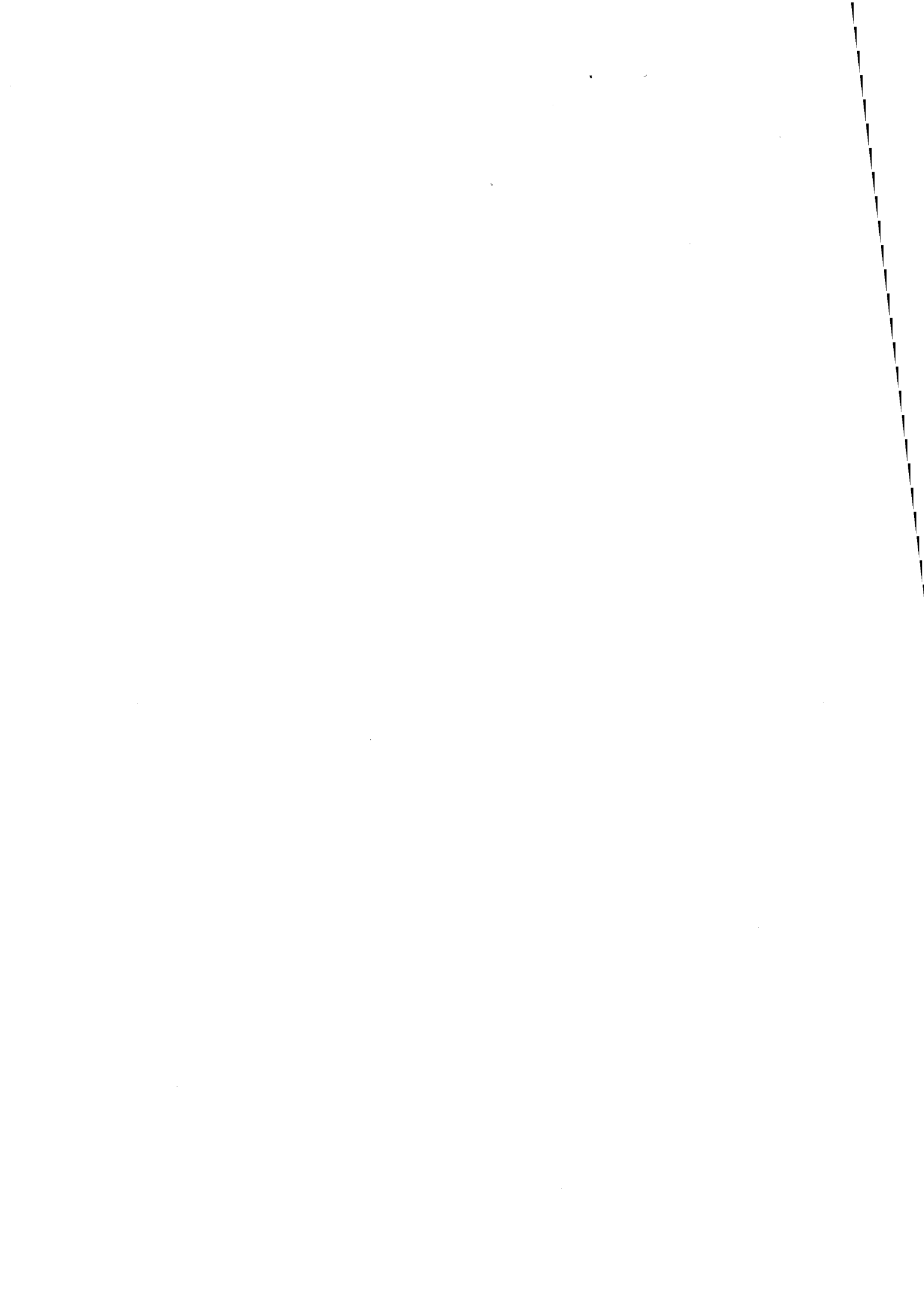
### 2.3.5 De la nécessité de conserver un même milieu réactionnel

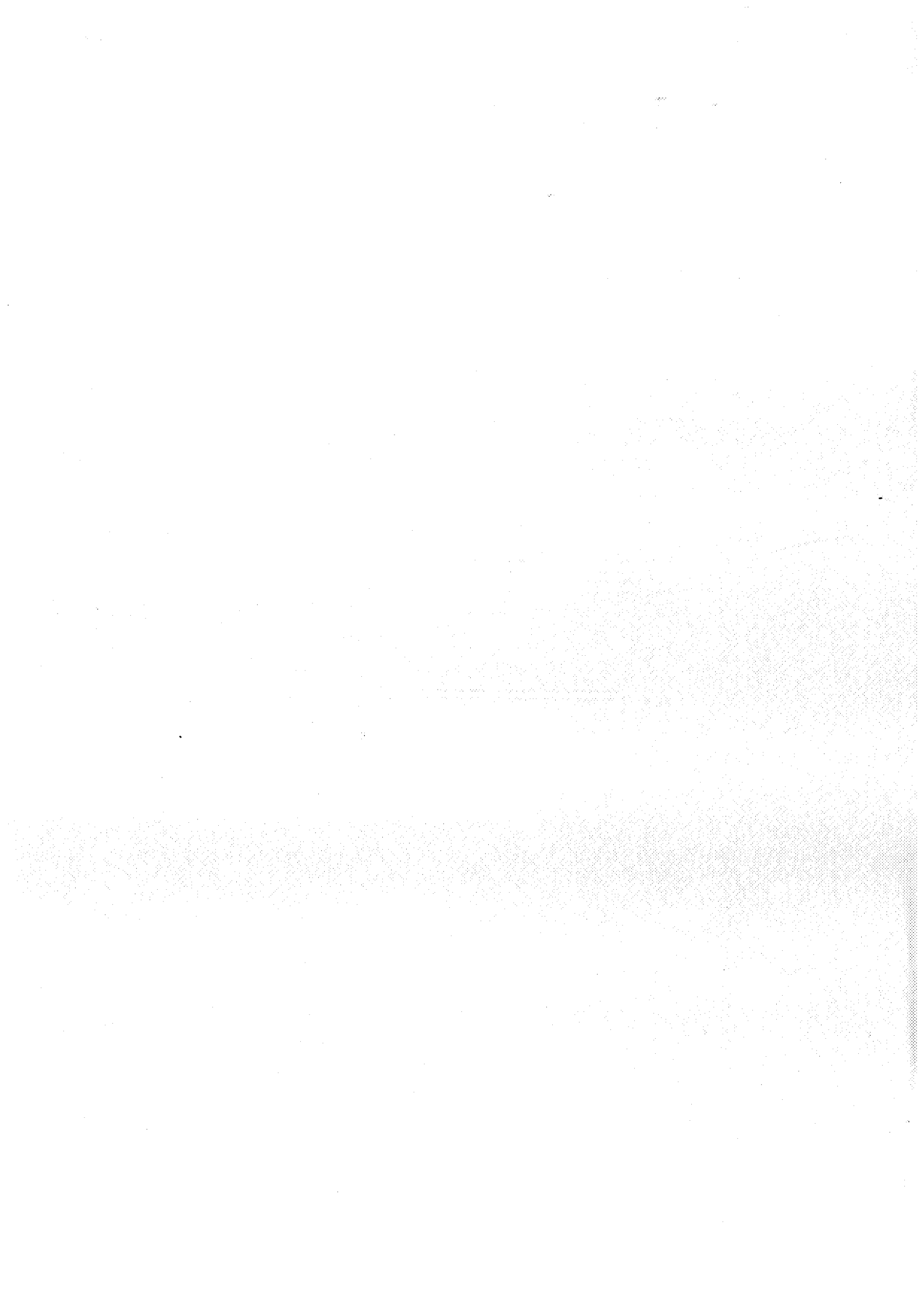
Nous avons effectué les expérimentations sur un même milieu réactionnel (même eau). La germination est en effet un processus hautement irréproductible à tel point que certains auteurs en appellent à un phénomène stochastique. Nous n'avons pas échappé à ce problème et nous





verrons que, à conditions expérimentales identiques de pression, de température et d'agitation, des expériences menées consécutivement sur le même milieu réactionnel peuvent donner des résultats différents. D'autre part, nous avons constaté que les résultats expérimentaux dépendaient de la qualité de l'eau. Nous avons donc effectué des séries de mesure sur un même milieu de façon à lever cette part d'irreproductibilité. Sous cette réserve, les résultats obtenus après une série d'expériences sont cohérents entre eux mais ne peuvent généralement pas être comparés à ceux d'une autre série. Cette constatation est surtout vraie pour la mesure du temps de latence.







## Chapitre 3

# **L'analyse granulométrique d'une suspension**



Les propriétés optiques d'un milieu dépendent en grande partie de son indice de réfraction. Ainsi, une radiation traversant un milieu homogène et uniforme ne sera pas déviée. Par contre, la présence de particules en suspension ou l'existence d'une fluctuation de densité provoquera une déviation du faisceau incident.

L'intensité d'un faisceau diffusé par une particule sous un certain angle  $\theta$  dépend de nombreux paramètres tels que la longueur d'onde de la radiation, la taille et la forme des particules, le rapport d'indice entre les milieux.

Les premières études scientifiques ont été réalisées par TYNDAL en 1869 qui s'inspirait des travaux théoriques de LORD RAYLEIGH concernant la diffusion d'une onde électromagnétique sur de petites particules sphériques dont l'indice de réfraction est voisin de celui du milieu. Les approximations de DEBYE (1909) s'appliquent à des particules légèrement plus grosses mais dont la gamme d'indice de réfraction est plus restreinte. La théorie complète décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère isotrope de taille et d'indice de réfraction arbitraire a été développée en 1908 par MIE à partir des équations de MAXWELL.

La complexité des calculs contraignait les auteurs de cette époque à des approximations importantes mais surtout à une limitation du champ des applications. Il était ainsi possible de calculer l'intensité diffusée en fonction d'une distribution granulométrique donnée, mais le problème inverse n'était pas envisagé.

Un certain nombre d'études concernant le calcul de la taille et de la concentration des particules ont été réalisées à partir de mesures de turbidité (WALLACH (1961), ZOLLARS (1980), MELIK et FOGLER (1983), ELIÇABE et GARCIA RUBBIO (1989), CRAWLEY (1994)) et n'ont pu se développer qu'avec l'apparition de calculateurs performants.

Ce chapitre traite donc de la méthode utilisée pour calculer la taille des particules à partir d'une mesure de la turbidité de la suspension de cristaux. Il est divisé en quatre sections.

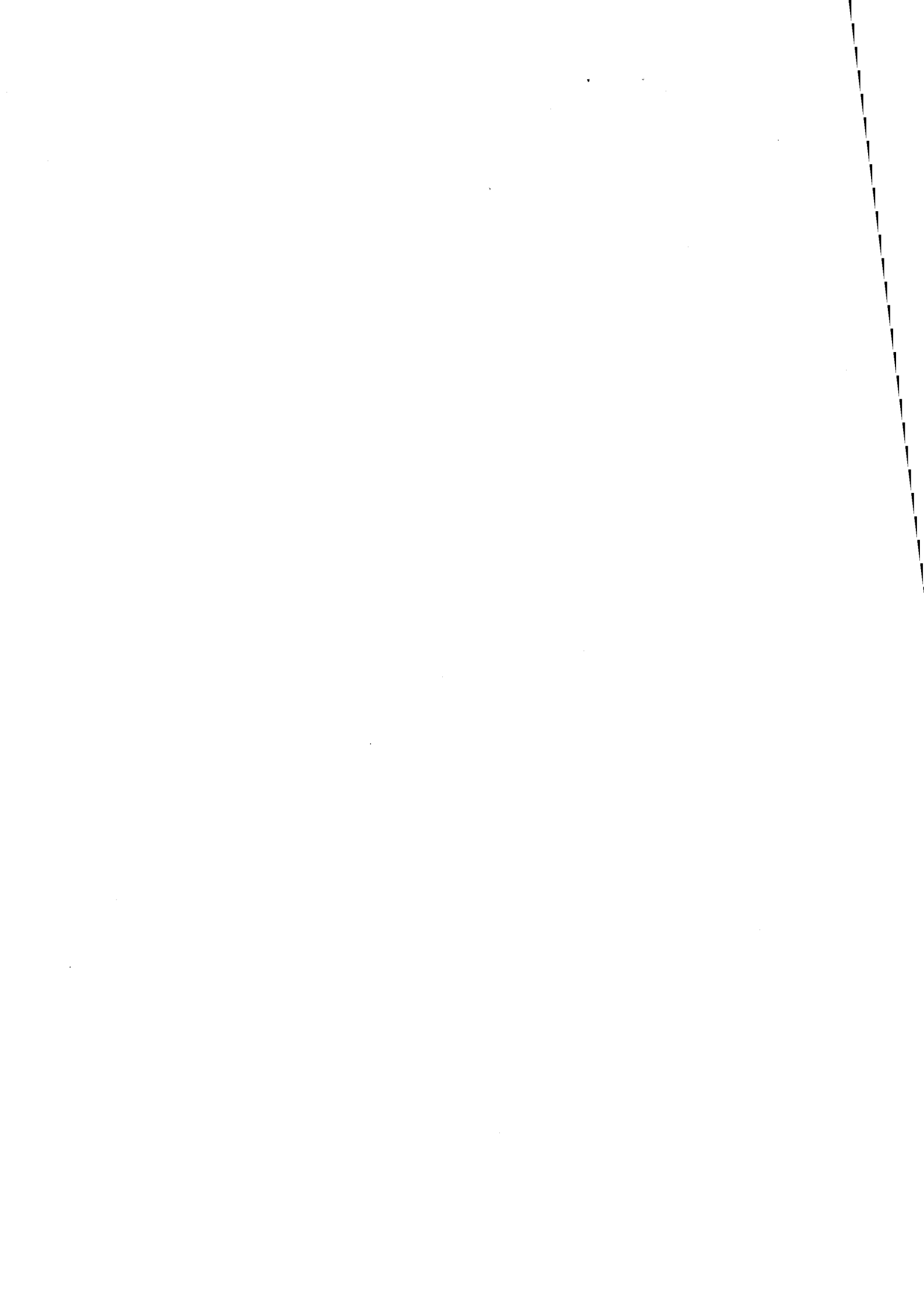
La première section donne la définition expérimentale de la turbidité et la relation qui existe entre cette grandeur, la taille des particules, la longueur d'onde du rayonnement et l'indice de réfraction des particules.

L'indice de réfraction des hydrates de méthane étant une donnée absente de la littérature scientifique, nous présentons dans la deuxième section le calcul original que nous avons dû conduire pour obtenir sa valeur.

À partir de la connaissance de l'indice de réfraction, il est ensuite possible de déterminer la capacité des particules à diffuser la lumière. Ce calcul fait l'objet de la troisième section.

Enfin, la quatrième partie se consacre à la méthode du calcul de la taille des particules à partir d'une mesure de la turbidité de la suspension d'hydrate.





### 3.1 Définition de la turbidité d'une solution

La turbidité  $\tau_\lambda$  d'une solution est la mesure de l'atténuation lumineuse d'un faisceau UV-Visible après diffusion par les particules en suspension. Le spectre de turbidité est la représentation de  $\tau_\lambda$  pour chacune des longueurs d'onde  $\lambda$  du faisceau incident. Par définition :

$$\tau_\lambda = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I_L} \quad [3.1]$$

avec

- $\tau_\lambda$  : turbidité ( $\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$ ,
- $I_0$  : intensité incidente,
- $I_L$  : intensité transmise à la distance  $x = L$ ,
- $L$  : longueur du trajet optique (cm).

#### *Cas des suspensions monodisperses*

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

$$\frac{-dI}{dx} = NC_{sca}I \quad [3.2]$$

avec

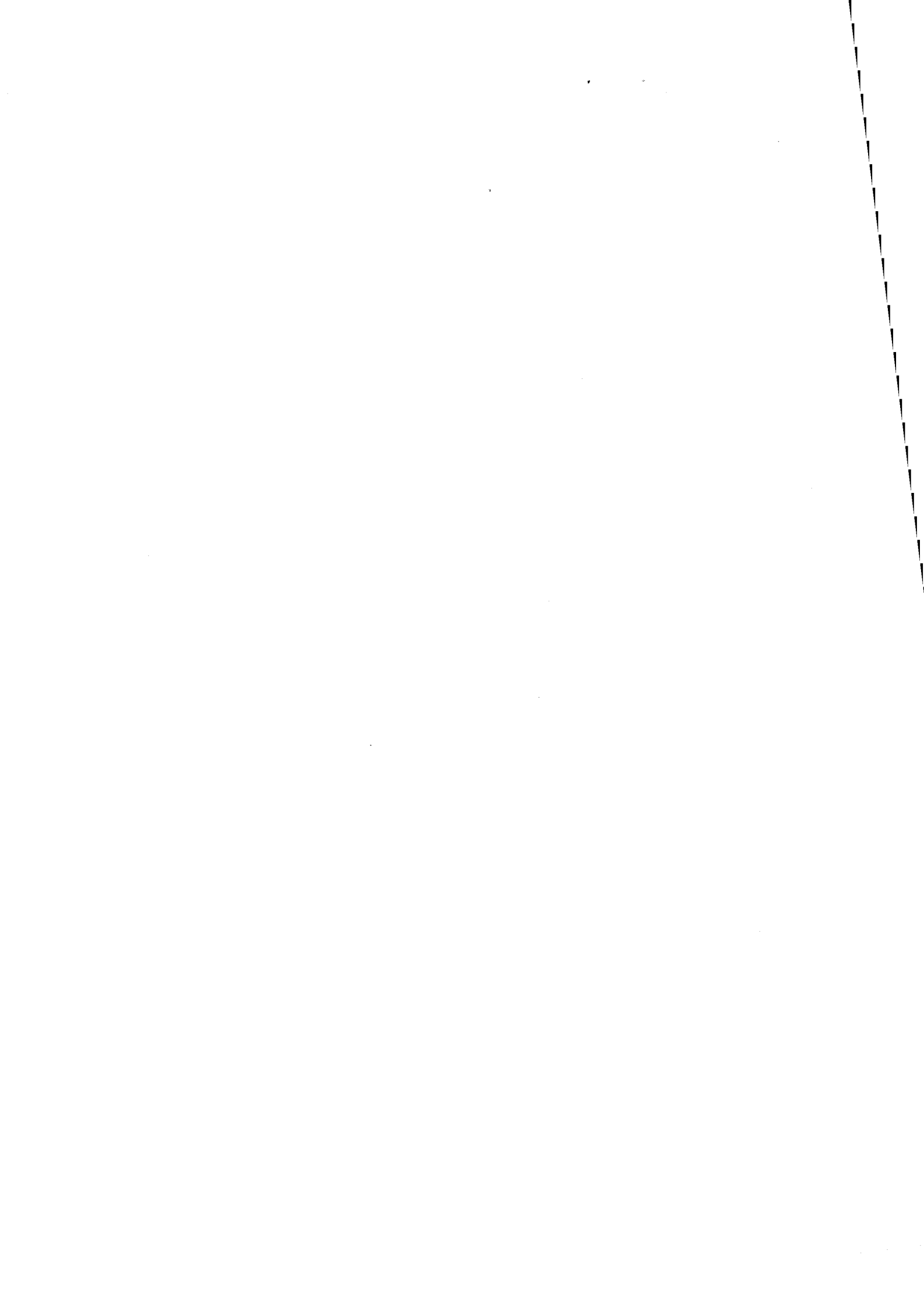
- $I$  : intensité lumineuse à la distance  $x$  (cm),
- $N$  : concentration numérique des particules ( $\text{cm}^{-3}$ ),
- $C_{sca}$  : section efficace de diffusion ( $\text{cm}^3$ ).

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  $C_{geom}$  :

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{C_{geom}} \quad [3.3]$$

avec

- $C_{geom}$  : section géométrique de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique de rayon  $r$ , on a  $C_{geom} = \pi r^2$



$Q_{sca}$  dépend de la longueur d'onde incidente, du diamètre des particules et de l'indice de réfraction relatif. L'expression de la turbidité, à la longueur d'onde  $\lambda$  devient alors :

$$\tau_{\lambda} = N\pi\frac{D^2}{4}Q_{sca}(\lambda, D, m_{\lambda}) \quad [3.4]$$

avec :

$n_{\lambda}$  : indice de réfraction de la particule à la longueur d'onde  $\lambda$ ,

$n_{0\lambda}$  : indice de réfraction du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ ,

$m_{\lambda}$  : indice de réfraction relatif  $m_{\lambda} = n_{\lambda}/n_{0\lambda}$ ,

$D$  : diamètre de la particule,

$\lambda$  : longueur d'onde dans le milieu.

#### *Cas des suspensions polydisperses*

Les suspensions sont très rarement monodisperses et présentent généralement une distribution granulométrique qui est décrite par l'intermédiaire d'une fonction  $f(D)$ . Cette fonction est la concentration en nombre de particules de taille  $D$  par unité de volume. Ainsi le nombre total de particules par unité de volume est :

$$N = \int_0^{\infty} f(D)dD \quad [3.5]$$

L'expression de la turbidité d'une solution devient alors :

$$\tau_{\lambda} = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} Q_{sca}(\lambda, D, m_{\lambda}) D^2 f(D) dD \quad [3.6]$$

Nous verrons que cette égalité permet de calculer la fonction de répartition granulométrique à partir de la mesure turbidimétrique. Cependant, il faut préalablement déterminer les propriétés optiques  $m_{\lambda}$  et les propriétés de diffusion  $Q_{sca}$  des particules.

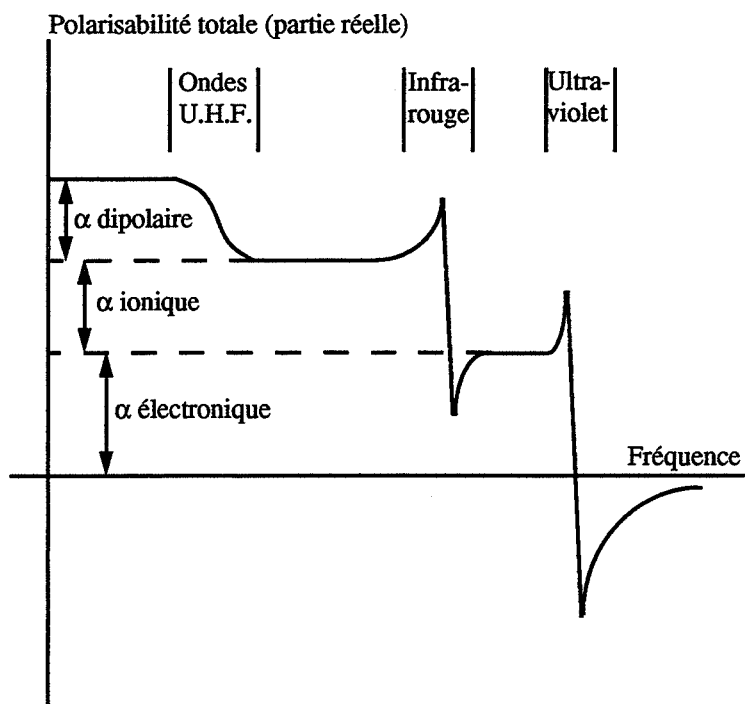


Figure 3.1  
 Dépendance des différentes contributions  
 à la polarisabilité vis à vis de la fréquence

## 3.2 Détermination de l'indice de réfraction des hydrates de gaz

### 3.2.1 Introduction

L'indice de réfraction des hydrates est une donnée absente de la littérature scientifique. Or, nous venons de voir qu'elle était nécessaire au calcul du coefficient de diffusion  $Q_{sca}$ .

Nous présentons dans cette section un calcul original permettant de calculer cette grandeur à partir de la connaissance de la structure cristallographique et des propriétés dipolaires des éléments constitutifs (eau, méthane).

Nous concluons cette section en présentant une validation expérimentale de ce calcul.

### 3.2.2 Définitions

#### 3.2.2.1 Champ électrique moyen et champ électrique local

Nous définissons le champ électrique moyen  $\bar{\mathbf{E}}$  comme la moyenne du champ sur le volume de la maille cristalline :

$$\bar{\mathbf{E}} = \sum_k N_k \bar{\mathbf{E}}_{L,k} \quad [3.7]$$

La variable  $k$  indexe les différents sites cristallographiques de la maille élémentaire,  $N_k$  désigne leur concentration numérique et  $\bar{\mathbf{E}}_{L,k}$  le champ local.

#### 3.2.2.2 Polarisation moyenne et locale

On définit la polarisation macroscopique  $\bar{\mathbf{P}}$  d'un matériau comme le moment dipolaire par unité de volume, la moyenne étant prise sur le volume de la maille cristallographique :

$$\bar{\mathbf{P}} = \sum_k N_k \bar{\mathbf{p}}_k \quad [3.8]$$

La variable  $k$  indexe les différents sites cristallographiques de la maille élémentaire,  $N_k$  désigne leur concentration numérique et  $\bar{\mathbf{p}}_k$  le moment dipolaire des molécules qui occupent ces sites.

Chaque molécule possède en effet un moment dipolaire qui peut être permanent ou induit par l'action du champ local  $\bar{\mathbf{E}}_{L,k}$ . On définit la polarisabilité  $\alpha_k$  d'une molécule comme le coefficient de proportionnalité entre  $\bar{\mathbf{p}}_k$  et  $\bar{\mathbf{E}}_{L,k}$  :

$$\bar{\mathbf{p}}_k = \alpha_k \bar{\mathbf{E}}_{L,k} \quad [3.9]$$

La polarisabilité se décompose habituellement en trois parties : électronique, ionique et dipolaire (figure 3.1). La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La contribution ionique provient du déplacement des ions par rapport aux autres ions. La polarisabilité dipolaire provient des molécules ayant un moment dipolaire permanent qui peut changer d'orientation sous l'action du champ électrique.

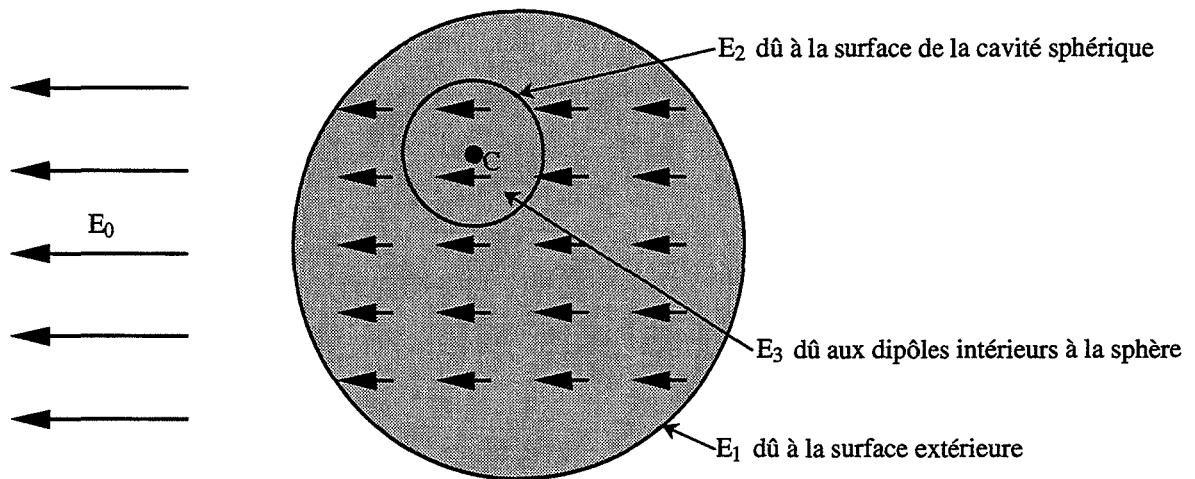


Figure 3.2  
Représentation des composantes du champ  
électrique local appliqué au point C

Les cristaux d'hydrates ne possèdent pas d'ions et le terme de polarisabilité ionique sera donc absent. Par contre, les molécules d'eau possèdent un moment dipolaire permanent de  $1,9 \cdot 10^{-18}$  ues.cm dirigé de l'ion  $O^{2-}$  vers le milieu du segment joignant les centres des ions  $H^+$ . Cependant les molécules d'eau sont engagées dans des liaisons de type Van Der Waals au sein de la structure cristalline : leur réorientation est donc gênée. De plus, si l'on se situe dans le domaine visible des longueurs d'ondes, la fréquence du champ électromagnétique est trop grande par rapport à la fréquence de réorientation des molécules. Ainsi, seule la contribution électronique intervient dans la valeur de la polarisabilité dans le domaine optique.

### 3.2.2.3 Caractérisation des propriétés diélectriques du matériau

On définit  $\tilde{\epsilon}$  le tenseur des propriétés diélectriques du matériau suivant les trois directions cristallographiques par la relation :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\tilde{\epsilon} - \tilde{I}) \vec{E} \quad [3.10]$$

$\tilde{I}$  désigne le tenseur unité,  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  désignent respectivement la polarisabilité macroscopique et le champ électrique macroscopique.

Si la particule est sphérique, on a de plus la relation supplémentaire :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad [3.11]$$

### 3.2.3 Calcul du champ local en un atome

Le champ électrique appliqué localement en un atome est égal au champ électrique  $\vec{E}_0$  appliqué par l'expérimentateur auquel on ajoute le champ électrique produit par l'ensemble des dipôles du matériau.

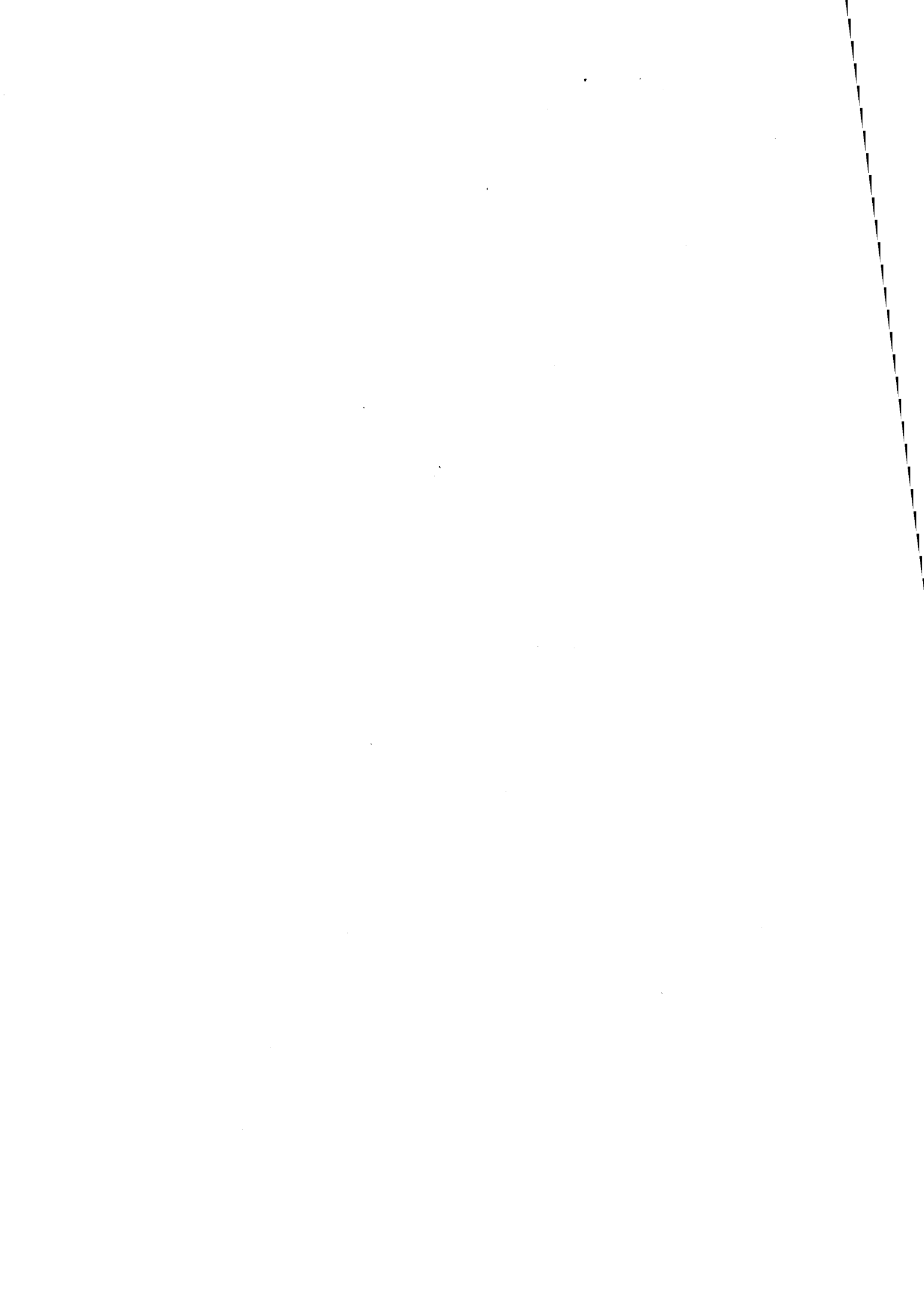
La méthode classique de sommation des champs dipolaires consiste d'abord à sommer individuellement sur un petit nombre d'atomes voisins intérieurs à une sphère imaginaire centrée sur la molécule de référence : ceci définit le champ  $\vec{E}_3$ . Les atomes extérieurs à la sphère de Lorentz peuvent être traités comme un diélectrique polarisé uniformément sous réserve d'être suffisamment éloignés (d'environ cinq fois le paramètre de maille). Leur contribution au point de référence est la somme de  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ .  $\vec{E}_1$  est le champ associé à la surface extérieure de la particule et  $\vec{E}_2$  est le champ associé à la surface de la sphère de Lorentz. Nous avons ainsi (figure 3.2) :

$$\vec{E}_L = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad [3.12]$$

#### Calcul de $\vec{E}_1$ et de $\vec{E}_2$

Si la polarisation d'un matériau est uniforme, on peut montrer que le champ électrique obtenu à l'intérieur d'une cavité contenue dans le matériau est égal au champ électrique, dans le vide, créé par une distribution fictive de charge  $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$  aux surfaces intérieures et extérieures de l'échantillon.  $\vec{n}$  est la normale à la surface dirigée vers l'extérieur pour la surface extérieure et vers l'intérieur pour la surface de la cavité de Lorentz.





Si l'on veut appliquer ce résultat au calcul des champs  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ , il faut que la polarisabilité puisse être considérée comme uniforme. La contribution des dipôles éloignés de plus de 5 fois le paramètre de maille a une variation très lente et on peut considérer alors que la polarisation est uniforme.

On montre (KITTEL, 1983) que le champ de Lorentz créé par la surface de la cavité est indépendant du rayon de la sphère et s'écrit :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{E}_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad [3.13]$$

Le champ de dépolarisation  $\vec{E}_1$  créé par la surface extérieure de l'échantillon dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, le champ de dépolarisation est égal, au signe près, au champ de Lorentz :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{E}_1 = -\vec{E}_2 = -\frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad [3.14]$$

Ainsi, le champ de Lorentz et le champ de dépolarisation s'annulent dans le cas d'une particule sphérique. Le calcul du champ local se limite donc au calcul du champ créé par les dipôles contenus dans la sphère de Lorentz.

### Calcul du champ dipolaire $\vec{E}_3$

Le champ  $\vec{E}_3$  dû aux dipôles intérieurs à la sphère de Lorentz est un terme qui dépend de la structure du cristal. Il est la somme des champs créés par toutes les molécules. Ainsi le champ  $\vec{e}$  créé en un point C par un dipôle de moment  $\vec{p}$  est donné par la relation :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{e} = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad [3.15]$$

$\vec{r}$  est le vecteur position du point C par rapport au dipôle  $\vec{p}$  supposé ponctuel.

Sachant que le moment d'une molécule i est proportionnel à sa polarisabilité  $\alpha_i$  et au champ local  $\vec{E}_{L,i}$  auquel elle est soumise, nous pouvons calculer  $\vec{E}_3$  créé au point C par l'ensemble des molécules :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{E}_{3,k} = \sum_i \alpha_i \sum_j \frac{3(\vec{E}_{L,i} \cdot \vec{r}_{kij})\vec{r}_{kij} - r_{kij}^2 \vec{E}_{L,i}}{4\pi\epsilon_0 r_{kij}^5} \quad [3.16]$$

— les indexations i et k correspondent aux sites cristallographiques de la structure. Nous avons vu (§1.1) que la structure de l'hydrate de méthane était de type I : les molécules d'eau peuvent occuper 3 sites et les molécules de méthane 2 sites.

—  $\vec{r}_{kij} = \vec{r}_k - \vec{r}_{i(j)}$  où  $\vec{r}_k$  désigne le vecteur position du site k et  $\vec{r}_{i(j)}$  désigne la position de la j ème molécule située en site i à l'intérieur de la sphère de Lorentz.

À partir des données cristallographiques fournies par VON STACKELBERG (1954), il est alors possible de calculer le champ local et on peut mettre le résultat sous forme matricielle :



$$\vec{E}_{L,k} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{3,k} = (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \vec{E}_0 \quad [3.17]$$

$\tilde{\beta}_k$  est un tenseur caractéristique de la structure du matériau, relatif au site k.

### 3.2.4 Calcul de l'indice de réfraction relatif

Le calcul de l'indice de réfraction du matériau se fait à partir de la définition du tenseur  $\tilde{\epsilon}$  des propriétés diélectriques du matériau :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\tilde{\epsilon} - \tilde{I}) \vec{E} \quad [3.18]$$

$\tilde{I}$  désigne le tenseur unité,  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  désignent respectivement la polarisabilité macroscopique et le champ électrique macroscopique.

Nous avons vu que :

$$\vec{P} = \sum_k N_k \vec{p}_k \text{ avec } \vec{p}_k = \alpha_k \vec{E}_{L,k} \quad [3.19]$$

$$\vec{E}_{L,k} = (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \vec{E}_0 \text{ avec } \vec{E}_0 = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad [3.20]$$

Ainsi

$$\vec{P} = \sum_k N_k \alpha_k (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \left( \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad [3.21]$$

Si  $\tilde{\beta}_k$  est nul, nous obtenons la relation de LORENTZ-LORENZ (1880) que nous traiterons plus loin :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_k \quad [3.22]$$

Sinon, on obtient :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\tilde{\epsilon} - \tilde{I}) \vec{E} = \sum_k N_k \alpha_k (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \left( \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad [3.23]$$

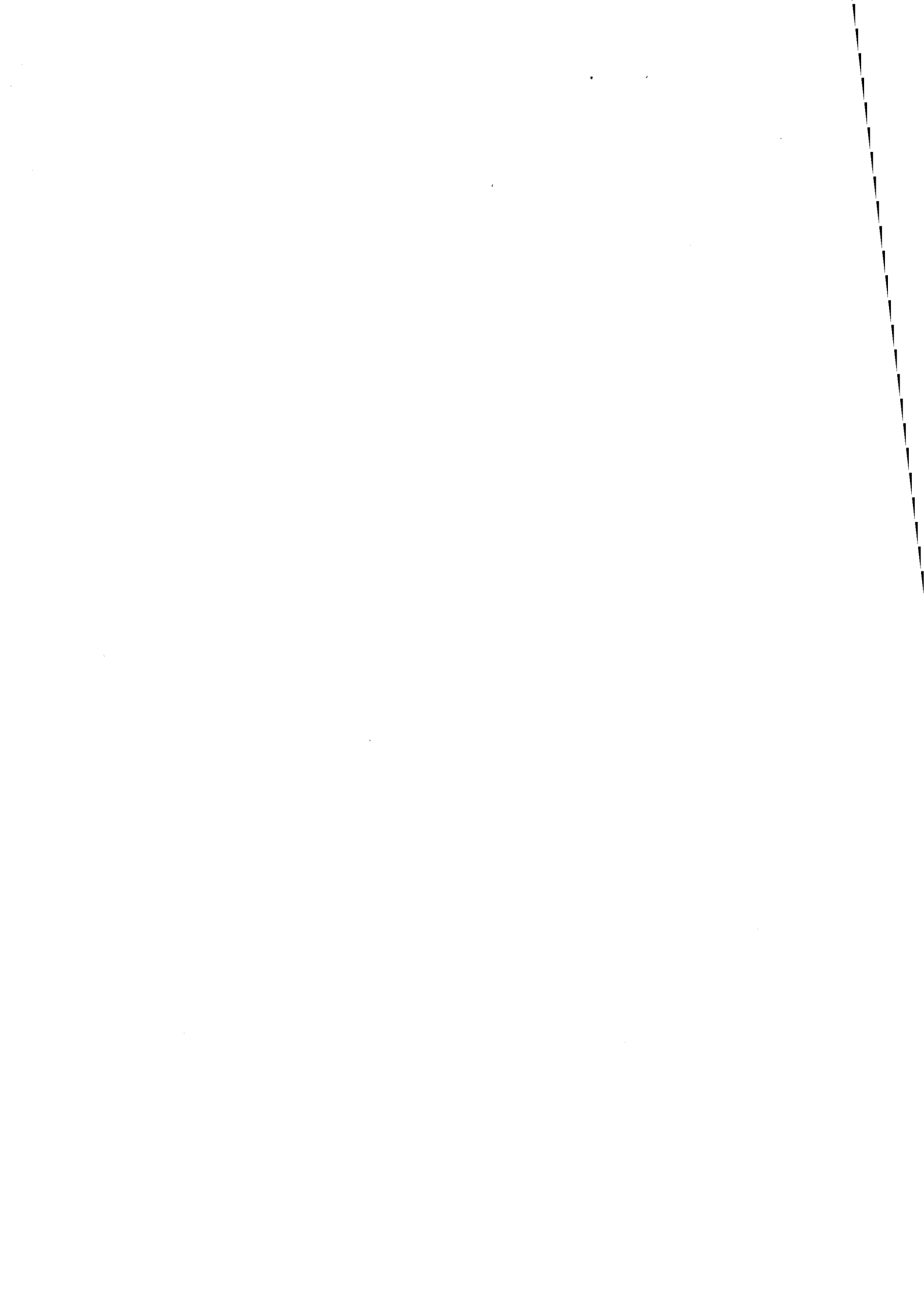
Ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{I} + \frac{1}{\epsilon_0} \left[ \tilde{I} - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \alpha_k (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \right]^{-1} \left[ \sum_k N_k \alpha_k (\tilde{I} + \tilde{\beta}_k) \right] \quad [3.24]$$

Si l'on se place dans le référentiel des axes principaux de la structure, le tenseur  $\tilde{\epsilon}$  devient diagonal. Chacune des valeurs de la diagonale ( $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  et  $\epsilon_c$ ) représente la constante diélectrique du matériau dans le sens de l'axe cristallographique a, b ou c. Or, dans le domaine visible et proche ultraviolet, la constante diélectrique est égale au carré de l'indice de réfraction :  $n^2 = \epsilon$

L'indice de réfraction est donné par la relation (BORN, 1968; BRUHAT, 1965) :

$$\frac{1}{n^2} = \frac{u_a^2}{n_a^2} + \frac{u_b^2}{n_b^2} + \frac{u_c^2}{n_c^2} \quad [3.25]$$



$n$  est l'indice de réfraction suivant une direction unitaire  $\bar{u} = \bar{u}_a + \bar{u}_b + \bar{u}_c$  où  $\bar{u}_a$ ,  $\bar{u}_b$  et  $\bar{u}_c$  sont les projections de  $\bar{u}$  suivant les axes principaux  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la structure. Si, lors de la mesure, les cristaux sont en grand nombre et orientés de façon aléatoire, on peut écrire :

$$\bar{u}_a^2 = \bar{u}_b^2 = \bar{u}_c^2 = \frac{1}{3} \quad [3.26]$$

Et finalement :

$$\frac{3}{n^2} = \frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_b} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad [3.27]$$

Si nous nous intéressons plus particulièrement à la différence à 1 du rapport entre l'indice de réfraction de la particule et l'indice de réfraction de l'eau liquide, nous obtenons :

$$m - 1 = \frac{n}{n_0} - 1 = \frac{\sqrt{3}}{n_0} \left( \frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_b} + \frac{1}{\epsilon_c} \right)^{-1/2} - 1 \quad [3.28]$$

Nous venons donc de voir qu'il est possible de calculer l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane sur la base des connaissances de sa structure cristallographique et des polarisabilités électroniques des molécules qui le composent (eau et méthane).

### Approximation de LORENTZ-LORENZ

En première approximation, nous avons pu voir que l'indice de réfraction du solide ( $n$ ) pouvait se calculer à partir de la relation de LORENTZ-LORENZ si on néglige l'effet de structure :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_w^H \alpha_w^H + N_g^H \alpha_g^H) \quad [3.29]$$

$N_w^H$  et  $N_g^H$  désignent la concentration numérique en molécule d'eau et en molécules de gaz dans la phase hydrate.  $\alpha_w^H$  et  $\alpha_g^H$  désignent leur polarisabilités électroniques. Le succès de cette relation est dû aux valeurs de polarisabilités obtenues à partir de la mesure de l'indice de réfraction. Ces valeurs restent pratiquement constantes lorsque l'on passe de l'état vapeur à l'état liquide (MATHIEU, 1975).

La concentration en molécules gazeuses  $N_g^H$  est égale à la concentration en cavité  $N_c^H$  pondéré du taux d'occupation  $\theta$  calculé dans le modèle de MUNCK (1988) présenté au paragraphe §1.3.3 :  $N_g^H = \theta N_c^H$ .

Si on applique la relation de LORENTZ-LORENZ à l'eau liquide d'indice de réfraction  $n_0$ , de concentration numérique  $N_w^{\text{liq}}$  et de polarisabilité électronique  $\alpha_w^{\text{liq}}$ , on obtient :

$$\text{(unité S.I.)} \quad \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_w^{\text{liq}} \alpha_w^{\text{liq}} \quad [3.30]$$

Si l'on divise l'équation [3.29] par l'équation [3.30], on obtient :

Tableau 3.1  
Structures I et II des hydrates de gaz

	Structure I	Structure II
système cristallin	cubique	cubique
groupe d'espace	Pm3n	Fd3m
paramètre de maille [ $\text{\AA}$ ]	12,03	17,3
formule idéale	$2M_1,6M_2,46H_2O$	$16M_1,8M_3,136H_2O$
concentration en molécules d'eau [ $\# / \text{\AA}^3$ ]	$N_w^I = 0,026422$	$N_w^{II} = 0,026266$
concentration des cavités [ $\# / \text{\AA}^3$ ]	$N_c^I = 0,004595$	$N_c^{II} = 0,004635$

Tableau 3.2  
Polarisabilités

constituant	conditions (0°C, 1 atm)	polarisabilité ( $\text{\AA}^3$ )			intervalle $\lambda$ [nm]	
		$\alpha = a + b / \lambda^2 + c / \lambda^3$	a	b		c
methane	gaz		2,5464	19425	540700	[350, 750]
eau	liquide		1,4268	17692	-1602163	[224, 1256]
eau	glace hexagonale		1,4447	17953	-1609200	[350, 750]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left( \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right)^{-1} = \frac{N_w^H}{N_w^{liq}} \left( \frac{\alpha_w^H}{\alpha_w^{liq}} + r \theta \frac{\alpha_g^H}{\alpha_w^{liq}} \right) \quad [3.31]$$

avec  $r = N_c^H / N_w^H$ . Si on suppose que l'indice de réfraction de l'eau liquide et de l'hydrate sont très proches, on peut écrire  $n = n_0(1 + \delta)$  et faire ensuite un développement limité au premier ordre :

$$\frac{n_0^2 - 1 + 2n_0\delta}{n_0^2 + 2 + 2n_0\delta} \left( \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right)^{-1} = 1 + \frac{6n_0^2}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} \delta \quad [3.32]$$

Finalement :

$$\delta = \frac{n}{n_0} - 1 = m - 1 = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} \left( \frac{N_w^H}{N_w^{liq}} \left( \frac{\alpha_w^H}{\alpha_w^{liq}} + r \theta \frac{\alpha_g^H}{\alpha_w^{liq}} \right) - 1 \right) \quad [3.33]$$

Nous pouvons déterminer le taux d'occupation de l'hydrate et l'indice de réfraction de l'eau liquide en fonction de la température et de la pression. Les données cristallographiques nous donnent  $N_w^H$  et  $r$  (tableau 3.1).  $N_w^{liq}$  est calculé à partir de la densité de l'eau. Enfin, les polarisabilités électroniques sont obtenues à partir des indices de réfraction de chacun des constituants du système pris purs, et en appliquant la relation de LORENTZ-LORENZ. Ce travail fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.2.5 Détermination des polarisabilités électroniques

#### polarisabilité des molécules d'eau en phase liquide

Même sous haute pression gazeuse, la fraction molaire dissoute en phase aqueuse reste très faible et peut être négligée. Nous avons vu (tableau 1.11) qu'elle était de 0,265 % à 100 bars et 0 °C. Nous utiliserons donc les valeurs de l'index de réfraction de l'eau liquide pour calculer la polarisabilité électronique de l'eau liquide (WASHBURN, 1930; PASCAL, 1956; EISENBERG, 1969; WEAST, 1979). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.2.

#### polarisabilité des molécules d'eau dans la structure de l'hydrate

Les molécules d'eau dans la structure d'hydrate ont une conformation très proche de celle des molécules d'eau dans la glace hexagonale. Ainsi, nous avons pu voir (§1.1.1) que les longueurs de la liaison hydrogène différaient de 1 % seulement. De même, si dans la structure de la glace hexagonale l'angle O-O-O est de 109,7 °, il ne diffère en moyenne que de 3,7 ° dans la structure I et de 3,0 ° dans la structure II (tableau 1.2). Nous calculons donc la polarisabilité électronique de l'eau en phase hydrate à partir de l'indice de réfraction de la glace hexagonale (WASHBURN, 1930; PASCAL, 1956; EISENBERG, 1969; WEAST, 1979). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.2.

#### polarisabilité des molécules gazeuses dans les cavités de l'hydrate



Tableau 3.3  
Calcul de  $100(n/n_0 - 1)$   
Théorie de LORENTZ-LORENZ (LL) et théorie de LORENTZ-LORENZ modifiée (LLM)  
A : à pression variable et température constante,  
B : à température variable et pression constante.

		Température : 1 °C									
		Pression [bars]									
		30		50		70		90		110	
$\lambda$ [nm]	LL	LLM	LL	LLM	LL	LLM	LL	LLM	LL	LLM	
	350	0,943	0,797	1,057	0,908	1,108	0,959	1,136	0,988	1,155	1,006
375	0,928	0,770	1,041	0,880	1,092	0,929	1,120	0,957	1,139	0,976	
400	0,919	0,762	1,031	0,872	1,081	0,921	1,109	0,948	1,127	0,967	
425	0,912	0,759	1,024	0,869	1,073	0,918	1,101	0,946	1,120	0,964	
450	0,907	0,756	1,019	0,865	1,068	0,913	1,096	0,941	1,114	0,959	
475	0,904	0,740	1,015	0,849	1,064	0,896	1,092	0,924	1,110	0,942	
500	0,902	0,754	1,013	0,863	1,062	0,910	1,090	0,937	1,108	0,955	
525	0,901	0,756	1,011	0,865	1,060	0,912	1,088	0,939	1,106	0,957	
550	0,900	0,740	1,010	0,847	1,059	0,896	1,087	0,922	1,105	0,940	
575	0,900	0,755	1,010	0,864	1,058	0,911	1,086	0,939	1,104	0,955	
600	0,900	0,740	1,009	0,848	1,058	0,895	1,085	0,922	1,103	0,940	
625	0,900	0,741	1,009	0,847	1,058	0,894	1,085	0,921	1,103	0,939	
650	0,900	0,742	1,009	0,847	1,057	0,895	1,085	0,922	1,103	0,941	
675	0,900	0,742	1,009	0,848	1,057	0,895	1,085	0,922	1,103	0,940	
700	0,900	0,742	1,009	0,848	1,057	0,896	1,085	0,924	1,103	0,941	
725	0,901	0,743	1,009	0,850	1,057	0,896	1,085	0,923	1,103	0,940	
750	0,901	0,743	1,009	0,850	1,057	0,898	1,085	0,924	1,103	0,941	

		Pression : 90 bars												
		Température [°C]												
		LL	-1	LLM	LL	2	LLM	LL	5	LLM	LL	8	LLM	LL
350	1,156	1,006	1,141	0,992	1,126	0,978	1,108	0,960	1,089	0,941				
375	1,140	0,977	1,125	0,963	1,109	0,947	1,092	0,929	1,073	0,911				
400	1,128	0,968	1,114	0,954	1,098	0,938	1,081	0,921	1,063	0,904				
425	1,120	0,965	1,106	0,951	1,091	0,936	1,074	0,919	1,055	0,902				
450	1,115	0,959	1,101	0,946	1,085	0,930	1,068	0,914	1,050	0,895				
475	1,111	0,943	1,097	0,929	1,082	0,913	1,065	0,897	1,046	0,879				
500	1,109	0,956	1,095	0,942	1,079	0,927	1,062	0,911	1,044	0,892				
525	1,107	0,958	1,093	0,944	1,078	0,928	1,061	0,913	1,042	0,894				
550	1,106	0,941	1,092	0,927	1,076	0,912	1,060	0,896	1,041	0,878				
575	1,105	0,956	1,091	0,943	1,076	0,928	1,059	0,912	1,041	0,893				
600	1,104	0,941	1,090	0,927	1,075	0,912	1,058	0,895	1,040	0,877				
625	1,104	0,940	1,090	0,927	1,075	0,911	1,058	0,895	1,040	0,876				
650	1,104	0,941	1,090	0,928	1,075	0,913	1,058	0,897	1,040	0,878				
675	1,104	0,941	1,090	0,928	1,075	0,912	1,058	0,896	1,040	0,879				
700	1,104	0,942	1,090	0,929	1,075	0,913	1,058	0,897	1,040	0,879				
725	1,104	0,942	1,090	0,929	1,075	0,913	1,058	0,897	1,040	0,880				
750	1,103	0,943	1,090	0,929	1,075	0,914	1,058	0,897	1,040	0,879				

La polarisabilité électronique de la molécule insérée dans les cavités de la structure d'hydrate est supposée être celle de l'état gazeux. En effet :

- Les modèles thermodynamiques élaborés pour prévoir la courbe d'équilibre supposent que les molécules insérées sont à l'état gazeux, en libre rotation et qu'elles ne déforment pas le réseau cristallin (VAN DER WAALS et PLATTEUW, 1959). De telles hypothèses sont bien vérifiées pour les petites molécules apolaires.
- Même dans le cas de grosses molécules polaires telles que le tétrahydrofurane (KLUG, 1973), le moment dipolaire permanent de la molécule insérée n'est pas modifié. On peut donc supposer que la répartition des charges électroniques est la même que dans l'état liquide de cette molécule.

Ainsi, la polarisabilité électronique est calculée à partir des propriétés optiques du gaz et plus particulièrement à partir de la réfractivité  $R = 10^6(n - 1)$ . Nous utilisons les données de réfractivité données à 0 °C et 1 atm (LANDOLT et BÖRNSTEIN, 1962).

### 3.2.6 Résultats numériques

L'indice de réfraction relatif  $m$  (rapport entre les indices de réfraction de l'hydrate  $n$  et de l'eau liquide  $n_0$ ) est calculé par les deux méthodes. La méthode de LORENTZ-LORENZ (LL) permet d'obtenir un résultat rapidement, en moins d'une seconde. La méthode de LORENTZ-LORENZ modifiée (LLM) est beaucoup plus coûteuse en temps de calcul : sur un ordinateur à base de processeur 486 DX66, le calcul d'une valeur prend environ 15 minutes. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont regroupés sur le tableau 3.3 : ils donnent la valeur de  $100(n/n_0 - 1)$  en fonction de la température et de la pression. Plusieurs constatations s'imposent :

- La valeur de  $m - 1$  est voisine de 0, de l'ordre de grandeur de  $10^{-2}$ . Les indices de réfraction de l'hydrate de méthane et de l'eau liquide sont donc très proches, ce qui justifiera une approximation très importante dans le calcul du coefficient de diffusion.
- Les valeurs diminuent lorsque la longueur d'onde augmente.
- Les valeurs augmentent lorsque le taux d'occupation  $\theta$  du méthane dans les cavités augmente. L'influence de  $\theta$  est très importante. Par exemple, lorsque que l'on passe de 30 bars à 110 bars à température constante de 1 °C, le taux d'occupation passe de 95,3 % à 98,3 %, soit une variation de 3,15 %. La variation de  $m - 1$  est beaucoup plus importante : pour une longueur d'onde de 550 nm, elle est de 28,5 %.
- L'écart entre les valeurs calculées par les deux modèles reste constant, quelles que soient la température et la pression. On constate que :

$$\left( \frac{n}{n_0} - 1 \right)_{LLM} = \left( \frac{n}{n_0} - 1 \right)_{LL} - 0,001581 \quad [3.34]$$

Les résultats obtenus par cette relation donnent une erreur de 0,58 % en moyenne sur l'ensemble des résultats présentés sur le tableau 3.3. L'erreur maximale est de 1,76 % et l'erreur minimale est de 0,01 %. Cette constatation nous a permis

Tableau 3.4  
 Calcul de  $100(n/n_0 - 1)$   
 dans la théorie de LORENTZ-LORENZ modifiée (LLM)  
 en fonction de la concentration en chlorure de sodium

		Température : 1 °C; Pression : 70 bars								
		Concentration en KCl [mol.l <sup>-1</sup> ]								
		0,1	0,3	0,4	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
λ [nm]	350	0,843	0,626	0,414	0,206	0,138	0,070	0,003	-0,064	-0,130
	400	0,816	0,598	0,385	0,177	0,108	0,040	-0,027	-0,094	-0,161
	450	0,803	0,585	0,371	0,162	0,094	0,025	-0,042	-0,110	-0,176
	500	0,797	0,579	0,364	0,155	0,086	0,018	-0,050	-0,118	-0,184
	550	0,795	0,575	0,361	0,151	0,082	0,014	-0,054	-0,122	-0,189
	600	0,794	0,574	0,359	0,149	0,080	0,012	-0,056	-0,124	-0,191
	650	0,793	0,573	0,359	0,148	0,079	0,010	-0,058	-0,125	-0,192
	700	0,793	0,573	0,358	0,148	0,078	0,010	-0,058	-0,126	-0,193
	750	0,793	0,573	0,358	0,147	0,078	0,009	-0,059	-0,127	-0,194

d'intégrer un module de calcul de  $m$  plus rapide dans le logiciel de recherche granulométrique.

### 3.2.7 Validation expérimentale

Nous venons de voir que l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane était théoriquement très proche de l'indice de réfraction de l'eau liquide. En modifiant l'indice de l'eau liquide, par exemple en y ajoutant un sel, il semble à priori possible d'ajuster la concentration en sel de façon à égaler les deux indices. Dans ce cas, les particules doivent optiquement disparaître et le signal de turbidité doit être nul puisque le faisceau ne rencontrera alors plus de discontinuité dans l'indice de réfraction du milieu.

Nous avons utilisé du chlorure de potassium, qui, dissous à la concentration molaire  $C_{KCl}$ , permet d'augmenter l'indice de réfraction de l'eau liquide suivant la relation (§2.2.3.2) :

$$n_0(C_{KCl}) - n_0 = 0,1691 \left[ 1 - \exp(-0,0582 \cdot C_{KCl} [\text{mol.l}^{-1}]) \right] \quad [3.35]$$

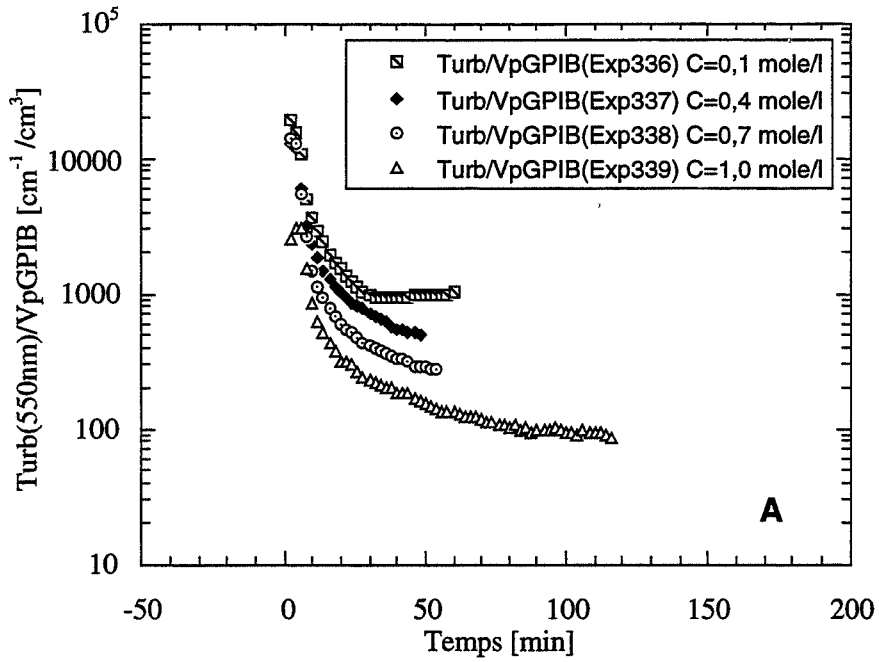
Le tableau 3.4 donne la valeur de  $100(n/n_0 - 1)$  en fonction de la concentration en KCl. L'indice de réfraction de l'hydrate de méthane est donné pour 70 bars et 1 °C. Il n'est pas modifié par la présence du sel qui n'entre pas dans la composition de l'hydrate.

À concentration en sel nulle, l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane est supérieur à celui de l'eau liquide et donc la grandeur  $100(n/n_0 - 1)$  est positive. Lorsque l'on augmente la teneur en sel, alors  $n_0(C_{KCl})$  augmente et le rapport  $100(n/n_0 - 1)$  diminue. C'est ce que l'on constate jusqu'à une concentration en sel de 1,2 M. À une concentration en sel de 1,4 M, l'indice  $n_0(C_{KCl})$  est supérieur à  $n$  sur toute la gamme de longueur d'onde et donc le rapport  $100(n/n_0 - 1)$  est négatif sur tout le spectre. Pour une concentration en sel de 1,3 M, on constate que le rapport  $100(n/n_0 - 1)$  est positif jusqu'à une longueur d'onde comprise entre 350 et 450 nm, puis qu'il est négatif au dessus de cette valeur. Pour cette longueur d'onde bien précise, les deux indices de réfraction sont égaux, et donc théoriquement la turbidité est nulle.

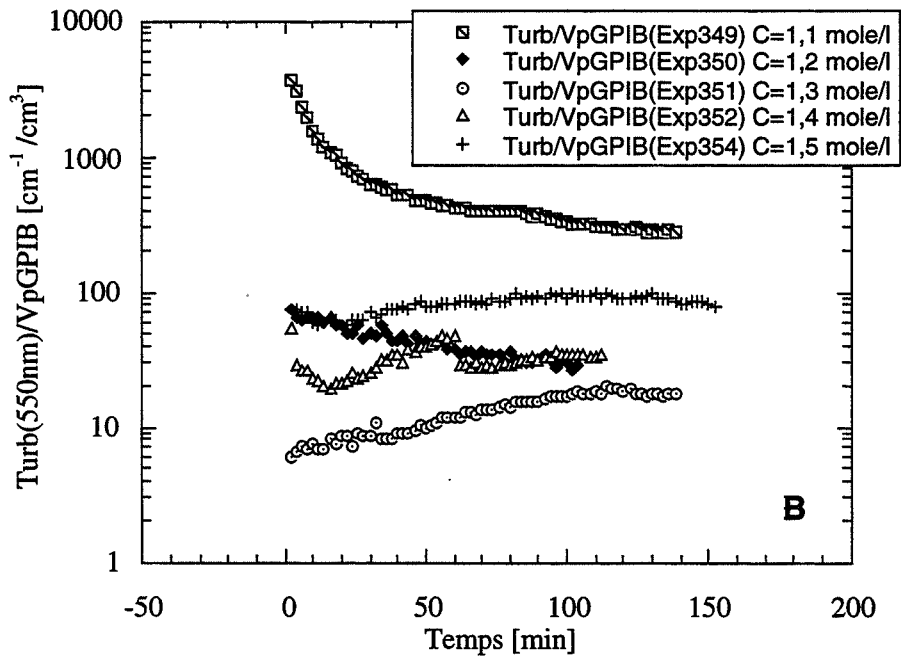
Si l'on suppose que KCl n'a pas d'action sur la cinétique, on devrait alors constater expérimentalement une diminution de la turbidité des suspensions d'hydrates lorsque l'on augmente la concentration en sel. Cette turbidité doit donc devenir pratiquement nulle au voisinage d'une concentration en sel de 1,3 M. Après cette valeur critique, on doit théoriquement observer une remontée de la turbidité.

#### Résultats expérimentaux

La figure 3.3 représente la turbidité de la suspension à 550 nm en fonction du temps et de la concentration en sel KCl lors de la cristallisation de l'hydrate de méthane à 70 bars et 1 °C. Nous avons défini une turbidité moyenne comme le rapport entre la turbidité à 550 nm et le volume  $V_{pGPIB}$ . Le volume  $V_{pGPIB}$  est le volume de particules par unité de volume de solution. Il est calculé à partir de la consommation en méthane et non pas de la distribution en taille des particules. En effet, en présence de sel, nous avons observé des spectres de turbidité très plats, ce qui n'autorisait pas le calcul de la distribution en taille des particules.



Cuve cylindrique lisse remplie de 1 litre d'eau pure+0,06 % massique de sable  
 Conditions opératoires: 1 °C, 70 bars, 300 rpm



Cuve cylindrique à contre pales de 20 mm remplie de 1 litre d'eau pure  
 Conditions opératoires: 1 °C, 70 bars, 300 rpm

Figure 3.3  
 Étude de la turbidité à 550 nm lors de l'apparition des hydrates de méthane  
 en fonction de la teneur en chlorure de potassium

Les expériences de la figure 3.3a présentent le suivi de la turbidité moyenne pour des concentrations en KCl de 0,1, 0,4, 0,7 et 1M. On constate que la turbidité moyenne diminue en fonction de la concentration en sel. Les expériences de la figure 3.3b présentent le suivi de la turbidité moyenne pour des concentrations en KCl plus élevées, et voisines de la concentration de disparition optique des particules que nous avons calculé (1,3 M). On constate une diminution de la turbidité de la suspension d'hydrates lorsque l'on augmente la concentration KCl de 1,1 à 1,2 puis à 1,3 M. Cette turbidité devient pratiquement nulle au voisinage de 1,3 M. Après cette valeur critique, on observe bien une remontée de la turbidité comme le prévoient nos calculs.

Nous avons donc vérifié que l'indice de réfraction calculé dans la théorie de LORENZ-LORENTZ modifiée était en accord avec les constatations expérimentales.

### 3.3 Expression du coefficient de diffusion de MIE

Les ouvrages de base traitant du calcul du coefficient de diffusion sont ceux de VAN DE HULST (1957) et KERKER (1969).

#### 3.3.1 Définition expérimentale de l'atténuation

Le rayonnement traversant une solution peut être atténué suivant deux processus :

- par absorption,
- par diffusion.

Le coefficient d'extinction  $Q_{ext}$  s'exprime ainsi par la somme des deux coefficients correspondant à ces deux phénomènes.

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \quad [3.36]$$

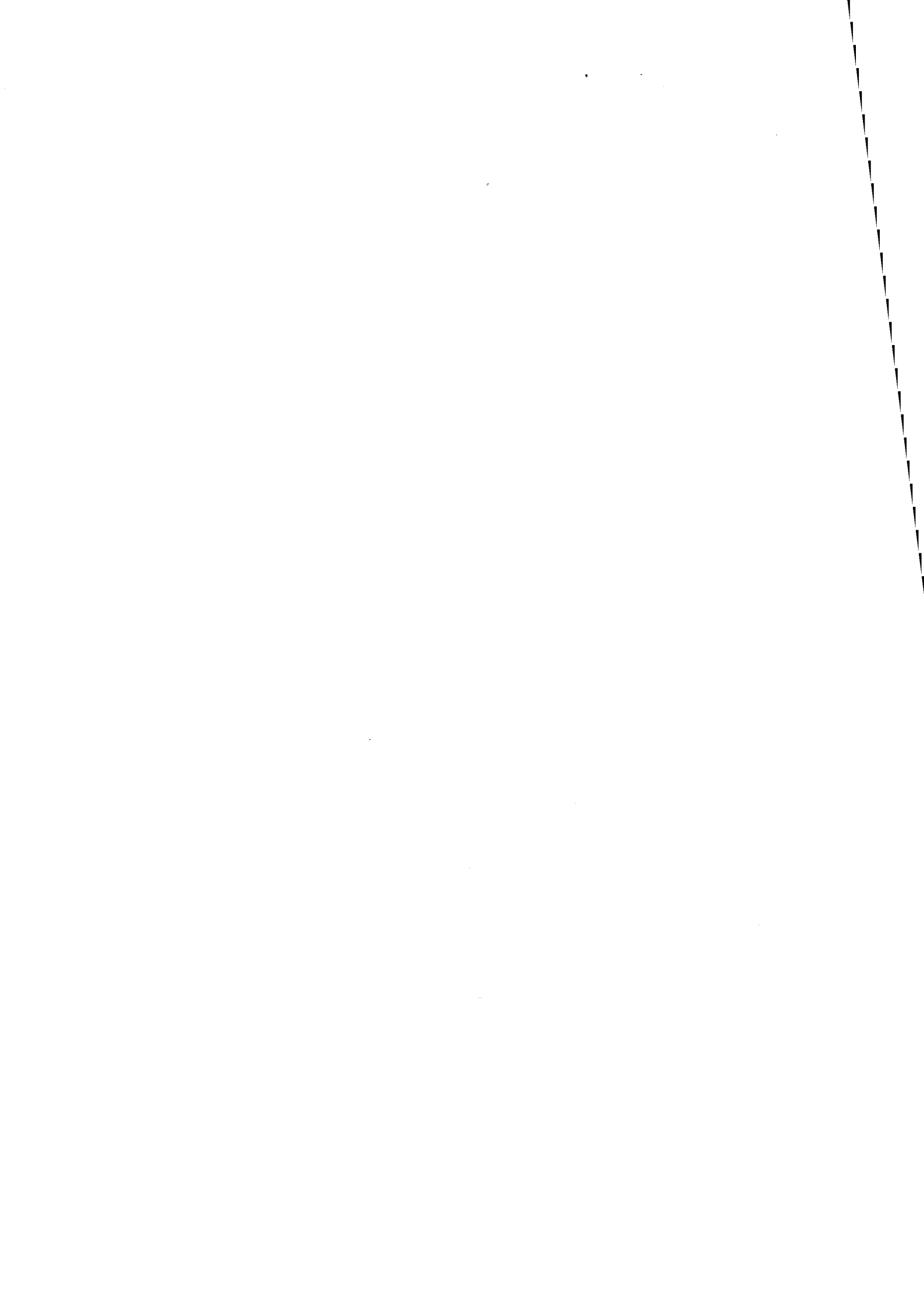
Le calcul de  $Q_{ext}$  se fait sur la base de l'indice de réfraction complexe des particules pour chacune des longueurs d'ondes du faisceau incident. Si on fait l'hypothèse simplificatrice que la suspension n'absorbe pas sur l'ensemble du spectre incident, l'indice de réfraction est réel et le calcul de  $Q_{ext}$  se simplifie.

$$Q_{ext} = Q_{sca} \quad \text{et} \quad Q_{abs} = 0 \quad [3.37]$$

#### 3.3.2 Expression mathématique du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion  $Q_{ext}$  représente le rapport de la somme des puissances diffusées dans toutes les directions (autres que l'incidente) sur la puissance incidente.

La théorie générale de l'atténuation d'une onde électromagnétique plane venant de l'infini et rencontrant une discontinuité de l'indice de réfraction a été développée par MAXWELL. MIE a appliqué ces résultats pour le calcul de l'intensité lumineuse diffusée par les petites particules dans les hypothèses suivantes :



- l'onde incidente est monochromatique,
- la particule est une sphère homogène et isotrope,
- le milieu n'absorbe pas la radiation,
- la suspension est très diluée. L'onde, une fois diffusée, ne rencontre plus d'autres particules sur son trajet. Dans le cas contraire, on observe une diffusion multiple car l'onde diffusée est susceptible de rencontrer d'autres particules et de donner lieu à d'autres diffusions. MELIK et FOGLER (1983) proposent de négliger la diffusion multiple lorsque la fraction volumique  $\Phi$  des particules est inférieure à 0,002. Cet écart à l'idéalité se traduit par une non linéarité de la loi de BEER-LAMBERT, l'atténuation lumineuse n'est plus proportionnelle à la concentration des particules en suspension,
- la position des particules est aléatoire. Dans le cas contraire, on observera des interférences entre les faisceaux diffusés. Cet effet peut être annulé par une agitation efficace.

La solution aux équations de MAXWELL s'exprime alors sous la forme d'une série infinie dont les coefficients se calculent à partir des séries de BESSEL de première et de deuxième espèce :

$$Q_{ext} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad [3.38]$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad [3.39]$$

$n$  est l'ordre des fonctions 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.

$$a_n = \frac{\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\psi_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad [3.40]$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad [3.41]$$

$m$  est l'indice de réfraction relatif (rapport entre l'indice de réfraction de la particule et l'indice de réfraction du milieu).  $\alpha$  désigne la taille de la particule adimensionnée ( $\alpha = \pi D/\lambda$ ,  $D$  diamètre de la particule,  $\lambda$  longueur d'onde incidente) et  $\beta = m\alpha$ .  $\psi_n$  et  $\zeta_n$  sont les fonctions de RICCATI-BESSEL (également connues sous le nom de fonction de BESSEL sphériques).  $\psi'_n$  et  $\zeta'_n$  sont leurs dérivées. Ces fonctions sont décrites dans l'annexe B.



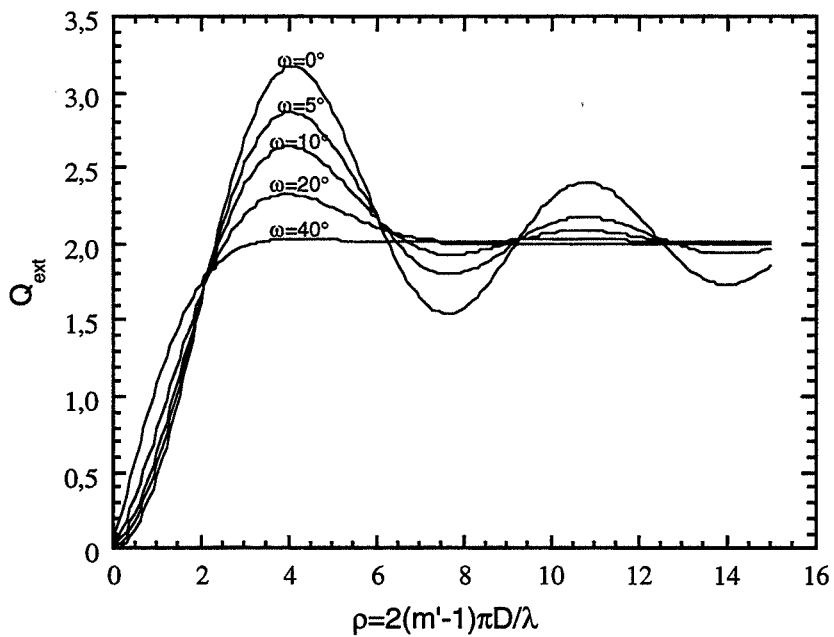


Figure 3.4  
 Expression du coefficient d'extinction  
 pour différentes valeurs de l'absorption  $\omega$

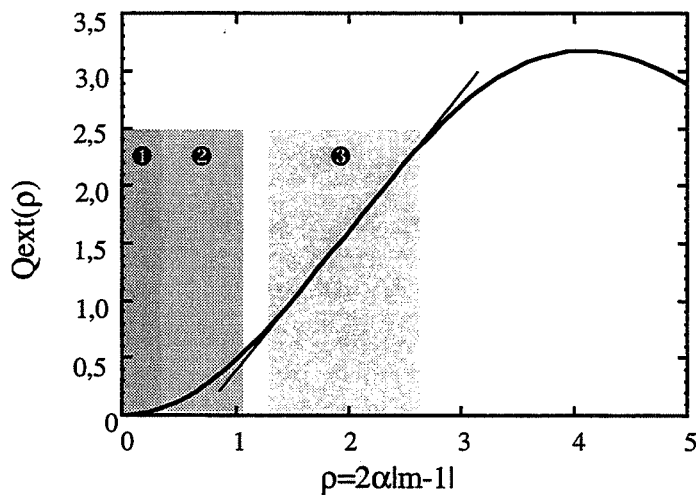


Figure 3.5  
 Zones d'approximations dans le calcul du coefficient  
 de diffusion  
 ❶ Domaine de Rayleigh, ❷ Domaine de Gans,  
 ❸ Domaine de linéarité

### 3.3.3 Simplifications dans le calcul du coefficient de diffusion

Dans notre cas, la valeur de  $m$  étant très proche de 1, la diffusion lumineuse reste très faible. Ce cas particulier conduit à une simplification très importante du coefficient de diffusion (VAN DE HULST, 1957) :

$$Q_{ext} = 2 - 4 \exp(-\rho \tan \omega) \left( \frac{\cos \omega}{\rho} \right) \sin(\rho - \omega) - 4 \exp(-\rho \tan \omega) \left( \frac{\cos \omega}{\rho} \right)^2 \cos(\rho - 2\omega) + 4 \left( \frac{\cos \omega}{\rho} \right)^2 \cos(2\omega) \quad [3.42]$$

- $m = m' - im''$  ( $i^2 = -1$ ).  $m'$  traduit la partie réelle de l'indice de réfraction,  $m''$  est la partie imaginaire. Elle quantifie les propriétés d'absorption de l'onde lumineuse par la particule d'hydrate. On définit l'angle  $\omega$  tel que  $\tan \omega = m''/(m' - 1)$ .
- La variable  $\rho$  est une variable adimensionnée telle que  $\rho = 2(m' - 1)\alpha$ .

Le graphe 3.4 représente le coefficient d'extinction en fonction de  $\omega$ , lequel quantifie l'influence de l'absorption de l'onde lumineuse par la particule. On observe qu'en l'absence d'absorption ( $\omega = 0$ ),  $Q_{ext}$  est une fonction oscillante tendant vers une valeur de palier de 2 lorsque  $\rho$  augmente. En présence d'absorption, on voit que les oscillations sont atténuées. Pour  $\omega = 40^\circ$ ,  $Q_{ext}$  tend directement vers 2 et ne présente plus d'oscillations.

Si la particule n'est pas absorbante, le coefficient d'extinction est alors égal au coefficient de diffusion qui s'écrit :

$$Q_{sca} = 2 - \frac{4}{\rho} \sin(\rho) + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \text{ avec } \rho = 2(m - 1)\alpha \text{ et } \alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \quad [3.43]$$

La figure 3.5 montre le coefficient de diffusion en fonction de la variable adimensionnée  $\rho$ . La partie de la courbe située avant le premier maximum se décompose en trois zones pour lesquelles l'expression du coefficient de diffusion peut être simplifiée. En augmentant  $\alpha$ , on rencontre successivement :

- le domaine de Rayleigh :  $Q_{sca} = 32/27 (m - 1)^2 \alpha^4$  [3.44]
- le domaine de Gans :  $Q_{sca} = 2(m - 1)^2 \alpha^2$  [3.45]
- le domaine d'affinité :  $Q_{sca} = a(m - 1)\alpha + b$  [3.46]

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

Rayleigh  $\tau_\lambda = \frac{8}{27} \pi^5 (m - 1)^2 \frac{1}{\lambda^4} \int_0^\infty f(D) D^6 dD$  [3.47]

Gans  $\tau_\lambda = \frac{\pi^3}{2} (m - 1)^2 \frac{1}{\lambda^2} \int_0^\infty f(D) D^4 dD$  [3.48]

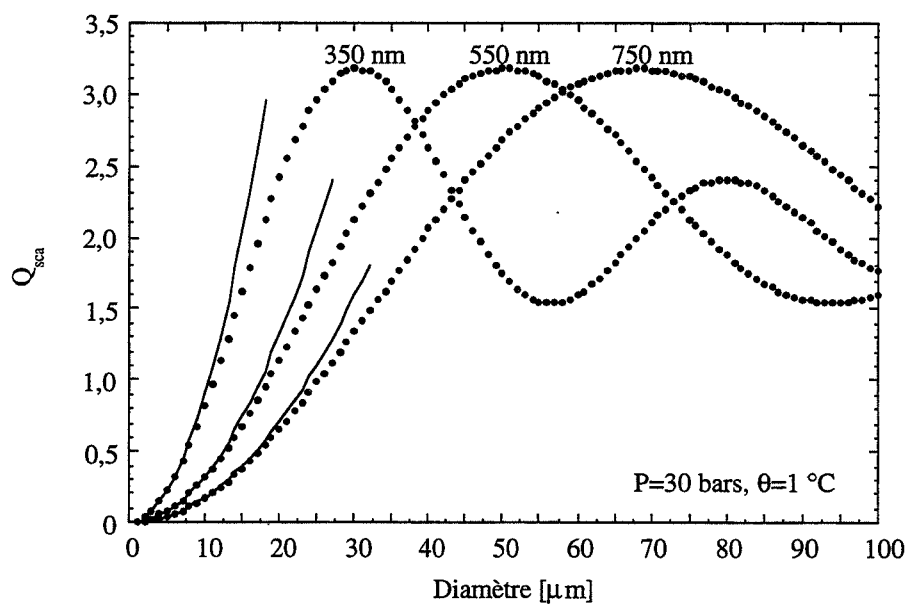


Figure 3.6  
 Coefficient de diffusion  
 de l'hydrate de méthane  
 pour différentes longueurs d'ondes  
 (en trait plein les paraboles de Gans)

Linéarité 
$$\tau_\lambda = b \frac{\pi}{4} \int_0^\infty f(D) D^2 dD + a \frac{\pi^2}{4} (m-1) \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty f(D) D^3 dD \quad [3.49]$$

Pour les particules du domaine de Rayleigh, l'allure du spectre turbidimétrique  $\tau_\lambda$  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 répartition  $f(D)$ . On constate la même chose pour le domaine de Gans où la turbidité  $\tau_\lambda$  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.

Lorsque les particules sont suffisamment grosses et entrent dans le domaine de linéarité, le tracé de  $\tau_\lambda$  en fonction de  $(m-1)/\lambda$  permet théoriquement de calculer les moments d'ordre 2 et 3 qui sont respectivement proportionnels à la surface totale et au volume total de particules. On peut alors en déduire un diamètre moyen et un volume moyen.

Enfin, lorsque les particules sont encore plus grosses, l'information granulométrique  $f(D)$  est totalement accessible à partir de la relation complète :

$$\tau_\lambda = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty Q_{sca}(\lambda, D, m_\lambda) D^2 f(D) dD \quad [3.50]$$

Le traitement mathématique qui est plus complexe fait l'objet de la section 3.4.

#### Aspects pratiques :

La figure 3.6 montre les domaines de Gans de l'hydrate de méthane (à 30 bars et 1 °C) pour trois longueurs d'onde 350, 550 et 750 nm. On constate que le premier maximum du coefficient de diffusion se déplace vers les grands diamètres lorsque la longueur d'onde augmente. Le coefficient de diffusion augmente moins vite pour les grandes longueurs d'onde : le domaine de Gans s'élargit. Il est inférieur à 10 microns à 350 nm, inférieur à 15 microns pour 550 nm et inférieur à 20 microns pour 750 nm.

D'un point de vue pratique, l'appareillage dont nous disposons permet de mesurer la turbidité de 350 nm à 750 nm. Or, nous venons de voir que la limite supérieure du domaine de Gans correspondait approximativement à des particules de 10  $\mu\text{m}$  à  $\lambda=350$  nm et de 20  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda=750$  nm. Ainsi, l'information granulométrique que nous calculerons sera très globale en dessous de 10 microns où toutes les particules appartiennent au domaine de Gans quelle que soit la longueur d'onde. Au delà de 20 microns environ, toutes les particules sont en dehors du domaine de Gans quelle que soit la longueur d'onde et donc l'information granulométrique est calculée à partir de tout le spectre turbidimétrique. Entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , la situation est partagée : pour les longueurs d'onde proches de 350 nm, les particules sont hors du domaine de Gans, et pour les longueurs d'ondes proches de 750 nm, les particules sont dans le domaine de Gans. Le calcul granulométrique se fera donc seulement sur la base d'une partie du spectre turbidimétrique, celle proche de 350 nm. Cette partie s'élargit au fur et à mesure que l'on examine les particules proches de 20  $\mu\text{m}$ .

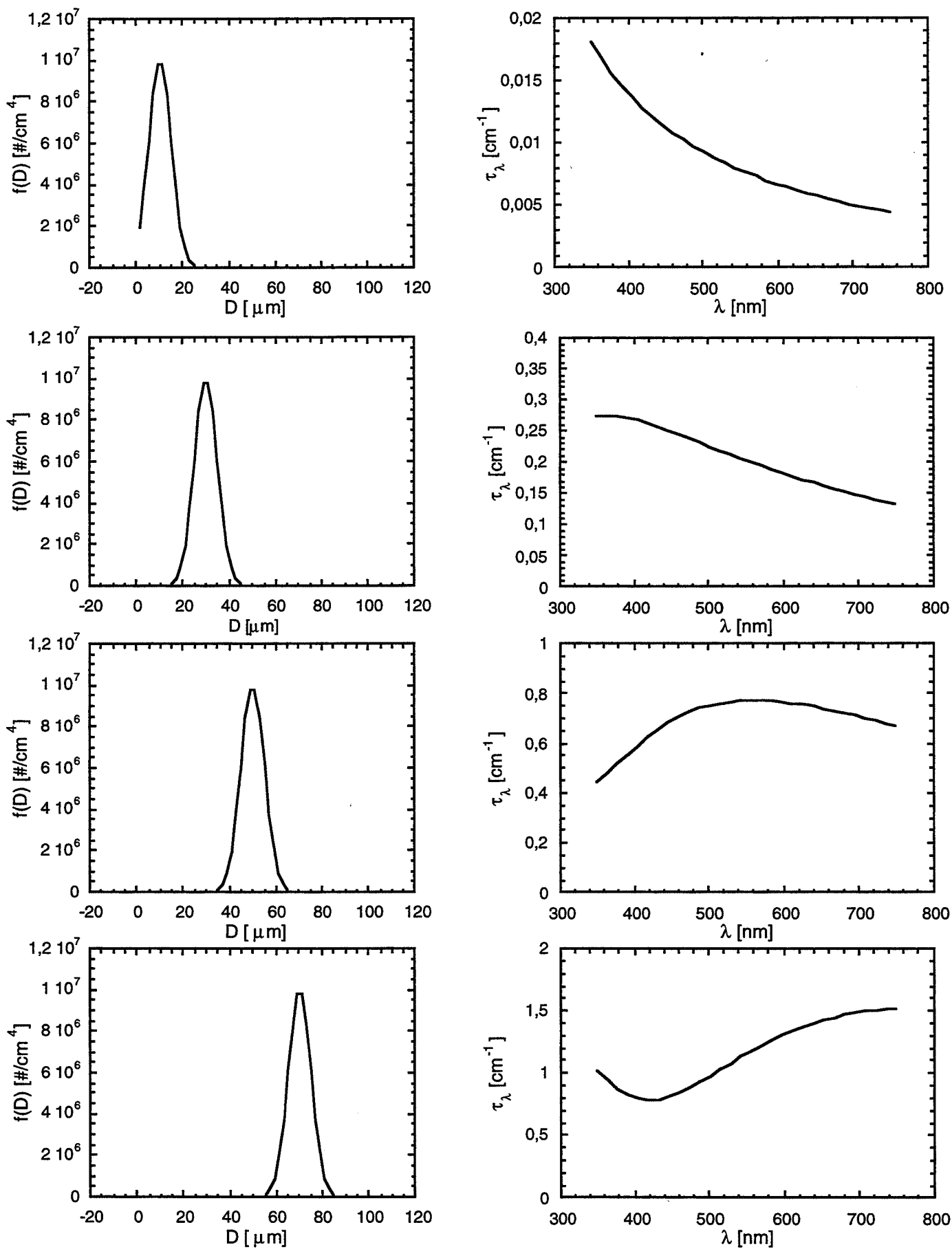


Figure 3.7  
 Effet du diamètre des particules d'hydrate  
 à 30 bars et  $1^\circ\text{C}$   
 sur l'allure du spectre de turbidité calculé

En conclusion, la distribution ne pourra être calculée en détail que pour les particules de tailles supérieures à 10  $\mu\text{m}$ . Ce calcul sera présenté dans la section 3.4.

Pour déceler des particules plus petites, il faudrait pouvoir effectuer des mesures à des longueurs d'ondes inférieures, c'est-à-dire dans le domaine Ultra Violet .

## 3.4 L'obtention de la distribution granulométrique

### 3.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans la description de l'appareillage, celui-ci permet d'obtenir la valeur de la turbidité pour M longueurs d'ondes différentes se répartissant dans le spectre UV-Visible. Pour chacune de ces longueurs d'ondes, la turbidité s'exprime par la relation [3.6] :

$$\tau_{\lambda} = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} Q_{sca}(\lambda, D, m_{\lambda}) D^2 f(D) dD$$

Cet ensemble de valeurs définit le vecteur «turbidité» :  $T_M = (\tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \dots, \tau_{\lambda_M})$ .

L'équation précédente peut être identifiée à une équation intégrale de Fredholm du premier type dont le noyau est  $Q_{sca}(\lambda, D, m_{\lambda}) D^2$ . En supposant ensuite que les particules se localisent dans un intervalle de taille compris entre  $D_{\min}$  et  $D_{\max}$  que l'on décompose en (N-1) sous-intervalles, nous pouvons procéder à la discrétisation suivante :

$$\text{avec } \tau_{\lambda_j} = \sum_{i=1}^N a_{ji} f(D_i)$$

$$\text{et } D_i = D_{\min} + \frac{D_{\max} - D_{\min}}{N-1} (i-1) \quad [3.51]$$

$$a_{ji} = \frac{\pi}{4} Q_{sca}(\lambda_j, D_i, m) D_i^2 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{N-1}$$

On obtient ainsi un système matriciel à M longueurs d'onde et N valeurs de diamètres :

$$T_M = Af + err \quad \text{avec} \quad \begin{cases} T_M = [\tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \dots, \tau_{\lambda_M}]^t \\ A = \{a_{ji}\}_{j=1..M, i=1..N} \\ f = [f(D_1), f(D_2), \dots, f(D_N)]^t \end{cases} \quad [3.52]$$

*err* désigne l'erreur de mesure expérimentale et l'erreur de discrétisation. L'égalité  $T_M = Af + err$  permet d'obtenir le spectre de turbidité si l'on suppose une allure granulométrique par une simple multiplication matricielle. Par contre le problème inverse est beaucoup plus redoutable. La matrice A est en effet très mal conditionnée dans la mesure où les petites et les grandes valeurs propres sont très différentes. L'inversion matricielle de ce système

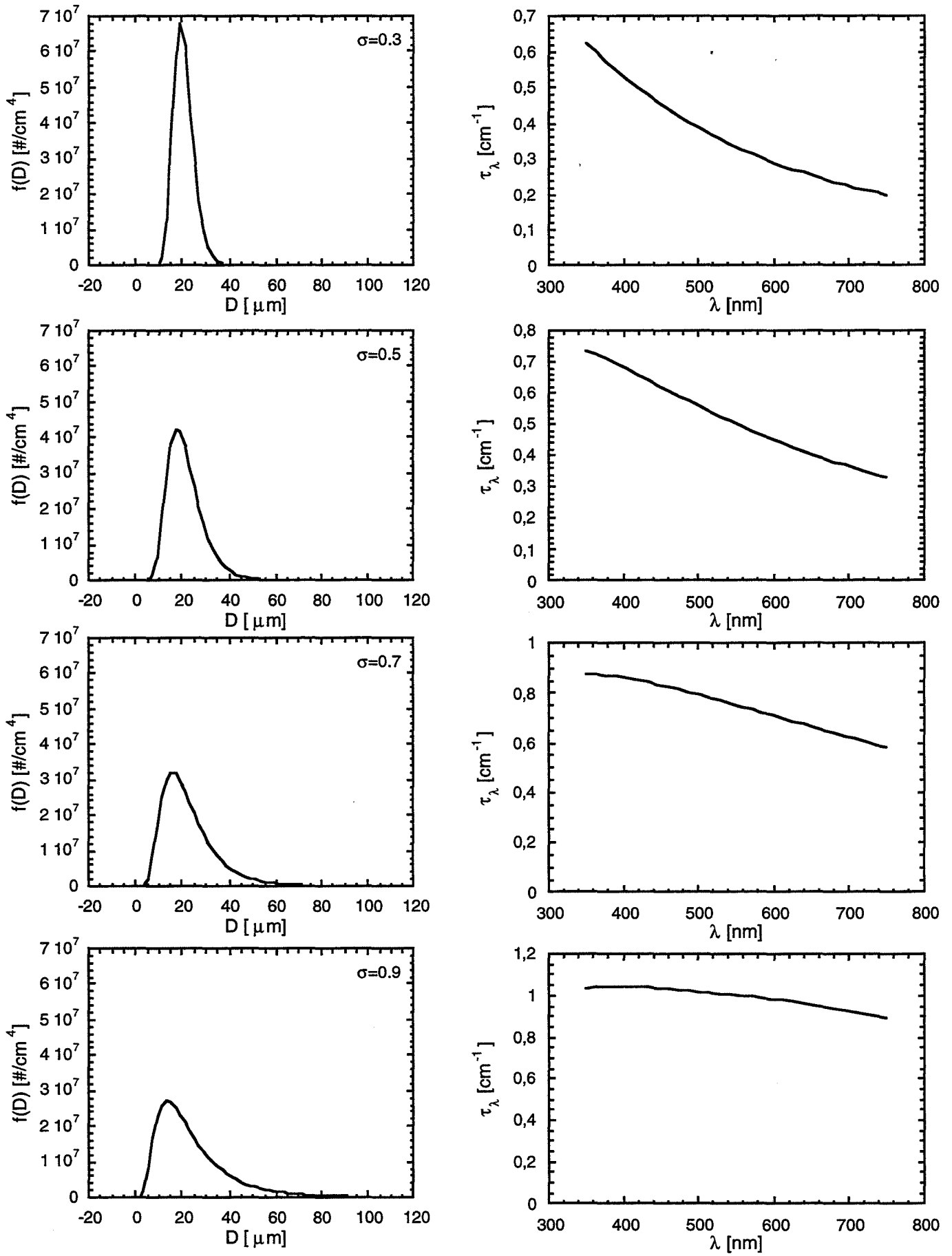


Figure 3.8  
 Effet de la polydispersité des particules d'hydrates  
 à 30 bars et 1 °C  
 sur l'allure de spectre de turbidité calculé

conduit alors à des résultats incohérents : la présence d'une petite erreur *err* conduit à de grandes erreurs sur *f*.

### 3.4.2 Calcul d'un spectre de turbidité à partir de la répartition granulométrique

Nous présentons ici l'allure des spectres de turbidité en fonction d'une distribution granulométrique *f* connue. Il s'agit du calcul matriciel direct  $T_M = Af$ . Pour simplifier les calculs, on simule une distribution granulométrique monomodale lognormale. Cette distribution possède deux paramètres, le diamètre moyen  $D_p$  et l'écart type  $\sigma$ . Plus l'écart type est grand et plus la distribution est polydisperse :

$$f(D) = \frac{N_p}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} (\ln D - \ln D_p)^2\right) \quad [3.53]$$

La figure 3.7 présente l'allure des spectres de turbidité obtenus à partir de distributions granulométriques de dispersité identique et faible ( $\sigma=0,2$ ) mais de diamètres moyens différents (10, 30, 50 et 70  $\mu\text{m}$ ). On voit que dans le cas de granulométries peu dispersées, les allures des spectres turbidimétriques sont très différents.

La figure 3.8 présente l'allure des spectres de turbidité pour des granulométries de même diamètre moyen ( $D_p=20 \mu\text{m}$ ) mais de dispersion croissante. On remarquera que les spectres de turbidité s'aplatissent lorsque la polydispersité augmente. On constaterait le même comportement quel que soit le diamètre moyen. Ainsi, lorsque la dispersité est grande, les spectres de turbidité sont généralement plats et se ressemblent tous. Nous montrons ici une des limites de la technique qui est de ne pas pouvoir caractériser les suspensions trop polydisperses. En revanche, dans les autres cas, nous venons de voir que les spectres de turbidité sont très différents ce qui permet de poser le problème du calcul de la granulométrie à partir de l'allure du spectre de turbidité. Ce calcul fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.4.3 Calcul de la répartition granulométrique à partir du spectre de turbidité

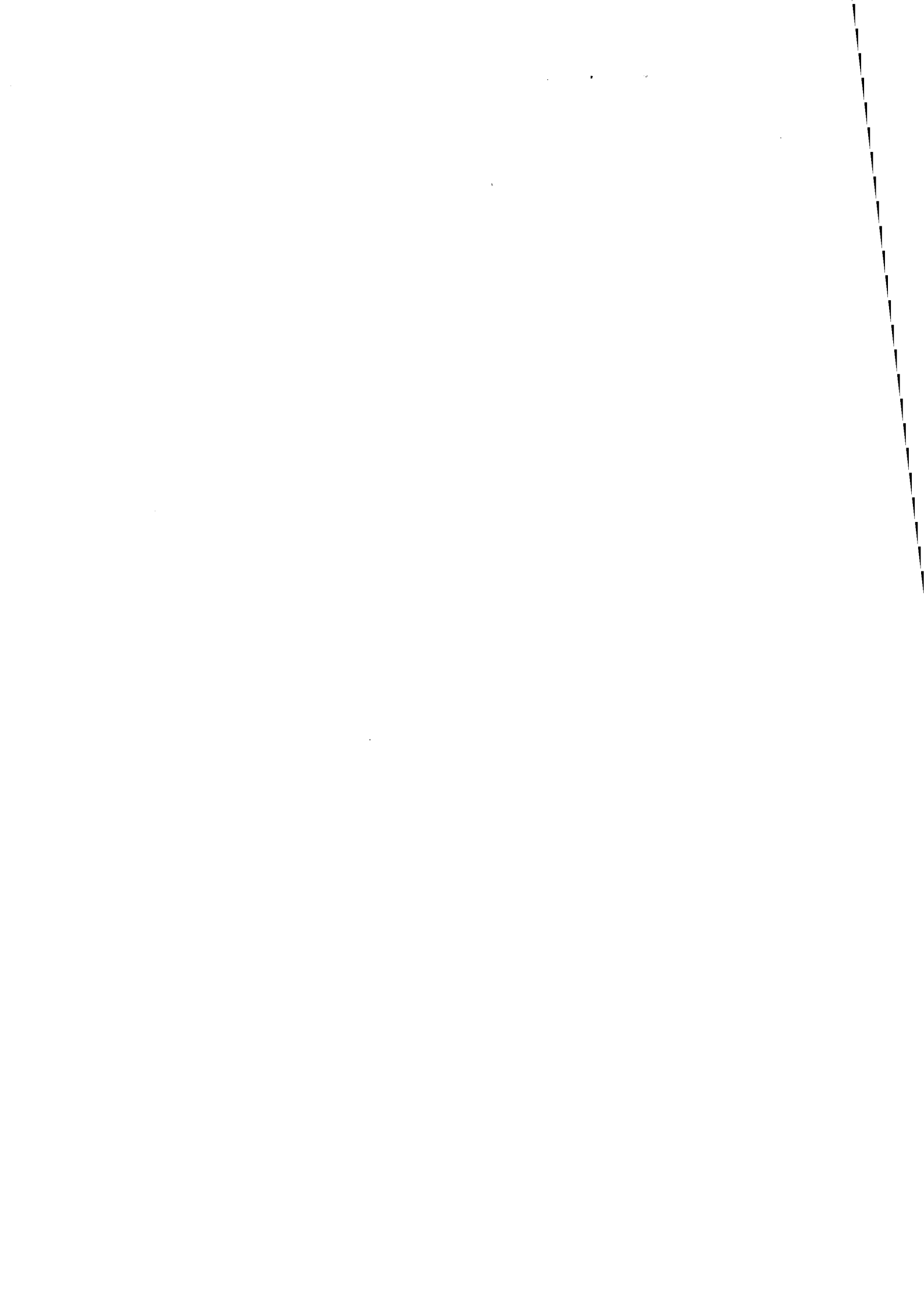
Nous avons vu que la recherche de la fonction de distribution granulométrique revenait à poser le problème sous la forme d'une égalité matricielle (équation 3.52) :

$$T_M = Af + err$$

$T_M$  est le vecteur des *M* valeurs turbidimétriques expérimentales, *f* est le vecteur des *N* valeurs granulométriques inconnues et *A* est la matrice *MxN* des noyaux de Fredholm. *err* est la valeur de l'erreur de discrétisation et de mesure.

Le modèle discret transforme le problème de la recherche de la distribution granulométrique en un problème algébrique. Dans le cas où *M* et *N* sont très différents, on cherche une solution par la méthode des moindres carrés, c'est-à-dire réalisant le minimum de  $|Af - T_M|^2$ , soit :





$$\hat{f} = (A^t \cdot A)^{-1} A^t T_M \quad [3.54]$$

Une telle solution a déjà été utilisée dans les études colorimétriques pour le calcul des concentrations dans une solution contenant plusieurs composés à partir du spectre d'absorption. Bien que cette solution soit simple dans le cas de la colorimétrie, nous avons vu que les petites erreurs expérimentales *err* peuvent créer de grandes erreurs sur le calcul de  $\hat{f}$ . On peut atténuer cette erreur en introduisant dans le problème original des moindres carrés une contrainte  $q(\hat{f})$  tenant compte d'une information connue ou supposée de la distribution, par exemple, contrainte de lissage ou contrainte de forme. Le problème de la minimisation des moindres carrés avec contrainte s'écrit :

$$\min_{\hat{f}} \left\{ |A\hat{f} - T_M|^2 + \gamma q(\hat{f}) \right\} \quad [3.55]$$

$q(\hat{f})$  est une fonction scalaire qui contient des informations connues à propos de la solution  $f$ .  $\gamma$  est un paramètre positif qui peut varier entre 0 et l'infini pour ajuster l'effet de  $q(\hat{f})$  sur la solution finale.

### 3.4.3.1 Contrainte de lissage

Suivant la démarche de TWOMEY (1977), d'autres auteurs (ELIÇABE et GARCIA-RUBIO, 1989; BRANDOLIN *et al*, 1991a et 1991b; CRAWLEY, 1994) proposent de pénaliser les distributions dont l'allure n'est pas lisse. Pour cela, on peut, par exemple, utiliser la somme :

$$q(\hat{f}) = \sum_{j=2}^{N-1} (2\hat{f}_j - \hat{f}_{j-1} + \hat{f}_{j+1})^2 \quad [3.56]$$

Lorsqu'il semble judicieux de supposer que la distribution est nulle aux bornes de l'intervalle granulométrique étudié, on complète  $q(\hat{f})$  par des termes additionnels pour obtenir (CRAWLEY, 1994) :

$$q(\hat{f}) = \beta^2 (\hat{f}_1^2 + \hat{f}_N^2) + \sum_{j=2}^{N-1} (2\hat{f}_j - \hat{f}_{j-1} + \hat{f}_{j+1})^2 \quad \text{avec } \beta \text{ grand } (\beta=1000) \quad [3.57]$$

La fonction scalaire  $q(\hat{f})$  peut s'exprimer sous la forme matricielle suivante :

$$q(\hat{f}) = \hat{f}^t \cdot H \cdot f \quad \text{avec } H=K^t \cdot K \quad [3.58]$$

Dans le cas où  $\beta=0$  (distribution non forcément nulle aux bornes), on obtient l'expression suivante pour  $K$  :

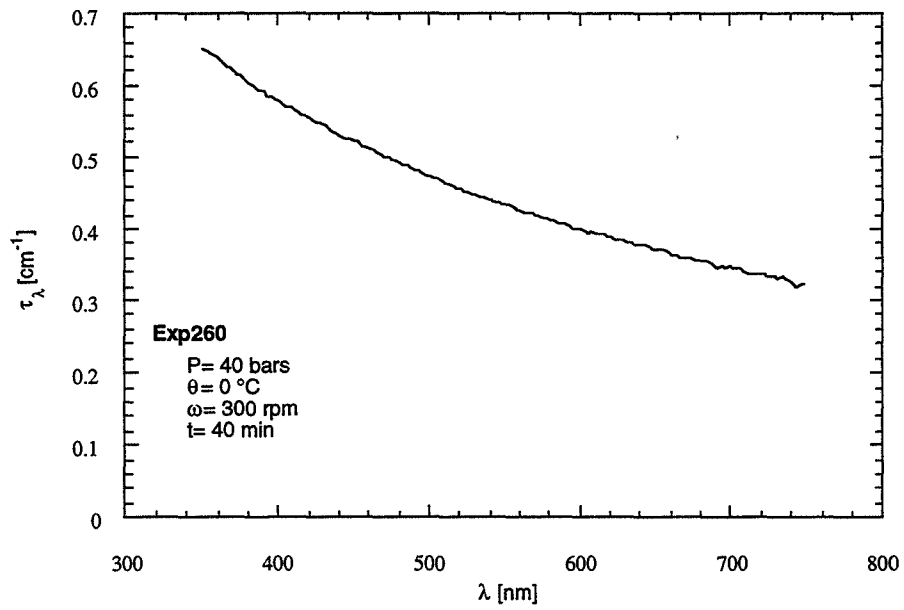


Figure 3.9  
Allure du spectre de turbidité source

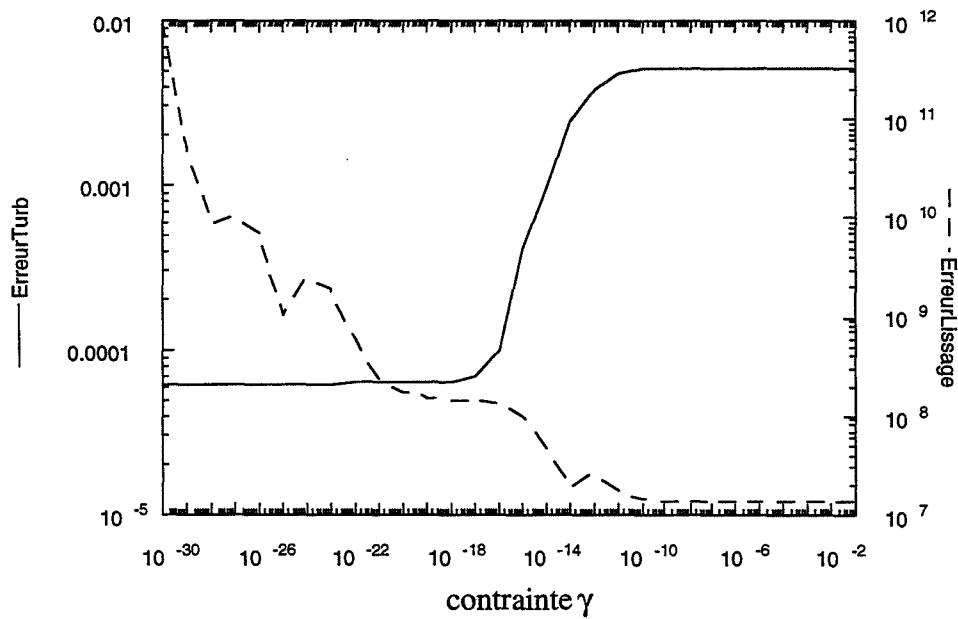


Figure 3.10  
Fonctions d'erreur sur la turbidité  
et d'erreur sur le lissage (d'après les deuxièmes différences)  
en fonction de la contrainte de lissage

$$K = \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & \\ & & \dots & & & \\ & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & 0 \end{bmatrix} \text{ pour les deuxièmes différences} \quad [3.59]$$

D'autres expressions de  $q(\hat{f})$  sont possibles selon que l'on exprime la contrainte sur les troisièmes ou les quatrièmes différences par exemple :

$$K = \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & \\ 1 & -3 & 3 & -1 & & \\ & 1 & -3 & 3 & -1 & \\ & & 1 & -3 & 3 & -1 \\ & & & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \text{ pour les troisièmes différences} \quad [3.60]$$

$$K = \begin{bmatrix} 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & \\ & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & \\ & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ & & & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \text{ pour les quatrièmes différences} \quad [3.61]$$

Quelle que soit la matrice K choisi, la solution  $\hat{f}$  peut être maintenant trouvée par :

$$\hat{f} = (A^t \cdot A + \gamma H)^{-1} A^t T_M \quad [3.62]$$

Le calcul de  $\hat{f}$  est alors une simple multiplication matricielle, opération très rapide et simple. Cela permet le calcul d'une distribution granulométrique en temps réel, une fois choisi le paramètre  $\gamma$ .

### Influence du paramètre de contrainte $\gamma$

La figure 3.9 présente l'allure d'une spectre de turbidité expérimental mesuré après 40 min de cristallisation de l'hydrate de méthane à 40 bars, 0 °C et 300 rpm. La turbidité mesurée présente une allure décroissante en fonction de la longueur d'onde. Cette allure est caractéristique des spectres que nous avons obtenus.

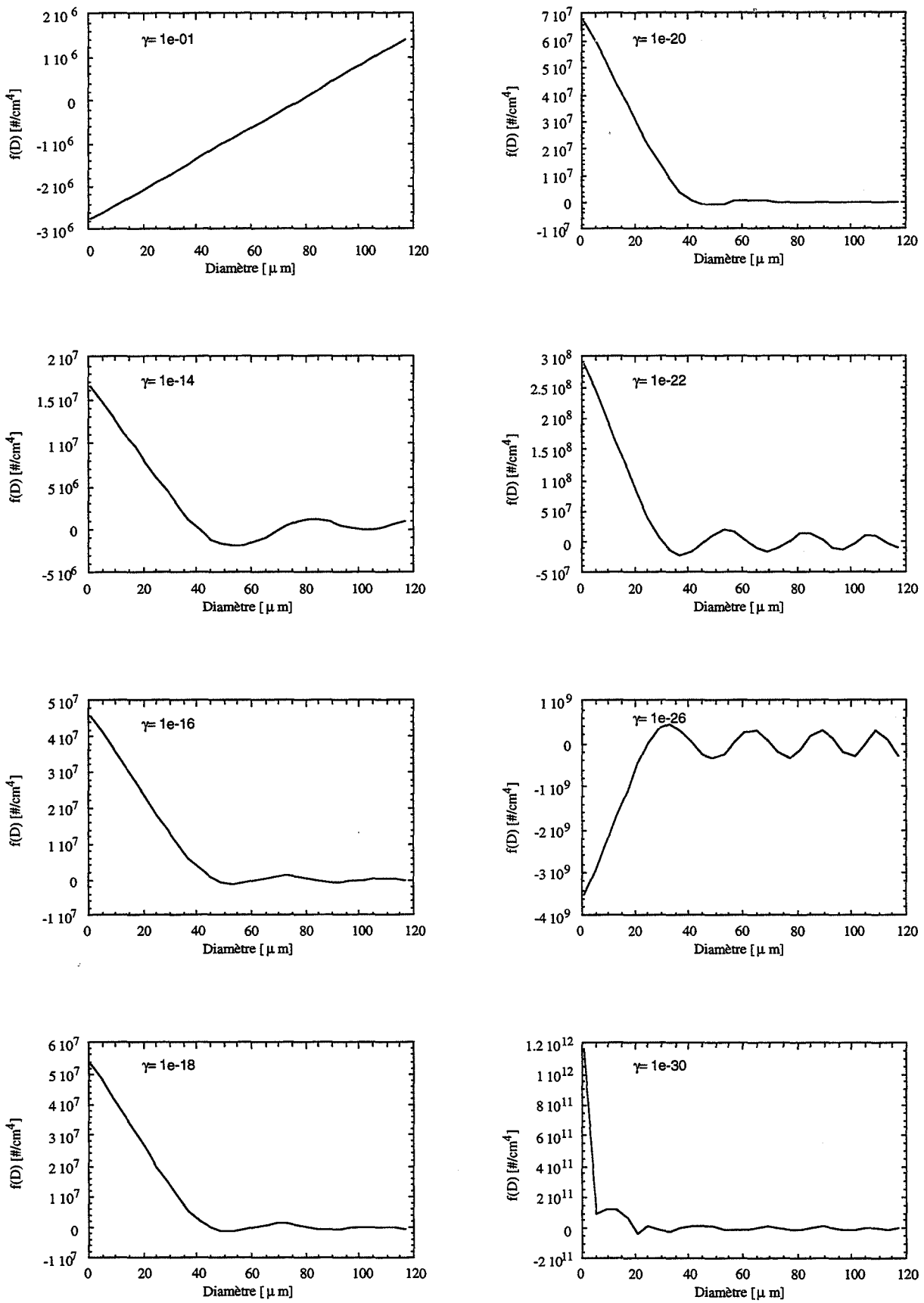


Figure 3.11  
 Allure des distributions granulométriques  
 en fonction de la contrainte de lissage  
 (lissage suivant la mesure des deuxièmes différences)

À partir de ce spectre de turbidité, nous avons calculé les distributions en taille des particules en fonction de la valeur du paramètre  $\gamma$  et en utilisant une contrainte de lissage d'après la mesure des deuxièmes différences. Cette erreur de lissage s'écrit :

$$\text{Erreur Lissage} = \sqrt{\sum_{i=2}^{N-1} (2\hat{f}_i - \hat{f}_{i-1} + \hat{f}_{i+1})^2} \quad [3.63]$$

À partir des distributions en taille ainsi calculées, nous avons calculé l'allure du nouveau spectre de turbidité que nous comparons à l'allure du spectre de turbidité expérimental. Nous effectuons alors une mesure de l'erreur entre les deux spectres de turbidité sous la forme :

$$\text{Erreur Turbidité} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M (\tau_{\lambda_j}^{\text{exp}} - \tau_{\lambda_j}^{\text{calc}})^2}{\sum_{j=1}^M (\tau_{\lambda_j}^{\text{exp}})^2}} / M^2 \quad [3.64]$$

La figure 3.10 montre l'effet de  $\gamma$  sur la distribution granulométrique obtenue et la figure 3.9 montre l'erreur entre turbidité expérimentale et turbidité calculée ainsi que l'erreur de lissage.

Lorsque  $\gamma$  est très petit ( $\gamma = 10^{-30}$  et  $\gamma = 10^{-26}$ ), l'effet de la contrainte de lissage est négligeable et la granulométrie obtenue résulte du calcul matriciel sans contraintes : le résultat est alors complètement incohérent. L'écart entre les turbidités expérimentales et théoriques est minimal mais l'erreur sur le lissage est maximale.

À l'inverse, lorsque  $\gamma$  est très grand ( $\gamma = 10^{-1}$ ), la contrainte de lissage devient prépondérante et l'erreur de lissage minimale. Par contre l'écart entre turbidité expérimentale et théorique est maximal. La solution granulométrique obtenue ne tient aucun compte de l'information turbidimétrique mais correspond à une distribution granulométrique la plus lisse possible. Ce comportement s'observe pour les valeurs de  $\gamma$  supérieures à  $10^{-16}$ . Sur la figure 3.10, on voit en effet une augmentation brutale de l'erreur entre les turbidités au delà de cette valeur. Les distributions granulométriques n'ont alors plus de sens.

Sur la figure 3.10, on voit qu'il existe un intervalle de valeurs de  $\gamma$  comprises entre  $10^{-20}$  et  $10^{-16}$  pour lesquelles l'erreur de lissage et l'écart entre les turbidités sont faibles. Les distributions granulométriques obtenues avec ces valeurs de  $\gamma$  (figure 3.11) présentent toutes la même allure décroissante. Les oscillations qui apparaissent pour  $\gamma = 10^{-22}$  témoignent de ce que la répartition est de moins en moins tenue par la contrainte de lissage. Les valeurs de  $\gamma$  conduisant à une réponse granulométrique cohérente sont donc comprises entre  $10^{-20}$  et  $10^{-16}$ .

### **Influence de la matrice de contrainte**

La figure 3.12 présente l'allure de la distribution granulométrique obtenue en fonction de différentes matrices de lissage : contrainte par les deuxièmes différences, troisièmes différences ou quatrièmes différences.

On remarquera que les différentes solutions granulométriques tendent à s'accorder pour les diamètres de particules supérieurs à  $20 \mu\text{m}$  tandis que l'on trouve des différences importantes en dessous de cette valeur. Ce comportement peut s'expliquer à partir du

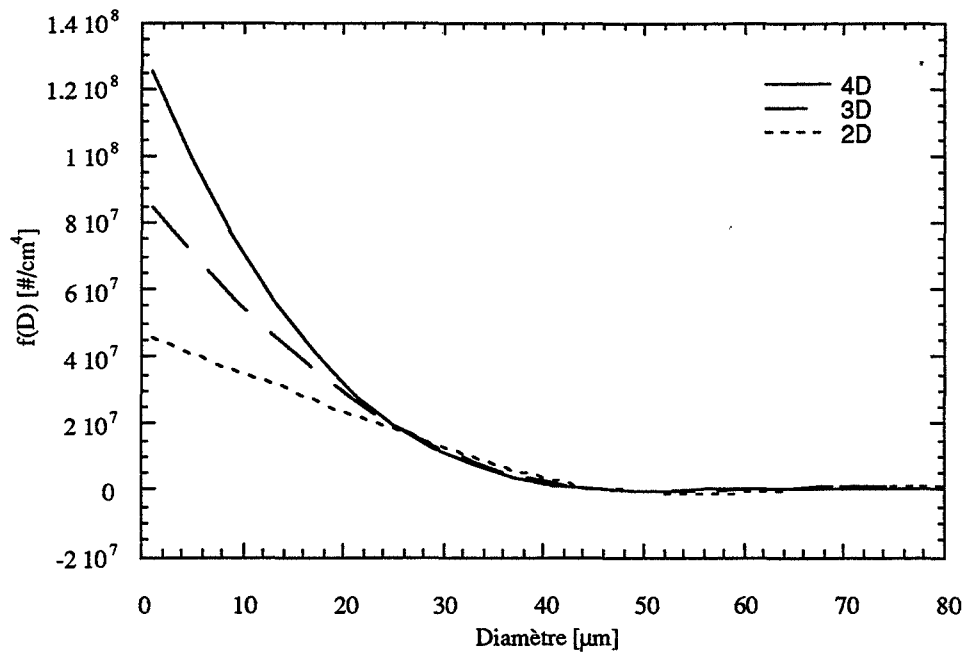


Figure 3.12  
Répartitions granulométriques obtenues pour différentes contraintes de lissage  
2D : lissage suivant les deuxièmes différences  
3D : lissage suivant les troisièmes différences  
4D : lissage suivant les quatrièmes différences

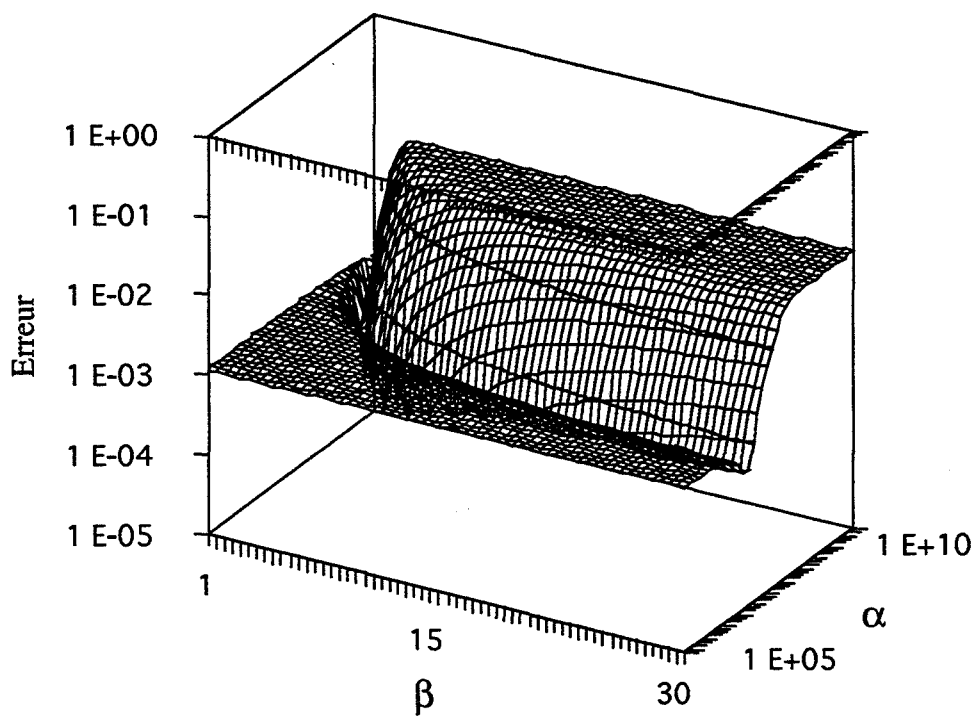


Figure 3.13  
Erreur en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$   
lors du calcul granulométrique avec une contrainte de  
forme du type exponentielle décroissante

raisonnement que nous avons tenu au paragraphe §3.3.3. En dessous de 20  $\mu\text{m}$  (mais surtout de 10  $\mu\text{m}$ ), il est impossible de faire une mesure de la répartition granulométrique parce que les particules se trouvent dans le domaine de diffusion de Gans. On ne peut faire seulement qu'une mesure du moment d'ordre 4 de la distribution granulométrique et l'allure de la répartition provient de l'allure induite par la contrainte de lissage.

En effet, la contrainte de lissage revient à imposer une contrainte de forme cachée : répartition granulométrique linéaire pour les deuxièmes différences, répartition parabolique pour les troisièmes différences, et répartition hyperbolique pour les quatrièmes différences.

En conclusion, nous voyons l'importance du choix de la contrainte de lissage sur le résultat granulométrique. Si l'on désire s'échapper d'une contrainte de lissage polynomiale parce que l'on a une idée très précise sur la forme de la répartition, on peut utiliser une contrainte de forme dont la méthode est présentée au paragraphe suivant.

### 3.4.3.2 Contrainte de forme

Pour des raisons théoriques ou bibliographiques, on peut avoir une idée de l'allure de la courbe de répartition granulométrique. Il est alors judicieux (mais très coûteux en temps de calcul) d'introduire une contrainte de forme dans le problème original des moindres carrés :

$$\hat{f} = (A^t \cdot A + \gamma I)^{-1} (A^t T_M + \gamma h) \quad [3.64]$$

I est la matrice unité. Le vecteur h est est vecteur directeur contenant une allure granulométrique supposée  $h = [h(D_i)]_{i=1..N}$ .

Le problème de cette méthode est que la solution supposée h doit s'approcher au plus près de la solution réelle. Dans le cas contraire, la solution granulométrique obtenue par cette méthode présente de très fortes oscillations autour de la solution imposée.

Ainsi, si l'on suppose une répartition granulométrique ayant la forme d'une exponentielle décroissante (cas classique du réacteur MSMR), le vecteur h s'écrit sous la forme :  $h = [\alpha \exp(-D_i/\beta)]_{i=1..N}$ . Si les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  choisis pour le calcul de la distribution granulométrique imposent une distribution éloignée de la solution réelle, alors la distribution calculée aura une forme incohérente. Il convient d'ajuster  $\alpha$  et  $\beta$  pour que l'on trouve une solution qui minimise l'écart entre les turbidités expérimentales et calculées ( $\epsilon_{\text{turb}}$ ), mais qui minimise également l'erreur de forme entre  $\hat{f}$  et h ( $\epsilon_{\text{forme}}$ ).

$$\epsilon_{\text{turb}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^M (\tau_{\lambda_j}^{\text{exp}} - \tau_{\lambda_j}^{\text{calc}})^2}{\sum_{j=1}^M (\tau_{\lambda_j}^{\text{exp}})^2} / M^2 \quad [3.65]$$

$$\epsilon_{\text{forme}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{f}(D_i) - h(D_i))^2}{\sum_{i=1}^N h(D_i)^2} / N^2 \quad [3.66]$$

Nous définissons l'erreur globale comme  $(\epsilon_{\text{turb}} + \epsilon_{\text{forme}}) / (\epsilon_{\text{turb}} \cdot \epsilon_{\text{forme}})$ . La figure 3.13 présente l'allure de l'erreur en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ . On remarquera que le minimum se situe dans une vallée étroite. Le fond de la vallée est assez plat.



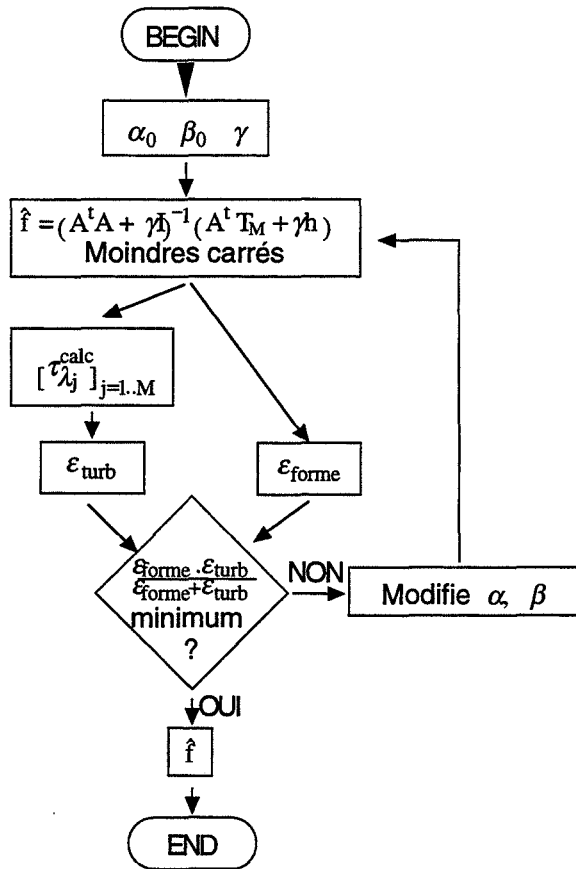


Figure 3.14  
Méthode pour la recherche des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$   
de la contrainte de forme

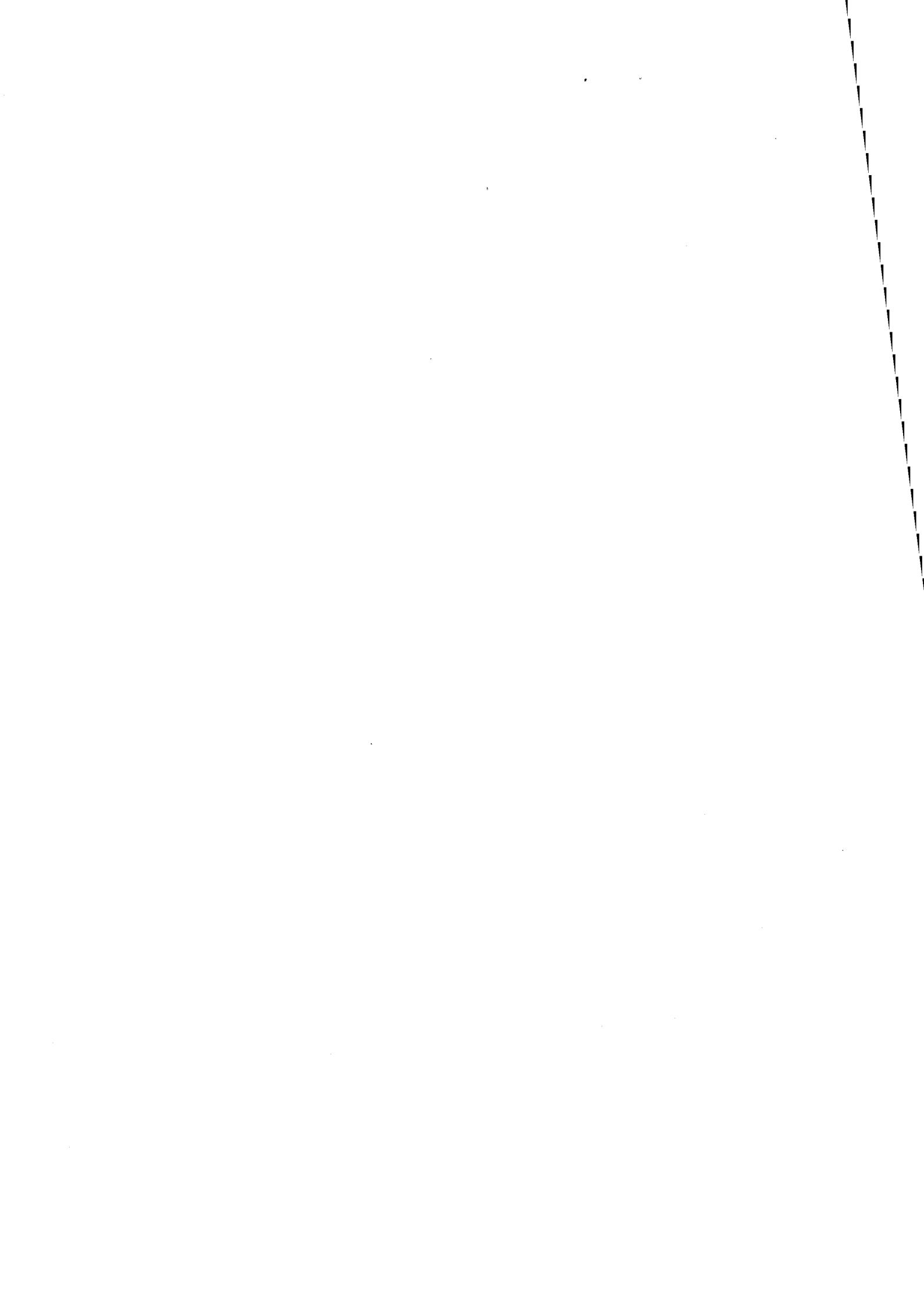
Pour trouver les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  du minimum, nous avons utilisé une procédure de minimisation utilisant la méthode de Powell. Cette méthode est l'une des plus avancées. Elle est basée sur la recherche vectorisée qui s'effectue toujours dans la direction du minimum. Pour une fonction quadratique, Powell a montré que le résultat est obtenu en deux itérations. Cependant, appliquée à notre surface 3D (figure 3.13), la méthode atteint rapidement la vallée, puis se déplace lentement au fond. La recherche est d'autant plus lourde que chaque nouvelle mesure de l'erreur en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  implique un lourd calcul matriciel par la méthode des moindres carrés (figure 3.14). La recherche du minimum peut alors prendre jusqu'à 30 minutes avec un ordinateur équipé d'un processeur 486 DX2 à 66 MHz d'horloge. Nous avons utilisé cette méthode lorsque les spectres de turbidité étaient pauvres en information, c'est-à-dire lorsqu'ils étaient trop plats et que la méthode de calcul avec une contrainte de lissage ne donnait pas de résultat.

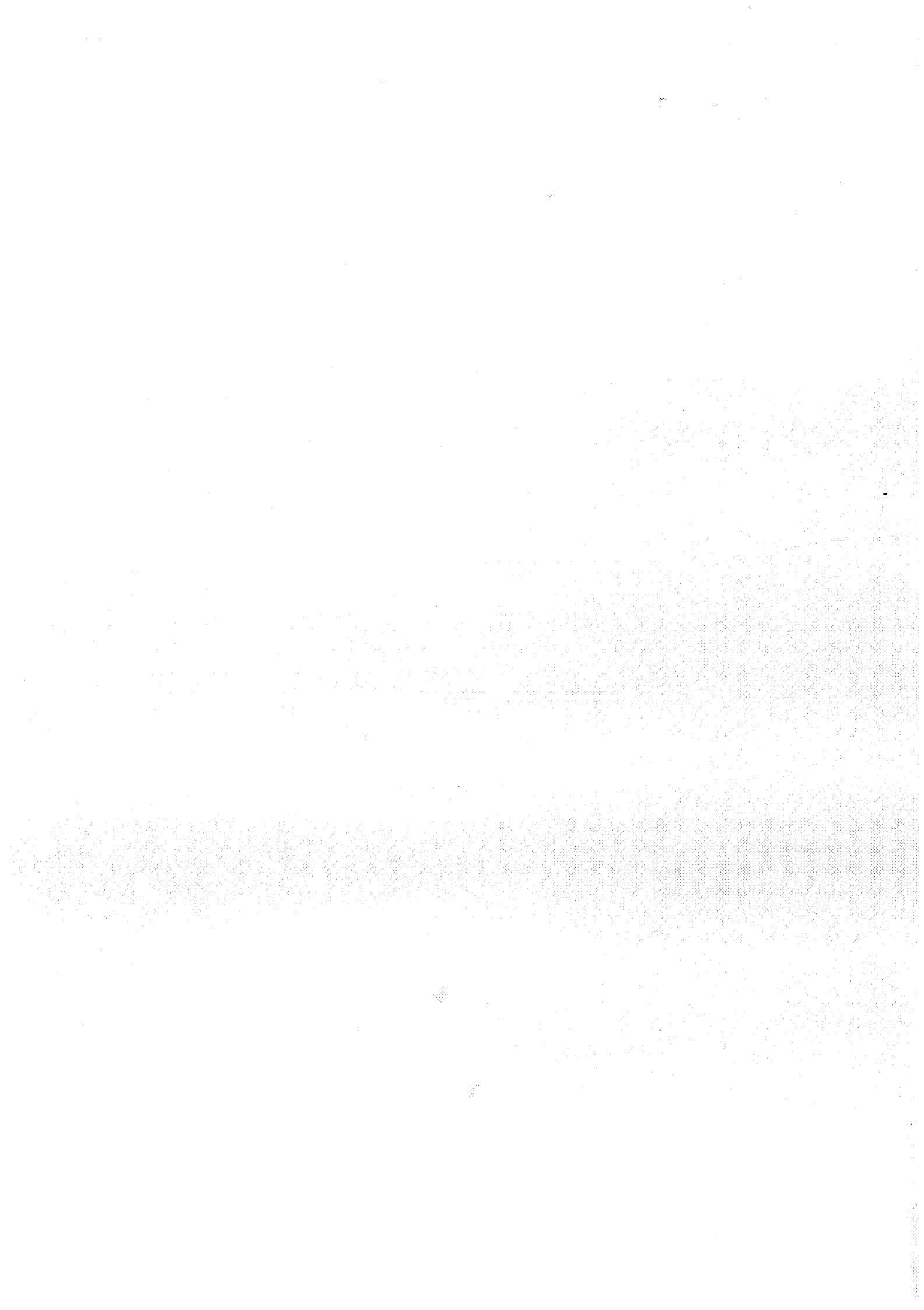
Il existe donc un certain arbitraire dans le choix de la méthode et de la contrainte d'inversion. Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé, soit une contrainte de lissage suivant les différences troisièmes, soit une contrainte de forme de type exponentielle décroissante. Ces deux méthodes donnent des résultats voisins qui sont assez largement confirmés par les résultats de la simulation du chapitre 5. Une autre confirmation de la validité de la méthode est la similitude de la forme de nos courbes  $f(D)$  avec celles obtenues par NZIHOU (1994).

#### **3.4.4 Conclusion sur l'analyse granulométrique**

La recherche de la distribution en taille des particules à partir des propriétés optiques de diffusion de la lumière présente un certain nombre de limites : les calculs effectués sur les données expérimentales sont lourds (fonctions de Bessel, matrices importantes) et nécessitent des subtilités d'analyse numérique que nous avons présentées mais que les constructeurs de granulomètres (CILAS, MALVERN, HORIBA, LEEDS, NORTHRUP, COULTER, SYMPATHEC, FRITSH) ne dévoilent pas. D'où le caractère de « boîte noire » de ces appareils, qui demeure un obstacle dans la comparaison des résultats.

Nous disposons maintenant d'un outil dont nous connaissons les limites et qui permet une analyse granulométrique à partir d'hypothèses que nous maîtrisons.







## Chapitre 4

# Résultats expérimentaux

Ce chapitre se décompose en trois parties consacrées à chacune des étapes de la formation des hydrates de méthane :

- dissolution du méthane gazeux dans la phase liquide et mise en état de sursaturation de la phase liquide,
- germination des premiers cristaux à partir d'une phase liquide homogène,
- germination/croissance/agglomération de la suspension.

Nous présenterons les résultats expérimentaux et les interprétations des processus lorsque ceux-ci peuvent être étudiés isolément.

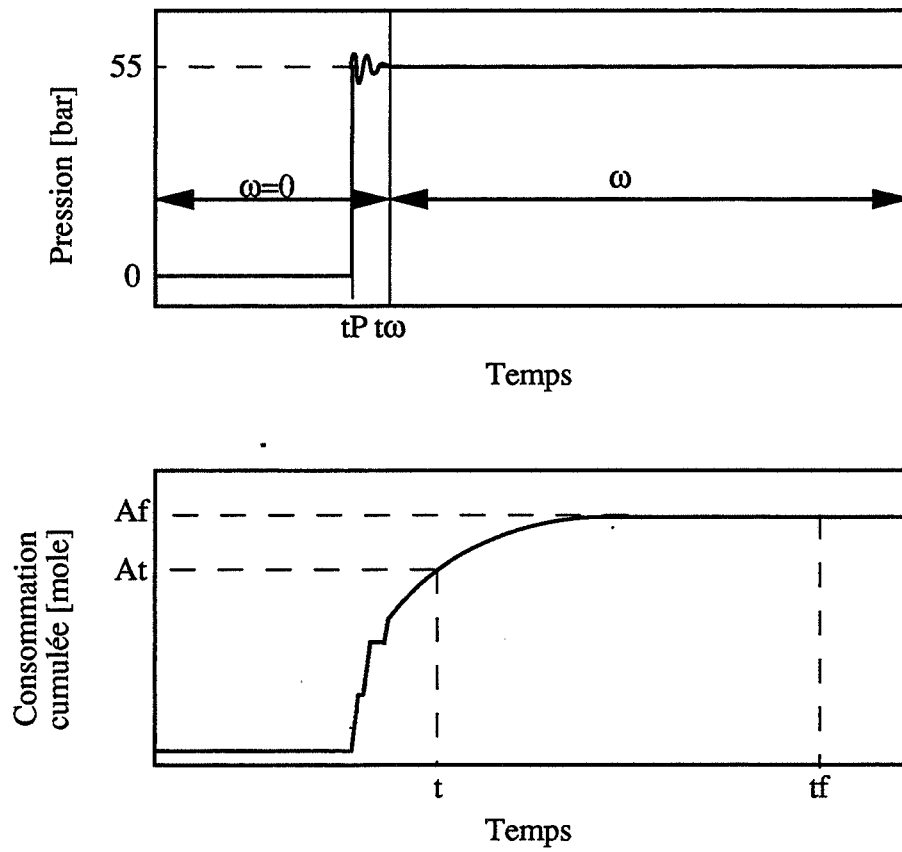


Figure 4.1  
 Protocole opératoire du suivi de la consommation lors de la solubilisation du méthane

## 4.1 Étude de la dissolution du méthane dans la phase liquide avant la germination

Les expériences que nous présentons ont toutes été conduites à la température de 1 °C. Elles consistent à porter brutalement la solution eau liquide/méthane gazeux depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression d'exercice de 55 bars. On opère à agitation constante et on étudie la cinétique de consommation en méthane qui est représentative de la cinétique de dissolution du gaz.

### *Protocole opératoire*

La figure 4.1 présente l'allure de la consommation cumulée  $A$  en fonction du temps suite à la mise en pression. À l'instant  $t_p$  de la mise en pression, l'expérimentateur ouvre manuellement la vanne d'arrivée des gaz de façon à porter la pression depuis la pression atmosphérique jusqu'à 55 bars. Cette opération se fait en moins de 1 minute et les gaz sont donc fortement comprimés. La température s'élève rapidement puis diminue au contact des parois froides. Bien que le débitmètre massique soit en fonctionnement, il ne peut compenser la demande en méthane résultant du refroidissement des gaz. L'expérimentateur doit compenser en ouvrant la vanne d'arrivée du méthane. Les oscillations apparaissant sur la courbe du suivi de la pression correspondent à cette étape.

Lorsque la pression est stabilisée (temps  $t_\omega$ ), l'agitation est lancée et on mesure alors le signal de consommation relatif à la solubilisation du méthane dans la phase liquide.

### *Résultats expérimentaux*

La figure 4.2 présente les courbes  $\ln\left[\frac{(A_f - A_{t_\omega})}{(A_f - A_t)}\right]$  en fonction du temps pour différentes valeurs de l'agitation comprises entre 200 et 700 rpm. La température est de 1 °C.  $A_t$  représente la valeur de la consommation cumulée en méthane en fonction du temps,  $A_f$  la valeur de palier, et  $A_{t_\omega}$  la valeur prise juste après que la pression soit stabilisée.

### *Interprétations*

Nous avons vu au chapitre 1 que la vitesse de solubilisation répond à une formulation du type :

$$\frac{r}{V} = k_L \cdot a \cdot (C_{\text{ext}} - C)$$

$r$  est la vitesse de dissolution [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $V$  est le volume de liquide [ $\text{cm}^3$ ] et  $k_L$  est le coefficient de transfert de masse côté liquide [ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $C_{\text{ext}}$  [ $\text{mole}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] est la concentration à l'interface et  $C$  [ $\text{mole}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] est la concentration dans le volume du liquide.

L'allure de la courbe de la consommation cumulée  $A$  en fonction du temps  $t$  s'explique simplement. Au début, en  $t_\omega$ , la solution n'est pas chargée en méthane. La pente de la courbe, proportionnelle à la force motrice ( $C_{\text{ext}} - C$ ) est alors importante. Lorsque le temps augmente, la



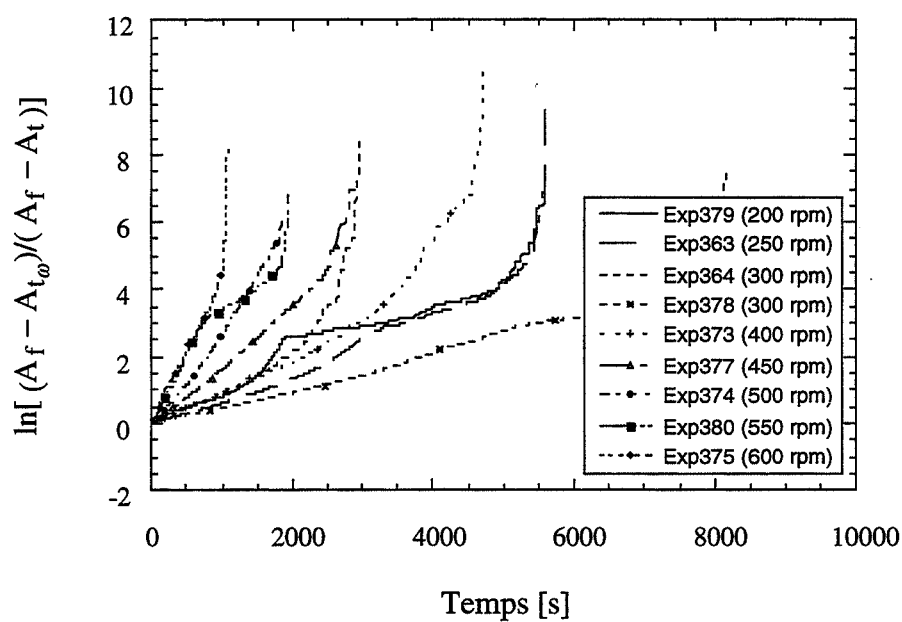


Figure 4.2

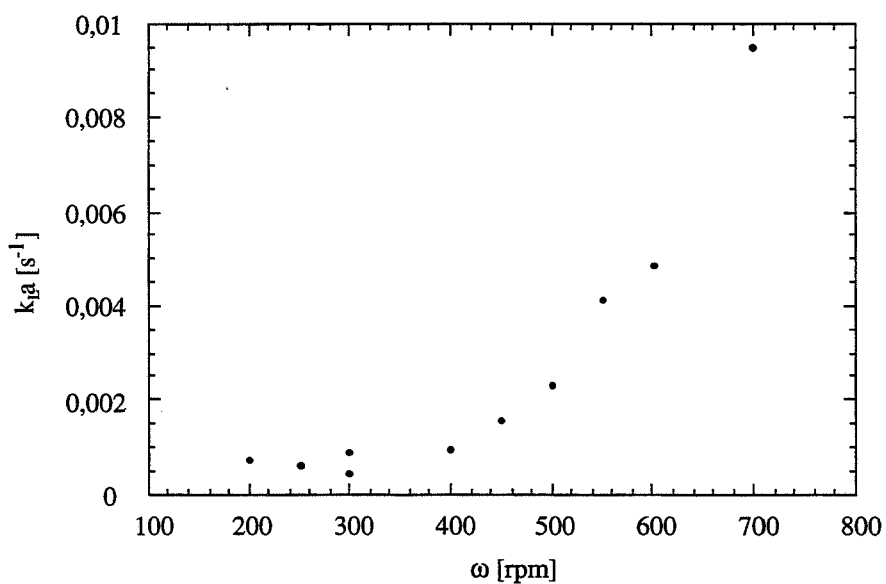


Figure 4.3  
 Influence de la vitesse d'agitation  $\omega$  sur le transfert  
 du méthane gazeux vers la phase liquide  
 ( $P=55$  bars,  $\theta=1$  °C,  $V= 1000$  ml)

solution se charge et la force motrice diminue pour finalement s'annuler lorsque l'équilibre est atteint.

On note  $t_f$  le temps correspondant à l'atteinte du palier. La consommation en méthane lue correspond à la consommation due à la solubilisation du méthane à laquelle s'ajoute une consommation parasite correspondant à la mise en pression et à sa stabilisation. Cependant on peut écrire que :

$$(C_{\text{ext}} - C_t) \cdot V = A_f - A_t$$

Ainsi

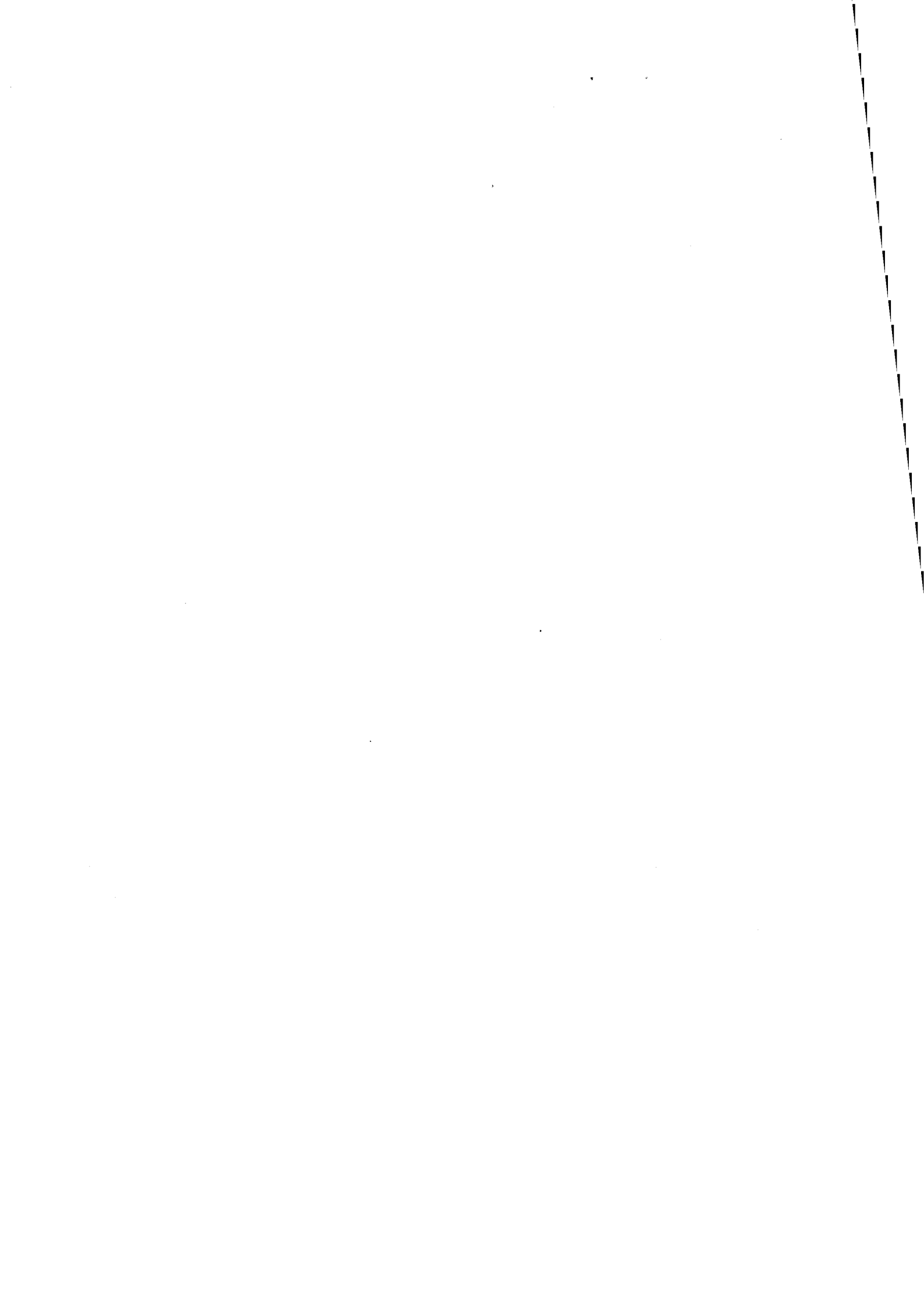
$$\frac{dA_t}{dt} = k_L \cdot a \cdot V \cdot (C_{\text{ext}} - C_t) = k_L \cdot a \cdot (A_f - A_t)$$

On intègre cette relation entre le temps  $t_\omega$  qui marque le début de l'agitation et le temps  $t$ , on obtient la relation :

$$\ln \frac{A_f - A_{t_\omega}}{A_f - A_t} = k_L \cdot a \cdot (t - t_\omega)$$

On trace la courbe  $\ln(A_f - A_{t_\omega} / A_f - A_t)$  en fonction du temps (figure 4.2). On remarquera que quelle que soit l'agitation, les courbes sont linéaires sur les premiers instants (leur pente permet de déterminer la valeur de  $k_L \cdot a$  pour la vitesse d'agitation  $\omega$  considérée) puis perdent leur linéarité. Cette perte de linéarité s'observe lorsque la valeur de  $A_t$  devient voisine de la valeur du palier  $A_f$ . L'intégrateur qui permet de calculer la différence  $A_f - A_t$  n'est pas suffisamment précis. Cette valeur de  $(A_f - A_t)$  placée au dénominateur conduit à une grande erreur sur la valeur de  $\ln(A_f - A_{t_\omega} / A_f - A_t)$ , ce qui explique l'allure finale des courbes.

Le calcul de  $k_L \cdot a$  est donc effectuée sur la partie linéaire des courbes. Le graphe 4.3 exprime la valeur de la constante de transfert en fonction de la vitesse d'agitation  $\omega$ . On constate que entre 0 et 400 rpm, la constante de transfert reste très petite et pratiquement constante. Au delà de cette valeur,  $k_L \cdot a$  est une fonction affine de l'agitation. Ce comportement est cohérent avec la bibliographie qui présentait des courbes semblables (METHA, 1971; SRIDDHARANEHT, 1976).



## 4.2 Étude de la germination à partir d'une phase liquide claire

Lorsque le système eau liquide/méthane gazeux est porté dans la zone de formation des hydrates, l'apparition des cristaux n'est généralement pas immédiate et peut prendre de quelques minutes à quelques heures ou ne jamais se produire compte tenu du délai d'attente de l'expérimentateur.

Ce paragraphe se consacre à l'étude de la germination à partir d'une eau phase liquide claire dépourvue de tout cristal après que la solution soit complètement sursaturée en méthane.

### 4.2.1 Germination primaire

*Rappel du protocole opératoire (cf. § 2.3.1)*

L'étude de la germination primaire se fait à partir d'une eau claire. Tous les cristaux d'hydrate formés lors d'une l'expérience précédente ont été totalement dissociés grâce à une étape de dissociation conduite à basse pression (20 bars) et haute température (20 °C). Ensuite, la solution est refroidie de A (20 bars, 20 °C) jusqu'en I (20 bars, 1 °C) puis la pression est brutalement augmentée pour porter le point de fonctionnement en J qui se situe dans la zone de formation.

L'expérimentation consiste à faire varier la pression en J et à étudier le temps de latence correspondant en fonction de la sursaturation S.

*Résultats expérimentaux*

La figure 4.4 montre trois séries d'expériences menées à la même température voisine de 1 °C. Chaque série ( a (série 1 et série 2) b et c) est effectuée après un nouveau remplissage avec une eau parfaitement pure.

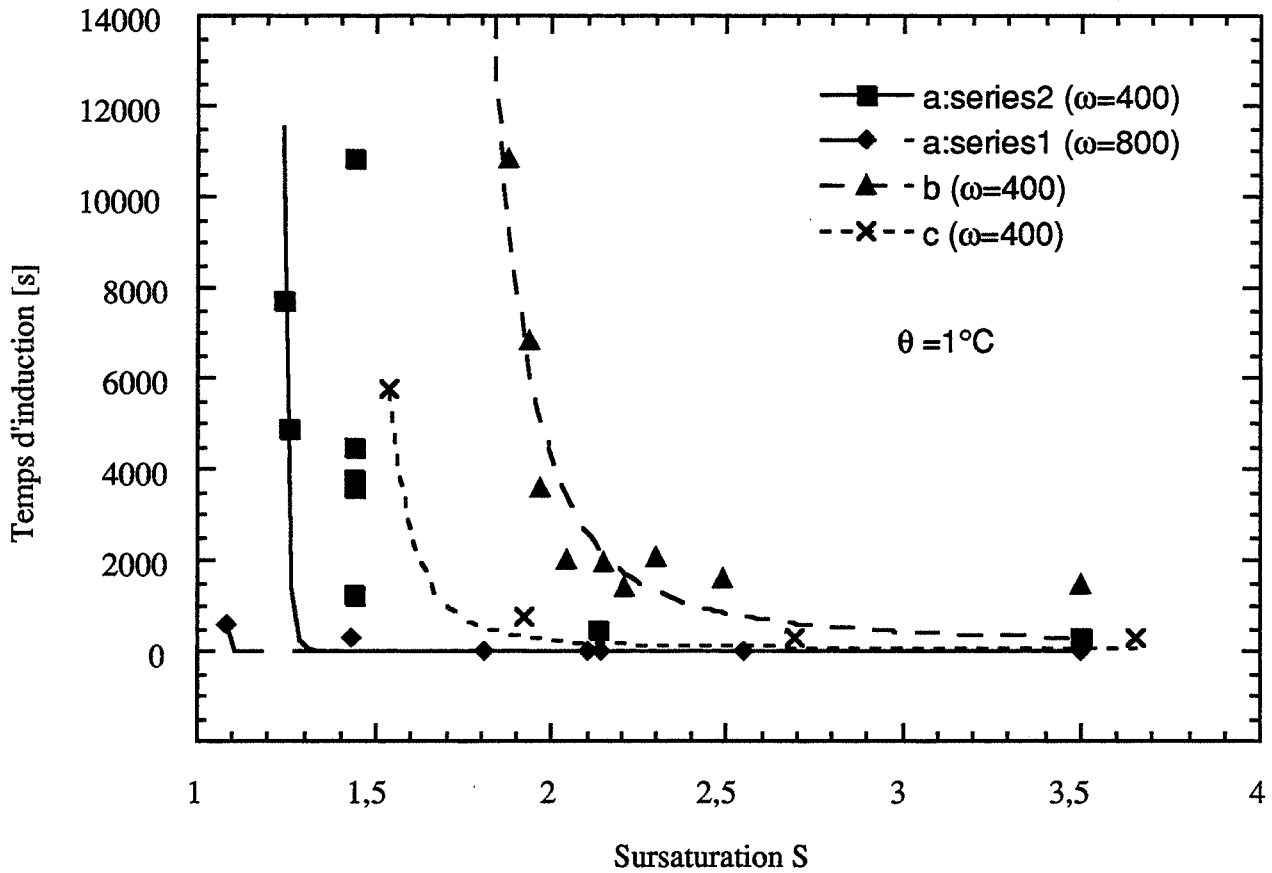
*Interprétation*

Nous avons vu au chapitre 1 que le temps de latence dans le cas de la germination primaire était fonction de la sursaturation S du milieu :

$$t_g = \frac{1}{J_0 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S}\right)} \quad \text{avec} \quad B = \Psi \left( \frac{-16\pi\gamma^3 v_{(H)}^2 \mathcal{N}}{3R^3 T^3} \right)$$

$\Psi$  est le facteur d'activation catalytique,  $\gamma$  est la tension interfaciale, T est la température,  $v_{(H)}$  est le volume molaire de l'hydrate, R est la constante des gaz parfait et N est le nombre d'Avogadro.

La validation du modèle de Volmer pour la germination primaire des hydrates de méthane consiste à vérifier que le temps de latence répond au comportement que nous venons d'énoncer.



Conditions opératoires :

(a) series1 : A(20 b, 20 °C, 800 rpm) ; I(20b, 1°C, 800 rpm) ; J(P, 1°C, 800 rpm)

(a) series2 : A(20 b, 20 °C, 400 rpm) ; I(20b, 1°C, 400 rpm) ; J(P, 1°C, 400 rpm)

(b) et (c) : A(20 b, 20 °C, 400 rpm) ; I(20b, 1°C, 400 rpm) ; J(P, 1°C, 400 rpm)

figure 4.4  
Expression du temps de latence de la germination primaire  
en fonction de la sursaturation

Les séries a (série 2), b et c sont menées avec une même agitation de 400 rpm et présentent toutes la même allure. Il existe formellement une valeur critique de la sursaturation en dessous de laquelle le temps de latence est pratiquement infini, et au-dessus de laquelle il tend rapidement vers 0. Il est possible d'interpréter les points expérimentaux par un ajustement faisant varier  $B$  et  $J_0$ , ce qui est cohérent avec une germination de type primaire. Par contre, le fait que la valeur critique de la sursaturation soit différente pour chacune de ces trois expériences montre à l'évidence que nous observons une germination primaire de type hétérogène ( $\Psi < 1$ ), bien que l'eau initiale soit considérée comme parfaitement pure. Il faut souligner que l'agent «catalytique» peut être tout type d'interface (interface eau/gaz, eau/paroi, agent étranger). Ceci nous interdit de pouvoir observer la germination primaire de façon reproductible.

L'expérience a (série 1) a été effectuée avec une agitation plus énergique (800 rpm) et montre l'absence de valeur critique de la sursaturation. Cette simple constatation montre que le modèle de VOLMER, qui ne prend pas en compte le régime hydrodynamique, est très pratique pour expliquer qualitativement la présence des valeurs critiques lorsqu'elles existent, mais n'est pas prédictif.

Cependant, les courbes de la figure 4.2 permettent d'avoir une idée de la tension interfaciale hydrate/eau liquide. La valeur de  $B$  peut-être obtenue par interpolation des points expérimentaux. Dans l'expression de  $B$ , tous les paramètres sont connus à l'exception du facteur  $\Psi$  et de la tension interfaciale  $\gamma$ . Le volume molaire est connu ( $v_{\langle H \rangle} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot (\text{mole de CH}_4)^{-1}$ ) et la température est de 273,2 K. L'expérience la moins «catalysée» est celle dont la valeur critique de la sursaturation est la plus grande, c'est-à-dire l'expérience b

Pour avoir un ordre de grandeur de la valeur de la tension interfaciale, on peut supposer  $\Psi = 1$ . L'accord avec les points expérimentaux est obtenu pour  $B = 1,81$  d'où  $\gamma = 5,3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ . Cette valeur est nettement inférieure à la valeur de la tension interfaciale du système glace/eau liquide qui est de  $28 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ . Cela pourrait ainsi signifier que la germination est «catalysée» et que  $\Psi$  est différent de 1. Ainsi, si l'on prend la tension interfaciale égale à celle du système glace/eau, on trouve  $\Psi$  voisin de  $10^{-2}$ , ce qui montrerait que la germination est fortement activée ou que le simple modèle de VOLMER n'est pas applicable.

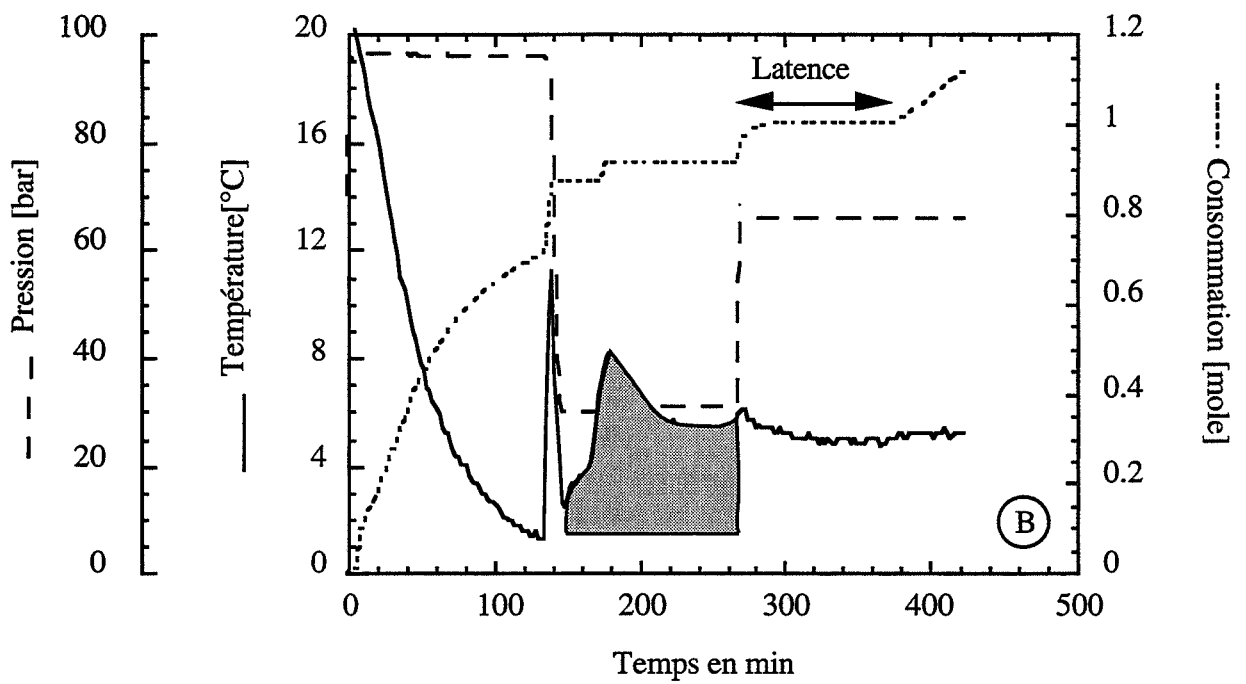
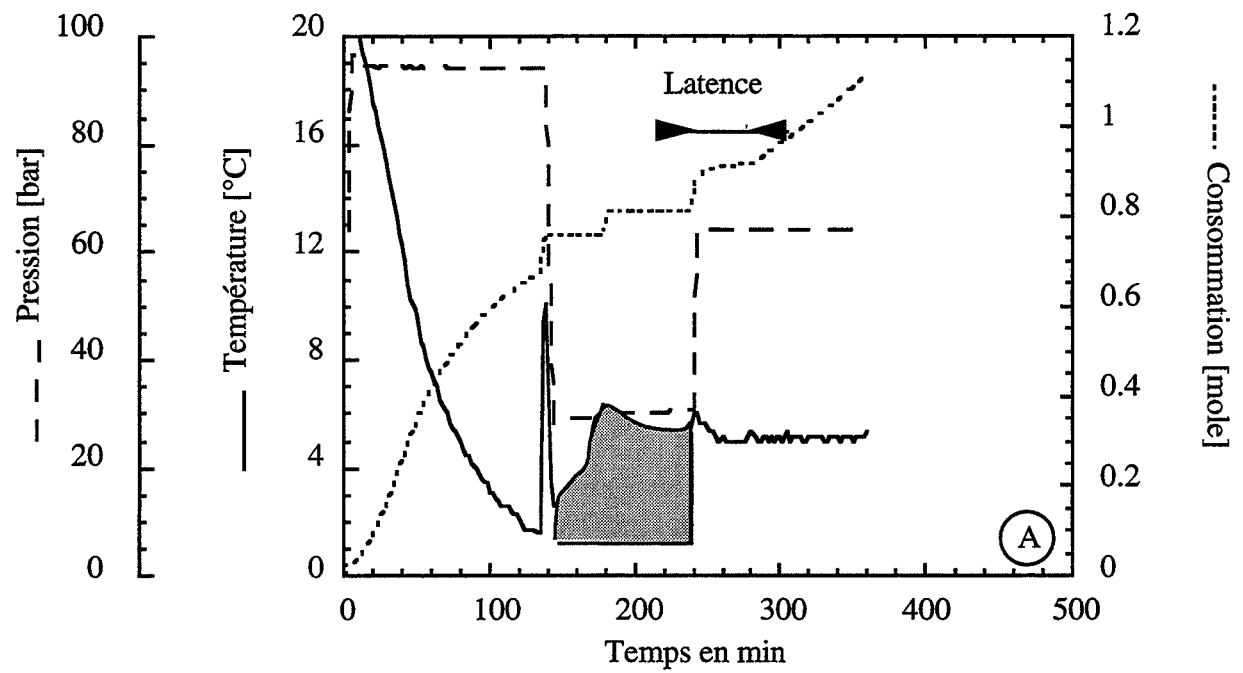


Figure 4.5  
 Influence qualitative de la dissociation  
 sur le temps de latence  
 (a) HYD2 du 220393  
 (b) HYD2 du 250395

## 4.2.2 Effet de l'histoire thermique des solutions

La mesure du temps de latence relatif à la seconde formation pose généralement des problèmes de reproductibilité pour un même point de fonctionnement ( $T, P$ ) et pour une même vitesse d'agitation  $\omega$ .

L'influence de l'étape de dissociation sur le comportement de la deuxième formation avait été énoncée par POLIDORI (1991). En effet, seul un contrôle très pointu et parfaitement identique de chaque étape de dissociation lui avait permis de corrélérer l'influence de la sursaturation sur le temps de latence. M.C. POLIDORI notait alors qu'un écart de  $0,1^\circ\text{C}$  sur la température maximum de dissociation modifiait de façon considérable le temps de latence.

Ainsi, les expériences (a) et (b) de la figure 4.5 ne diffèrent que par l'étape de dissociation. L'étape de première formation est menée de façon identique dans les deux cas : la pression est réglée sur 95 bars, le cryostat sur  $-5^\circ\text{C}$  et on laisse la température diminuer jusqu'à l'apparition des cristaux (agitation de 800 rpm). L'étape de seconde formation est effectuée à même point de fonctionnement ( $5^\circ\text{C}$ , 65 bars) et à même agitation (400 rpm). La pression de dissociation est identique dans les deux cas (30 bars) et l'agitation est de 400 rpm mais la courbe de température est plus élevée dans la dissociation (b) que dans la dissociation (a). On observe alors que le temps de latence est plus long dans le cas (b) que dans le cas (a).

### *Rappel du protocole opératoire (cf § 2.3.2)*

Le protocole opératoire est celui utilisé pour les deux expériences de la figure 4.5 que nous venons de présenter juste au dessus. Les expériences diffèrent principalement par la courbe de température suivie lors de la dissociation. Elles diffèrent également par l'étape de première formation et plus particulièrement par la durée laissée aux processus de germination/croissance/agglomération avant que l'étape de dissociation ne soit enclenchée.

### *Résultats expérimentaux*

Le tableau 4.1 présente le temps d'induction et la vitesse de consommation lors de la seconde formation pour trois expériences conduites avec une étape de dissociation identique. Ces expériences diffèrent par l'étape de première formation : dès l'apparition des premiers cristaux, on laisse plus ou moins de temps avant de procéder à l'étape de dissociation.

Le tableau 4.2 présente le temps d'induction et la vitesse de consommation lors de la seconde formation en fonction de l'étape de dissociation et à première formation constante.

### *Interprétation*

Essai de quantification de l'étape de dissociation : les travaux effectués par l'équipe de BISHNOÏ sur la décomposition des hydrates de méthane et d'éthane (ENGLEZOS, 1990) font référence à un contrôle cinétique. Ces auteurs indiquent que la vitesse linéaire de décomposition des particules est proportionnelle à l'écart à l'équilibre. Nous reprenons ces hypothèses en définissant une intégrale de dissociation qui prend en compte, sur chaque intervalle de temps, l'écart cumulé entre la température de la solution et la température d'équilibre :



Tableau 4.1

Temps d'induction lors de la formation des hydrates de méthane en deuxième formation après une étape de dissociation identique pour chacune des expérimentations mais avec des étapes de première formation plus ou moins longues  
 Protocole opératoire II mode 1 :  
 Première formation ( $P_D = 95$  bars,  $\omega = 800$  rpm)  
 Dissociation ( $P_H = 30$  bars,  $T_H = 8$  °C,  $\omega = 800$  rpm)  
 Seconde formation ( $P = 65$  bars,  $T_J = 4,5$  °C,  $\omega = 400$  rpm)  
 $V = 800$  cm<sup>3</sup>

Temps laissé à la germination/croissance / agglomération lors de la première formation $\Delta t_{f1}$ (min)	Temps d'induction lors de la seconde formation (min)	Vitesse de consommation initiale en méthane lors de la seconde formation (mole/min/cm <sup>3</sup> )
3	65	3,0 E-6
8	43	3,1 E-6
15	25	3,0 E-6

Tableau 4.2

Temps d'induction en seconde formation en fonction de l'intégrale de dissociation  
 Protocole opératoire II mode 1 :  
 Première formation ( $P_D = 95$  bar,  $\omega = 800$  rpm)  
 Dissociation ( $P_H = 30$  bar,  $T_H$  variable,  $\omega = 800$  rpm)  
 Seconde formation ( $P_J = 65$  bar,  $T_J = 4,5$  °C,  $\omega = 400$  rpm)  
 $V = 800$  cm<sup>3</sup>

Intégrale de dissociation (°C.s)	Temps d'induction lors de la seconde formation (min)	Vitesse de consommation initiale en méthane lors de la seconde formation (mole/min/cm <sup>3</sup> )
15 600	20	-
16 250	15	3,7 E-6
18 400	76	2,9 E-6
22 400	70	3,1 E-6
25 000	89	3,2 E-6
30 700	109	3,1 E-6
31 000	232	3,5 E-6
40 600	544	2,9 E-6
58 500	646	-

$$\mathcal{D} = \int_F^I (T_{eq}(P) - T) dt$$

Le tableau 4.2 montre que le temps d'induction augmente lorsque la valeur de l'intégrale de dissociation augmente, ce qui peut traduire une déstructuration de l'ordre local ou bien une diminution du nombre de germes résiduels. Le tableau 4.2 montre que plus on a formé de cristaux lors de la première formation, plus le temps d'induction sera petit lors de la seconde formation.

Ces résultats expriment l'effet crucial du passé thermique des solutions sur le mécanisme de la germination. Si la dissociation est menée à son maximum et que la solution ne présente plus d'ordre local, le mécanisme de la germination est du type primaire et le comportement du temps d'induction répond à l'approche qualitative de VOLMER. Par contre, s'il subsiste un ordre local, le mécanisme est différent. Le temps de latence reste toujours inférieur à la valeur obtenue en germination primaire et tend vers celle-ci lorsque la dissociation est de plus en plus poussée. D'autre part, à faible dissociation, l'effet de l'histoire thermique des solutions se caractérise par l'observation d'une germination à des pressions faibles pour lesquelles la germination primaire est impossible.

Cependant si le temps d'induction dépend fortement du passé thermique de la solution, il n'en est pas de même de la vitesse de consommation en méthane  $r$  [mole/min/cm<sup>3</sup>] lors de la cristallisation. En effet :

- VYSNIAUSKAS et BISHNOI (1983) ont montré que la cinétique de consommation initiale ne dépend pas de l'ensemencement de la solution. Une eau préalablement bouillie et une eau résultant d'une dissociation d'hydrates conduisent à la même valeur de la cinétique initiale,
- le tableau 4.1 montre que cette valeur n'est pas dépendante de la durée de l'ensemencement lors de la première formation,
- enfin, le tableau 4.2 montre que la vitesse  $r$  initiale ne dépend ni de la durée, ni de la température de dissociation.

Tous ces résultats permettent de montrer que la vitesse de consommation initiale dépend uniquement des conditions opératoires de pression, de température et d'agitation.

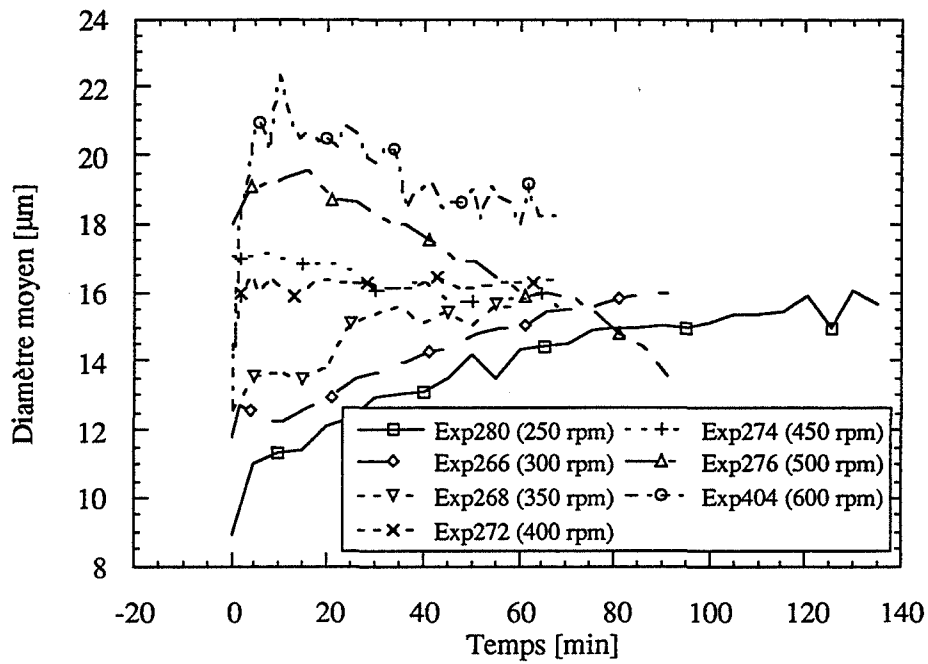


Figure 4.6  
Diamètre moyen des particules  
en fonction du temps et de la vitesse d'agitation

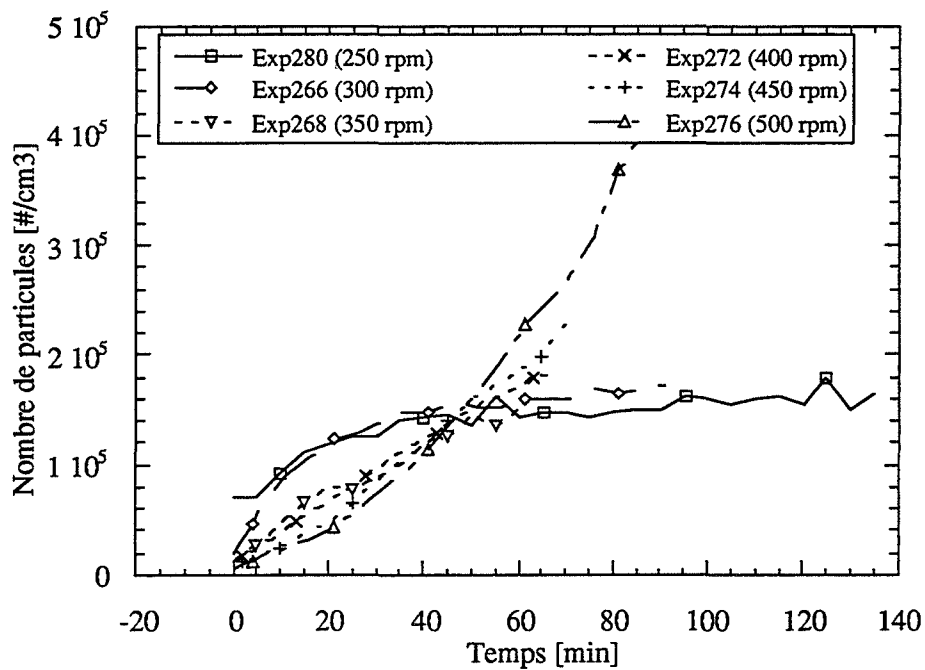


Figure 4.7  
Nombre total de particules  
en fonction du temps et de la vitesse d'agitation

## 4.3 Étude de la germination/croissance/agglomération des cristaux d'hydrates

### 4.3.1 Influence de l'agitation

L'étude de l'influence de l'agitation (Annexe C1) a été conduite à une pression très faible (30 bars) et à une température comprise entre 0 et 1 °C. Pour ces deux températures, la pression d'équilibre est respectivement de 26 et 29 bars environ. À 30 bars, nous sommes donc très proche de l'équilibre et nous nous assurons ainsi de ne pas avoir une germination trop brutale. Ceci nous permet de faire varier la vitesse d'agitation sur une large gamme [250-600 rpm] tout en conservant un signal de turbidité exploitable.

Cette faible pression d'exercice nécessite de travailler en deuxième formation car le temps de latence en première formation serait trop long. Nous utilisons le protocole opératoire II. Le mode de première formation est le mode 2. L'étape de dissociation est menée à faible température de façon à ne pas trop dissocier et à pouvoir observer une seconde formation à 30 bars.

#### *Résultats*

Les figures 4.6 et 4.7 montrent le diamètre moyen et le nombre total de particules en fonction du temps et de l'agitation.

En ce qui concerne le diamètre moyen initial et le nombre initial de particules, on constate que le diamètre diminue et que le nombre augmente lorsque la vitesse d'agitation diminue.

L'évolution dans le temps de ces deux grandeurs est différente suivant la vitesse d'agitation. À petite vitesse d'agitation (250 rpm), le diamètre moyen augmente tandis qu'il reste constant à une vitesse d'agitation intermédiaire (400 rpm) et qu'il diminue à plus grande vitesse d'agitation (500 rpm).

Le nombre total de particules augmente quelle que soit la vitesse d'agitation. Cependant, à petite vitesse d'agitation, ce nombre augmente de moins en moins vite. Par contre, à grande vitesse d'agitation (500 rpm), le nombre total de particules augmente de plus en plus vite. À une vitesse d'agitation intermédiaire (400 rpm), le nombre de particules augmente linéairement avec le temps

La figure 4.8 récapitule le suivi du volume de particules  $V_pTurb$  en fonction du temps et de la vitesse d'agitation. Quel que soit le temps, on constate que le volume de particules est d'autant plus grand que la vitesse d'agitation est grande.

La figure 4.9 montre la vitesse de consommation initiale en méthane. On constate que la vitesse de dissolution est pratiquement nulle pour les vitesses d'agitation inférieures à 350 rpm. Au dessus de 350 rpm, la vitesse de dissolution est une fonction affine de l'agitation.

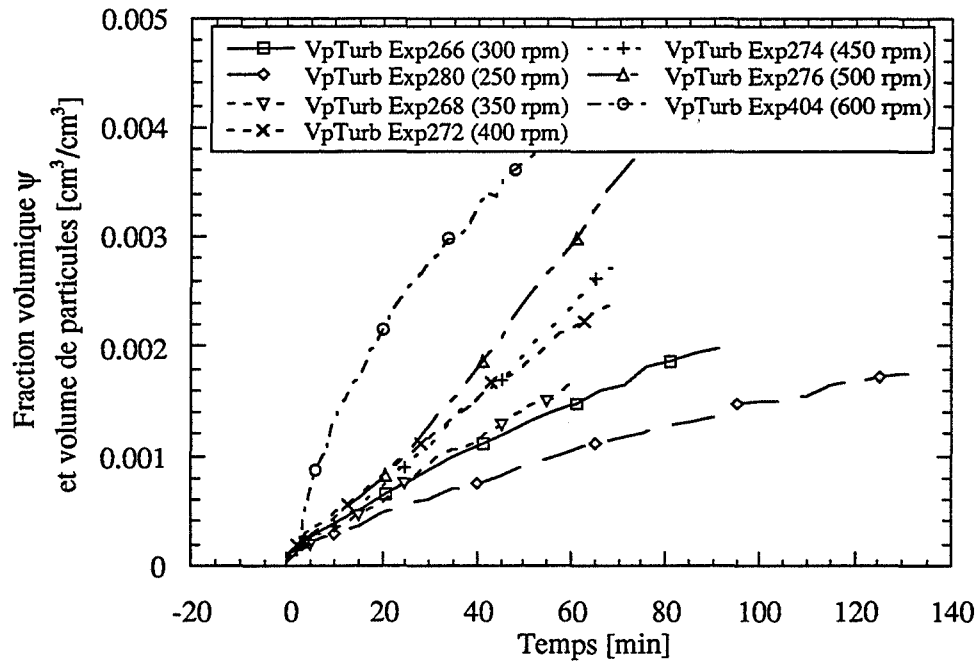


Figure 4.8  
Volume total des particules  
en fonction du temps et de la vitesse d'agitation

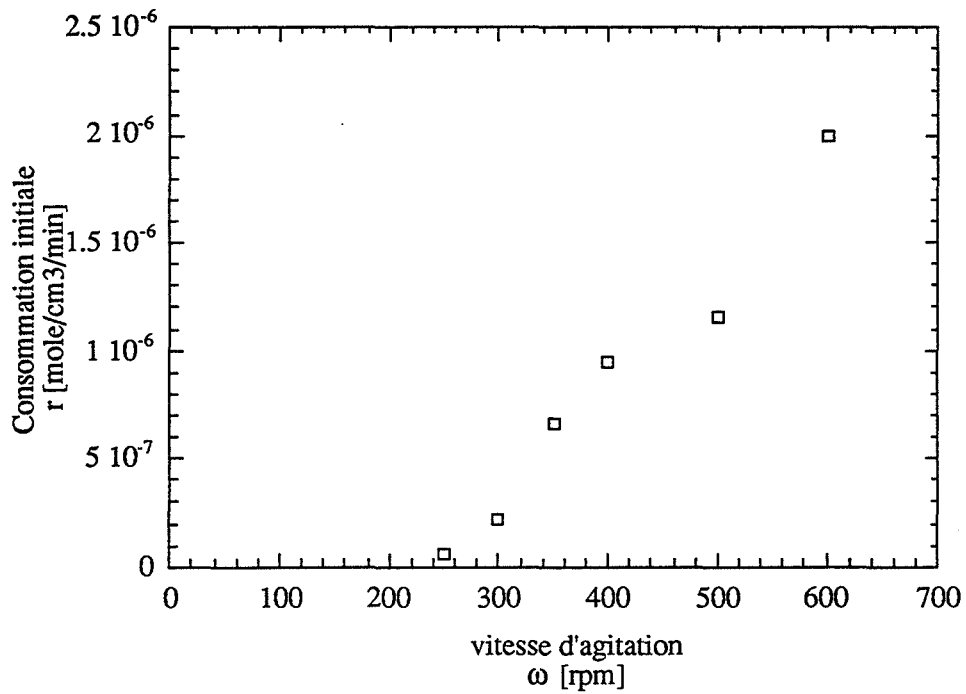


Figure 4.9  
Vitesse de consommation initiale en méthane  
en fonction de la vitesse d'agitation

Il est intéressant de comparer le volume de particules  $V_{pTurb}$  calculé à partir de la répartition granulométrique et le volume  $V_{pGPIB}$  calculé à partir du volume de gaz dissous en solution (graphes F de l'annexe C1). On constate que :

- à 250 rpm (expérience 280), on a  $V_{pTurb} > V_{pGPIB}$ ,
- à 300 rpm (expérience 266), on a  $V_{pTurb} = V_{pGPIB}$ ,
- au dessus de 350 rpm, on a toujours  $V_{pTurb} < V_{pGPIB}$ . Or, l'absorption du gaz est essentiellement destinée à la formation de particules et peu à la sursaturation de la solution car la quantité que l'on peut dissoudre est négligeable. Cela implique qu'il existe des particules non vues par la sonde, peut-être de très grosses particules.

On constate également un changement de comportement à [300-350 rpm] si l'on observe le suivi de la densité de population en fonction du temps (graphes D, Annexe C1). On observe que en dessous de 300 rpm, le nombre de particules tend vers un palier après avoir augmenté brutalement, et ceci quelle que soit la classe de particule considérée. Au dessus de 350 rpm, le nombre de particules de chacune des classes augmente de façon presque linéaire.

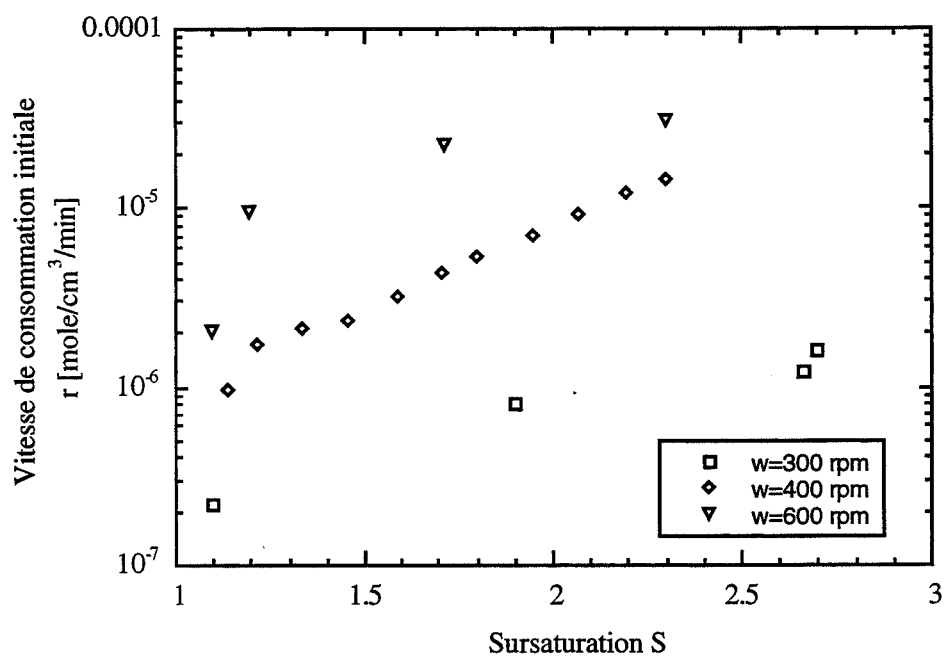


Figure 4.10  
 Vitesse de consommation initiale en méthane  
 en fonction de la vitesse d'agitation et de la sursaturation

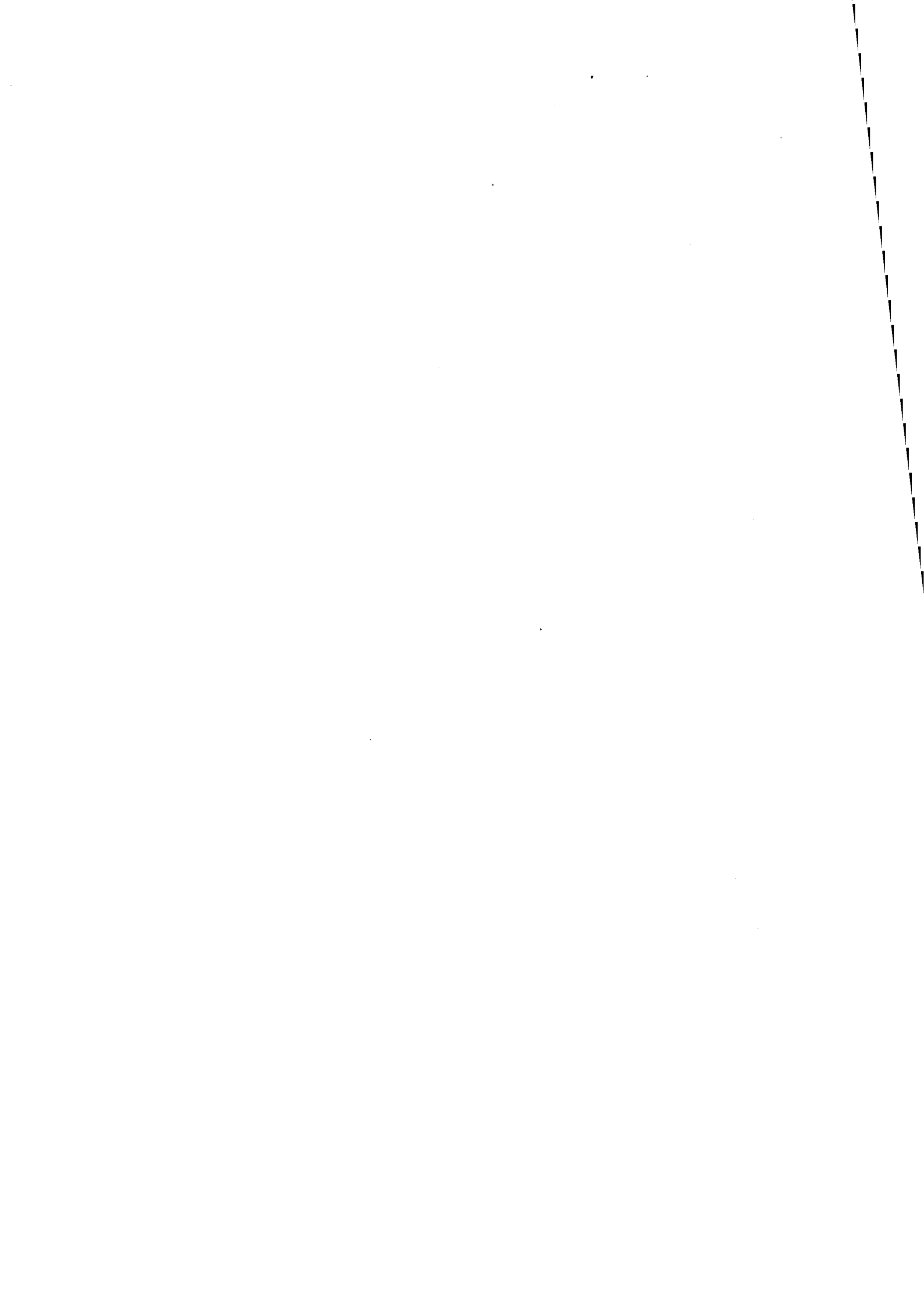
### 4.3.2 Influence de la pression

Les expériences ont été conduites à une pression de 70 bars (Annexe C2), et une température comprise entre 0 et 1 °C. Nous présentons les résultats pour deux vitesses d'agitation. À 300 rpm, nous avons pu traiter les fichiers turbidimétriques et ceci quelle que soit la pression. À 600 rpm, la formation des hydrates importante et le pinceau lumineux ne traverse plus la suspension. Nous ne présentons donc que les résultats obtenus à partir de la consommation en gaz. Nous rajoutons également les résultats obtenus par POLIDORI (1991) pour une vitesse d'agitation de 400 rpm.

La figure 4.2 montre la vitesse de consommation initiale en méthane en fonction de la sursaturation et en fonction de l'agitation. On constate que cette vitesse croît à la fois avec l'agitation et avec la pression.

L'information granulométrique n'apporte pas beaucoup d'éléments. On peut néanmoins voir sur les graphes E (Annexe C2) des expériences conduites avec une vitesse d'agitation de 300 rpm que le diamètre reste constant ou croît avec le temps. On n'observe pas d'effet de la pression sur le diamètre moyen. Suivant les expériences, celui reste compris entre 10 et 14  $\mu\text{m}$  sans que l'on puisse indiquer de tendances.





### 4.3.3 Effets des additifs

#### 4.3.3.1 Sable de Fontainebleau

Deux expériences (Annexe C3) sont présentées. Elles ont été conduites en première formation à une pression de 70 bars, une température comprise entre 0 et 1 °C et une vitesse d'agitation de 300 rpm. La première expérience est effectuée avec de l'eau seule, la deuxième après l'addition d'une faible quantité de sable de Fontainebleau (0,06 % massique)

##### *résultats*

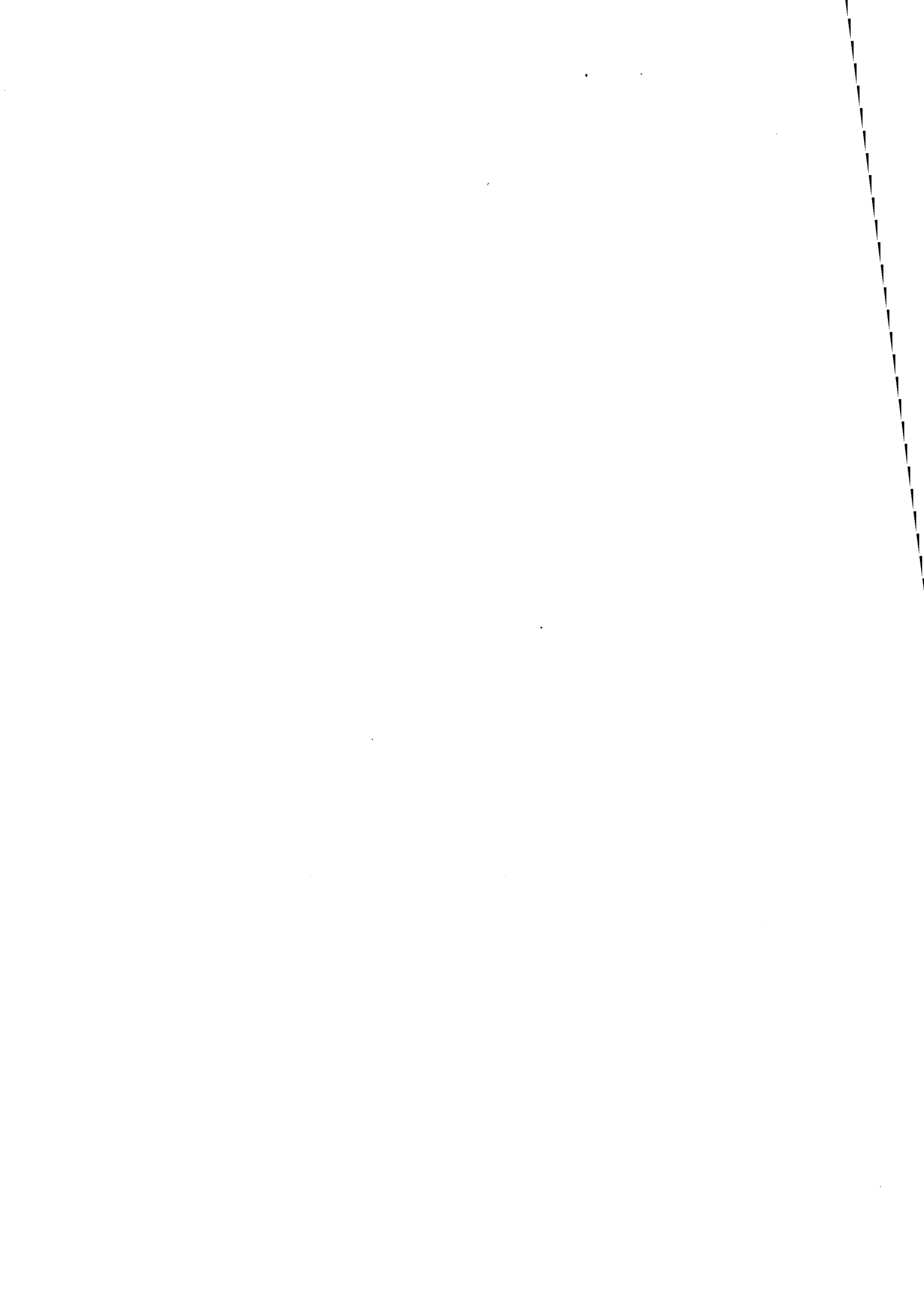
La présence du sable permet de diminuer le temps de latence puisque cette durée passe de 270 min pour l'eau seule à 180 min en présence du sable.

La vitesse de consommation en méthane ne semble pas affectée puisqu'elle passe de  $r=1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mole.cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$  pour l'eau seule à  $r=1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mole.cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$  après adjonction du sable.

Les principales différences entre les deux expériences apparaissent sur les courbes déduites de la granulométrie.

Le diamètre moyen D (graphe E, Annexe C3) est plus petit en présence de sable. Si dans les premiers temps de l'expérimentation il est d'environ 12  $\mu\text{m}$  dans les deux cas, il reste constant dans l'expérience conduite avec de l'eau seule et il décroît en présence de sable. En présence de sable, la distribution en taille (graphe C, Annexe C3) est en effet moins large. Sur les graphes D, on observe un nombre non nul de particules de diamètre 41  $\mu\text{m}$  dans l'eau pure mais qui n'existent pas en présence de sable. On remarquera également sur les graphes D (Annexe C3) la formation de beaucoup de petites particules (9  $\mu\text{m}$ ) en présence de sable et que leur nombre augmente plus rapidement. Le nombre de particules  $N_p$  (Grappe E, Annexe C3) est ainsi plus important en présence de sable.

Enfin, le volume de particules  $V_{pTurb}$  (graphe F, Annexe C3) mesuré avec la sonde turbidimétrique présente une allure bien différente dans les deux expériences. Avec l'eau seule, ce volume tend vers une valeur limite alors que le volume  $V_{pGPIB}$  mesuré par le débitmètre continue de croître. En présence de sable, ces deux quantités augmentent de la même façon.



### 3.3.3.2 Chlorure de potassium

L'étude de l'influence du chlorure de potassium (Annexe C4) sur la granulométrie d'une suspension d'hydrate a déjà été conduite par NZIHOU (1994) sur l'hydrate de cyclopropane. Il avait montré que le KCl réduisait de façon considérable les vitesses de germination et d'agglomération.

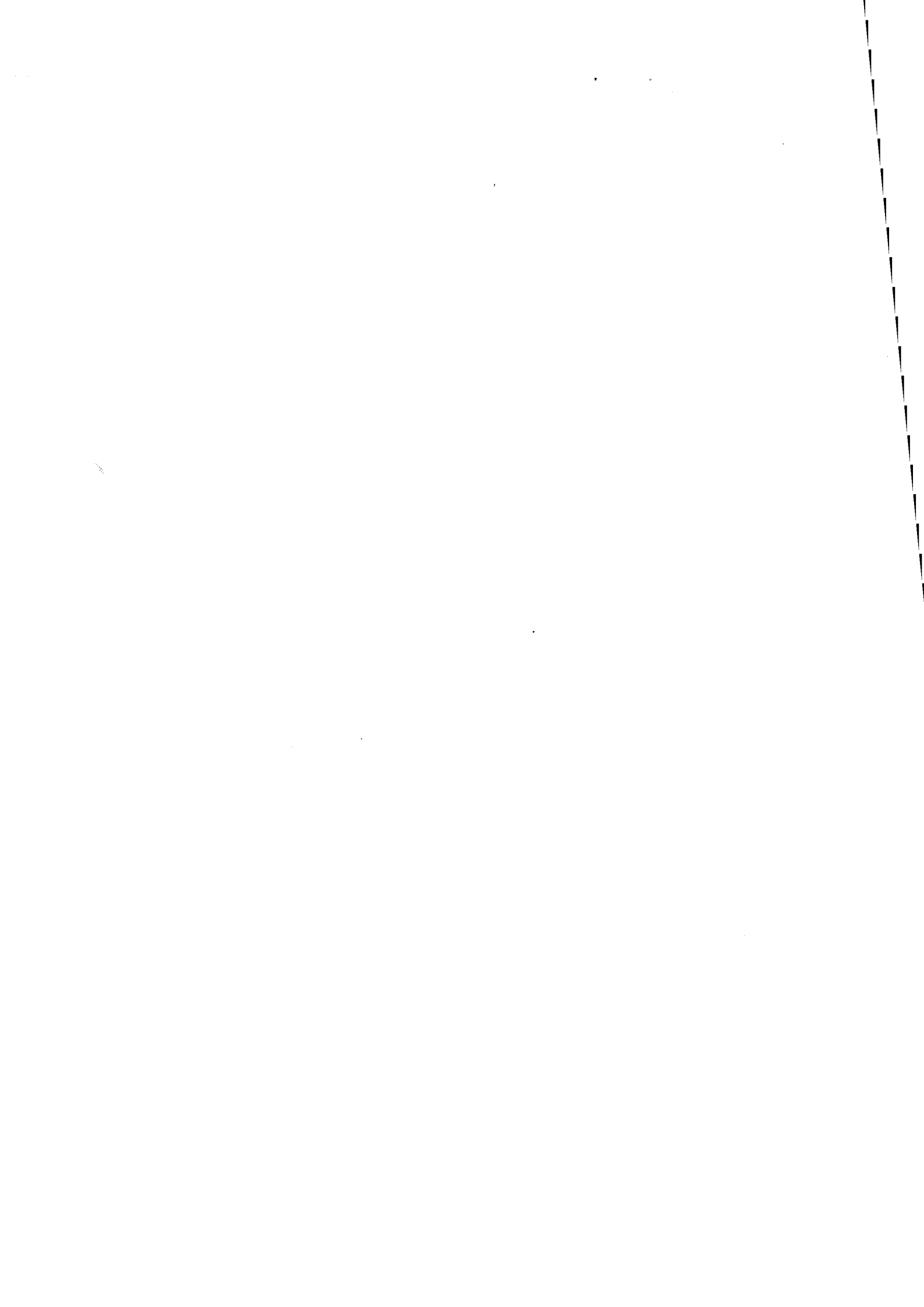
Les expériences ont été conduites en première formation à une pression de 70 bars, une température comprise entre 0 et 1 °C et une vitesse d'agitation de 300 rpm. Nous avons ajouté du sable de façon à obtenir un temps de latence suffisamment court. Nous avons fait varier la concentration molaire en KCl : 0,1 M, 0,3 M, 0,7 M et 1,0 M.

#### *résultats*

Le temps de latence n'est pas affecté par le chlorure de potassium. Il reste toujours voisin de 180 min sauf pour l'expérience 337 (0,4 M) où le temps de latence est de 255 min (Graphes B, Annexe C4).

La vitesse de consommation en méthane  $r$  [ $\text{mole.cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$ ] est très peu affectée par la présence du sel. Elle passe de  $1,2.10^{-6}$ , à  $1,0.10^{-6}$ , à  $1,1.10^{-6}$ , à  $9,7.10^{-7}$  et enfin à  $8,9.10^{-6}$   $\text{mole.cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$  pour les concentrations de 0, 0,1, 0,3, 0,7, et 1,0  $\text{mole.l}^{-1}$ .

On constate que le nombre total de particules augmente de la même façon qu'en l'absence de sel, et ceci quelle que soit la concentration en sel. Nous n'observons donc pas que la vitesse de germination est réduite par l'introduction du sel.



### 3.3.3.3 PolyVinylPyrolydone (PVP)

La PVP a fait l'objet de nombreux travaux et montre un effet inhibiteur de la formation des hydrates (LONG, 1994; Brevets WO93/25798; WO94/24413; WO94/25727 et US 5,420,370). Son mode d'action n'est cependant pas clairement identifié et les différents auteurs attribuent son mode d'inhibition à la germination, à la croissance ou à l'agglomération.

Les expériences ont été conduites en première formation à une pression de 70 bars, une température comprise entre 0 et 1 °C et une vitesse d'agitation de 300 rpm (Annexe C5). Nous avons ajouté du sable de façon à obtenir un temps de latence suffisamment court. Nous avons fait varier le pourcentage massique de PVP : 0,1, 0,5 et 0,8.

#### *Remarque*

Nous avons réalisé les essais en première formation et non pas en seconde formation : dans ce dernier cas, il eût été possible de travailler à pression plus modérée et donc de pouvoir également augmenter la vitesse d'agitation. Cependant, la présence de la PVP provoquait la formation de bulles de gaz lors de l'étape de dissociation. On observait alors une turbidité parasite qui ne disparaissait qu'au bout d'une durée trop longue : la dissociation était alors totale. L'étape de seconde formation était alors équivalente à une étape de première formation.

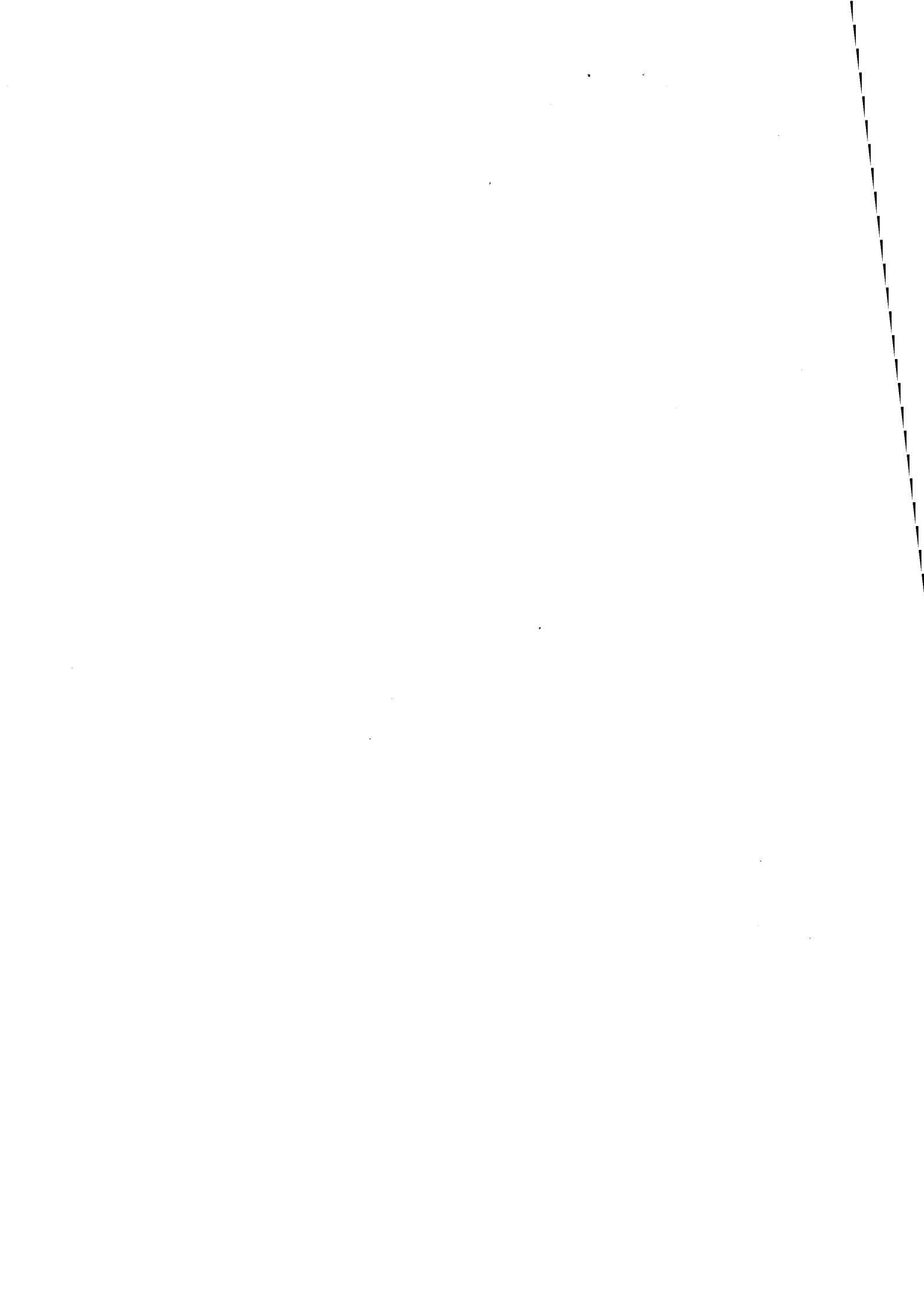
#### *Résultats*

La PVP n'a pas d'influence sur le temps de latence (graphes B, Annexe C5). En effet, la période de latence est de 180 min pour l'eau sans PVP, puis de 60 min (0,1 %M), 180 min (0,5 %M) et enfin de 115 min (0,8 %M). À partir de 1 %M, nous n'avons pas observé la cristallisation des hydrates.

L'influence de la PVP sur la vitesse de dissolution  $r$  (graphes B, Annexe C5) du méthane n'est pas évidente. Avec l'eau sans PVP,  $r=1,2 \cdot 10^{-6}$  mole.cm<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup>. Avec 0,8 %M de PVP, cette valeur est de  $r=1,7 \cdot 10^{-6}$  mole.cm<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup>. Les deux valeurs intermédiaires à 0,1 et 0,5 %M sont plus petites puisqu'elles sont respectivement de  $r=0,6 \cdot 10^{-6}$  mole.cm<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup> et de  $r=0,8 \cdot 10^{-6}$  mole.cm<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup>.

L'observation du diamètre moyen (graphe E, Annexe C5) montre :

- avec l'eau pure, le diamètre moyen diminue très rapidement. Les graphes C et D (Annexe C5) montrent la formation de plus en plus importante de petites particules. Il n'y a pas de particules de taille supérieure à 29 µm.
- en présence de PVP, on observe que la distribution en taille (graphe C, Annexe C5) est plus large et on note la présence de particules de 41 µm. Le diamètre moyen est alors plus grand.
  - à 0,1 %M de PVP, on constate que le diamètre moyen diminue moins vite. Il passe de 13 à 10 µm en 45 min alors qu'il passait de 11 à 6 µm en 50 min avec l'eau sans PVP.
  - à 0,5 %M de PVP, le diamètre moyen reste pratiquement constant et égal à 12 µm pendant toute la durée de l'expérience qui est de 40 min.



- à 0,8 %M de PVP, le diamètre moyen augmente légèrement de 12 à 13  $\mu\text{m}$  lors des 15 premières minutes puis diminue ensuite jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . Le graphe D permet de voir que l'on observe alors une brusque augmentation du nombre de petites particules de 9  $\mu\text{m}$ .

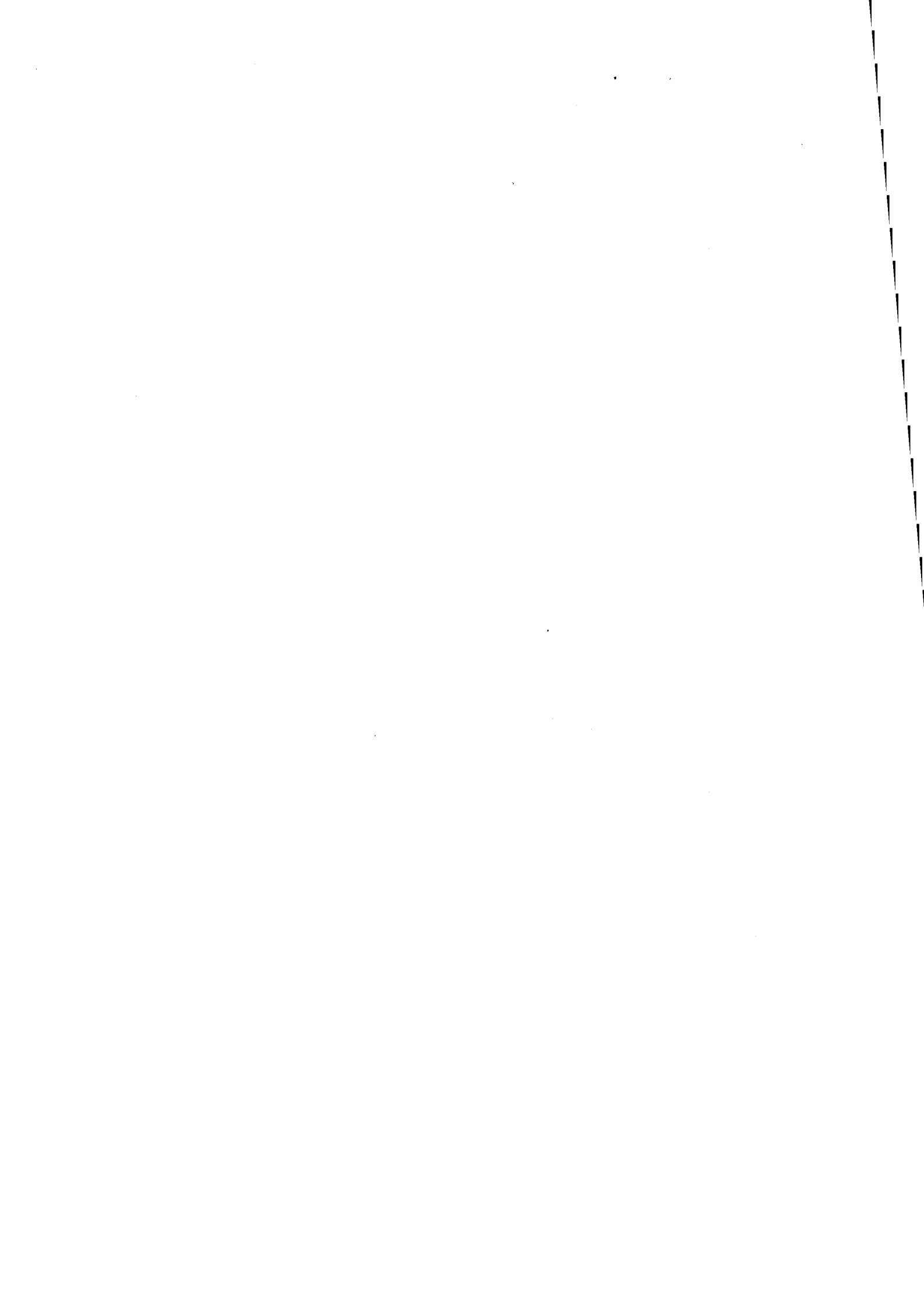
La lecture des graphes F permet également d'observer l'évolution du volume de particules  $V_{pTurb}$  et  $V_{pGPIB}$  calculés respectivement à partir de la distribution en taille et du volume de gaz dissous en solution (Graphes F, Annexe C5).

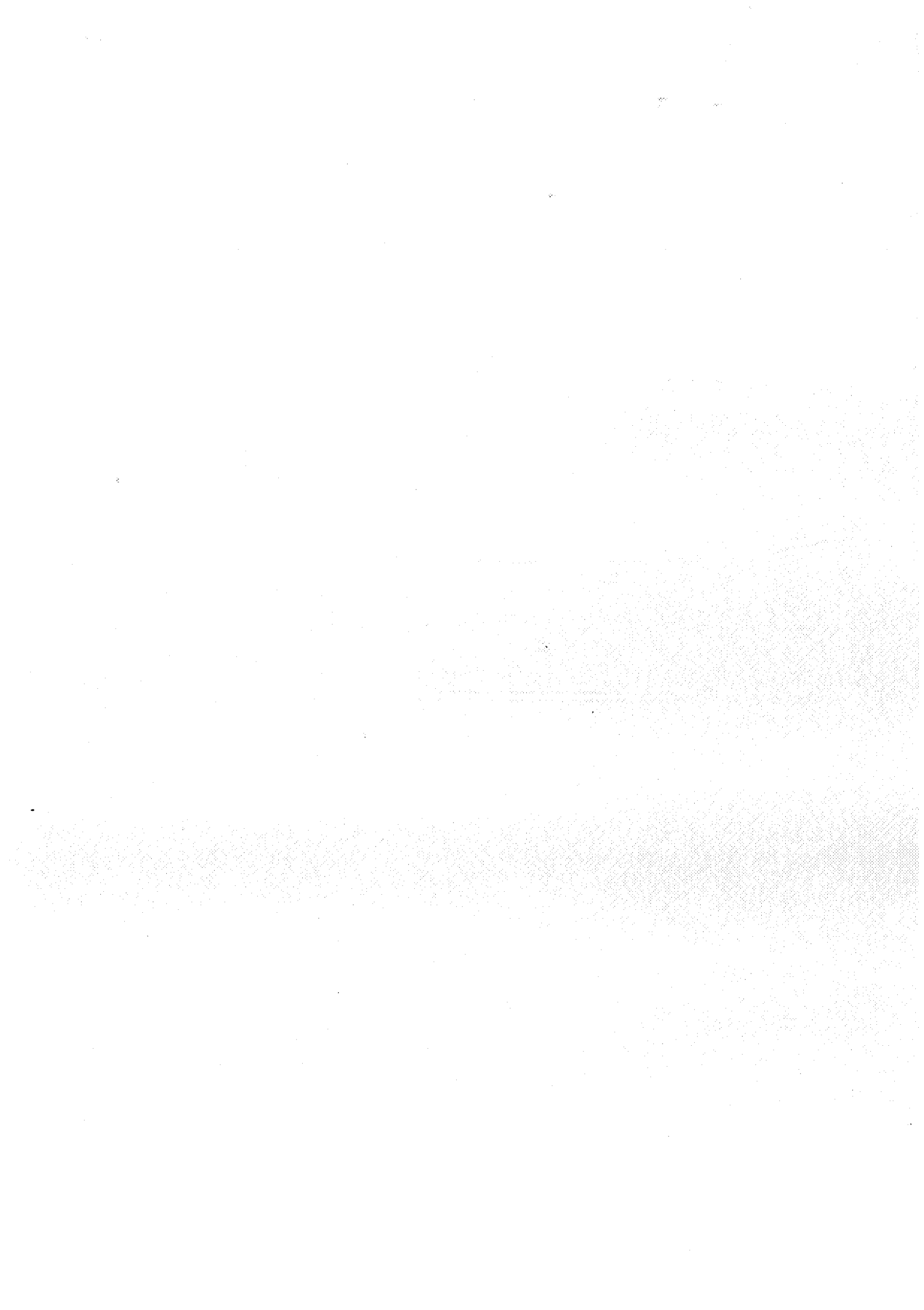
- avec l'eau pure, les volumes  $V_{pTurb}$  et  $V_{pGPIB}$  évoluent de la même façon. Les deux courbes sont parallèles tout au long de l'expérience.
- avec 0,1%M de PVP, on observe le même comportement. L'expérience dure 45 min.
- avec 0,5 %M de PVP, les deux courbes ne sont plus parallèles.  $V_{pTurb}$  augmente moins vite que  $V_{pGPIB}$  et semble atteindre un palier au bout de 30 min.
- avec 0,8 %M de PVP,  $V_{pTurb}$  augmente également moins vite que  $V_{pGPIB}$ , atteint un palier au bout de 15 min (palier qui dure environ 10 min). Ensuite  $V_{pTurb}$  diminue.

L'interprétation de ces données n'est pas immédiate et nous ne pouvons pas indiquer directement le mode d'action des additifs car ne pouvons pas discerner quel est le (ou les) processus perturbé(s) lors de la cristallisation : germination, croissance, agglomération...

Dans le chapitre suivant, nous proposons une modélisation permettant de relier l'influence de chacun de ces processus sur la granulométrie des particules. À la lumière de cette modélisation, nous pourrions dans le chapitre 6 interpréter à nouveau les données expérimentale pour mieux comprendre l'influence des additifs.









## Chapitre 5

# Modélisation

Ce chapitre se décompose essentiellement en deux parties, chacune consacrée à l'interprétation d'une mesure expérimentale : vitesse de consommation en méthane et données granulométriques.

La section 5.1 interprète la vitesse de consommation en méthane. Nous montrons que cette grandeur est limitée par la vitesse d'absorption du gaz à l'interface liquide/gaz et que la solution se retrouve presque instantanément à l'équilibre dès l'apparition des cristaux. Nous montrons ainsi que la vitesse de consommation est indépendante des processus intervenant dans la formation des hydrates.

Les autres sections s'intéressent aux données granulométriques déduites des mesures de turbidité. Nous proposons un modèle permettant de retrouver les données expérimentales de nombres et de tailles des particules, et prenant en compte les processus de germination, croissance, agglomération et flottation des cristaux.

Tableau 5.1  
 Comparaison des vitesses d'absorption  
 avec les vitesses de consommation  
 en fonction de la vitesse d'agitation  
 (Expériences conduites à 30 bars et 1 °C)

$\omega$ rpm	vitesse de consommation expérimentale mol.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-3</sup>	constante de transfert k <sub>L</sub> a min <sup>-1</sup>	Ecart à l'équilibre C <sub>ext</sub> -C <sub>eq</sub> mol.cm <sup>-3</sup>	vitesse d'absorption mol.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-3</sup>
250	6,28 10 <sup>-8</sup>	0,03	7,85 10 <sup>-6</sup>	2,35 10 <sup>-7</sup>
300	2,16 10 <sup>-7</sup>	0,03	7,85 10 <sup>-6</sup>	2,35 10 <sup>-7</sup>
350	6,64 10 <sup>-7</sup>	0,03	7,85 10 <sup>-6</sup>	2,35 10 <sup>-7</sup>
400	9,50 10 <sup>-7</sup>	0,06	7,85 10 <sup>-6</sup>	4,70 10 <sup>-7</sup>
500	1,14 10 <sup>-6</sup>	0,138	7,85 10 <sup>-6</sup>	1,08 10 <sup>-6</sup>
600	2,00 10 <sup>-6</sup>	0,288	7,85 10 <sup>-6</sup>	2,26 10 <sup>-6</sup>

## 5.1 Interprétation de l'évolution au cours du temps de la vitesse de consommation

L'examen des courbes de vitesses de consommation et de l'évolution des profils granulométriques des particules montre que la vitesse d'agitation joue un rôle prépondérant.

Nous avons pu constater que la vitesse d'agitation intervenait notamment sur la vitesse d'absorption du gaz au travers de l'interface gaz/liquide. Nous avons ainsi montré l'existence d'une vitesse d'agitation limite se situant au voisinage de 350-450 rpm. Au dessous de cette vitesse limite, la constante de transfert  $k_L a$  reste petite avec une valeur constante égale à environ  $0,03 \text{ min}^{-1}$ . Au dessus de 400 rpm, la constante  $k_L a$  devient une fonction affine de la vitesse d'agitation. Elle augmente d'un facteur 10 lorsque la vitesse d'agitation passe de 400 à 700 rpm.

Ce comportement est à comparer aux résultats expérimentaux de ENGLEZOS *et al* (1987) concernant l'influence de la vitesse d'agitation sur le paramètre cinétique  $K^*$ . Nous rappelons que ces auteurs supposaient que la vitesse de consommation était limitée par la réaction ou la diffusion à l'interface solide/liquide :

$$r = 4\pi K^* M_2 (f - f_{eq}) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad [5.1]$$

$M_2 = \int R^2 f(R) dR$  est le moment d'ordre 2 de la distribution  $f(R)$  en tailles des particules de la suspension.  $f$  et  $f_{eq}$  désignent la fugacité du gaz et la fugacité d'équilibre.

Dans leur modélisation, ENGLEZOS *et al* constatent que  $K^*$  reste pratiquement constant au dessus de 400 rpm mais subit une diminution d'un facteur 300 lorsque la vitesse d'agitation est réduite à 300 rpm. Cette diminution est attribuée à un changement de régime : au dessus de 400 rpm, la vitesse de consommation serait limitée par la vitesse de réaction; au dessous de 400 rpm, la diffusion dans la couche limite entourant la particule deviendrait limitante.

Cette explication a été remise en cause par SKOVBORG et RASMUSSEN (1994) qui ont réinterprété les données expérimentales de ENGLEZOS *et al*. Ces données concernaient l'influence de la pression et de la température sur la vitesse de consommation lors de la formation de l'hydrate mixte de méthane et d'éthane à 400 rpm. Ils ont montré que l'étape limitante était l'absorption du gaz à l'interface gaz/liquide et que la vitesse de consommation  $r$  pouvait se mettre sous la forme (pour un hydrate simple) :

$$r = k_L a (C_{ext} - C) \quad [5.2]$$

Nous rappelons que la constante  $a$  est la surface gaz/liquide par unité de volume de solution;  $k_L$  est la constante de transfert;  $C$  est la concentration dans le volume de la suspension et  $C_{ext}$  est la concentration à l'interface gaz/liquide.

Une bonne corrélation avec les données expérimentales de ENGLEZOS *et al* a été obtenue avec une valeur de la constante de transfert à 400 rpm égale à  $k_L = 0,2694 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Le



volume réactionnel étant de 300 rpm et la surface gaz/liquide étant de 127,7 cm<sup>2</sup>, on en déduit  $a=0,43 \text{ cm}^{-1}$  et  $k_L a=0,0011 \text{ s}^{-1}$ .

Or pour la même vitesse d'agitation, nous avons trouvé expérimentalement une valeur tout à fait semblable de  $0,0010 \text{ s}^{-1}$ .

Nous allons montrer que l'absorption est l'étape limitante quelle que soit la vitesse d'agitation et pour cela nous examinons les résultats expérimentaux obtenus à (30 bars, 1 °C). Les vitesses de consommation expérimentales et théoriques sont regroupées sur le tableau 5.1. La vitesse de consommation théorique est calculée en supposant que la concentration dans le volume liquide est égale à la concentration d'équilibre de l'hydrate de méthane avec sa solution. Ainsi, la vitesse de consommation est donnée par :

$$r=k_L a(C_{\text{ext}}-C_{\text{eq}}) \quad [5.3]$$

Les valeurs de  $k_L a$  utilisées sont celles mesurées expérimentalement au chapitre 4.

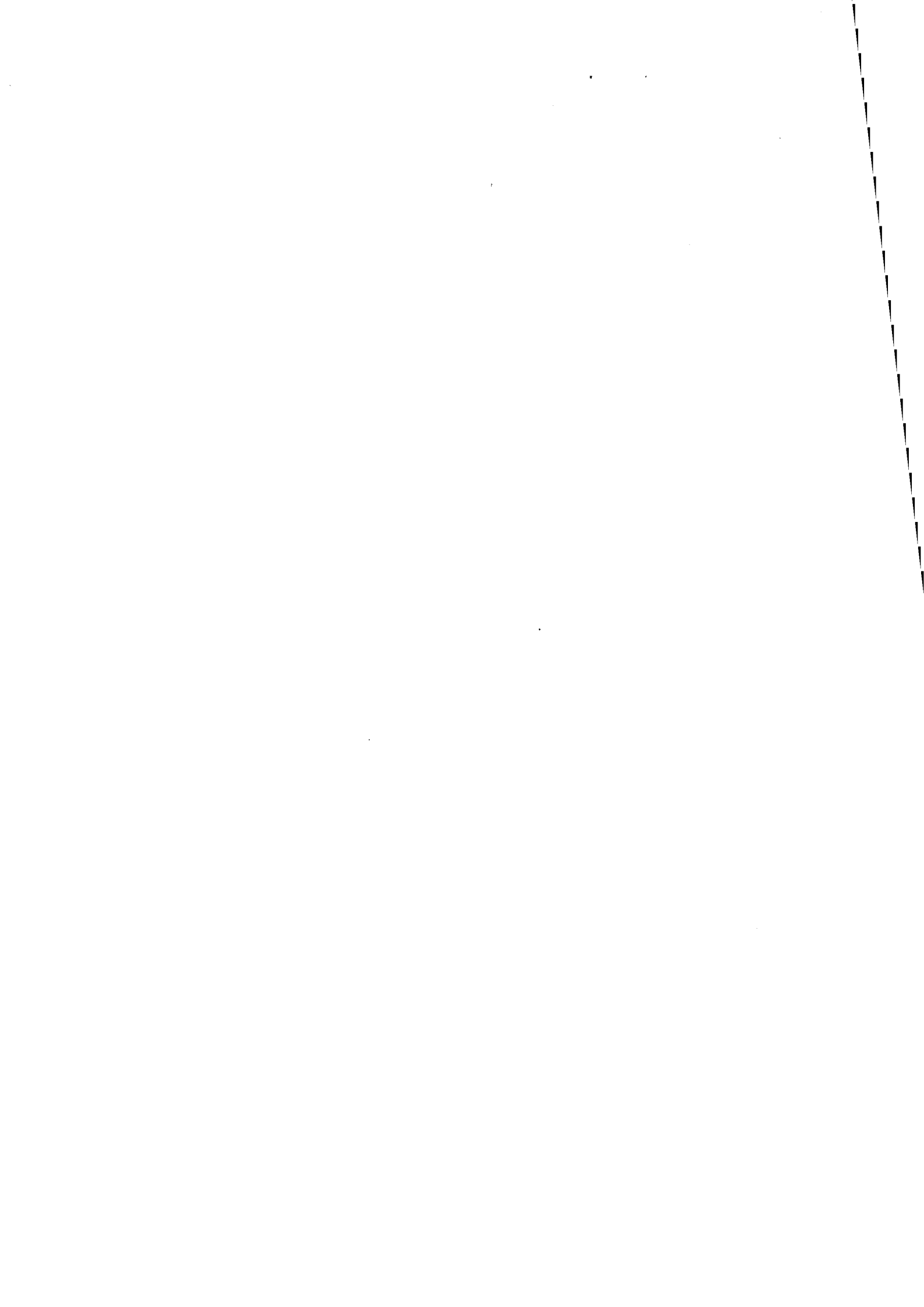
On observe ainsi une très bonne corrélation pour les fortes vitesses d'agitation supérieures à 400 rpm

Pour les vitesses d'agitation inférieures ou égales à 350 rpm, nous observons une différence entre les valeurs théoriques et expérimentales, mais celles-ci restent malgré tout du même ordre de grandeur. La différence peut avoir trois origines :

- La valeur de  $k_L a$  utilisée pour le calcul théorique est une valeur approchée; nous avons déjà signalé des problèmes de reproductibilité lors de la détermination expérimentale de la constante de transfert.
- Il faut également remarquer que le calcul théorique de la vitesse de consommation nécessite de connaître la force motrice ( $C_{\text{ext}}-C_{\text{eq}}$ ), laquelle est sujette à une grande erreur. En effet, cette différence est proportionnelle à  $P-P_{\text{eq}}$ . Or,  $P_{\text{eq}}$  varie de 26,3 à 29 bars lorsque la température passe de 0 à 1 °C. La pression d'exercice de cette série d'expériences étant de 30 bars, on constate qu'une petite erreur sur la température d'exercice conduit à une très grande erreur sur  $P-P_{\text{eq}}$  donc sur  $C_{\text{ext}}-C_{\text{eq}}$ .
- Enfin, nous supposons que la concentration dans le volume réactionnel est égale à la concentration d'équilibre. On peut imaginer que la solution est légèrement sursaturée;  $C_{\text{ext}}-C$  est alors inférieure à  $C_{\text{ext}}-C_{\text{eq}}$  et la vitesse de consommation expérimentale devient inférieure à la vitesse de consommation théorique; ceci est observé pour les vitesses d'agitation faibles (250 et 300 rpm).

La vitesse d'absorption du gaz dans la phase liquide semble donc l'étape limitante. Un indice supplémentaire provient de l'allure même des courbes donnant la vitesse de consommation en fonction du temps. Nous rappelons que la vitesse de consommation est constante dans les premiers temps de l'expérimentation puis diminue progressivement. Cette diminution n'était pas prise en compte dans la modélisation de ENGLEZOS *et al*, qui au contraire prévoyait une augmentation de la vitesse de consommation (puisque celle-ci était proportionnelle à la surface totale de particules qui est croissante). Si l'on suppose que la vitesse de consommation est limitée par l'absorption du gaz, alors la diminution de la vitesse de consommation peut-être explicitée. En effet, au bout d'un certain temps d'expérimentation, on constate l'apparition d'une couche d'hydrate surnageante qui vient occuper la surface d'échange





gaz/liquide. Ainsi la surface gaz/liquide libre et donc  $a$  diminue au cours du temps. La vitesse de consommation est alors une fonction décroissante du temps.

## 5.2 Modélisation des processus de cristallisation

Nous venons de voir que la vitesse de consommation en gaz semble être contrôlée par la vitesse d'absorption du gaz à l'interface liquide/gaz. Nous proposons une modélisation qui prend en compte les processus suivant :

- absorption du gaz *via* l'interface gaz/liquide de surface décroissante lorsque les cristaux viennent flotter,
- germination primaire des premiers cristaux à partir de la solution sursaturée,
- croissance des cristaux,
- germination secondaire,
- agglomération des particules,
- flottation des particules.

L'objectif de ce travail est de fournir une modélisation susceptible d'expliquer les évolutions de la vitesse de consommation et des profils granulométriques.

### 5.2.1 Germination primaire

Nous reprenons l'approche de Volmer. Le nombre de cristaux qui apparaissent par unité de temps peut se mettre sous la forme :

$$B_1(C) = \left( \frac{df(0)}{dt} \right)_{\text{germination primaire}} = k_1 \exp \frac{-B}{\ln^2 S} \quad [5.4]$$

$k_1$  et  $B$  sont des constantes et  $S=C/C_{eq}$  est la sursaturation en méthane . Il y a donc deux paramètres ajustables qui sont  $k_1$  et  $B$ .

Le diamètre d'un germe primaire est de l'ordre de grandeur du nanomètre, c'est-à-dire une entité beaucoup plus petite que les particules que nous observons qui sont de l'ordre de grandeur d'une dizaine de micromètres. Nous supposons donc dans la suite de ce travail que les germes primaires ont une taille nulle.

### 5.2.2 Germination secondaire

L'étude bibliographique du chapitre 1 nous a montré que la vitesse de germination secondaire se mettait généralement sous la forme :

$$B_{\text{germination secondaire}}(C) = \left( \frac{df(0)}{dt} \right)_{\text{germination secondaire}} \text{proportionnel à } \omega^h M_p^j (C - C_{eq})^b \quad [5.5]$$



$\omega$  est la vitesse d'agitation élevée à la puissance  $h$  ( $h \in [1,4 - 1,8]$ ).  $M_p$  est le moment d'ordre  $p$  de la distribution en taille des particules.  $p$  est égal à deux si la germination secondaire est issue majoritairement des contacts cristaux/cristaux,  $j$  est alors égal à 2.  $p$  est égal à 2 ou 3 si la germination secondaire provient des chocs entre les cristaux et l'agitateur,  $j$  est alors égal à 1. La puissance  $b$  est comprise entre 0 et 3.  $b$  est égal à 0 si les germes proviennent de l'attrition qui est un phénomène de fragmentation peu sensible aux conditions de sursaturation. Si la germination secondaire provient d'une activation des embryons par la surface parente, alors  $b$  est une puissance non nulle.

Pour les mêmes raisons que celles expliquées dans la modélisation de la germination primaire, nous considérerons dans la suite de ce travail que les germes secondaires ont une taille nulle à leur naissance.

Nous avons pris en compte la germination secondaire de type catalytique ( $B_{II}$ ), et la germination secondaire de type attrition ( $B_{III}$ ) et avons utilisé les formulations suivantes :

$$B_{II}(C) = k_2 M_2 (C - C_{eq})^b \text{ avec } b > 1 \quad [5.6]$$

$$B_{III} = k_3 \omega^6 M_2 \quad [5.7]$$

### 5.2.3 Croissance des cristaux

La vitesse linéaire de croissance ( $G$ ) sera supposée indépendante de la taille des cristaux et seulement dépendante de l'état de sursaturation du milieu. Elle peut se mettre sous la forme :

$$G = \frac{dR}{dt} = k_g (C - C_{eq})^{ng} \quad [5.8]$$

$ng$  est une puissance souvent comprise généralement entre 1 et 2. Nous avons utilisé  $ng=1$ .

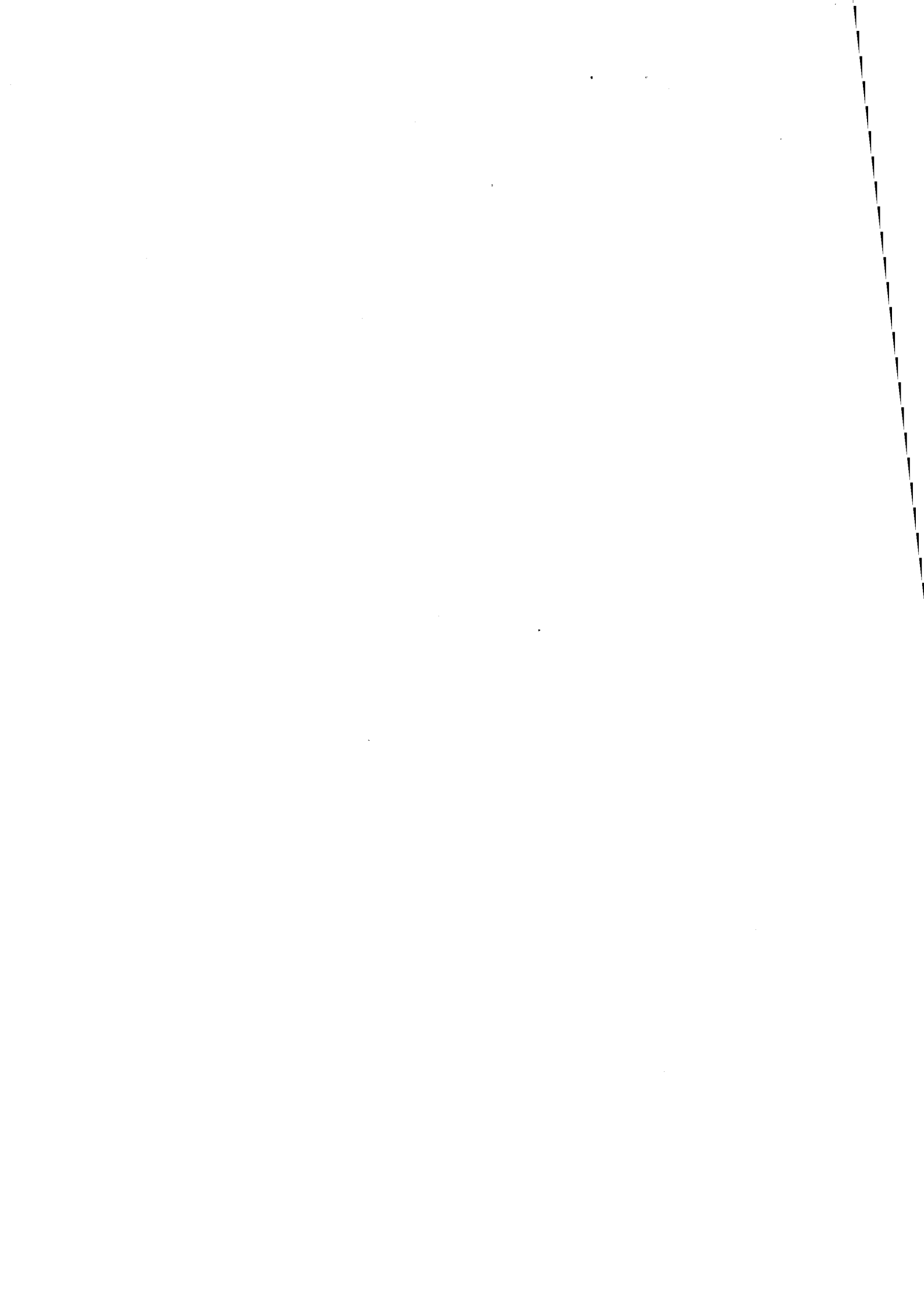
### 5.2.4 Agglomération des cristaux

L'évolution d'une classe de particules de rayon  $R$  (ou de volume  $v$ ) est caractérisé par l'équation de VON SMOLUCHOWSKI (1917) :

$$\left( \frac{\partial f(R)}{\partial t} \right)_{\text{agglomération}} = A_g = \frac{1}{2} \int_0^v K(v - \tilde{v}, \tilde{v}) f(v - \tilde{v}) f(\tilde{v}) d\tilde{v} - f(v) \int_0^\infty K(v, \tilde{v}) f(\tilde{v}) d\tilde{v} \quad [5.9]$$

$K$  est le noyau d'agglomération. Il dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du système. Nous sommes dans le cas d'un milieu turbulent avec interaction attractive (Van Der Waals), nous pouvons écrire (DE BOER *et al*, 1989) :

$$K(v, \tilde{v}) = 1,3 K_{agg} \dot{\gamma} (R + \tilde{R})^3 \text{ avec } v = \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ et } \tilde{v} = \frac{4}{3} \pi \tilde{R}^3 \quad [5.10]$$



$K_{agg}$  est un facteur d'efficacité de collision. Il est égal à 1 pour un réacteur parfaitement agité (en régime turbulent)

Le facteur  $\dot{\gamma}$  se met sous la forme :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{2 \varepsilon}{15 \nu}} \quad [5.11]$$

avec  $\varepsilon$  : vitesse de dissipation d'énergie turbulente

$\nu$  est la viscosité cinématique du fluide

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_F} = 1,798 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 0^\circ\text{C}$$

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide

$\rho_F$  : masse volumique du fluide

La vitesse de dissipation d'énergie  $\varepsilon$  peut se mettre sous la forme (BALDI, 1978) :

$$\varepsilon \approx 1,2 \frac{\omega^3 D_a^5}{V} \quad [5.12]$$

$D_a$  : (0,058) diamètre de l'agitateur [m]

$V$  : ( $10^{-3}$ ) volume de liquide [ $\text{m}^3$ ]

$\omega$  : vitesse d'agitation [ $\text{s}^{-1}$ ]

Pour simplifier, le noyau [eq. 5.10] peut être remplacé par un noyau pseudo-constant :

$$K(\nu, \bar{\nu}) = 1,3 \dot{\gamma} (2\bar{R})^3 \quad [5.13]$$

$\bar{R}$  est le rayon moyen de la distribution qui dépend néanmoins du temps.

Or pour un noyau ne dépendant pas de la taille de particules, l'équation [5.9] devient :

$$\left( \frac{dM_j}{dt} \right)_{\text{agglomération}} = \frac{K}{2} \bar{R}^j M_0^2 - K M_j M_0 \quad [5.14]$$

où  $M_j$  est le moment d'ordre  $j$  de la fonction  $f(R)$  distribution des particules de rayon  $R$

$$M_j = \int R^j f(R) dR \quad [5.15]$$

Remarque : le premier terme du second membre de l'équation [5.14] n'est qu'une expression approchée communément utilisée.

### 5.2.5 Flottation et vitesse de consommation

Les hydrates ont une densité inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui conduit, sous faible agitation et au bout d'un certain temps à la formation d'une couche solide surnageante.



La flottation peut être traitée comme de la sédimentation (SAINT-RAYMOND, 1995). La vitesse de flottation (nombre de particules de rayon R arrivant à la surface par unité de temps et par unité de surface) obéit à :

$$S_d = k f(R) \quad [5.16]$$

D'après MOLERUS (1987), la constante k qui dépend de la vitesse d'agitation et de la taille des particules s'écrit :

$$k = A_2 R^2 - A_1 R \omega^{1,8} \quad [5.17]$$

$A_1$  et  $A_2$  sont deux paramètres ajustables dont le rapport est connu :

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{9}{2} \frac{\rho_F}{\rho_S - \rho_F} \frac{0,182^2}{g} \left( \frac{v}{T} \right)^{0,2} 0,12^{1,8} D_a^{1,8} \quad [5.18]$$

$\rho_F, \rho_S$  : (1000 et 910) masse volumique du fluide et du liquide [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

$g$  : (9,8) accélération de la pesanteur [ $\text{m.s}^{-2}$ ]

$v = \mu / \rho_F$  : ( $1,798 \cdot 10^{-6}$ ) viscosité cinématique [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$T, D_a$  : (0,108 et 0,058) diamètre du réacteur et de l'agitateur [m],

$\omega$  : vitesse de rotation [ $\text{s}^{-1}$ ]

$$\text{Ainsi } A_2/A_1 = 2,4483 \cdot 10^{-6}$$

La variation de surface libres à l'interface gaz/liquide au cours du temps s'écrit donc :

$$\frac{-dS}{dt} = S_0 \int_0^{\infty} \pi R^2 S_d \frac{S}{S_0} dR = S_0 \int_0^{\infty} \pi R^2 k f(R) \frac{S}{S_0} dR = S \pi (A_2 M_4 - A_1 \omega^{1,8} M_3) \quad [5.19]$$

$S_0$  est la surface libre gaz/liquide initiale.  $S$  est la surface libre à l'instant  $t$  (le reste étant encombré de cristaux).

Ainsi la vitesse de consommation est donnée par la relation :

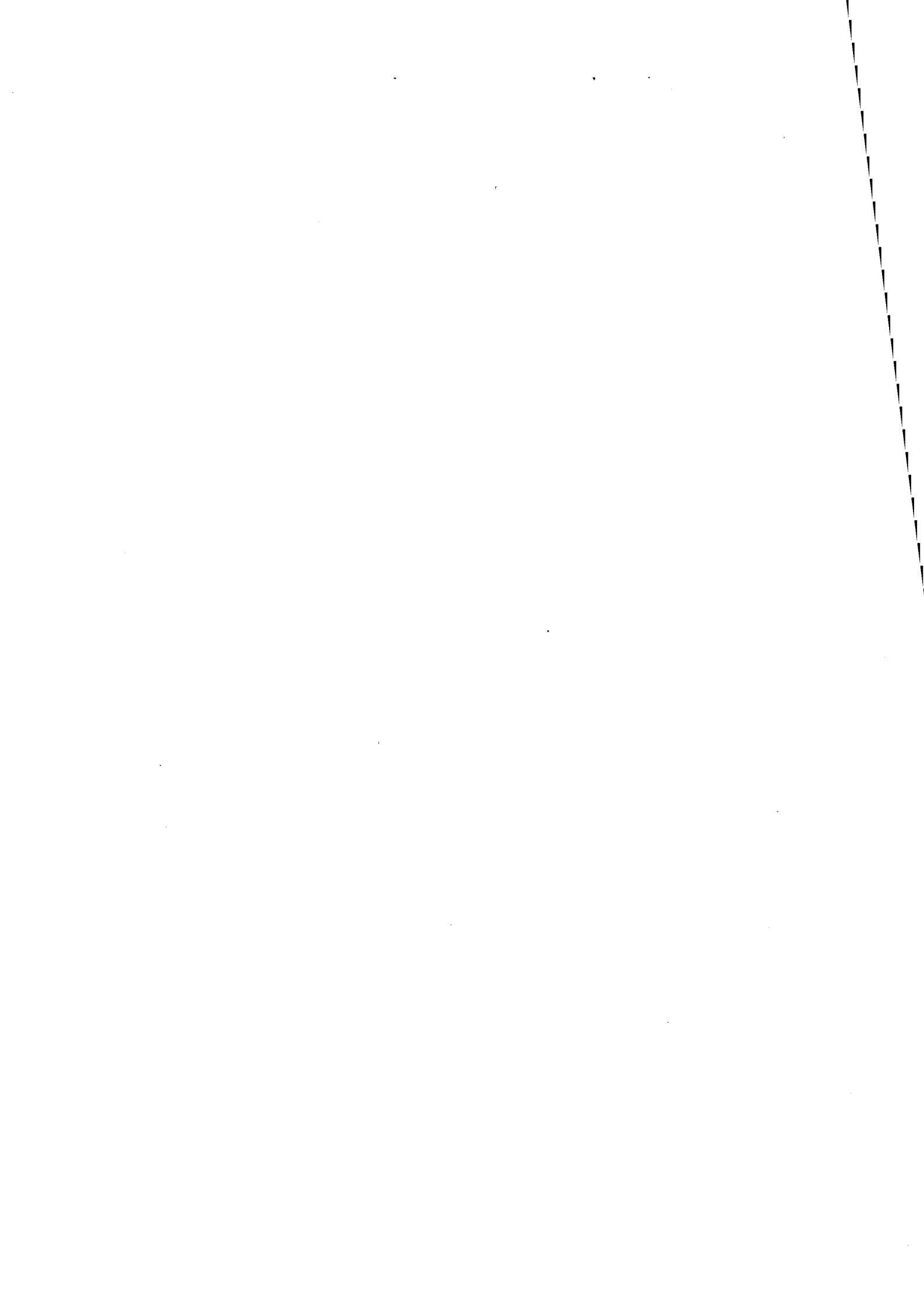
$$r = (k_L a)_0 \frac{S}{S_0} (C_{\text{ext}} - C) \quad [5.20]$$

où  $(k_L a)_0$  désigne la constante de transfert calculée en l'absence de particules. Il s'agit donc de la constante déterminée lors de la mesure des vitesses d'absorption en fonction de l'agitation.

### 5.3 Bilan de population

Les différents phénomènes dont nous prenons en compte l'existence (germinations, croissance, agglomération, flottation) viennent d'être quantifiés séparément. Il s'agit maintenant de déterminer la distribution en taille des particules, c'est-à-dire de calculer la densité de





population  $f(R)$  pour chaque classe  $[R, R+dR]$ . Pour cela nous réalisons un *bilan de population* (RANDOLPH, 1964). Celui-ci conduit à :

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{dR}{dt} f(R) \right) = B(R) - D(R) \quad [5.21]$$

Les termes pris de gauche à droite représentent :

- un terme d'accumulation,
- l'afflux net en particules dans la classe  $[R, R+dR]$  dû à l'entrée par croissance des particules plus petites et à la sortie par croissance des particules de la classe.
- un terme d'apparition correspondant à la formation de nouvelles particules dans la classe  $[R, R+dR]$  à l'exception de la croissance-dissolution : germination primaire et secondaire, agglomération.
- un terme de disparition englobant les phénomènes d'agglomération et de flottation.

Si la vitesse de croissance  $G=dR/dt$  est supposée constante quelle que soit la taille de particule, le bilan de population appliqué à notre système conduit à l'égalité :

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + G \frac{\partial f(R)}{\partial R} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_g - \frac{S_0 S_d}{V} \quad [5.22]$$

## 5.4 Résolution numérique du système

Les équations à résoudre proviennent du bilan de population et du bilan sur le soluté.

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + G \frac{\partial f(R)}{\partial R} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_g - \frac{S_0 S_d}{V} \quad [5.23]$$

et

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C_{ext} - C) - \frac{1}{v_{m0}} \int_0^{\infty} \frac{4\pi}{3} R^3 \left( \frac{\partial f(R)}{\partial t} + \frac{S_0 S_d}{V} \right) dR \quad [5.24]$$

En appliquant la méthode des moments  $M_j = \int R^j f(R) dR$  à l'équation représentant le bilan de population, on obtient :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I(C) + B_{II}(C) + B_{III} - 1.3 \cdot \dot{\gamma} \cdot 8 \cdot \bar{R}^3 \frac{M_0^2}{2} - \frac{S_0}{V} (A_2 M_2 - A_1 \omega^{1.8} M_1) \quad [5.25]$$

avec  $\bar{R} = \frac{M_1}{M_0}$

et pour  $0 < j < 6$

$$\frac{dM_j}{dt} = j G M_{j-1} + 1.3 \cdot \dot{\gamma} \cdot 8 \cdot \bar{R}^3 (\bar{R}^j M_0^2 - M_j M_0) - \frac{S_0}{V} (A_2 M_{j+2} - A_1 \omega^{1.8} M_{j+1}) \quad [5.26]$$

avec pour  $j > 5$ ,  $M_j = \bar{R}^j M_5$  ( $j=5+i$ )

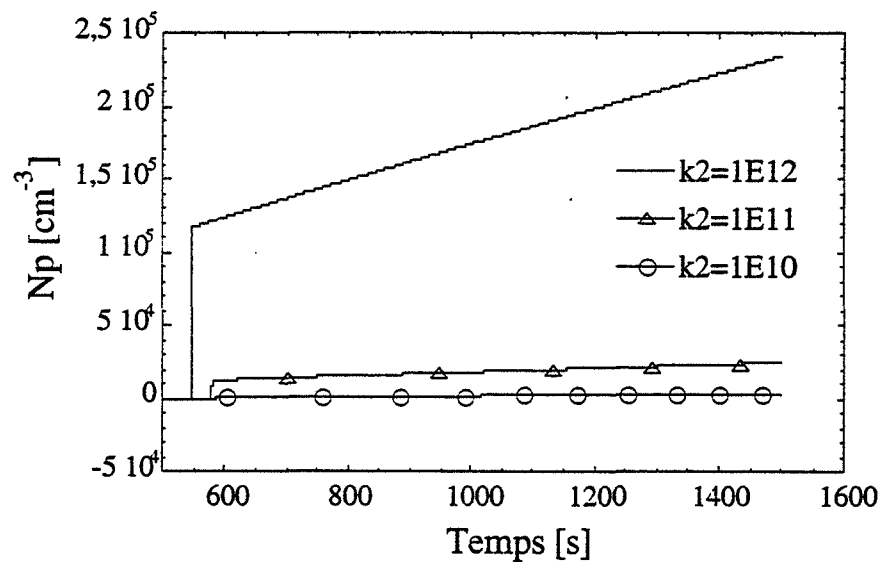
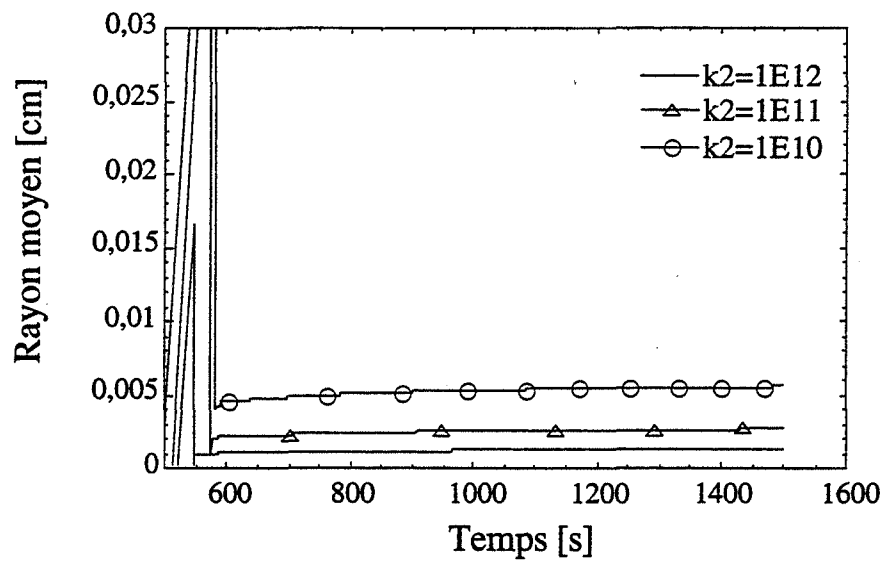


Figure 5.1  
 Influence de la vitesse de germination secondaire (type catalytique)  
 sur le nombre total et le rayon moyen des particules  
 $B_{II}=k_2.M_2.(C-C_{eq})^{1.1}$

L'équation bilan sur le soluté est :

$$\frac{dC}{dt} = (k_L a)_0 \frac{S}{S_0} (C_{\text{ext}} - C) - \frac{1}{v_m} \frac{4\pi}{3} \left[ \frac{dM_3}{dt} + \frac{S_0}{V} (A_2 M_5 - A_1 \omega^{1,8} M_4) \right] \quad [5.27]$$

L'équation relative à l'évolution de la surface gaz/liquide est :

$$\frac{dS}{dt} = -S\pi(A_2 M_4 - A_1 \omega^2 M_3) \quad [5.28]$$

Il est rappelé que la vitesse de consommation est donnée par

$$r = (k_L a)_0 \frac{S}{S_0} (C_{\text{ext}} - C) \quad [5.29]$$

## 5.5 Étude du comportement du modèle

La recherche de constantes pouvant rendre compte des résultats expérimentaux nécessite de choisir des courbes de références. Parmi les résultats présentés au chapitre 4, nous avons sélectionné les courbes donnant l'influence de la vitesse d'agitation (§4.3.1) car elles nous semblaient témoigner de toute la complexité des phénomènes.

Nous avons commencé par chercher un jeu de constantes qui permettait d'approcher les résultats expérimentaux obtenus avec de fortes sursaturations. À partir de ce jeu de valeurs nominales, nous avons ensuite fait varier chaque paramètre inconnu l'un après l'autre ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_g$ ,  $K_{\text{agg}}$ ,  $A_2$ ) de façon à comprendre l'influence de chacun des éléments du modèle sur l'allure granulométrique.

Le jeu de constantes par défaut est un jeu de valeurs qui permet de retrouver l'ordre de grandeur des données granulométriques expérimentales :

Volume de liquide :  $V_L = 1000 \text{ cm}^3$

Surface gaz-liquide :  $S_0 = 91,6 \text{ cm}^2$

Vitesse d'agitation : 300 rpm

Constante de transfert :  $k_L a = 0,001 \text{ s}^{-1}$

Facteur d'efficacité d'agglomération :  $K_{\text{agg}} = 0$  (pas d'agglomération)

Facteur de flottation :  $A_2 = 0$  (pas de flottation)

$$B_I(C) = 10^5 \exp \frac{-5}{\ln^2 S}$$

$$B_{II} = 10^{12} \cdot M_2 \cdot (C - C_{\text{eq}})^{1,1}$$

$$B_{III} = 0$$

$$G = 500 \cdot (C - C_{\text{eq}})$$

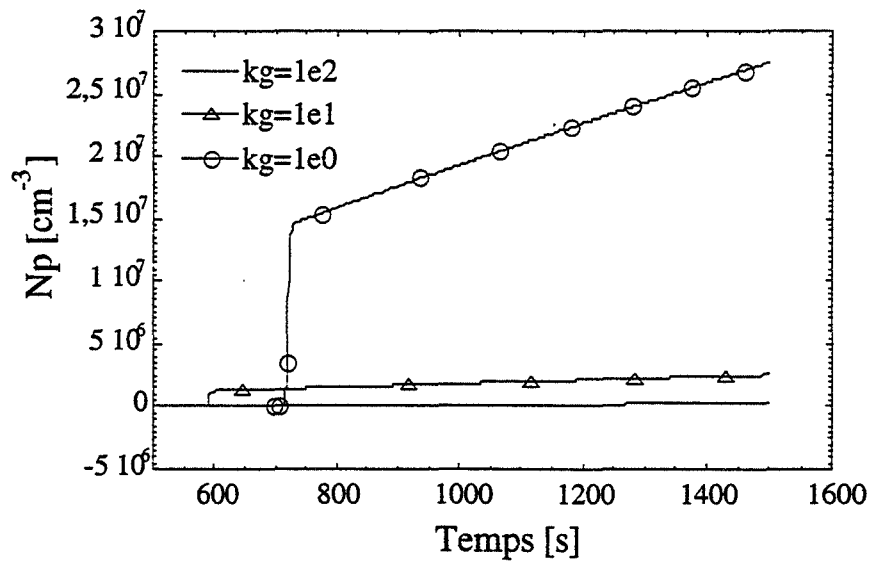
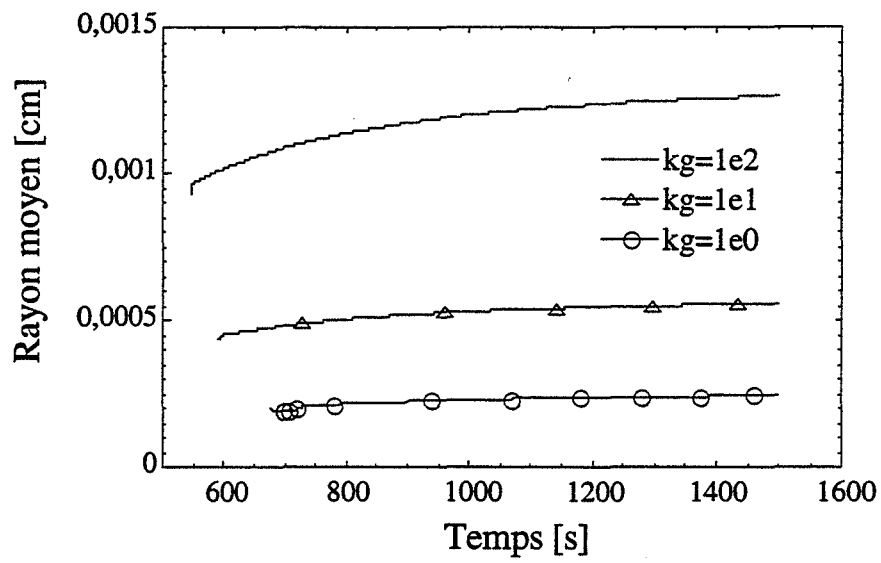


Figure 5.2  
 Influence de la vitesse de croissance  
 sur le nombre total et le rayon moyen des particules  
 $G=dR/dt=kg.(C-C_{eq})$

### 5.5.1 Apparition des premières particules (influence simultanée de $k_1$ , $k_2$ et $k_g$ )

Nous distinguerons deux étapes dans le processus de formation des particules : l'apparition des premières particules (nombre total initial et rayon moyen initial), puis leur évolution (nombre total et rayon moyen en fonction du temps).

L'apparition des premières particules est liée à la germination primaire qui est de la forme :

$$B_1(C) = k_1 \exp \frac{-B}{\ln^2 S} \quad [5.30]$$

La germination primaire n'est plus négligeable dès que la sursaturation dépasse un certain seuil qui peut être appelé «sursaturation critique». La germination primaire entre immédiatement en compétition avec la croissance et la germination secondaire. Parmi ces trois processus, seule la croissance consomme du méthane et appauvrit la solution (les processus de germination font en effet intervenir des quantités négligeables). Cet appauvrissement, s'il n'est pas immédiatement compensé par l'absorption de gaz *via* l'interface gaz/liquide provoque une désactivation de la germination primaire. Nous avons ainsi constaté dans notre modélisation que la germination primaire n'intervenait qu'en tant qu'initiatrice de la cristallisation. Elle est immédiatement désactivée par la croissance qui consomme le méthane dissous. La croissance donne alors naissance à une surface de particule non négligeable qui permet d'activer la germination secondaire. Pratiquement, ce sont les valeurs respectives des constantes cinétique de la germination secondaire ( $k_2$ ) et de la croissance ( $k_g$ ) qui vont être à l'origine du nombre initial de particules et de leurs dimensions. Nous avons constaté que la germination primaire ( $k_1$ ) n'avait aucune influence sur l'évolution des courbes granulométriques.

La figure 5.1.a montre l'influence de la germination secondaire ( $k_2$ ) sur le nombre total de particules. On constate que le nombre initial de particules augmente lorsque  $k_2$  augmente. On remarquera que le temps de latence diminue lorsque  $k_2$  augmente (la fin du temps de latence est marqué par un nombre non nul de particules). On constate également que  $B_{II}$  est plus grand lorsque  $k_2$  augmente : la pente  $dN_p/dt$  est en effet plus grande lorsque  $k_2$  est plus grand.

La figure 5.2.b montre l'influence de la vitesse de croissance ( $k_g$ ) sur le rayon moyen des particules. On constate que le rayon moyen initial est plus grand et que le temps de latence diminue lorsque la vitesse de croissance augmente. Enfin, on voit que la vitesse de croissance du rayon moyen est plus grande lorsque  $k_g$  augmente.

### 5.5.2 Influence du paramètre $b$ dans l'expression de la loi de germination secondaire hétérogène

La germination secondaire de type catalytique est mise sous la forme:

$$B_{II} = k_2 \cdot M_2 \cdot (C - C_{eq})^b \quad [5.31]$$

Nous avons étudié l'influence du paramètre  $b$ . Nous constatons que  $b$  joue un rôle déterminant sur le nombre total de particules et sur le rayon moyen de celles-ci.

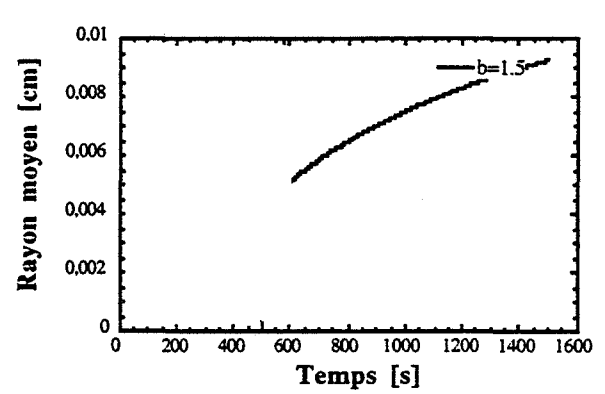
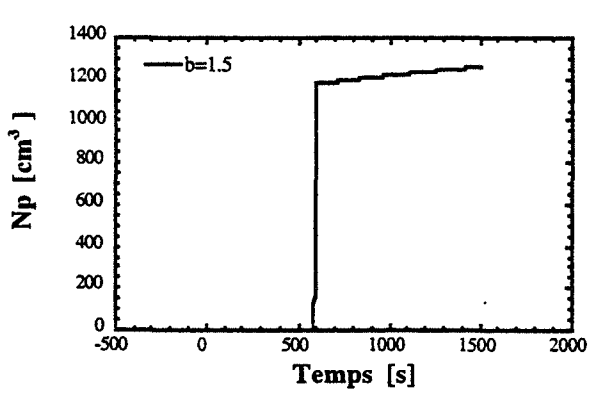
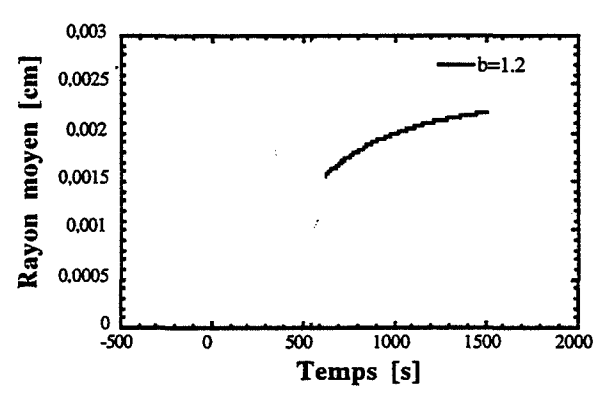
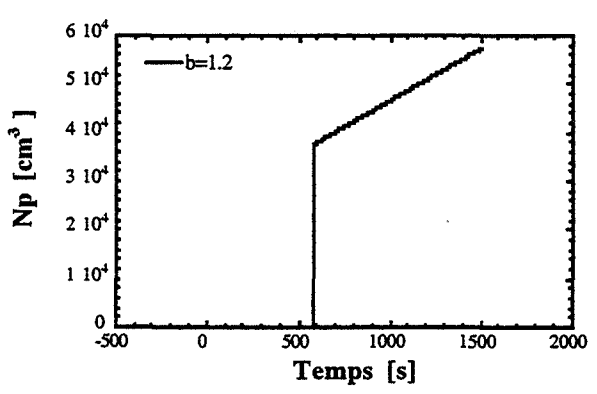
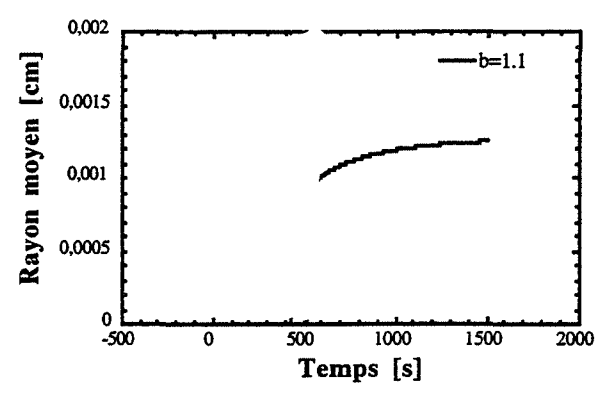
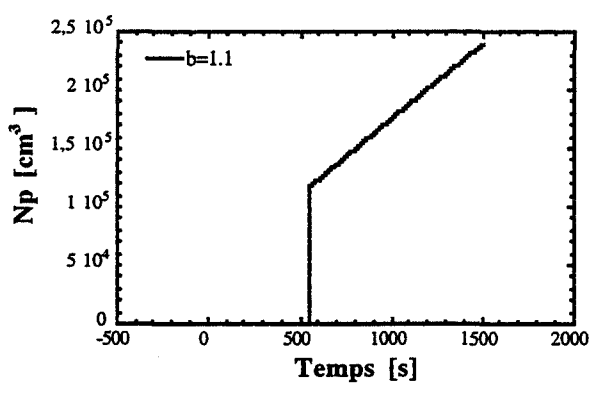
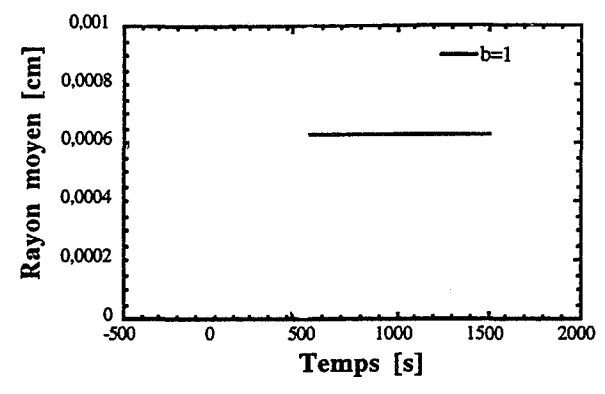
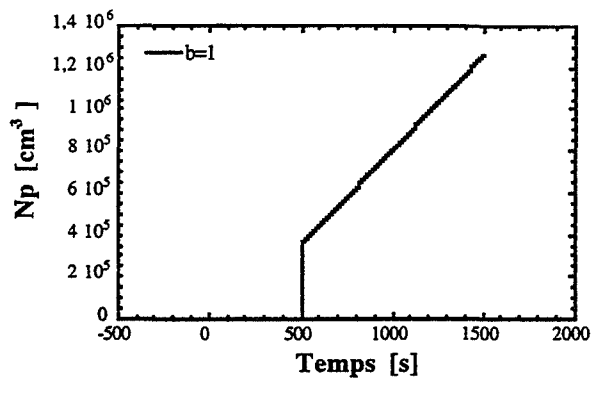


Figure 5.3  
 Influence de  $b$  dans la loi de vitesse  
 sur le nombre total et le rayon moyen des particules  
 $B_{II} = k_2 \cdot M_2 \cdot (C - C_{eq})^b$

Lorsque  $b=1$  (figure 5.3), on constate une propriété remarquable : le rayon moyen reste constant au cours du temps. Il obéit à la relation suivante (voir démonstration plus loin) :

$$\bar{R}^3 = \frac{1}{2} \frac{k_g}{k_2} \quad [5.32]$$

en effectuant une application numérique avec  $k_2=1 \cdot 10^{12}$  et  $k_g=5 \cdot 10^2$ , on retrouve bien le rayon moyen donné par la modélisation qui est de  $6,3 \mu\text{m}$ .

Cette relation appelle deux remarques :

- le rayon moyen dans le réacteur dépend uniquement du rapport entre constantes des vitesses de croissance et de germination secondaire. On retrouve ainsi une propriété des réacteurs (Mixed Suspension Mixed Product Removal)

- augmenter  $k_g/k_2$  conduit à augmenter le rayon moyen.

Lorsque  $b$  augmente, on constate que le rayon moyen ne reste plus constant mais augmente avec le temps, et ceci d'autant plus rapidement que  $b$  est grand. On constate également que le rayon moyen initial est plus grand, que le nombre initial de particules est plus petit, et que le nombre total augmente moins vite avec le temps. Toutes ces constatations s'expliquent si l'on compare  $(C-C_{eq})$  à  $(C-C_{eq})^b$ . Dès que la germination a pris place,  $C$  devient voisin de  $C_{eq}$ , ainsi :  $C-C_{eq}$  est voisin de 0, d'où  $(C-C_{eq})^b < (C-C_{eq})$ . Or  $B_{II}=k_2 M_2 (C-C_{eq})^b$  et  $G=k_g (C-C_{eq})$ . La germination secondaire se retrouve donc pénalisée par rapport à la croissance, et ceci d'autant plus que  $b$  est grand.

### Démonstration

Nous démontrons la relation  $\bar{R}^3 = k_g/2k_2$  lorsque  $B_{II}$  et  $G$  obéissent aux relations:

$$B_{II}=k_2 M_2 (C-C_{eq}) \text{ et } G=k_g (C-C_{eq}) \quad [5.33]$$

En l'absence d'agglomération, de flottation et lorsque la germination primaire est désactivée, la méthode des moments appliqués à l'équation bilan de population conduit aux équations :

$$dM_0/dt = B_{II} \text{ et } dM_j/dt = j G M_{j-1} \quad [5.34]$$

Si le rayon moyen reste constant avec le temps, on peut écrire :

$$0 = \frac{d\bar{R}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{M_1}{M_0} \right) = \frac{1}{M_0} G M_0 - \frac{M_1}{M_0} \frac{1}{M_0} B_{II} \text{ d'où } G = \frac{\bar{R} B_{II}}{M_0} \quad [5.35]$$

Soit en tenant compte des équations [5.33] :

$$\frac{M_2}{M_0} = \frac{1}{\bar{R}} \frac{k_g}{k_2} \quad [5.36]$$

En dérivant par rapport au temps cette dernière relation, on obtient :

$$0 = \frac{d}{dt} \left( \frac{M_2}{M_0} \right) = \frac{1}{M_0} 2 G M_1 - \frac{M_2}{M_0^2} B_{II} \text{ d'où } 2 k_g M_1 - k_2 \frac{M_2^2}{M_0} = 0 \quad [5.37]$$



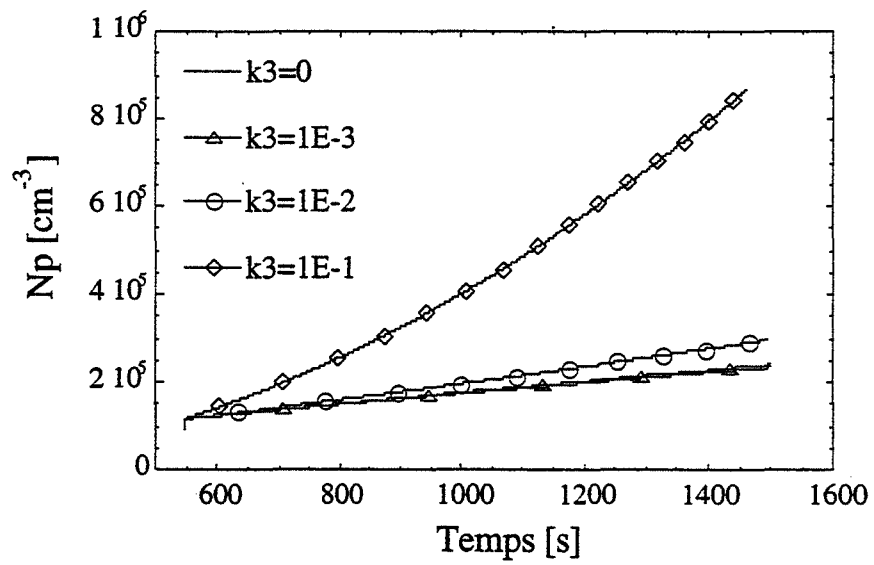
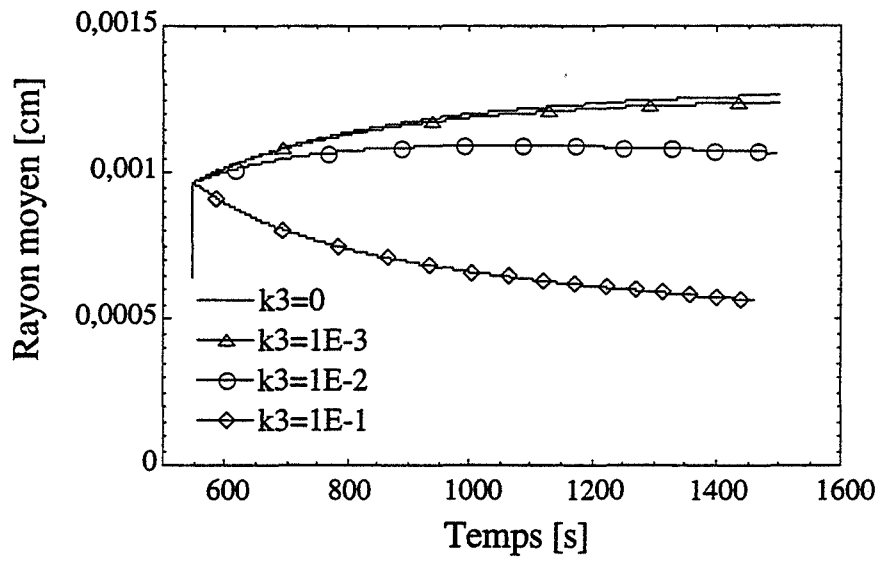


Figure 5.4  
 Influence de l'attrition sur le nombre total  
 et sur le rayon moyen des particules  
 $B_{III}=k_3.M_2.\omega^6$

Ce qui donne :

$$\frac{M_2}{M_1} = 2\bar{R} \text{ et compte tenu que } \frac{M_1}{M_0} = \bar{R} : \frac{M_2}{M_0} = 2\bar{R}^2 \quad [5.38]$$

Finalement :

$$\frac{M_2}{M_0} = 2\bar{R}^2 \text{ et } \frac{M_2}{M_0} = \frac{1}{\bar{R}} \frac{k_g}{k_2} \text{ donnent } \bar{R}^3 = \frac{1}{2} \frac{k_g}{k_2} \quad [5.39]$$

### 5.5.3 Influence de la vitesse de germination secondaire de type attrition

Nous avons tenu compte de la germination secondaire de type attrition qui peut être traduite par la relation suivante :

$$B_{III} = k_3 \omega^6 M_2$$

L'attrition est un processus très sensible à la vitesse d'agitation, mais indépendant de l'état de sursaturation. Elle dépend des chocs qui engendrent de nouveaux centres de germination après fragmentation de la surface parente.

Nous avons fait varier le paramètre  $k_3$  entre 0 (pas d'attrition) et 0,1.

Nous constatons que l'attrition ne modifie pas le nombre initial des particules, ni le rayon moyen initial (figure 5.4).

Augmenter  $k_3$  revient à augmenter le nombre de particules. De plus, comme  $B_{III}$  dépend seulement de  $M_2$  qui est croissant, la vitesse d'apparition des nouvelles particules est une fonction croissante du temps.

Le rayon moyen augmente de moins en moins vite, voire diminue lorsque la constante  $k_3$  est suffisamment grande.

L'attrition permet donc de rendre compte de l'allure des courbes expérimentales à grande vitesse d'agitation. On a observé en effet que la vitesse d'apparition de nouvelles particules est croissante et que le diamètre moyen diminue avec le temps. De plus, comme la dépendance de  $B_{III}$  est forte à l'égard de la vitesse d'agitation, l'attrition devient négligeable à faible vitesse d'agitation comparée à la germination secondaire de type catalytique.

### 5.5.4 Influence de l'agglomération

Le réacteur ne disposant pas de contrepales, l'homogénéité de la turbulence n'est probablement pas assurée. Nous traduisons ceci par un facteur d'efficacité  $K_{agg}$  inférieur à 1. Le noyau d'agglomération  $K$  sera donc pondéré du facteur multiplicatif  $K_{agg}$ .

Lorsqu'on fait varier  $K_{agg}$  entre 0 (pas d'agglomération) et 1, on constate que (Figure 5.5) :

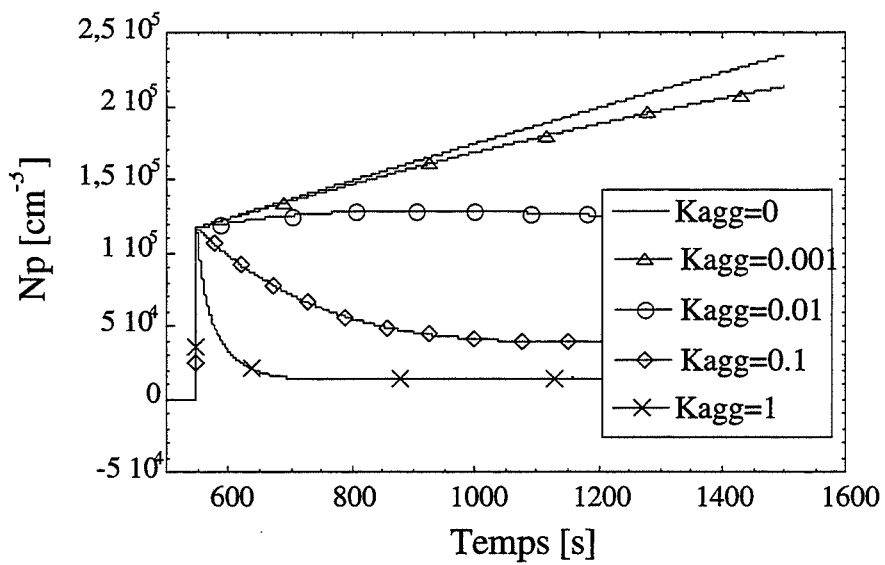
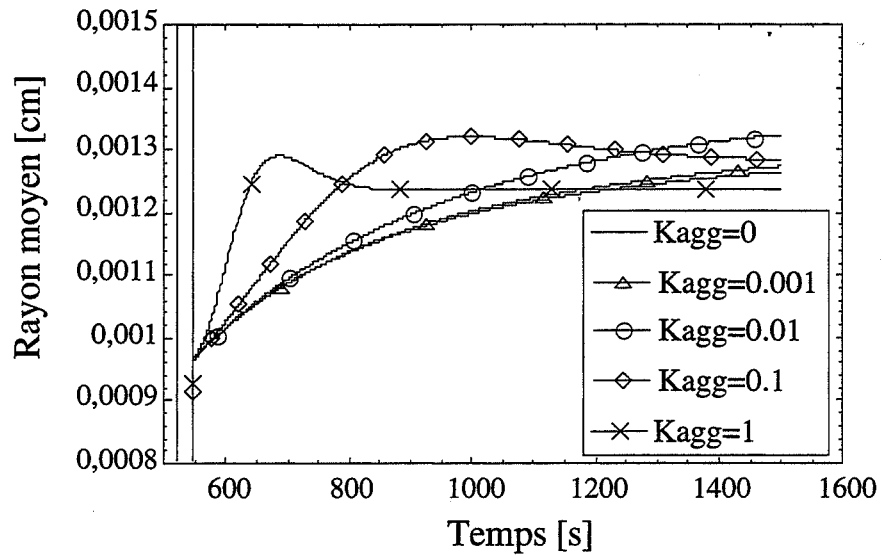


Figure 5.5

Influence de  $K_{agg}$  dans la vitesse d'agglomération sur le nombre total et le diamètre moyen des particules

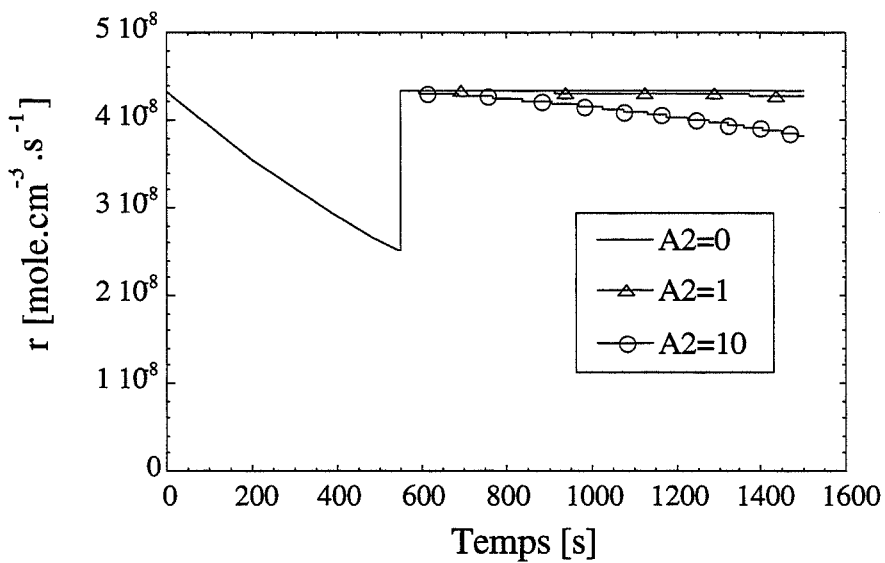


Figure 5.6

Influence du facteur de flottation  $A_2$  sur le nombre total et le diamètre moyen des particules

- le rayon moyen initial et le nombre de particules initial reste inchangés.
- le rayon moyen augmente plus vite avec le temps (l'agglomération est une croissance cachée). Lorsque  $K_{agg}$  est suffisamment grand, le rayon moyen passe par un maximum et diminue jusqu'à une valeur palier. Pratiquement, augmenter  $K_{agg}$  revient à diminuer la valeur du maximum, et à observer ce maximum plus tôt.
- Lorsque  $K_{agg}$  est nul (pas d'agglomération), le nombre de particules augmente linéairement. Quand  $K_{agg}$  est pris égal à 0,001, le nombre de particules augmente de moins en moins vite. Pour  $K_{agg}=0,01$ , le nombre de particules reste constant au cours du temps. Pour les valeurs supérieures de  $K_{agg}$  le nombre de particules décroît avec le temps.

L'agglomération permet donc de rendre compte de l'allure des courbes expérimentales à faible vitesse d'agitation. On a observé en effet que le nombre total de particules augmente de moins en moins vite avec le temps.

### 5.5.5 Influence de la flottation

Le phénomène de flottation conduit à une occupation de la surface d'échange gaz/liquide par les grosses particules, ce qui diminue cette surface. L'effet immédiat est de diminuer la vitesse d'absorption, qui en l'absence de ce phénomène resterait constante au cours du temps. La figure 5.6 montre l'effet de la constante  $A_2$  sur le phénomène de flottation. On observe une diminution de la vitesse de consommation avec  $A_2$  et avec le temps.

Par contre, les courbes relatives à la taille et au nombre des particules ne sont pas modifiées par la présence de la flottation. Les quantités mises en jeu sont négligeables par rapport à celles contenues dans le volume réactionnel.

## 5.6 Comparaison aux résultats expérimentaux

À titre d'exemple, la modélisation est comparée aux résultats d'expériences réalisées à faible sursaturation. Nous simulons une expérience à 1 °C avec un écart à l'équilibre exprimé comme une différence de pression de 2 bars. La pression d'équilibre à 1 °C étant de 29 bars environ, nous avons :  $C_{ext}=(1+2/29)C_{eq}$  et  $C_{eq}=6.10^{-6}$  mole.cm<sup>-3</sup>. Nous examinons l'influence de la vitesse d'agitation.

Le jeu de constantes est le suivant :

Volume de liquide :  $V_L=1000$  cm<sup>3</sup>

Surface gaz-liquide :  $S_0=91,6$  cm<sup>2</sup>

Vitesse d'agitation : 300 rpm

Constante de transfert :  $k_L a=0,001$  s<sup>-1</sup> à 250 rpm et  $k_L a=0,005$  s<sup>-1</sup> à 600 rpm

Facteur d'efficacité d'agglomération :  $K_{agg}=0,006$

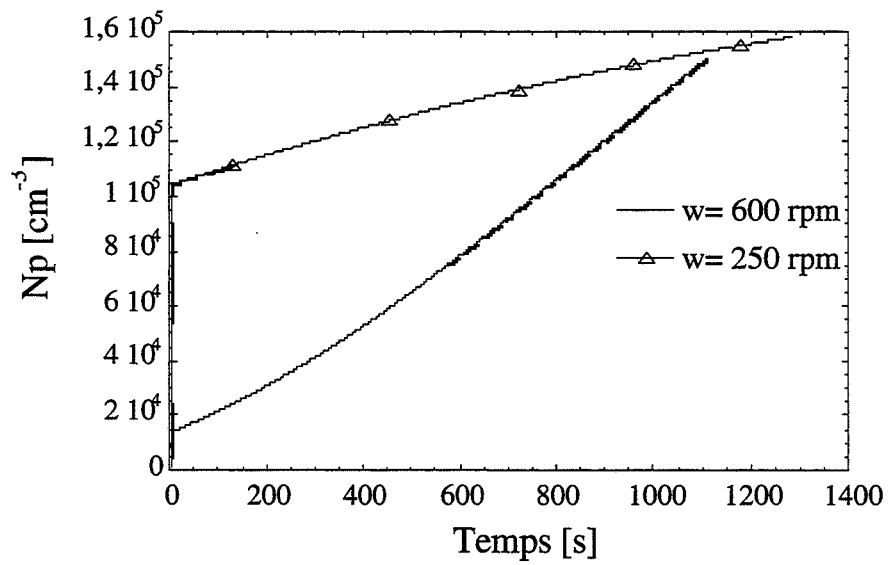
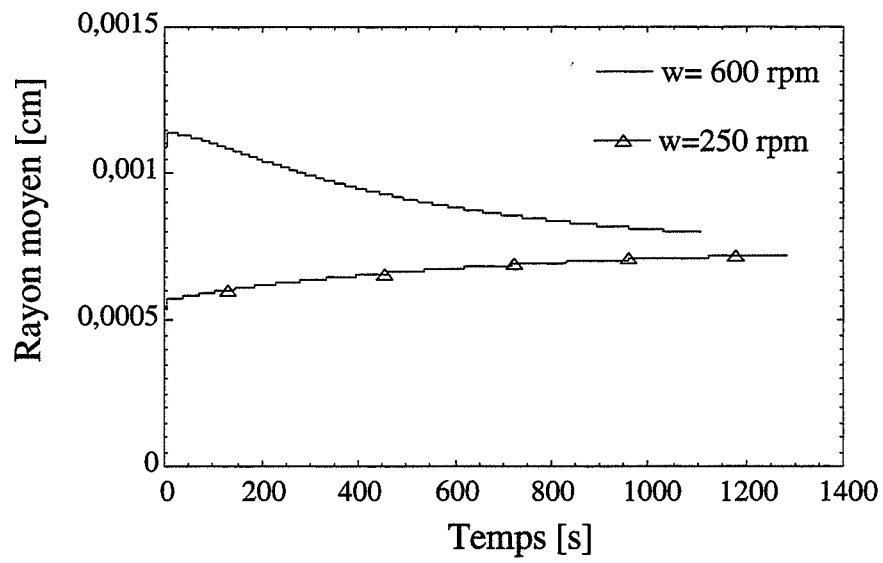


Figure 5.7  
 Influence de la vitesse d'agitation  
 sur le nombre total et le diamètre moyen des particules  
 (Résultats théoriques)

$$B_I(C) = 10^5 \exp \frac{-5}{\ln^2 S}$$

$$B_{II} = 10^{12} \cdot M_2 \cdot (C - C_{eq})^{1,1}$$

$$B_{III} = 10^{-3} \cdot \omega^6 \cdot M_2$$

$$G = 500 \cdot (C - C_{eq}) \text{ à } 250 \text{ rpm et } G = 4000 \cdot (C - C_{eq}) \text{ à } 600 \text{ rpm}$$

Cet ensemble de paramètres et d'expressions permet de retrouver très exactement l'influence expérimentale de l'agitation (Figure 5.7): à grande vitesse d'agitation, le diamètre moyen diminue avec le temps alors qu'il augmente à petite vitesse d'agitation. À grande vitesse d'agitation, le nombre de particules augmente de plus en plus vite avec le temps alors qu'il augmente de moins en moins vite à petite vitesse d'agitation. Enfin, le nombre initial de particules est plus grand et le diamètre moyen plus petit lorsque la vitesse d'agitation est plus petite.

Si l'on compare les résultats théoriques obtenus à partir de la modélisation (Figure 5.7) aux résultats expérimentaux (Figure 5.8), on constate que les ordres de grandeurs en nombre et en diamètre sont corrects.

À grande vitesse d'agitation, le diamètre moyen diminue de 24 à 16  $\mu\text{m}$  en 20 min alors qu'il diminue expérimentalement de 22 à 18  $\mu\text{m}$  en 60 min. Le nombre de particules passe de  $2 \cdot 10^4$  à  $1,4 \cdot 10^5$  en 20 min alors qu'expérimentalement il passe de  $2 \cdot 10^4$  à  $2 \cdot 10^5$  en 60 min.

À petite vitesse d'agitation, le diamètre moyen augmente de 10 à 14  $\mu\text{m}$  en 20 min alors qu'il augmente expérimentalement de 10 à 14  $\mu\text{m}$  en 60 min. Le nombre de particules passe de  $1 \cdot 10^5$  à  $1,6 \cdot 10^5$  en 20 min alors qu'expérimentalement il passe de  $8 \cdot 10^4$  à  $1,8 \cdot 10^5$  en 60 min.

*Remarque :*

Nous n'avons pas pris en compte la flottation des particules car celle-ci n'intervient pratiquement pas sur le bilan de population. Elle n'intervient qu'en dernier ressort pour ajuster la vitesse de consommation.

## 5.7 Conclusion

Nous avons présenté une modélisation permettant de rendre compte des évolutions de la vitesse de consommation et des données granulométriques expérimentales.

Nous avons montré que l'étape limitante était l'absorption du méthane. Nous rejoignons donc l'interprétation de SKOVBOG et RASMUSSEN. Nous remettons ainsi en cause la modélisation de BISHNOÏ qui supposait que la réaction ou la diffusion à l'interface solide/liquide était limitante.

La germination primaire n'intervient qu'en tant qu'initiatrice du processus de cristallisation. Elle provoque l'apparition des premiers germes qui vont immédiatement croître et engendrer une surface parente, qui elle même pourra donner naissance à des germes secondaires qui vont croître à leur tour. Ces processus ont pour effet d'abaisser la sursaturation

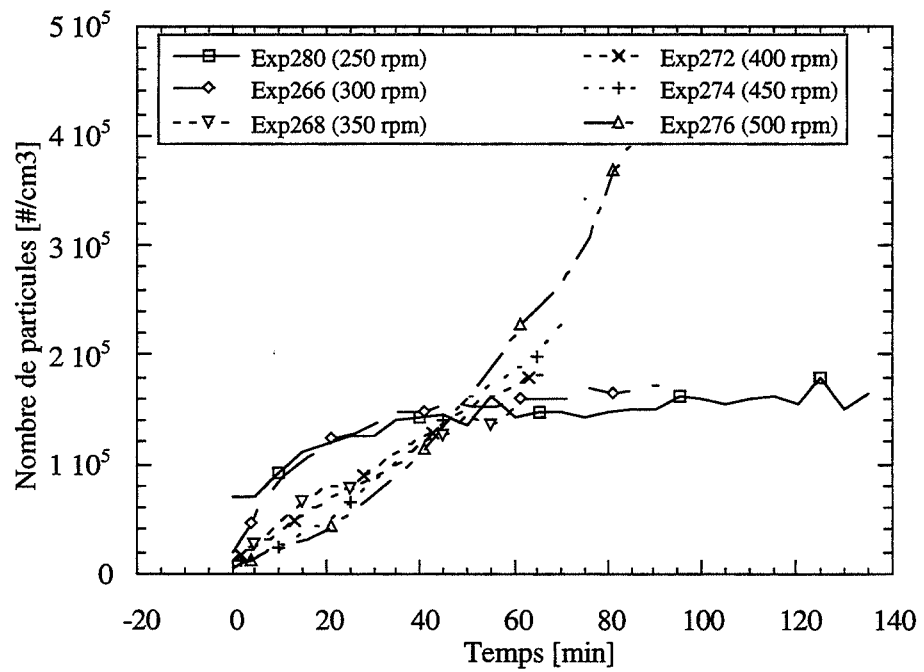
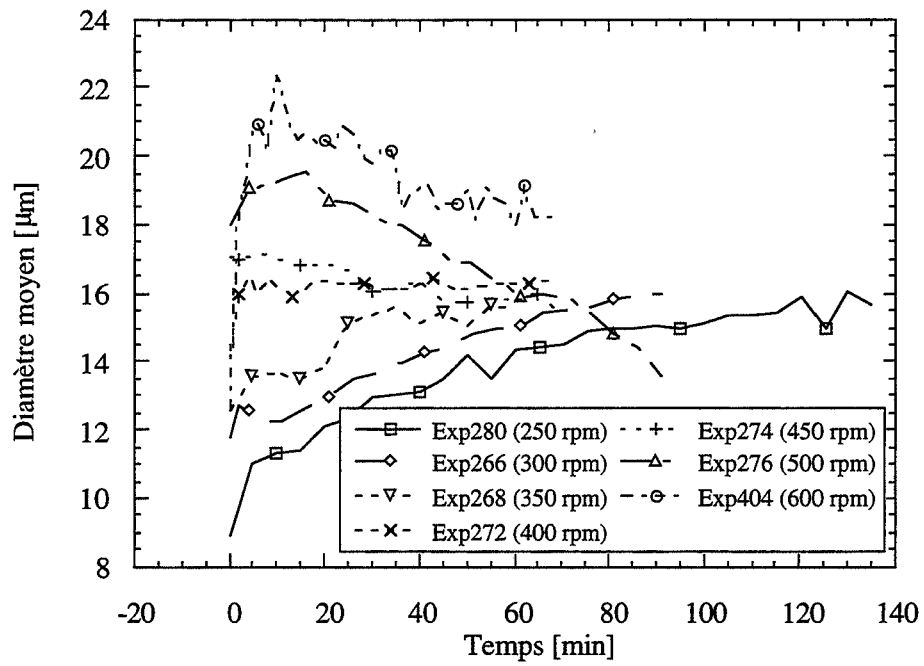


Figure 5.8  
 Influence de la vitesse d'agitation  
 sur le nombre total et le diamètre moyen des particules  
 (résultats expérimentaux : P=30 bars,  $\theta=1^\circ\text{C}$ )

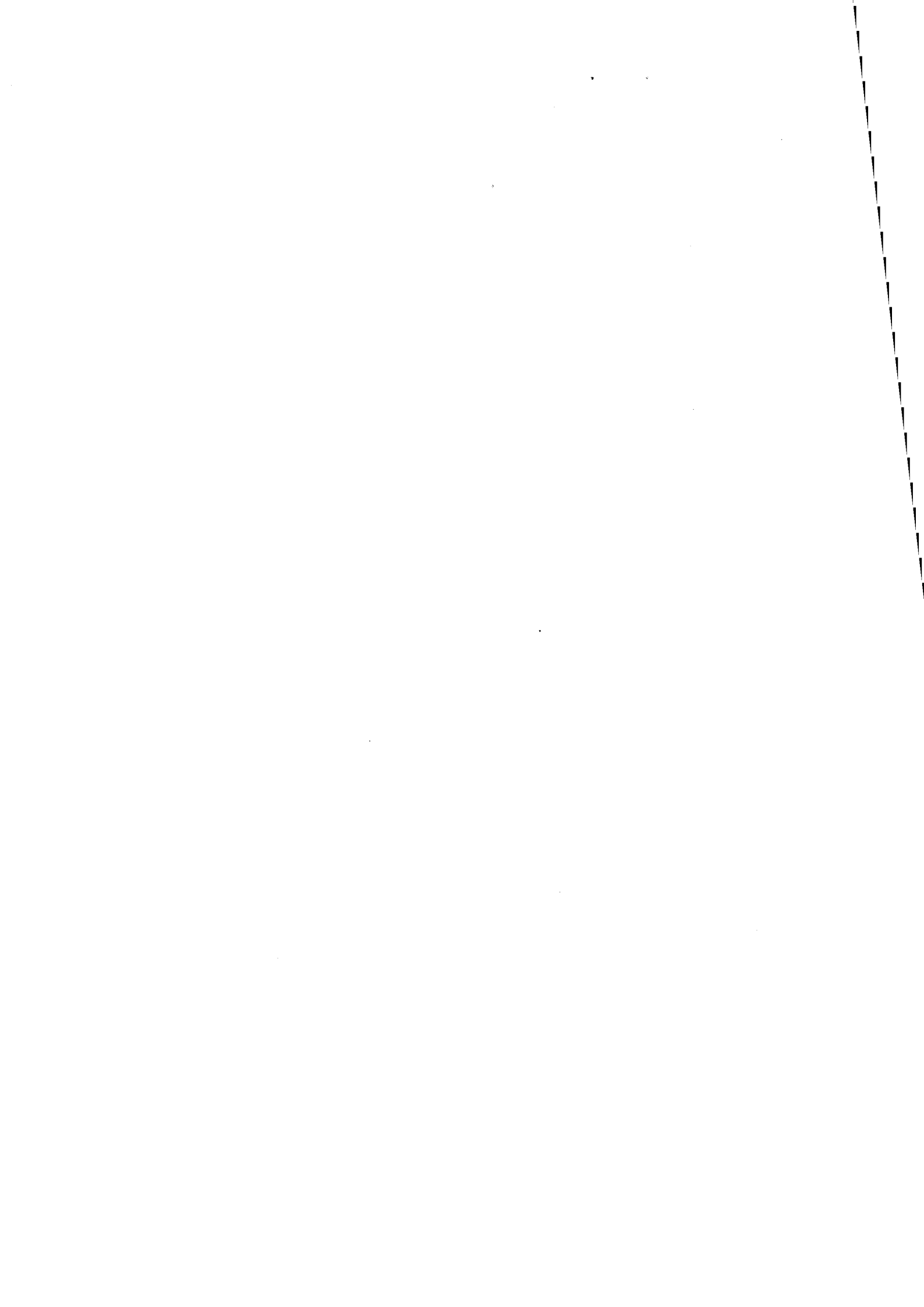
et de désactiver immédiatement la germination primaire. Le nombre et la taille des premiers cristaux sont ainsi essentiellement dus à la germination secondaire et à la croissance. Cette approche diffère de celle de BISHNOÏ. Il supposait en effet que le nombre et la taille initiale étaient exclusivement dépendants de la germination primaire.

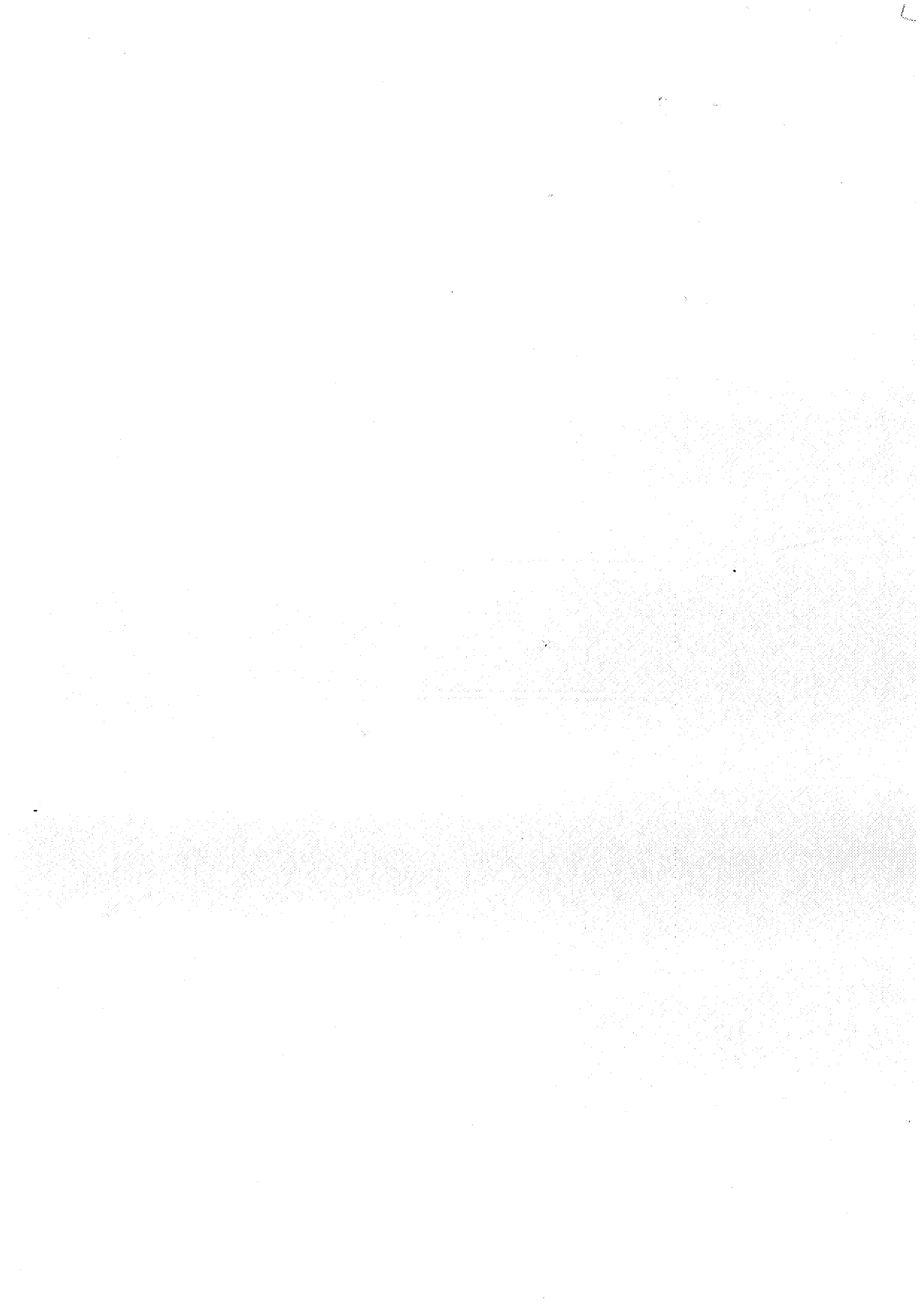
Nous avons ainsi montré que la principale source de nouveaux cristaux était la germination secondaire, tant au moment de l'apparition des premiers cristaux que lors de l'évolution de la suspension dans le temps. Nous avons dû prendre en considération un terme de germination secondaire d'origine catalytique et un terme d'origine mécanique (l'attrition). Nous avons montré que la principale source de nouveaux cristaux était d'origine catalytique, mais que l'attrition intervenait également à grande vitesse d'agitation (>500 rpm). Nous rappelons que BISHNOÏ n'avait pris en compte que le terme d'attrition (pour une vitesse d'agitation de 400 rpm). SKOVBOG qui avait critiqué cette modélisation avait noté de plus que la constante de vitesse proposée ( $k_3$ ) n'avait aucune incidence sur le nombre de particules (ce qui revient à dire que la germination secondaire n'est pas prise en compte).

La participation de l'agglomération est nécessaire dans la modélisation pour expliquer l'allure des courbes granulométriques à faible vitesse d'agitation (250-300 rpm).

Enfin, nous avons pris en compte un processus de flottation des grosses particules. Nous avons montré que la vitesse de consommation (directement proportionnelle à la surface libre entre le gaz et le liquide) était très sensible à ce processus. Ceci permet d'expliquer l'allure décroissante de la vitesse d'absorption avec le temps.









## Chapitre 6

# Interprétations de l'effet des additifs

Dans ce chapitre, nous discutons les résultats expérimentaux concernant l'effet des additifs : sable de Fontainebleau, chlorure de potassium et PolyVinylPyrrolidone (PVP). Les expériences concernées sont récapitulées dans la section 4.3.3 et dans les annexes C3, C4 et C5. Elles ont été conduites à une température de 1 °C et une pression de 70 bars pour une vitesse d'agitation de 300 rpm. Les additifs sont ajoutés en début d'expérience avant la mise en pression.

Expérience 335 du 22/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,0 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[14,9 à 0,6]	300 (50 min)
J	70	[0,6 à 0,0]	300 (180+130 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

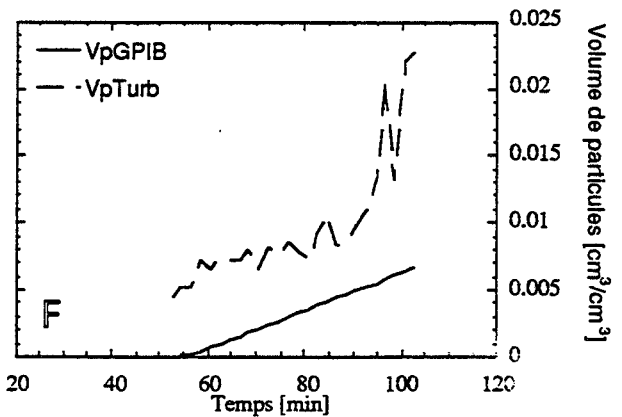
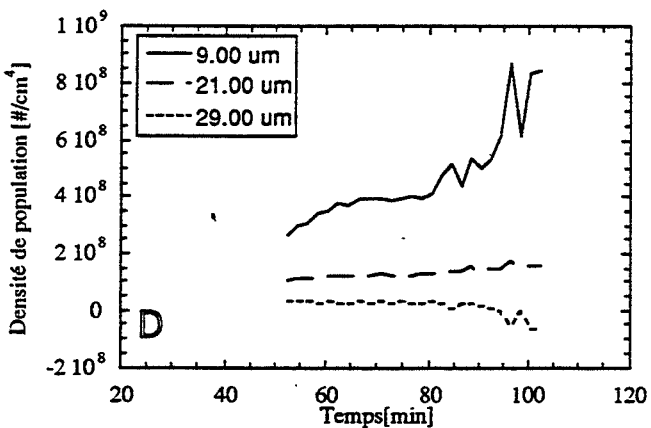
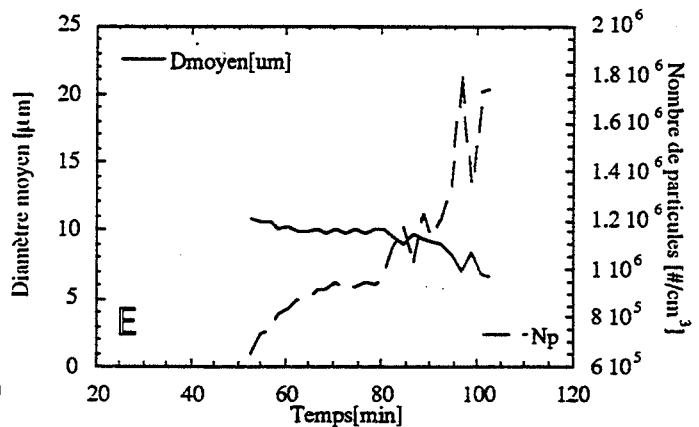
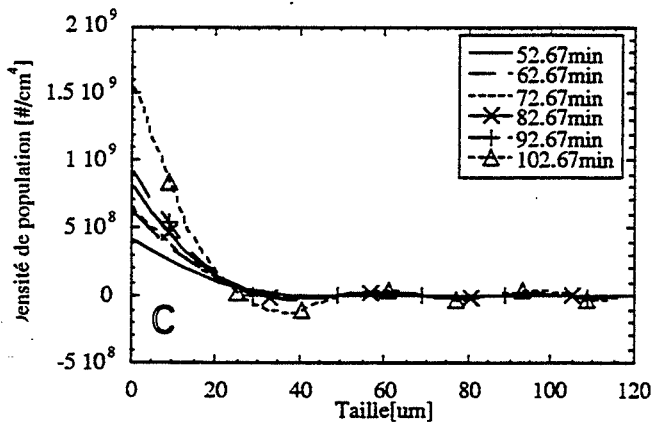
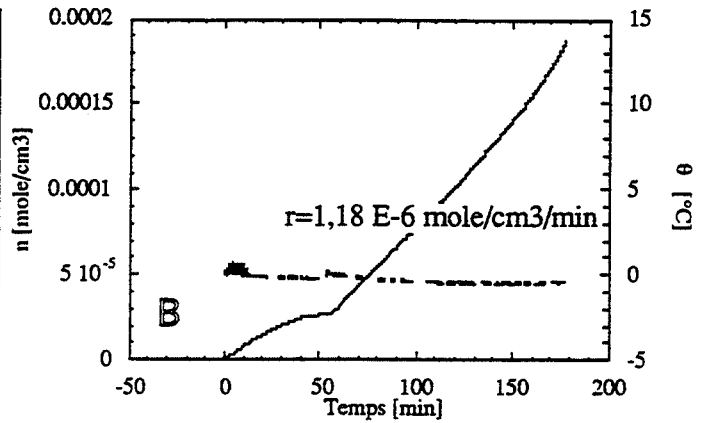
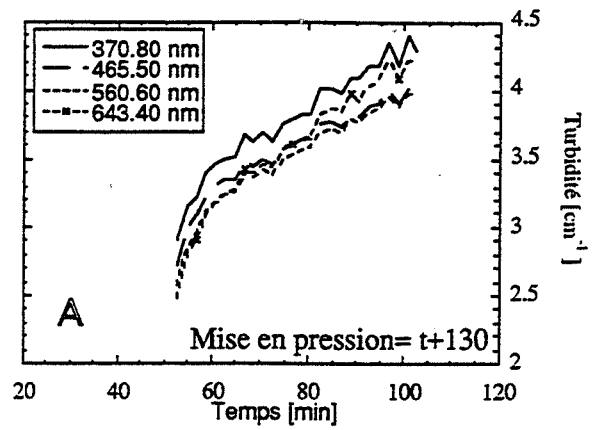


Figure 6.1

Fiche récapitulative d'expérience  
 Avec sable

## 6.1 Influence du sable de Fontainebleau

Nous avons vu (Annexe C3 et section 4.3.3.1) que en présence de sable les deux courbes  $V_p\text{Turb}$  et  $V_p\text{GPIB}$  sont parallèles (Graphes F des figures 6.1 et 6.2). Nous rappelons que  $V_p\text{Turb}$  est la fraction volumique de particules calculée à partir de la mesure granulométrique, et que  $V_p\text{GPIB}$  est la fraction volumique de particules déduite directement de la consommation en méthane en considérant que le gaz est utilisé pour la formation de particules et non pas pour la saturation de la phase liquide.

À l'instant précis de la formation des particules, on constate que  $V_p\text{Turb}$  prend une valeur non nulle alors que  $V_p\text{GPIB}$  est égal à zéro. La cristallisation est un phénomène très brutal qui consomme rapidement le méthane sursaturé. Ainsi, la formation des premières particules se fait au détriment du méthane solvate en solution et la concentration en méthane baisse. Il se crée alors une force motrice ( $C_{\text{ext}} - C$ ) due à la différence entre la concentration à l'interface liquide/gaz ( $C_{\text{ext}}$ ) et la concentration dans le volume ( $C$ ), ce qui provoque le démarrage d'une consommation en méthane. Initialement, on a donc  $V_p\text{GPIB}$  égal à zéro et  $V_p\text{Turb}$  non nul.

En présence de sable, les courbes  $V_p\text{Turb}$  et  $V_p\text{GPIB}$  (Figure 6.1) conservent un décalage constant en fonction du temps. Cela signifie que toute molécule de méthane absorbée à l'interface liquide/gaz participe à la formation des cristaux et non pas à la saturation du liquide.

En revanche, en l'absence de sable, on observe que le décalage entre  $V_p\text{Turb}$  et  $V_p\text{GPIB}$  diminue avec le temps.  $V_p\text{GPIB}$  augmente constamment alors que  $V_p\text{Turb}$  tend vers un palier, puis a même une tendance à diminuer. Ceci signifie que le milieu absorbe sans cesse du méthane. Le fait que la vitesse de consommation reste constante prouve que l'écart entre  $C_{\text{ext}}$  et  $C$  le reste aussi. Par conséquent, toute molécule de méthane absorbée par le milieu est utilisée pour la formation de particules solides tout à fait comme précédemment. Cependant, le fait que la turbidité n'en soit pas affectée dans la même proportion signifie que les nouvelles particules formées ne sont pas toutes détectées par la sonde, c'est-à-dire que certaines d'entre elles sont probablement beaucoup plus grosses ( $>120 \mu\text{m}$ ) ou sont soustraites par un phénomène tel que l'agglomération.

L'effet du sable peut donc être interprété comme bloquant la formation de très gros cristaux, de telle sorte que toutes les particules sont détectables par la sonde.

Si l'on examine la courbe du nombre total de particules en fonction du temps (graphe E de la figure 6.1), on voit que le nombre de particules tend vers un palier puis augmente de façon brutale. D'après la modélisation, cette augmentation peut être reliée à un processus d'attrition.

Expérience 306 du 10/01/94  
 Étude en première formation  
 $V_L = 999 \text{ cm}^3$  (09/01/94)  
 Eau pure

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[18,8 à 0,9]	300 (65 min)
J	70	[0,9 à -0,3]	300 (270+30min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

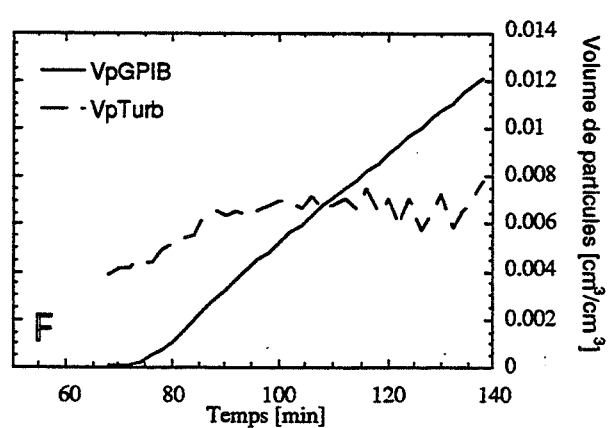
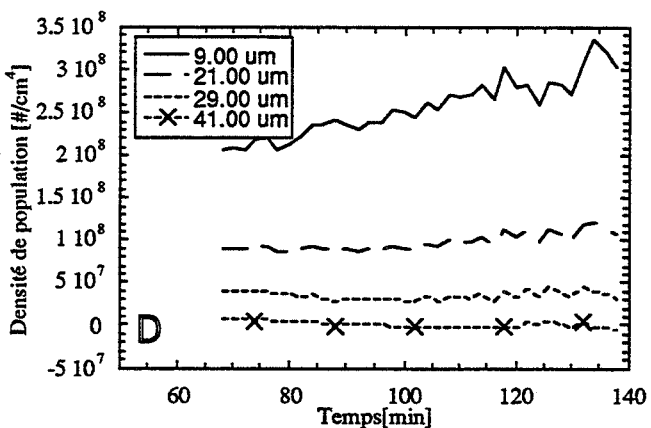
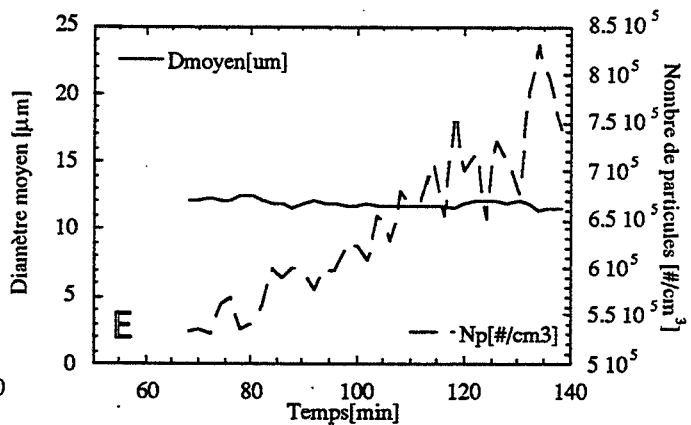
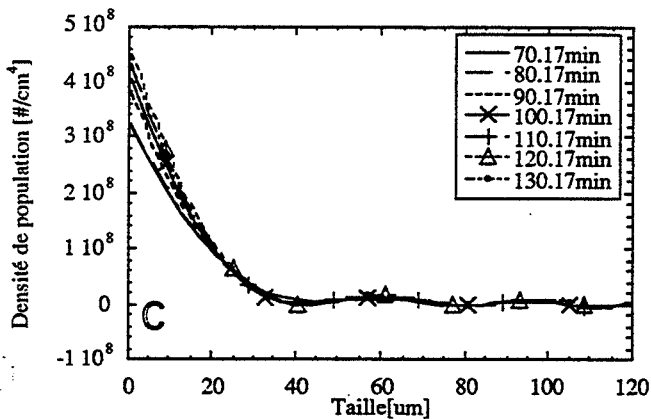
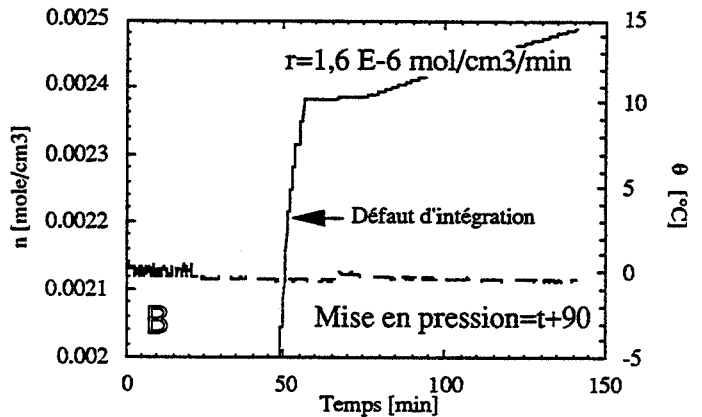
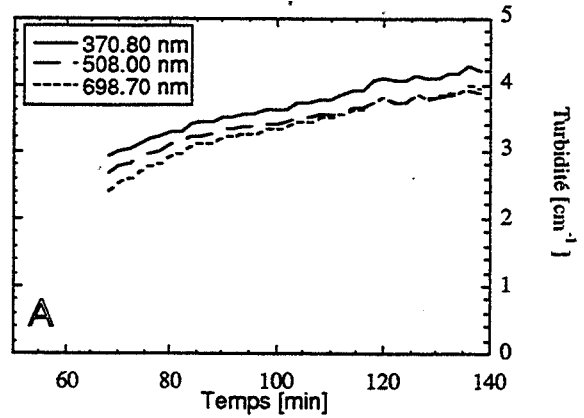


Figure 6.2  
 Fiche récapitulative d'expérience  
 Eau pure

## 6.2 Influence du chlorure de Potassium

Toutes les expériences discutées ici ont été conduites en présence de sable (Annexe C4 et section 4.3.3.2). En l'absence de chlorure de potassium, nous avons déjà vu que les courbes  $V_p\text{Turb}$  et  $V_p\text{GPIB}$  conservent un décalage constant, ce qui signifie que toutes les particules formées sont détectées par la sonde (Graphe F de la figure 6.1). Dès que l'on rajoute un peu de chlorure de potassium, les courbes ne sont plus parallèles (Graphes F des expériences Exp336, 337, 338; pages A.29, 30 et 31).  $V_p\text{GPIB}$  augmente de façon constante, ce qui signifie que la concentration dans le milieu reste à une valeur constante. Par contre,  $V_p\text{Turb}$  augmente de moins en moins vite, ce qui signifie que l'introduction de KCl provoque la formation de particules non détectées par la sonde, c'est-à-dire de grosses particules.

Malheureusement, nous n'avons pu disposer d'une expérience réalisée en présence de chlorure de potassium mais en l'absence de sable. Ceci explique que, pour l'instant, nous ne disposons pas d'explication claire du rôle de ces deux ajouts.



Expérience 323 du 07/02/94

Étude en première formation

$V_L = 990 \text{ cm}^3$  (03/02/94)

0,1 % massique PVP K90

0,1 % massique de sable

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[20,5 à 1,5]	300 (70 min)
J	70	[1,5 à 0,0]	300 (60+50min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

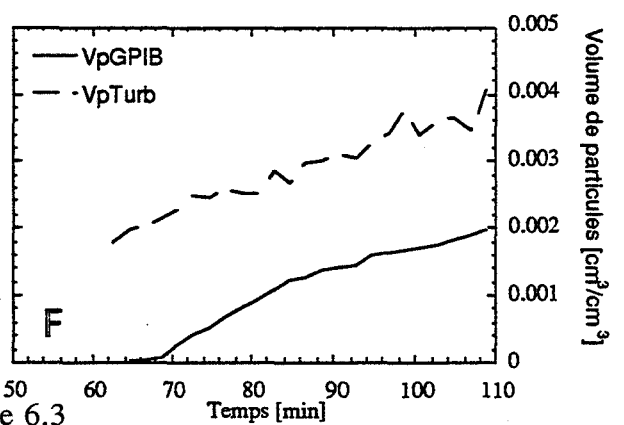
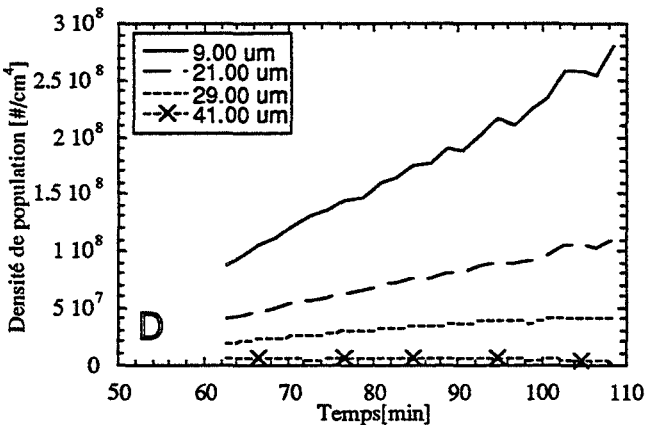
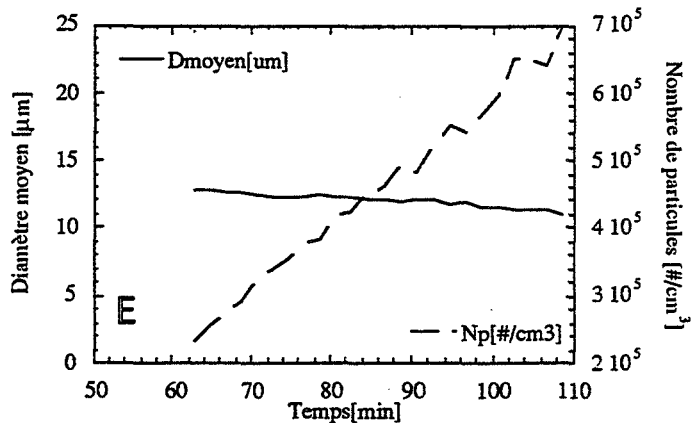
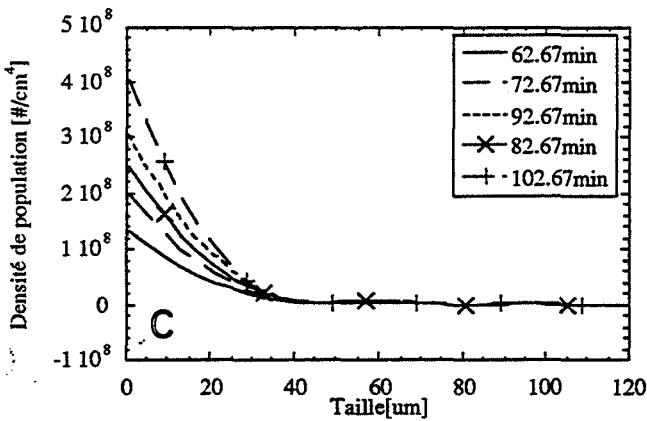
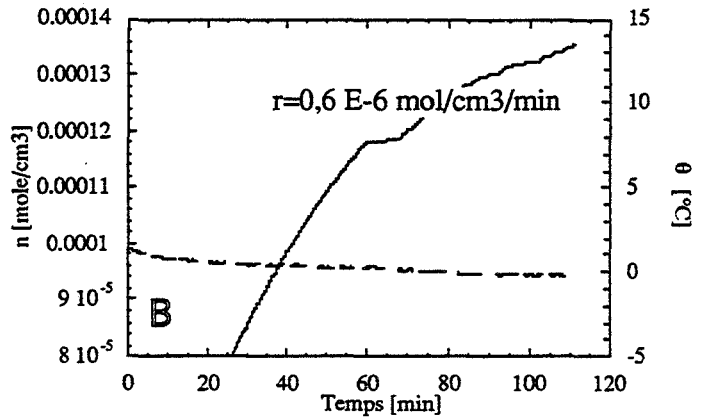
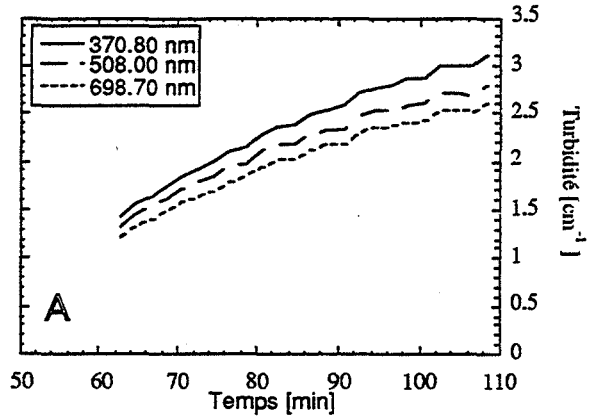


Figure 6.3

Fiche récapitulative d'expérience  
Teneur massique en PVP K90 : 0,1 %

### 6.3 Influence de la PolyVinylPyrrolidone

Les expériences ont été conduites en présence de sable (Annexe C5 et section 4.3.3.3). Nous observons une influence très nette de la PVP sur l'allure des distributions granulométriques et des caractéristiques qui en découlent (Nombre total de particules et diamètre moyen,  $V_pTurb$ ).

Nous comparerons plus particulièrement les expériences réalisées avec du sable seul (Figure 6.1), avec une faible teneur massique en PVP de 0,1 % (Figure 6.3) et avec une teneur plus importante de 0,8 % (Figure 6.4).

Si l'on examine le nombre total de particules en fonction du temps (Graphes E), nous observons que dans tous les cas, l'ajout de PVP a pour conséquence de ralentir la vitesse d'apparition des nouvelles particules dans les premières dizaines de minutes. En effet, en présence de sable seul, le nombre total de particules tend rapidement vers un palier : après 15 minutes, la concentration de la suspension est de  $10^6$  particules/cm<sup>3</sup> (Graphe E de la figure 6.1) En présence d'un peu de PVP (0,1 % massique), ce nombre augmente plus lentement et de façon constante : après 50 minutes, la concentration de la suspension est de  $0,7 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup> (Graphe E de la figure 6.3). Avec un peu plus de PVP (0,8 % massique), le nombre total de particules évolue lentement au début : après 15 minutes, la concentration de la suspension est de  $0,5 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup> (Graphe E de la figure 6.4), mais se met à augmenter brutalement ensuite comme nous l'observons avec le sable seul. D'après la modélisation, cette augmentation peut être due à l'attrition. Le graphe D de la figure 6.4 montre en effet que l'on forme soudainement beaucoup plus de petites particules de 9  $\mu m$  que de particules plus grosses de 21 et 29  $\mu m$ .

Ainsi, la présence d'un peu de PVP permet de diminuer la vitesse de germination secondaire. Cependant rajoutée en trop forte concentration (0,8 % massique), on retrouve à nouveau le phénomène d'attrition qui existe en l'absence de sable seul.

L'observation de l'évolution des courbes  $V_pTurb$  et  $V_pGPIB$  (Graphes F) fournit également des informations intéressantes.

En l'absence de PVP (mais en présence de sable), les courbes  $V_pTurb$  et  $V_pGPIB$  conservent un décalage constant (Figure 6.1). Nous avons déjà montré que cela signifie que toute molécule de méthane absorbée à l'interface liquide/gaz est utilisée à la formation de cristaux et non pas à la saturation de la phase liquide. De plus, ces particules sont suffisamment petites pour être détectées par la sonde.

Lorsque l'on augmente la teneur en PVP, les courbes  $V_pTurb$  et  $V_pGPIB$  n'évoluent plus de la même façon (Graphes F).  $V_pGPIB$  continue à augmenter de façon constante avec le temps, et ceci quelle que soit la concentration en PVP. Par contre, si pour une teneur massique de 0,1 % les courbes de consommation  $V_pGPIB$  et  $V_pTurb$  sont parallèles (Figure 6.3), on constate que pour des teneurs supérieures,  $V_pTurb$  augmente de moins en moins vite, atteint un palier (0,5 %), voire diminue ensuite lorsque la teneur massique est de 0,8 % (Figure 6.4).

Expérience 329 du 15/02/94  
 Étude en première formation  
 $V_L = 980 \text{ cm}^3$  (03/02/94)  
 0,8 % massique PVP K90  
 0,1 % massique de sable

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[23,5 à 1,2]	300 (75 min)
J	70	[1,2 à -0,3]	300 (115+75min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

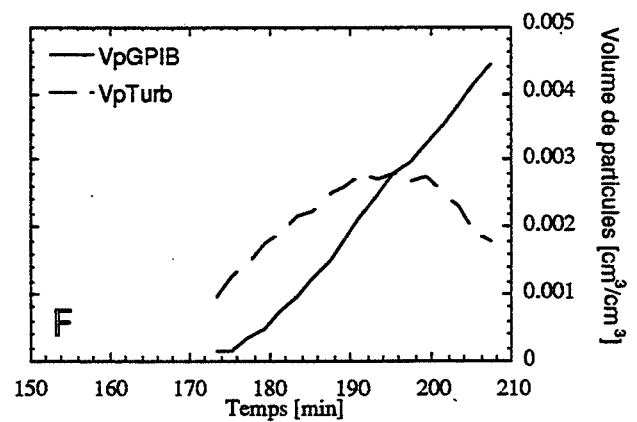
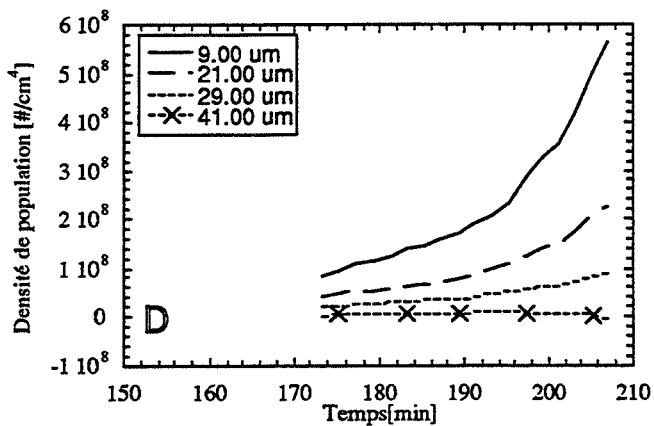
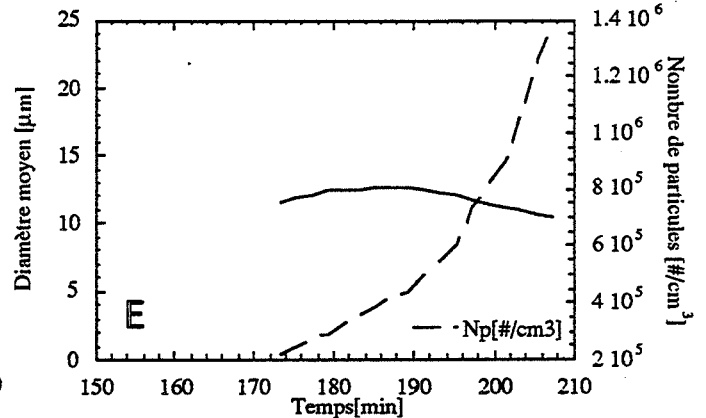
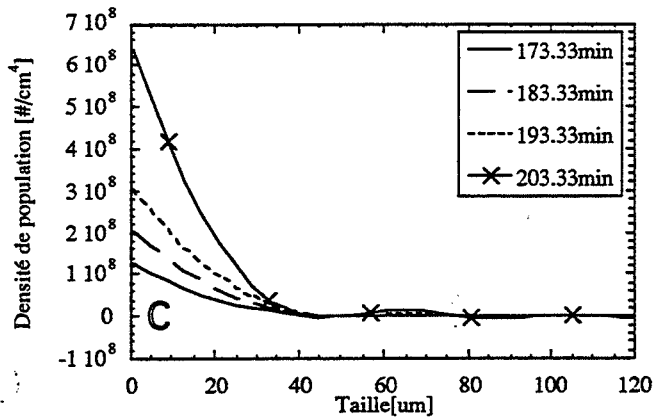
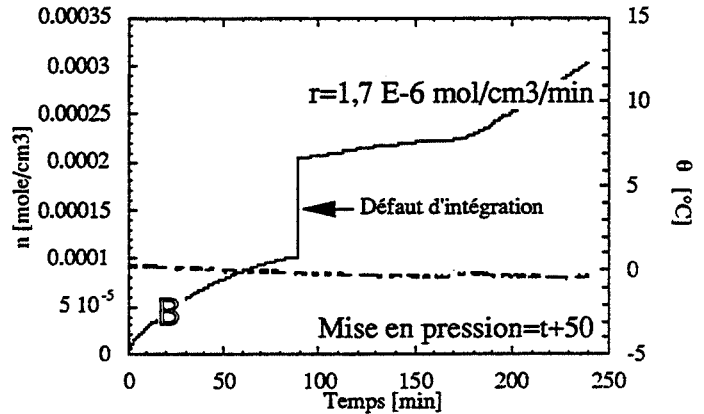
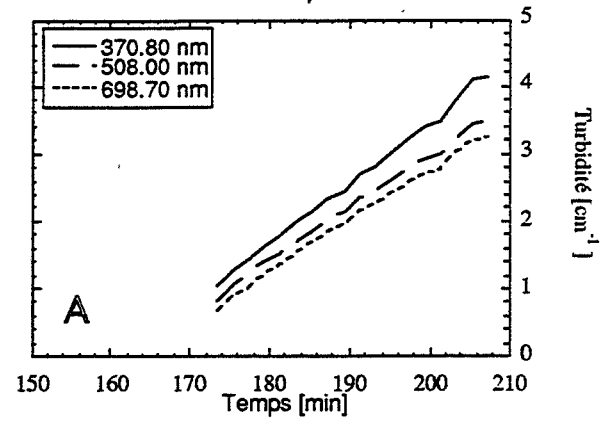
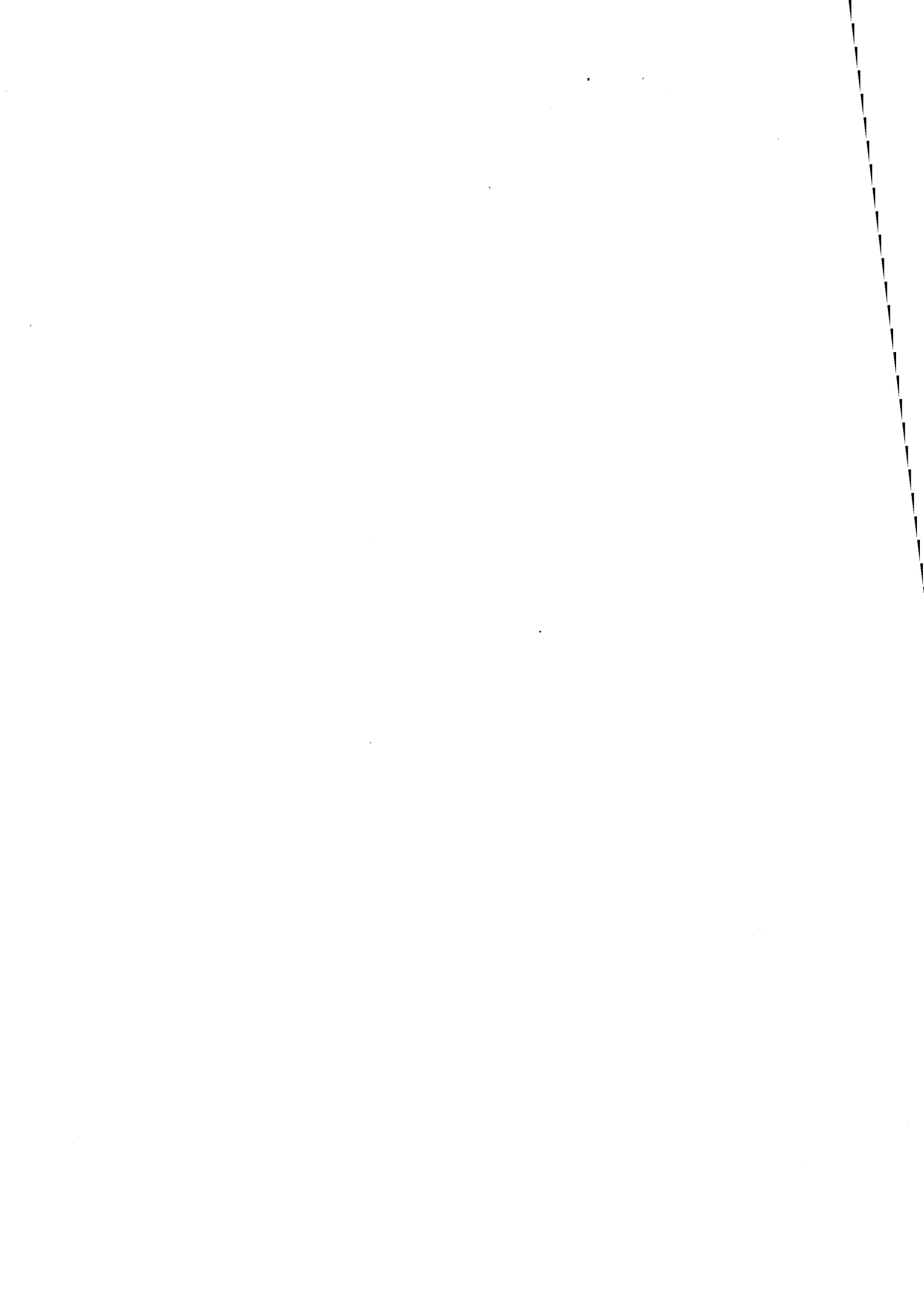
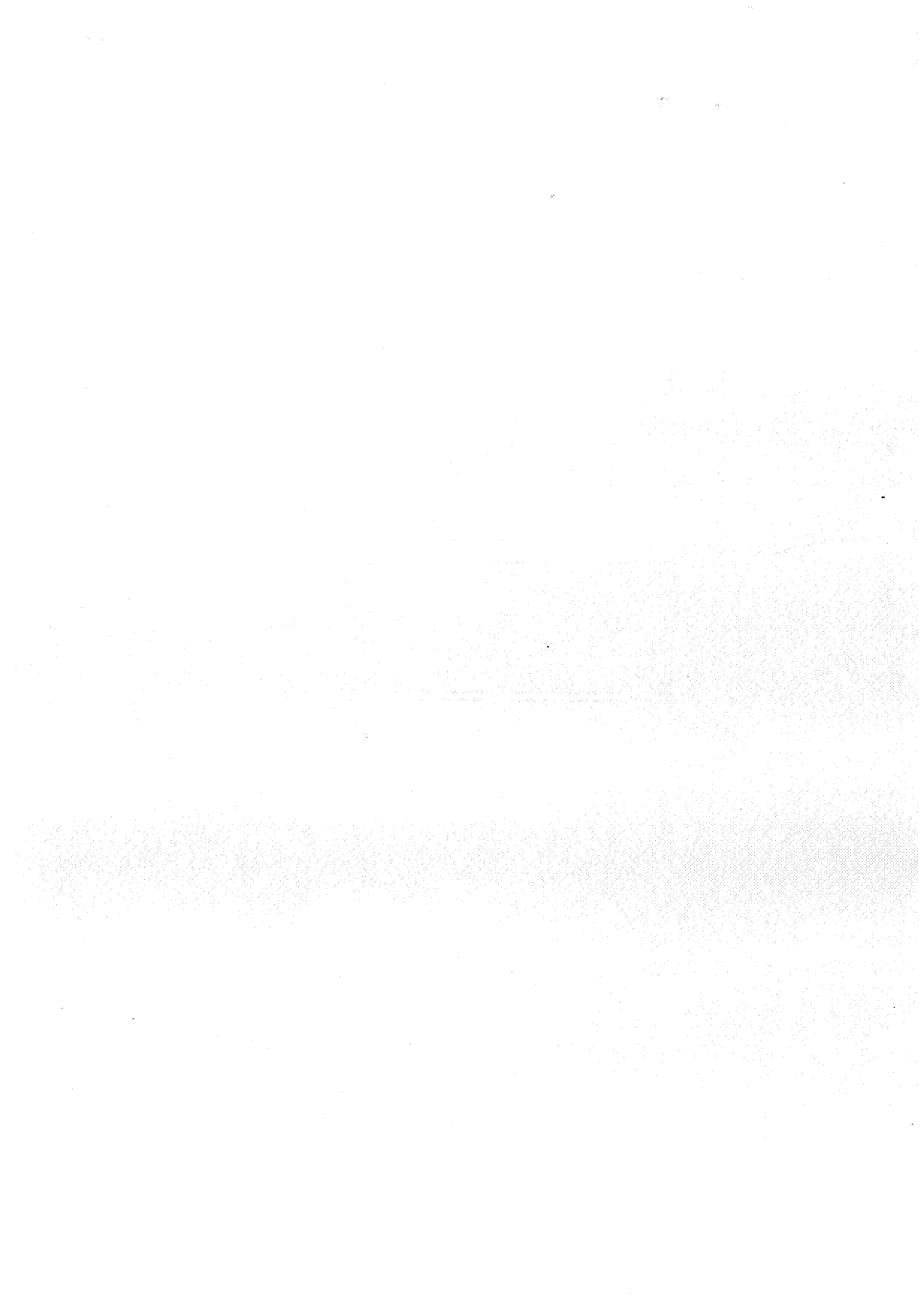


Figure 6.4  
 Fiche récapitulative d'expérience  
 Teneur massique en PVP K90 : 0,8 %

Nous avons déjà rencontré cette perte de parallélisme entre  $V_{pTurb}$  et  $V_{pGPIB}$ . Nous pensons qu'elle est essentiellement due à un phénomène d'agglomération. La PVP aurait donc une action agglomérante et cette tendance augmenterait avec la concentration.

Il faut noter que l'introduction d'une faible quantité de PVP (0,1 %) ne provoque pas d'agglomération mais ralentit les phénomènes de cristallisation en général. Ainsi, comme nous l'avons vu, le nombre total de particules (Graphe E, Figure 6.3) est moins important qu'en présence de sable seul et évolue de façon moins rapide. Il semble donc que l'ajout d'un peu de PVP K90 à raison d'une teneur massique de 0,1 % permette de diminuer la vitesse des processus de cristallisation (notamment la vitesse de germination secondaire hétérogène) sans pour autant favoriser l'agglomération.

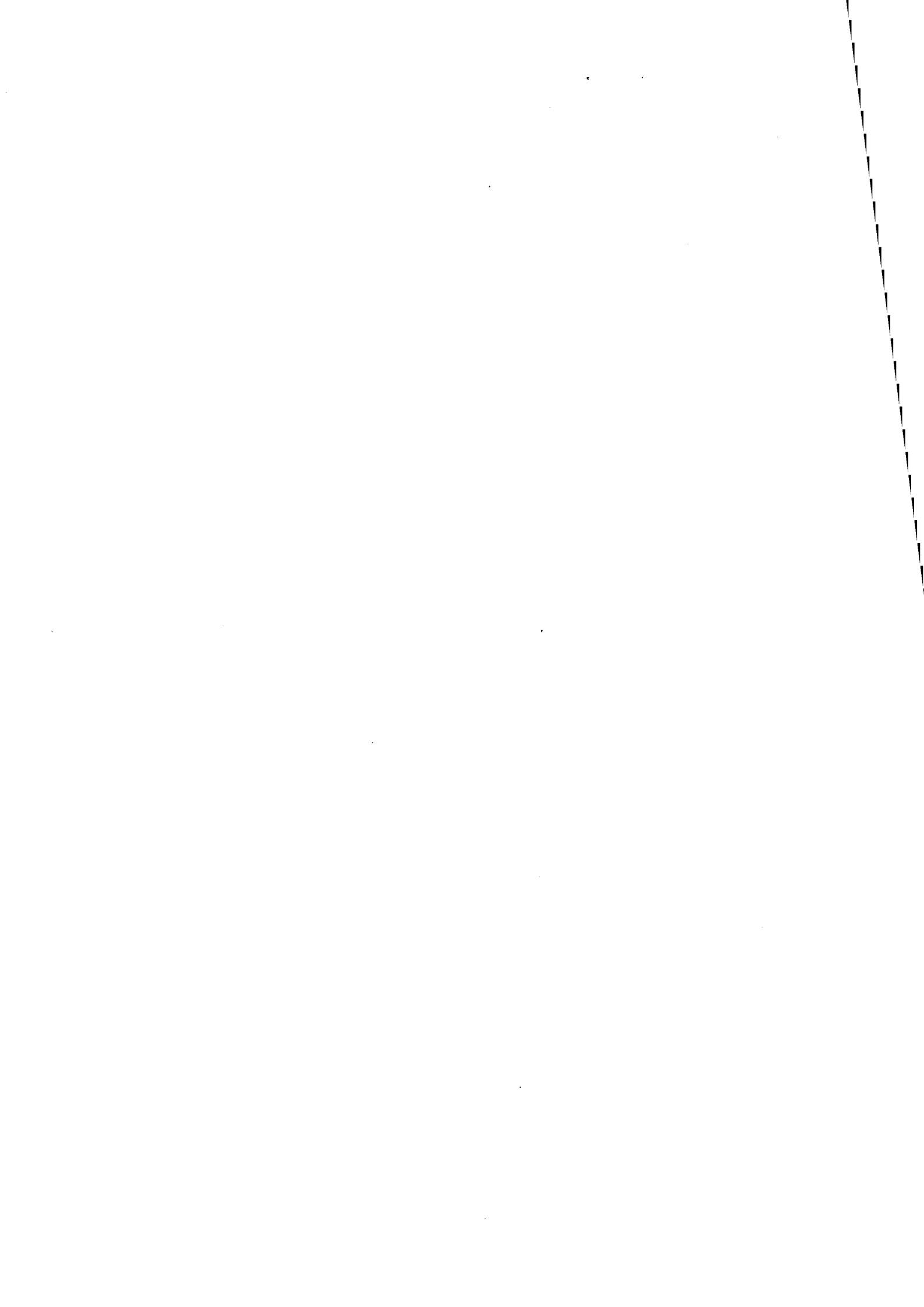






# **Conclusion générale et perspectives**





Cette étude montre que la formation des cristaux d'hydrate de méthane est un phénomène très complexe faisant intervenir conjointement les processus de germination primaire, germination secondaire hétérogène, attrition, agglomération, croissance et flottation.

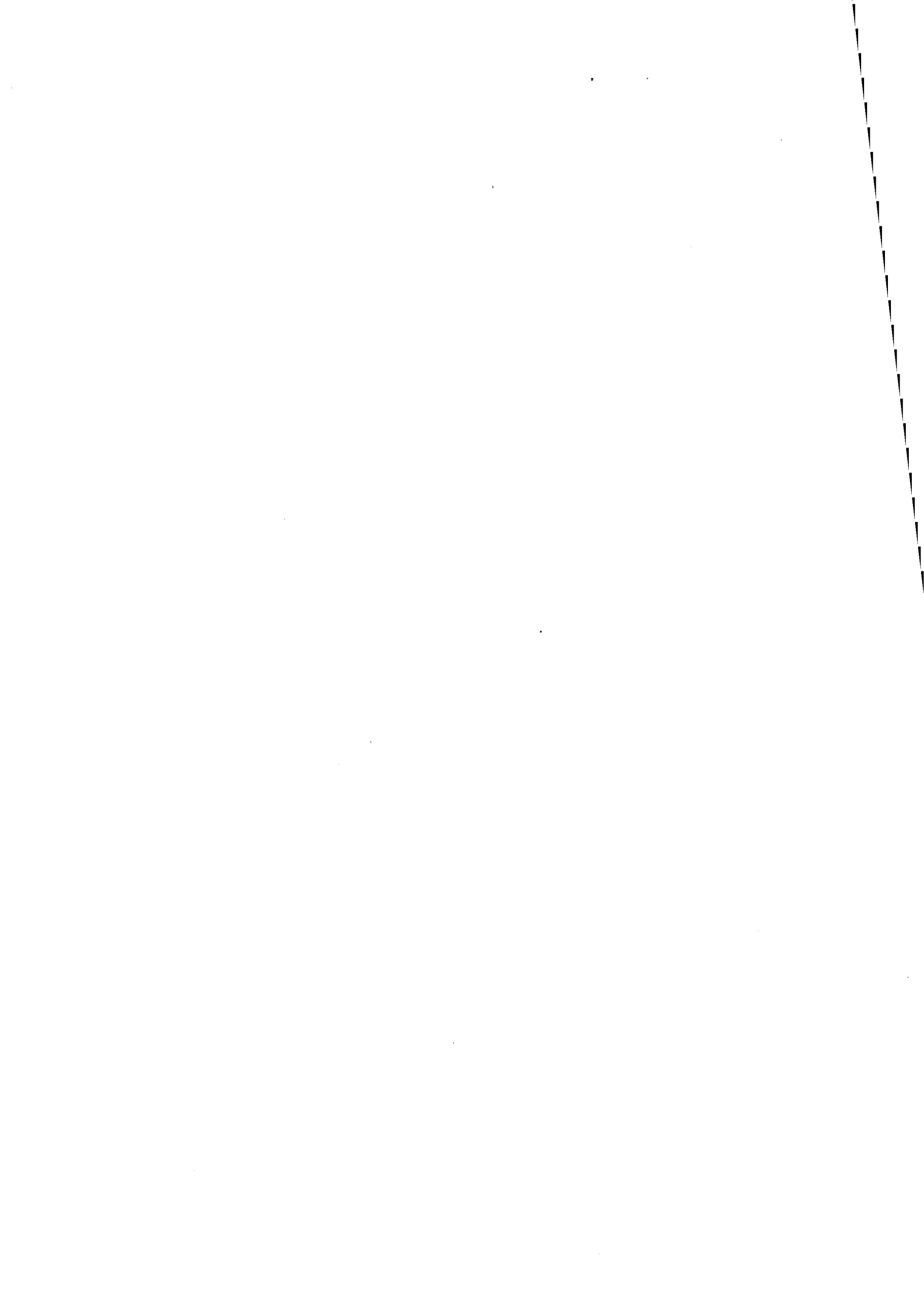
Nous avons montré que le suivi de la vitesse de consommation seule ne suffisait pas pour modéliser ces mécanismes de cristallisation. Cette consommation traduit seulement un effet d'absorption du méthane à l'interface gaz/liquide. Le flux de matière correspondant est le produit de la constante de transfert  $k_{L,a}$  et à la force motrice ( $C_{ext}-C$ ) où  $C_{ext}$  est la concentration en méthane à l'interface liquide/gaz et  $C$  est la concentration dans le volume de la solution. Nous avons montré également que les vitesses des processus de cristallisation étaient suffisamment grandes pour désaturer rapidement la solution et rendre la concentration  $C$  en méthane égale à la concentration d'équilibre  $C_{eq}$  de l'hydrate de méthane, c'est-à-dire uniquement dépendante des conditions de pression et de température. La vitesse de consommation est ainsi essentiellement dépendante de la pression, de la température, mais aussi de la vitesse d'agitation par l'intermédiaire de la constante de transfert  $k_{L,a}$ . Des expériences complémentaires nous ont permis de calculer  $k_{L,a}$  en fonction de la vitesse d'agitation.

L'analyse granulométrique par turbidimétrie spectrale s'est révélée être une technique particulièrement bien adaptée au suivi *in situ* de l'évolution de taille et du nombre des particules dans la suspension d'hydrate.

Nous avons cependant constaté que le suivi de la distribution en taille des particules au cours de la cristallisation ne suffisait pas à identifier immédiatement les processus à l'origine de l'évolution. Nous avons donc proposé une modélisation prenant en compte l'ensemble des processus de germination/croissance/agglomération/flottation des particules. Nous avons validé ce modèle en retrouvant de façon théorique les influences expérimentales complexes de la vitesse d'agitation. Nous avons ainsi pu dégager quelques remarques intéressantes :

- La germination primaire n'intervient qu'en tant qu'initiatrice du processus de cristallisation et se désactive rapidement au profit des autres processus. La taille et le nombre des premiers cristaux est notamment due au rapport des vitesses de croissance et de germination secondaire catalytique.
- la principale source de nouveaux cristaux est la germination secondaire hétérogène mais l'attrition doit être également prise en compte à forte vitesse d'agitation (>500 rpm).
- L'agglomération n'est pas aussi présente que dans un réacteur parfaitement agité car la turbulence du milieu n'est pas suffisamment homogène du fait de l'absence de contrepalettes.
- La flottation des particules n'a pas d'incidence sur la granulométrie de la suspension mais permet de rendre compte de la diminution de la vitesse de consommation avec le temps. Les grosses particules viennent flotter à l'interface liquide/gaz et gêner le transfert de méthane.

Cette modélisation, nous a fourni un certain nombre d'éléments d'interprétation de l'influence d'additifs tels que le sable, le chlorure de potassium et la PolyVinylPyrrolidone.



Nous avons montré que le sable avait pour effet d'empêcher la formation de très grosses particules, non détectables par la sonde. Par contre, l'influence du sable semble inhibée en présence de PVP et de KCl.

La PVP semble avoir une action agglomérante et cette tendance augmente avec la concentration.

La PVP a également tendance à ralentir la vitesse de germination secondaire hétérogène quelle que soit la concentration utilisée.

À faible concentration (0,1 et 0,5 % massique), la PVP annule le processus d'attrition que l'on observe avec du sable seul. Par contre, si on la rajoute en suffisamment grande proportion (0,8 %), on observe à nouveau un mécanisme d'attrition.

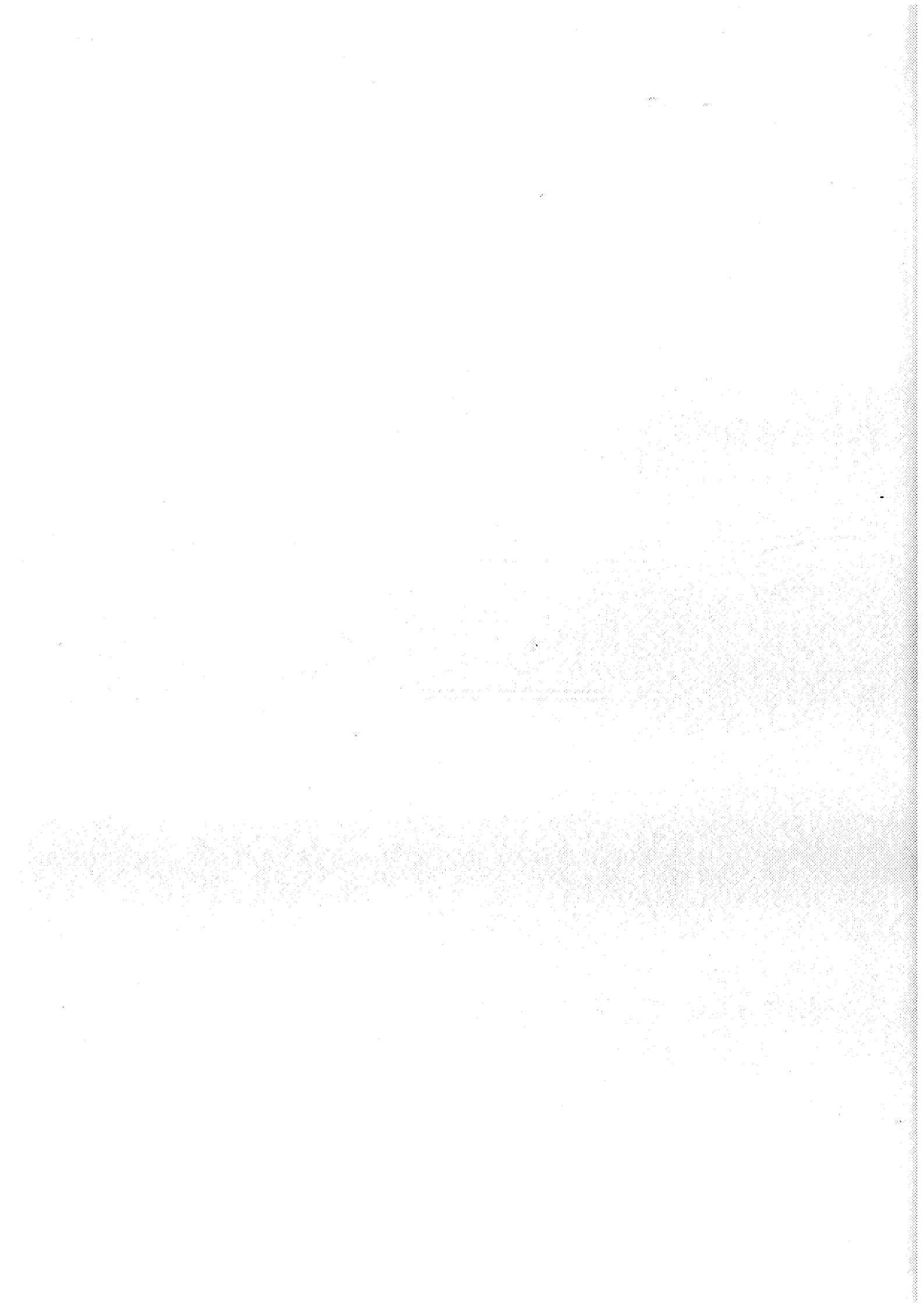
En conclusion, l'ensemble de ces travaux a montré l'importance de l'analyse granulométrique et de son couplage nécessaire avec une modélisation minutieuse lorsqu'on étudie un processus aussi complexe faisant intervenir en même temps tous les mécanismes de formation (germination, croissance, agglomération, flottation).

Pour compléter cette étude, on peut envisager de :

- Perfectionner la modélisation et la confronter à de nouvelles conditions expérimentales. L'influence complexe de PVP a montré l'existence de mécanismes qui ne sont pas complètement pris en compte dans la modélisation.
- Trouver des conditions expérimentales ou des expériences complémentaires permettant d'étudier isolément les processus de formation ou de réduire leur nombre.
- Modifier l'appareillage de façon à introduire des additifs en cours d'expérience et non plus au début.

Une des perspectives les plus intéressantes de ce travail est qu'il permet d'envisager une étude systématique, qualitative et quantitative, expérimentale et théorique, de l'effet des additifs sur le processus de cristallisation. Le couplage entre l'analyse granulométrique par turbidimétrie spectrale et le modèle de cristallisation constitue une approche nouvelle et prometteuse dans la recherche d'inhibiteurs de formation des hydrates.

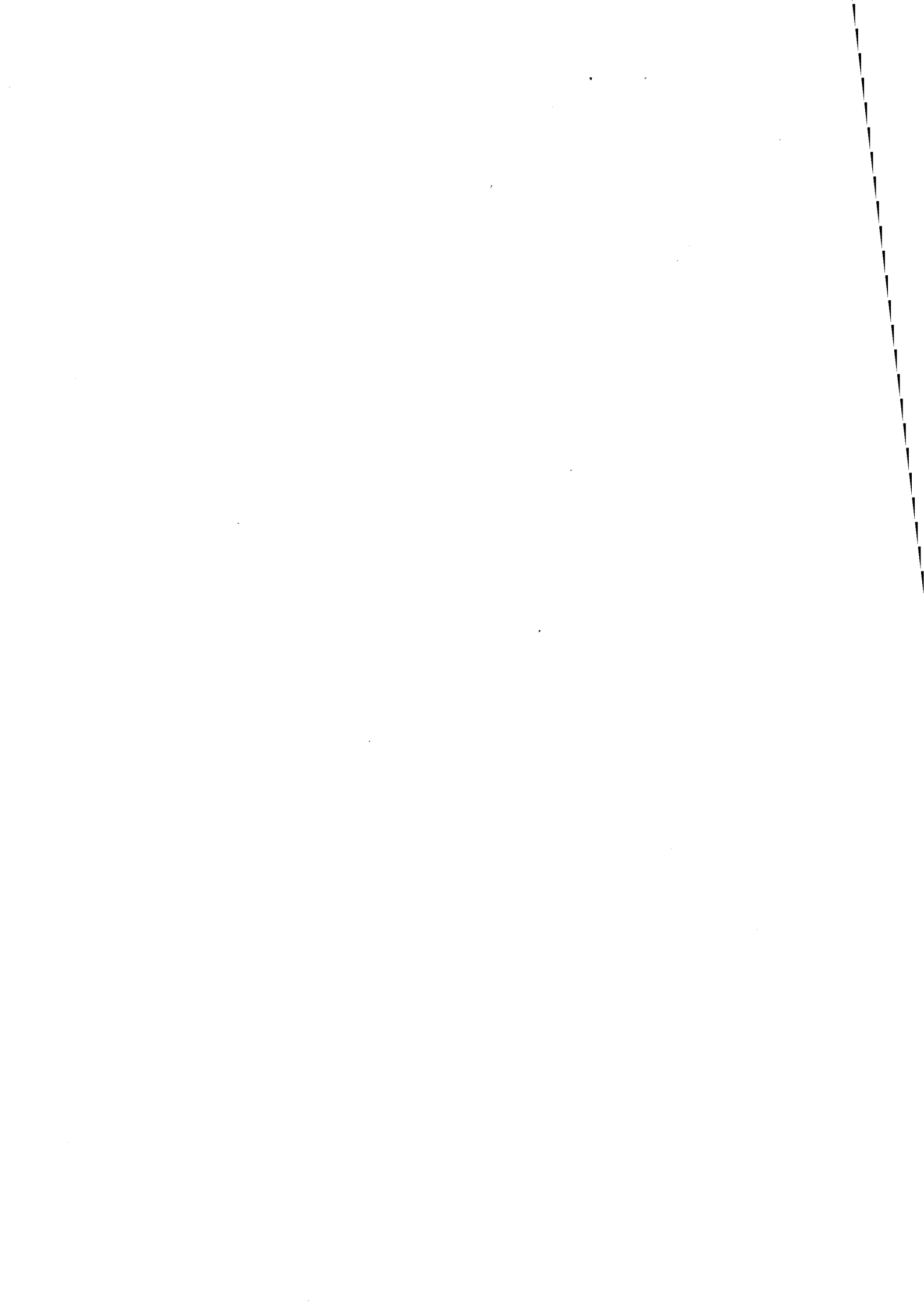






## **Références bibliographiques**





## PUBLICATIONS

---

ARNOLD (J.H.)

*J. Am. Soc.*, Vol. 52, No. 10, p.3937, **1930**

BALDI (G.), CONTI (R.), ALARIA (E.)

Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol 33, p. 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, No. 08/22, p. 1-24, **1967**

BATSANOV (S. S.)

*Refractometry and chemical structure*  
Consultants bureau, New York, **1961**

BECKE (P. D.), KESSEL, RAHIMIAN (I.)

Influence of Liquid Hydrocarbons on Gas Hydrate Equilibrium  
SPE 25032, Cannes, France, **1992**

BECKER (R.), DORING (W.)

*Ann. Phys.*, Vol. 24, p. 719, **1935**

BEHAR (E.), DELION (A.S.), HERRI (J.M.), SUGIER (A.), THOMAS (M.)

Hydrate problem within the framework of multiphase production and transport of crude oils and natural gases.

*Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 49, N° 3, Mai-Juin **1994**

BERECZ (E.), BELLA-ACHS (M.)

*Gaz Hydrates Studies in Inorganic Chemistry 4.*  
Elsevier, Amsterdam, **1983**

BERGLUND (K.A.), KAUFMAN (E.L.), LARSON (M.A.)

Growth of contact nuclei of potassium nitrate  
*A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 25, p. 867, **1983**

BORN (M.), HUANG (K.)

*Dynamical theory of crystal lattices*  
University Press, Oxford, **1968**

BORN (M.), WOLF (E.)  
*Principles of optics*, Sixth Edition  
Pergamon Press, New York, **1968**

BRANDOLIN (A.), GARCIA-RUBIO (L.H.)  
On-line particle size distribution measurements for latex reactors  
dans PROVDER (**1991**)

BRANDOLIN (A.), GARCIA-RUBIO (L.H.), PROVDER (T.), KIECHLER (M.E.), KUO (C.)  
Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques  
dans PROVDER (**1991**)

BURTON (W.K.) CABRERA (N.), FRANK (F.C.)  
The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces  
*F.C. Phil. Trans. Roy. Soc.*, Vol. 243, p. 299, **1951**

CHERNOV (A.A.)  
*Sovjet Phys. Usp.*, Vol. 4, p. 129, **1961**

CHIANESE (A.), DI BERARDINO (F.), JONES (A.)  
On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch  
crystallizer  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 48, p. 551-560, **1993**

CLAUSSE (M.S.), KASHCHIEV (D.), JOLIVET (C.)  
Germination de phases  
*Entropie*, n°153/154, p. 33-39, **1990**

CLEVER (H.L.), YOUNG (C.L.)  
*IUPAC Solubility data series, méthane*  
Vol. 27/28, Pergamon Press, New York, **1987**

CRAWLEY (G.)  
Détermination of the size of fine particles by spectral turbidimetric measurement,  
*DEA de Génie des Procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **1991**

CRAWLEY (G.)  
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**

DAVIDSON (D. W.)

*Clathrates hydrates*

in FRANKS (F.)

*Water: A comprehensive treatise*. Vol.2, Chap. 3

Plenum Press, New York, **1973**

DE BOER (G.B.I.), HOEDEMAKERS (G.F.M.), THOENES (D.)

Coagulation in Turbulent Flow

*Chem. Eng. Res. Dev.*, Vol. 67, pp. 301- et 308-, **1989**

DEBYE (P.)

*Ann. Phys.*, Vol. 30, p. 57, **1909**

DORE (J.)

Of restless bondage

*Physics World*, Vol. 1, p. 25-28, **1988**

DUNDON (M.L.)

*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 45, p. 2658, **1923**

DUNNING (W.J.)

*Chemistry of Solid State*

W.E. Garner , ed, Butterworths, p. 159, **1955**

EISENBERG (D.), KAUZMANN (W.)

*The structure and properties of water*

Clarendon press, Oxford, **1969**

ELIÇABE (G.E.), GARCIA-RUBIO (L.H.)

Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques

*J. Coll. Interface. Sci.*, Vol. 129, p. 192-200, **1989**

ENGLEZOS (P.), KALOGERAKIS (N.), DHOLABHAI (P.D.), BISHNOÏ (P.R.)

Kinetic of Formation of Methane and Ethane Gaz Hydrates

*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 42, p. 2647-2658, **1987**

ENGLEZOS (P.), KALOGERAKIS (N.), DHOLABHAI (P.D.), BISHNOÏ (P.R.)

Kinetic of Gaz Hydrate Formation from mixtures of Methane and Ethane

*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 42, p. 2659-2666, **1987**

ENGLEZOS (P.), KALOGERAKIS (N.), BISHNOÏ (P.R.)

Formation and Decomposition of Gaz hydrates of Natural Gaz Components

*Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, Vol. 8, p. 89-101,  
**1990**

FALABELLA (B.J.)

*A study of Natural Gas Hydrates,*

Ph. D. Thesis, U. Massachusetts, **1975**

FARKAS (I.)

*Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 119, p. 277, **1927**

FLEYFEL (F.), SONG (K.Y.), KOOK (A.), MARTIN (R.), KOBAYASHI (R.)

<sup>13</sup>C NMR of hydrates precursors in metastable regions

in SLOAN (**1994**)

FRANK (H.S.), EVANS (M.W.)

Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary mixtures: partial molal entropy in dilute solutions

*J. Phys. Chem.*, Vol. 13, p. 507, **1945**

FRANK (H.S.), FRANKS (F.)

Structural approach of the solvent power of water for hydrocarbons; Urea as a structure breaker

*J. Chem. Phys.*, Vol.48, No. 10, p. 4746-4747, **1968**

FRANKS (F.), REID (D.S.)

*Thermodynamic Properties*

in FRANKS (F.)

*Water: A comprehensive treatise.* Vol.2, p. 323

Plenum Press, New York, **1973**

GARSIDE (J.), PHILLIPS (V.R.), SHAH (M.B.)

*Ind. Engng. Chem. Fundls*, Vol. 15, p. 230, **1976**

GARSIDE (J.), DAVEY (R.J.)

Secondary contact nucleation kinetics, growth and scale-up

*Chem. Eng. Commun.*, Vol. 4, p. 393-424, **1980**

GARSIDE (J.)

Industrial crystallization from solution

*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 40, p. 3-26, **1985**

GARSIDE (J.), RISTIC (R.I.)

Growth rate dispersion among ADP crystals formed by primary nucleation

*J. Cryst. Growth*, Vol. 61, p. 66-70, **1986**

GLEW (D.N.)

Aqueous solubility of gas-hydrates. The methane-water system

*J. Chem. Physics*, Vol. 66, p.605-609, **1962**

GOHAR (P), COURNIL (M.)

Thermodynamic Model of Supersaturated Liquid Solutions: Application to the homogeneous Nucleation of Potassium Sulfate

*J. Coll Interface Sci.*, Vol. 132, No. 1, p.189-199, October **1989**

HARNBY (N.), EDWARDS (M.F.), NIENOW (A.W.)

Mixing in the process industries, Butterworth

HEFFELS (S.K.), DE JONG (E.J.)

Effect of nuclei storage and growth rate dispersion on the transient behaviour of continuous crystallizers

*Chem. Eng. Technol.*, Vol. 13, p. 63-71, **1990**

HERRI (J.M.)

Mise au point d'un logiciel de calcul de l'équilibre thermodynamique des systèmes biphasés solide/gaz pour l'étude de la stabilité des couches superficielles d'alliages inhibant le dépôt de carbone lors des opérations de deshydrogénation catalytique

D.E.A. de Chimie, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, **1991**

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.), CRAWLEY (G.), GRUY (F.), COURNIL (M.)

Cinétique de germination croissance des hydrates de méthane

XXVèmes journées de Cinétique Hétérogène, Limoges, 19-20 mai **1994**

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*, Vol.42, p. 51-55, **1995**

HERRI (J.M.), GRUY (F.), COURNIL (M.)

Germination des hydrates de gaz : aspects théoriques et expérimentaux

Journées d'étude sur la transformation des milieux divisés, Société Française des Thermiciens, Paris, 25 janvier **1995**

HOLDER (G. S.), ZETTS (S. P.), PRADHAN (N.)

Phase behavior in systems containing clathrate hydrates

*Reviews in Chemical Engineering*, Vol.5, No. 1-4, **1988**

HOTIER (G.)

Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **1982**

JACKSON (K.A.)

Liquid Metals and Solidification

*Amm. Soc. Metals*, Cleveland, **1958**

JAMALUDDIN (A.K.M.), KALOGERAKIS (N.), BISHNOÏ (P.R.)

Hydrate plugging problems in undersea natural gas pipelines under shutdown conditions

*Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 5, p. 323-335, **1991**

JOSHI (M.S.), ANTONY (A.V.)

Nucleation in supersaturated potassium dihydrogen orthophosphate solutions

*Journal of Crystal growth*, Vol. 46, p. 7-9, **1979**

JOSHI (J.B.), PANDIT (A.B.), SHARMA (M.M.)

Mecanically agitated gas-liquid reactors, Review article

*Chem. Eng. Sci.*, Vol. 37, p. 813-842, **1982**

KASHCHIEV (D.)

The Kinetic Approach of Nucleation

*Chrystal Res. and Technol.*, Vol. 19, No. 11, p. 1413-1423, 1984

KATZ (J.L.), SPAEPEN (F.)

A Kinetic Approach to Nucleation in Condensed Systems

*Philosophical Magazine B*, Vol. 37, No.2, p. 137-148, **1978**

KATZ (J.L.), WIEDERSICH (H.)

Nucleation Theory without Maxwell Demons

*Journal of Colloid and Interface Sciences*, Vol. 61, No. 2, p. 351-355, September **1977**

KERKER (M.)

The scattering of light and other electromagnetic radiation

Academic Press, New York, **1969**

KITTEL (C.)

*Introduction to solid state physics*

John Wiley and Sons, Inc., New York, **1976**

KLUG (D. D.), WHALLEY (E.)

The rotational oscillations of tetrahydrofuran in tetrahydrofuran clathrate hydrate

*Canadian Journal of chemistry*, Vol. 51, No. 24, p. 4062-71, **1973**

KRICHEVSKY (I. R.), KAZARNOVSKY (Ya. S.)

*Zhurnal Fizicheskvi Khimiy*, Vol. 6, No. 10, p. 1320, **1935**

LANDOLT-BÖRNSTEIN  
*Zahlenwerte und funktionen* ,II, 8  
Springer-Verlag, Berlin, 1962

LAPLACE (P.)  
*Traité de mécanique Céleste, Vol 4,*  
Courcier, Paris, 1806

LEDERHOS (J. P.), MEHTA (A. P.), NYBERG (G. B.), WARN (K. J.), SLOAN (E. D.)  
Structure H clathrate Hydrate Equilibria of methane and Adamantane  
*A.I.Ch.E Journal*, Vol. 38, p. 1045-1048, 1992

LIDE (D.R.)  
*CRC Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, Boca Raton, 1994

LONG (J.), SLOAN (E.D.)  
Quantized water clusters around apolar molecules  
*J. Mol. Sim.*, Vol. 11 (2-4), p. 145-161, 1993

LONG (J.), LEDERHOS (J.P.), SUM (A.), CRISTIANSSEN (R.), SLOAN (E.D.)  
Kinetic inhibitor of natural gas hydrate  
73<sup>th</sup> Annual GPA Convention, New Orleans, Louisiana, 7-9 mars 1993

LORENTZ (H.A.)  
*Wied. Ann.*, Vol. 9, p. 641, 1880

LORENZ (L.)  
*Wied. Ann.*, Vol. 11, p. 70, 1880

MAKOGON (Y.)  
Les hydrates de gaz : de l'énergie congelée  
*La recherche*, Vol. 18, No.192, p. 1192-1200, 1987

MAJED (A.), LINGELMEN (M.)  
Hydrate formation kinetics in gas condensate pipeline  
Presentation at BHRA seminar "Operational comequences of hydrate formation and inhibition offshore", Nov. 1988

MARIE (Ch.)  
*Tables Annuelles de constantes et données numériques*, Vol. VIII  
Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1931



MELIK (D.H.), FOGLER (H.S.)

Turbidimetric determination of particle size distributions of colloidal systems

*J. Coll. Interface Sci.*, Vol. 92, p. 161, **1983**

MEHTA (V.D.), SHARMA (M.M.)

Mass transfer in mechanically agitated gas-liquid contactors

*Chem. Eng. Sci.*, Vol. 26, p. 461-479, **1971**

MEHTA (A. P.), SLOAN (E. D.)

A Thermodynamic Model for Structure H Hydrates

*A.I.Ch.E Journal*, Vol. 40, p. 312-320, **1994**

MERSMANN (A.), ANGERHÖFER (M.), GUTWALD (T.), SANGL (R.), WANG (S.)

General prediction of median crystal sizes

*Sep. Technol.*, Vol. 2, p. 85-97, **1992**

MIE (G.)

Beiträge zur physik trüber Medien speziell kolloider metallösungen

*Ann. Phys.*, Vol. 25, p. 377, **1908**

MILLER (K.W.), HILDEBRAND (J.H.)

Solutions of inert gases in water

*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 90, No. 12, p. 3001-3004, **1968**

MOLERUS (O.), LATZEL (W.)

Suspension of Solid Particles in Agitated Vessels- I. Archimedes Numbers  $\leq 40$

*Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, p. 1423-1430, **1987**

MUNCK (J.), SKJOLD-JORGENSEN (S.), RASMUSSEN (P.)

Computations of the formation of Gaz Hydrates

*Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, No. 10, p. 2661-2672, **1988**

NJ (H.J.), ROBINSON (D.B.)

The measurement and prediction of hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water system

*Ind. Engng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, p. 293-298, **1976**

NEMETHY (G.), SCHERAGA (H.A.)

Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I A model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons

*Journal of Chemical Physics*, Vol.34, p.604-611, **1962**

NEMETHY (G.), SCHERAGA (H.A.)

Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I A model for the thermodynamic properties of liquid water

*Journal of Chemical Physics*, Vol.36, p.3401-3417, **1962**

NIELSEN (A.E.)

*Cristall and Technik*, Vol. 4, No. 1, p. 17-38, **1969**

NYVLT (J.)

Induction Period of Nucleation and Metastable zone Width

*Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, Vol. 48, p. 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**

OSTWALD (W.)

*Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, Vol. 34, p. 495, **1900**

PALWE (B.J.), CHIVATE (M.R.), TAVARE (N.S.)

Growth kinetic of ammonium nitrate crystals in a draft tube baffled agitated batch crystallizer

*Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, p. 914-921, **1985**

PARAMATHAN (B.K.), BRIDGWATER (J.)

Attrition of solids- I.Solids -II. Materials behaviour and kinetics of attrition

*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 38, p. 197-224, **1983**

PARRISH (W.R.), PRAUSNITZ (J.M.)

Dissociation Pressures of Gaz Hydrates Formed by Gaz Mixtures

*Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev.*, Vol. 11, p. 26-35, **1972**

PASCAL (P.)

*Nouveau traité de chimie minérale, Tome II*

Masson, Paris, **1963**

PENG (D.-Y.), ROBINSON (D. B.)

A new two-constant equation of state

*Ind. Eng. Chem., Fundum.*, Vol. 15, No. 1, p. 59-64, **1976**

POLIDORI (M.C.)

Formation de l'Hydrate de Méthane, Etude Expérimentale et Modélisation cinétique

Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **1991**

POLISCH (J.), MERSMANN (A.)

The influence of stress and attrition on crystal size distribution

*Chem. Eng. Technol.* Vol. 11, p. 40-49, **1988**

PROVDER (T.)

Particle size distribution II : Assessment and characterization  
ACS symposium series, Washington, **1991**

RANDOLF (A.D.)

A population balance for countable entities  
*Can. J. of Chem. Engng.*, Vol. 42, p. 280-281, **1964**

RANDOLF (A.D.), LARSON (M.A.)

*Theory of particulate processes*  
2ème édition, Academic Press, New York, **1988**

RAMM (V. M.)

*Absorption of gases*  
IPST press, Jerusalem, **1968**

SAINT-RAYMOND (H.)

Étude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide  
*Thèse*, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1995**

SKOVBORG (P.), NG (H. J.), RASMUSSEN (P.), MOHN (U.)

Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 48, No. 3, p. 445-453, **1993**

SKOVBORG (P.), RASMUSSEN (P.)

A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrate  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 49, No. 8, p. 1131-1143, **1994**

SLOAN (E.D.)

*Clathrate Hydrates of Natural Gases*  
Marcel Decker, New-York, **1990**

SLOAN (E.D.), HAPPEL (J.), HNATOW (A.)

*International Conference on Natural Gas Hydrates*  
Vol. 715, New York Academy of Sciences, New York, **1994**

SÖHNEL (O.)

Metastable zone of solutions  
*Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 61, p. 186-190, May **1983**

SÖHNEL (O.), MULLIN (J.W.)

Interpretation of Crystallization Induction Periods  
*J. Coll. Interface Sci.*, Vol. 123, No. 1, May 1988, p. 43-50, May **1988**,

STILLINGER (F.W.)

Water Revisited

*Science*, Vol. 209, p.451-457, 1980

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, p. 767-774, 1976

SWAMINATHAN (S.), HARRISON (S.W.), BEVERIDGE (D.L.)

Monte Carlo Studies on the structure of a dilute aqueous solution of methane

*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 100, p.5705, 1978

TEMPKIN (D.E.)

Crystallization Processes

Consultant Bureau, New York, 1964

TWOMEY (S.)

Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements

Elsevier, New York, 1977

UNVER (A.A.), HIMMELBAU (D.M.)

Diffusion coefficient of CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> in water from -6 to 65 °C

*J. Chem. Engng. Data*, Vol. 9, p. 428-432, 1964

VAN DE HULST (H.C.)

*Light scattering by small particles*

Dover publications, Inc., New York, 1957 et 1981

VAN DER HEIJDEN (A.E.D.M), VAN DER EERDEN (J.P.), VAN ROSMALEN (G.M.)

The secondary nucleation rate : a physical model

*Chem. Engng. Science*, Vol. 49, No.18, pp. 3103-3113, 1994

VAN DER WAALS (J. H.), PLATTEUW (J. C.)

*Adv. Chem. Phys.*, Vol. 2, p. 1-57, 1959

VAN ZEGGEREN (F.), BENSON (G.C.)

*Can. J. Chem.*, Vol. 35, p. 1150, 1957

VON SMOLUCHOWSKI (M.)

*Z. Phys. Chem.*, p. 92, 1917

VON STACKELBERG (M.), MÜLLER (H.P.)

Feste Gashydrate II). Struktur und Raumchemie

*Zeitschrift für Elektrochemie*, Vol. 58, p. 25-39, 1954

VYSNIAUSKAS (A.), BISHNOÏ (P.R.)  
A kinetic study of Methane Hydrate Formation  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 27, p. 1197-1203, **1983**

VYSNIAUSKAS (A.), BISHNOÏ (P.R.)  
Kinetic of Ethane Hydrate formation  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol. 40, p. 299-303, **1985**

VOLMER (M.), WEBER (A.)  
*Z. Phys. Chem.*, Vol. 119, p. 277, **1926**

WALLACH (M.L.), HELLER (W.), STEVENSON (A.F.)  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 32, p. 1961, **1976**

WASHBURN (E. W.)  
*International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, vol. VII  
National research council, McGraw-Hill, New York, **1930**

WEAST (R.C.)  
*CRC handbook of chemistry, 60<sup>th</sup> Edition*  
CRC Press, Inc., Boca Raton, **1979**

WITHERSOON (P.A.), SARAF (D.N.)  
Diffusion of methane, ethane, propane and n-butane in water from 25 to 43 °C  
*J. Phys. Chem.*, Vol. 69, p. 3752-3755, **1965**

ZETTLEMOYER (A.C.)  
Nucleation  
Dekker, New-York, **1969**

ZOLLARS (R.L.)  
*J. Coll. Interface Sci.*, Vol. 74, p. 163, **1980**

ZUMSTEIN (R.C.), ROUSSEAU (R.W.)  
The influence of surfactants on the crystallization of L-Isoleucine  
*Ind. Engng. Chem. Res.*, Vol. 28, p. 334-340, **1989**

# BREVETS

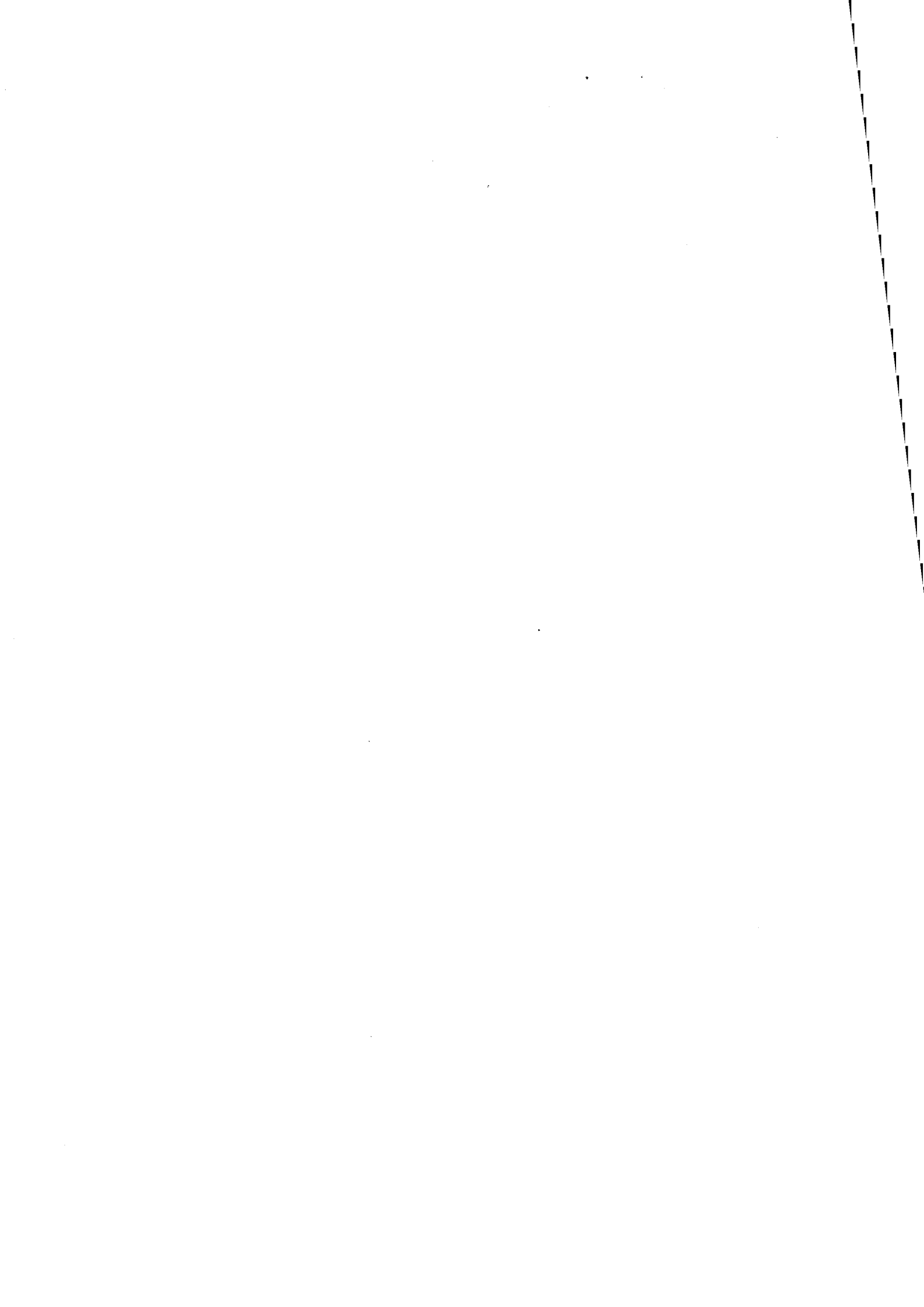
---

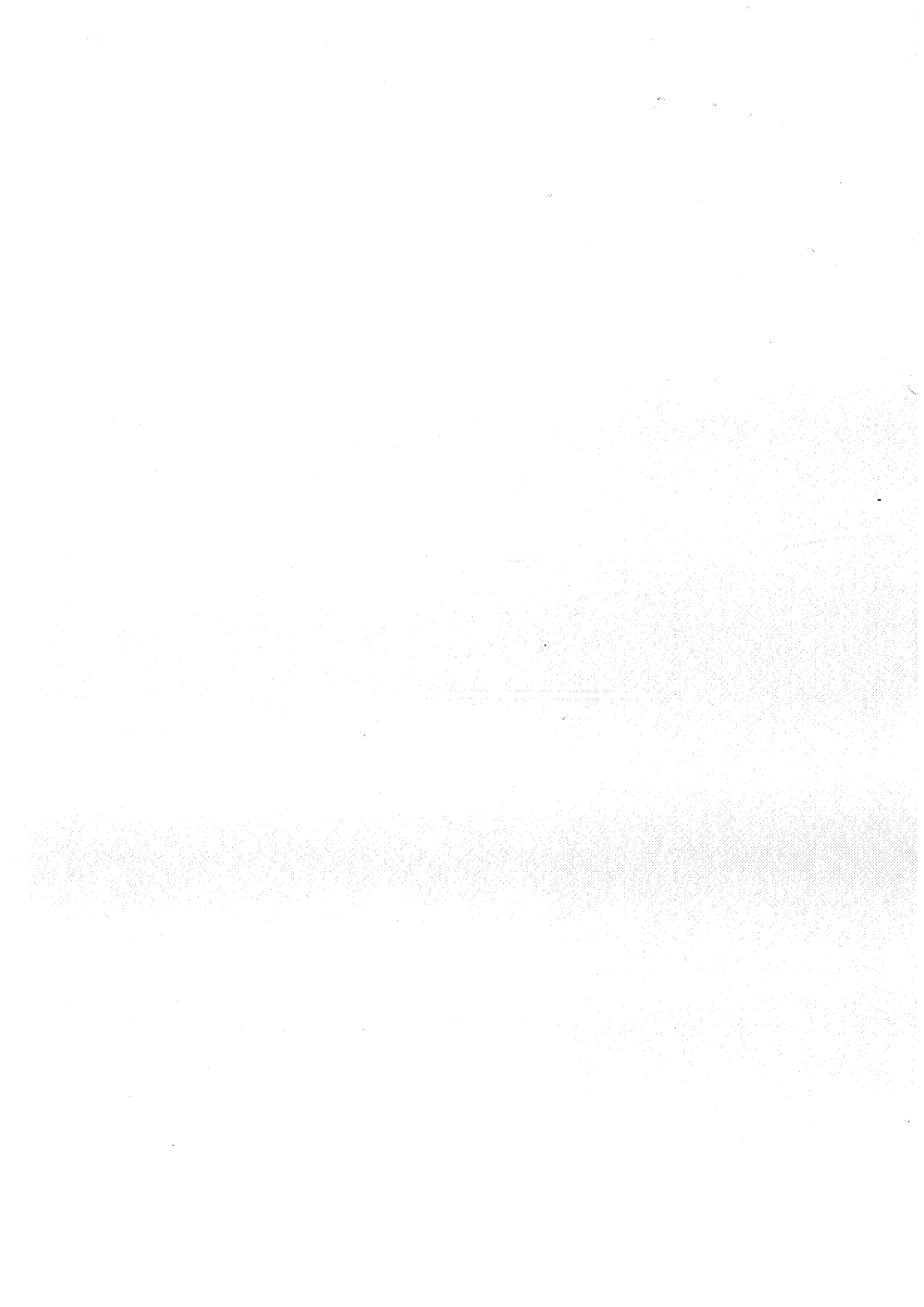
BREVET WO93/25798  
Shell International Research, **1992**

BREVET WO94/24413  
BP Chemical, **1994**

BREVET WO94/25727  
BP Exploration Operating Compagny, **1994**

BREVET US5,420,370  
The Colorado School of Mines, **1992**

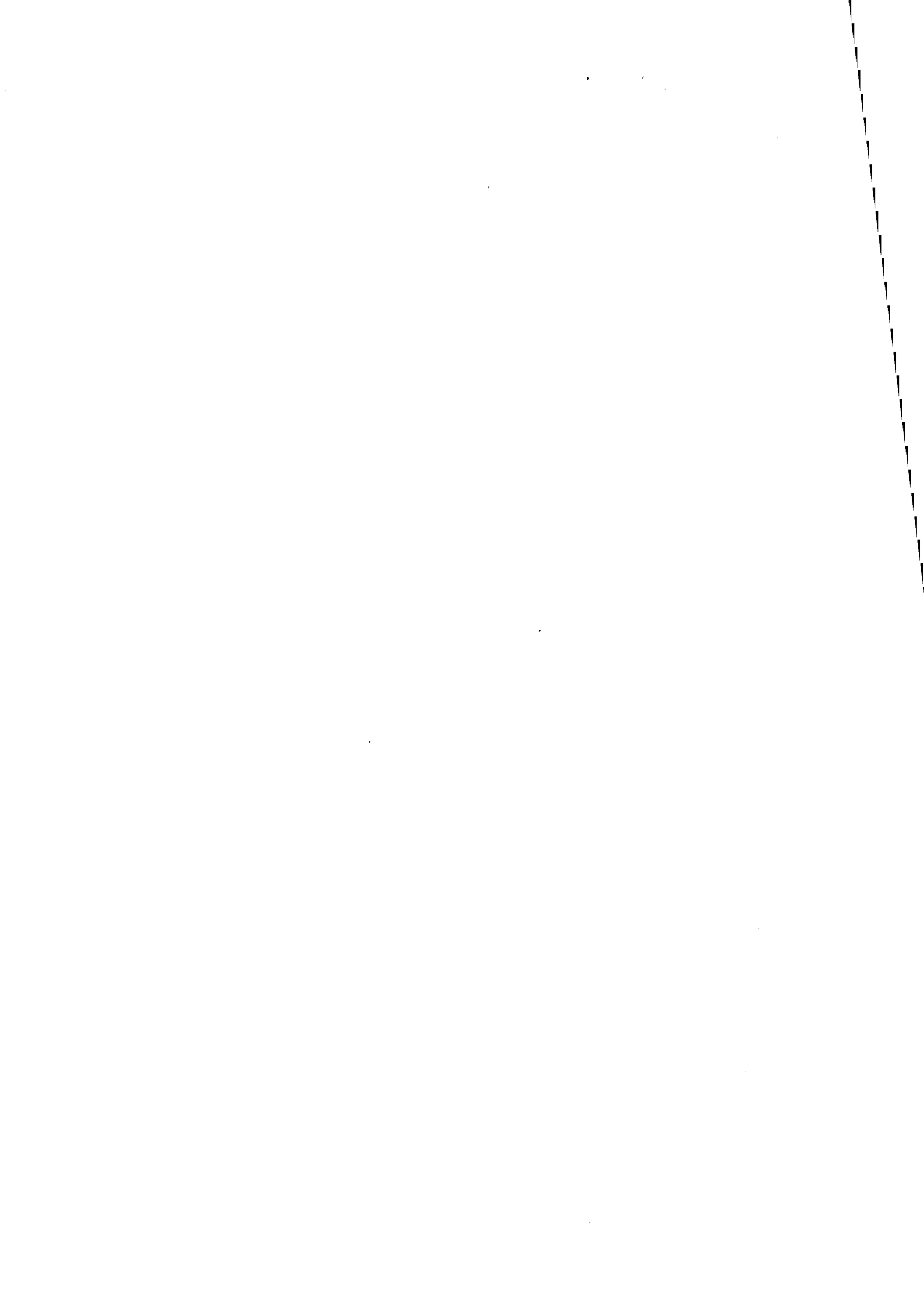








# **Annexes**



## Annexe A

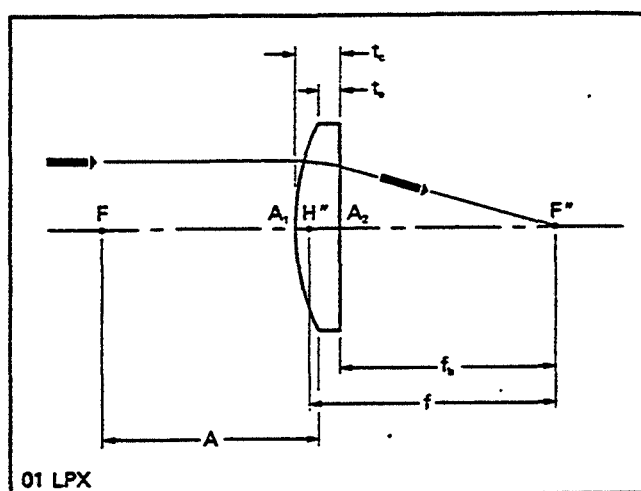
### Caractéristiques des composants optiques

#### Les lentilles

Ce sont des lentilles en verre de type BK7 d'indice de réfraction égal à 1,5187.

Elles sont référencées par le constructeur sous 01LPX003.

Elles présentent les caractéristiques métriques suivantes :



$f$	$\Phi$	$\lambda_0$	$t_c$	$t_e$	$A_1H$	$A_2H'$	$f_b$	$A$
(mm)	(mm)	(nm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
10.0	5.0	546.1	2.6	2.0	0	-1.7	8.3	10.6

Fournisseur: MELLES GRIOT

10, rue Ampère. P.A.B.A. Nord  
78180 Montigny-le-Bretonneux

Tel: (16) (1) 34 60 52 52

Fax: (16) (1) 30 45 48 90

## La fibre optique

### Caractéristiques optiques:

Fibre $200 \times 280 \times 500 \mu m$ , O.N.	$0,23 \pm 0,03$
Atténuation à $\lambda = 0,85 \text{ nm}$ .	$< 10 \text{ dB/km}$
Bande passante sur 100 m	75 MHz

### Caractéristiques mécaniques:

Résistance à la traction	$> 30 \text{ MHz}$
Poids	3 kg/km
Longueur standard	500 m
Rayon de courbure maximum	20 mm
Gamme de température	$[-55^\circ \text{C}, +125^\circ \text{C}]$

### Fabricant:

CALBELTEL,  
65, rue Jean Jaures BP. N°20  
95871 BEZONS CEDEX  
Référence: Cable multimode aéronautique N°991.1417D

### Fournisseur

RADIALL  
101 Rue Ph. Hoffmann, Z.I. Ouest  
93116 ROSNY/S/BOIS  
Tel: (16) (1) 49 35 35 35  
Fax: (16) (1) 48 54 63 63

## Le gel d'indice

EPO-TEK 301-2 est une colle epoxy transparente à deux composants polymérisant à froid ou à chaud. Cette résine a été étudiée pour les applications techniques, telles que les lentilles pour composants opto électroniques d'affichage, collage des fibres optiques en verre ou en silice.

### Caractéristiques mécaniques:

Gamme de température	[-45° C,+200° C]
Absorption d'humidité (30 jours, 94%, 25°C)	0,01%
Résistance à l'humidité MIL-SID 750 (Test 1021, 10 jours, 94 %HR, -10°C à 65°C)	Conforme
Bande passante sur 100 m	75 MHz

### Caractéristiques optiques:

Transmission entre 280 et 900 nm (Film de 40 microns)	>96%
Indice de réfraction	1,564

### Fabricant:

EPOTECNY  
10 impasse Latecocre  
78140 VELIZY  
Tel: (16) (1) 39 46 69 34  
Fax: (16) (1) 39 46 70 03

### Fournisseur:

L'OPTIQUE SCIENTIFIQUE  
146, Rue Leon GEFROY  
Z.I. Les Ardoines  
94400 VITRY S/SEINE  
Tel: (16) (1) 46 81 40 50  
Fax: (16) (1) 45 73 14 12



## Annexe B

# 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 multipoles 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).  $\alpha$  désigne la particule adimensionnée ( $\alpha = \pi D/\lambda$ ,  $D$  diamètre de la particule,  $\lambda$  longueur d'onde incidente) et  $\beta = m\alpha$ .

$\psi_n$  et  $\zeta_n$  sont les fonctions de RICCATI-BESSEL (également connues sous le nom de fonction de BESSEL sphériques).  $\psi'_n$  et  $\zeta'_n$  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,

$$\psi'_n(z) = \frac{n\psi_{n-1}(z) - (n-1)\psi_{n+1}(z)}{2n+1}$$

$$\zeta'_n(z) = \frac{n\zeta_{n-1}(z) - (n-1)\zeta_{n+1}(z)}{2n+1}$$

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

$$A_a = (2n+1)\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)[n\psi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\psi_{n+1}(\alpha)]$$

$$B_a = (2n+1)\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)[n\chi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\chi_{n+1}(\alpha)]$$

$$C_a = (2n+1)[\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\beta)]$$

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

$$A_b = (2n+1)m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)[n\psi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\psi_{n+1}(\alpha)]$$

$$B_b = (2n+1)m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)[n\chi_{n-1}(\alpha) - (n+1)\chi_{n+1}(\alpha)]$$

$$C_a = (2n+1)[m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\beta)]$$

*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 :

$$\frac{\frac{1}{A} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} + \frac{1}{D} + \frac{1}{E} + \dots}{\dots} = \frac{1}{A + \frac{1}{B + \frac{1}{C + \frac{1}{D + \frac{1}{E + \dots}}}}}$$

$$n = L_1 + \frac{1}{2}$$

$L_1$ : ordre maximum de la fonction de BESSEL  $L_1 = \alpha + 80$

$L_2$ : nombre de termes (fixé par l'utilisateur)



**Annexe C1**  
**Fiches récapitulatives d'expérimentation :**  
**Influence de l'agitation**



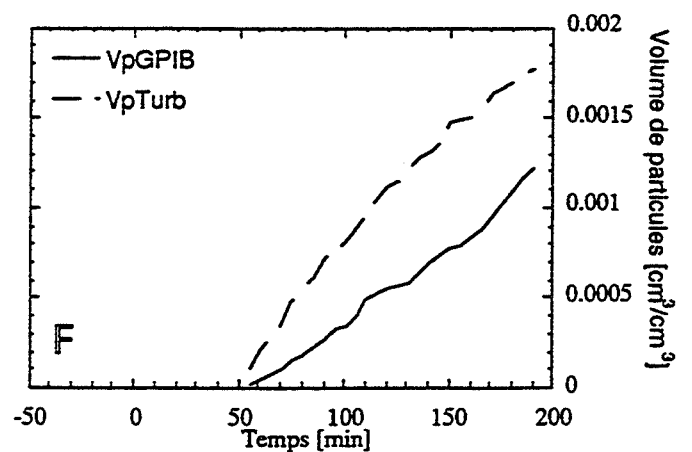
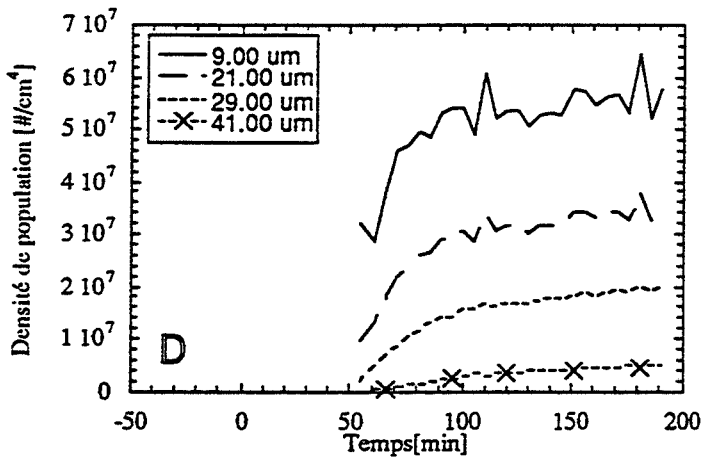
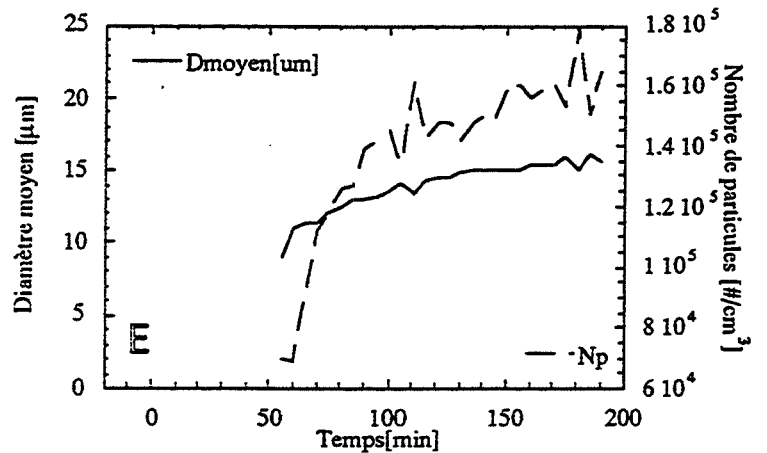
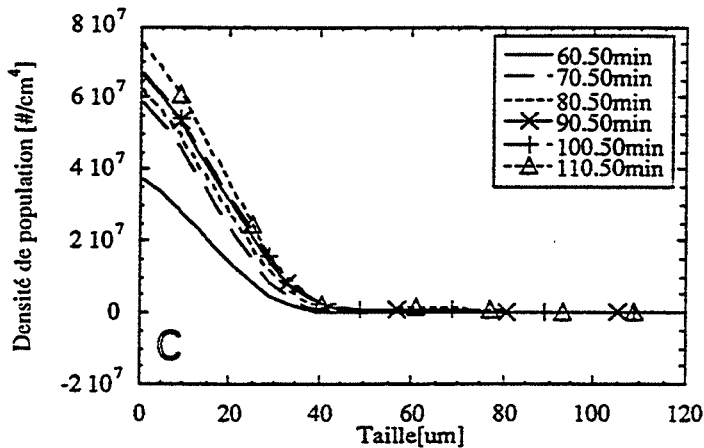
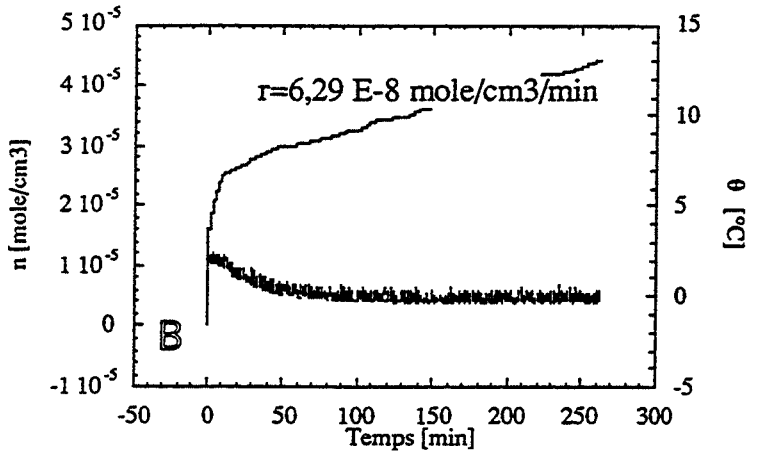
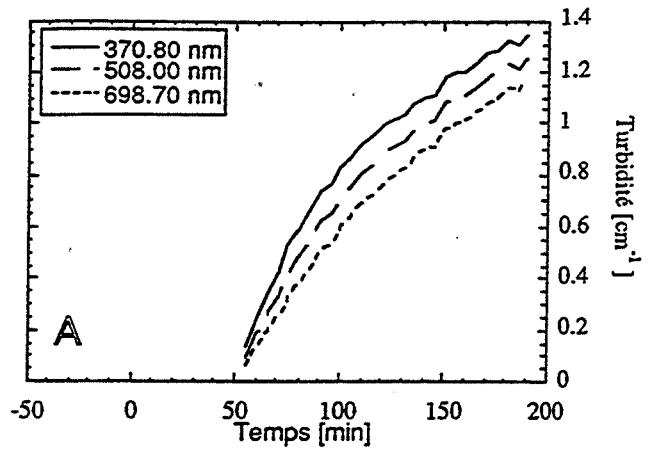
Expérience 280 du 10/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[23,0 à 0,3]	400 (77 min)
D	70	[1,0 à 1,7]	400 (60+25 min)
FI	20	[0,5 à 1,7]	300 (64 min)
J	30	[2,0 à 0,0]	250 (55+150 min)

Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



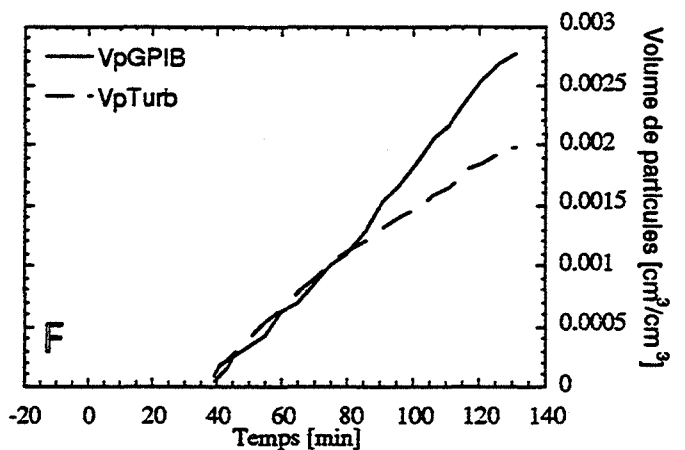
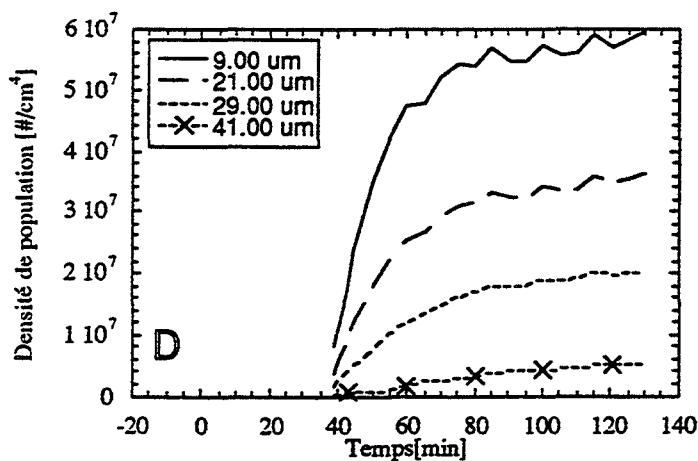
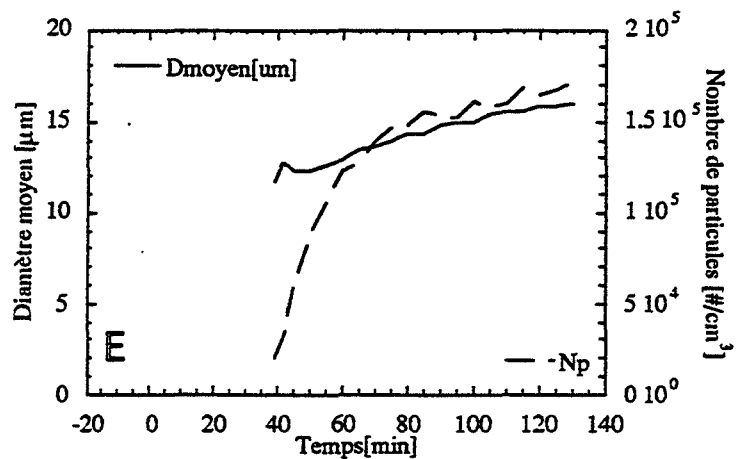
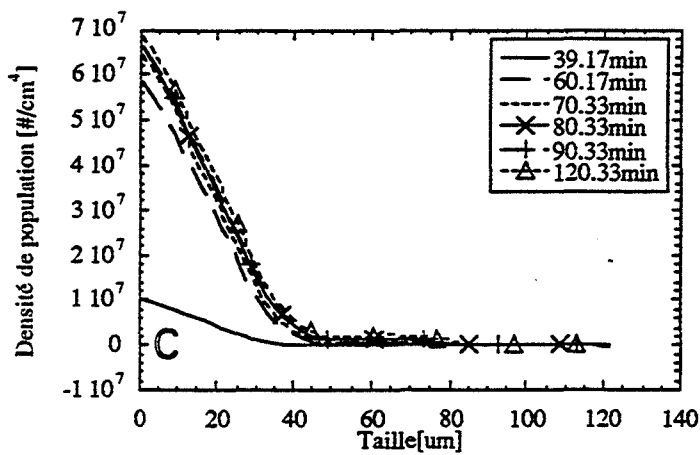
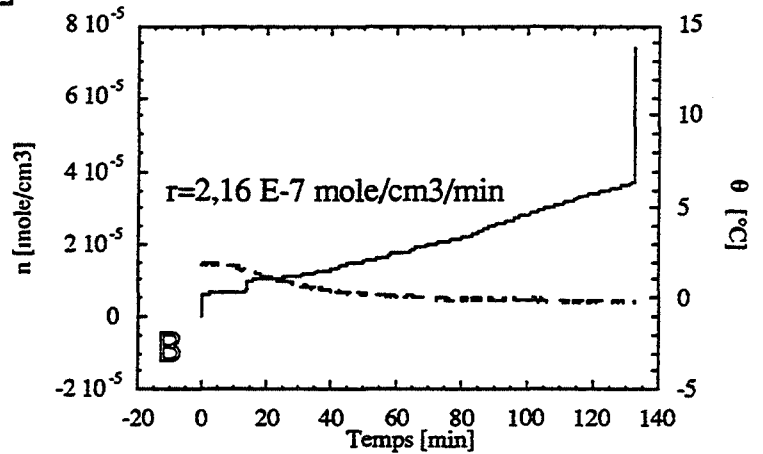
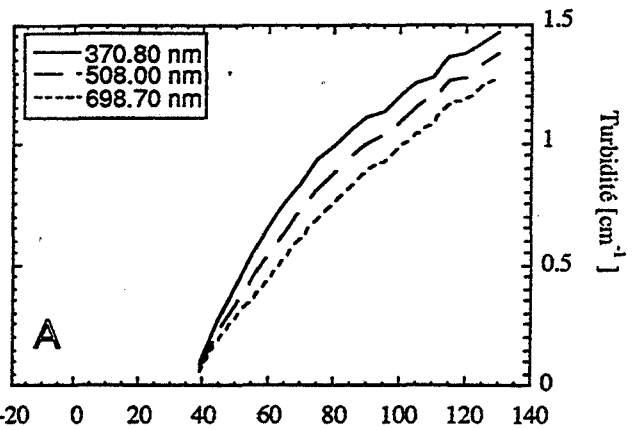
Expérience 266 du 27/10/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[18,4 à 1,2]	400 (60 min)
D	70	[1,2 à 0,6]	400 (60+10 min)
FI	20	[0,6 à 1,6]]	300 (55 min)
J	30	[1,6 à -0,2]	300 (40+100 min)

Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

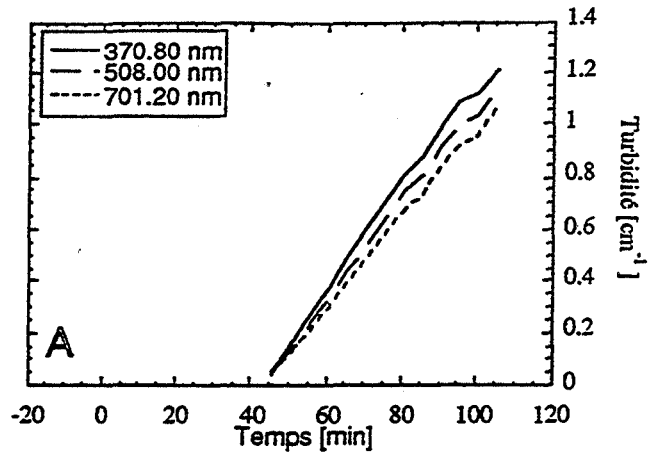
Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

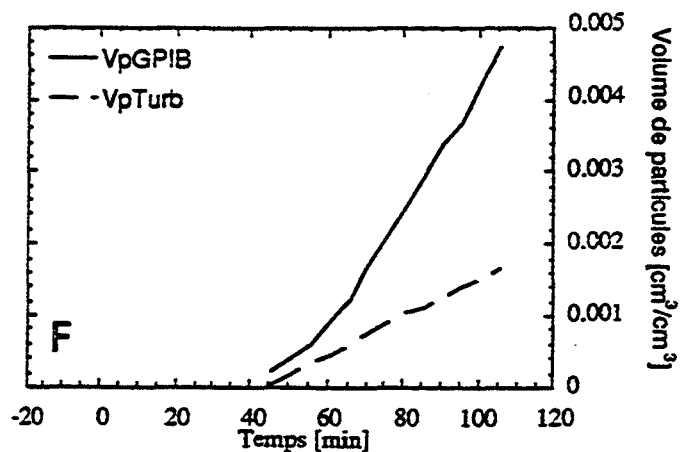
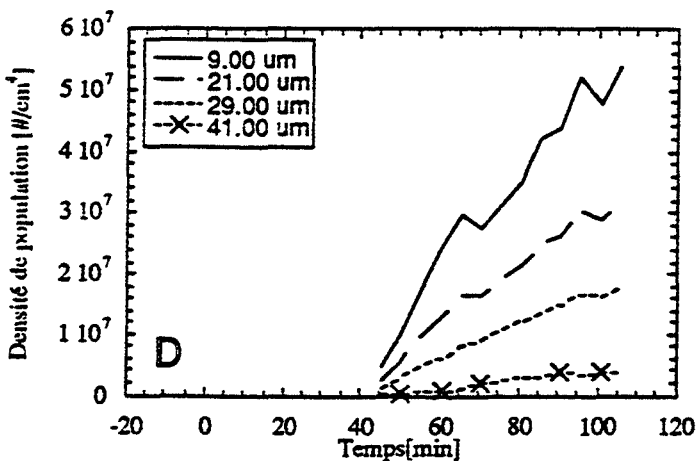
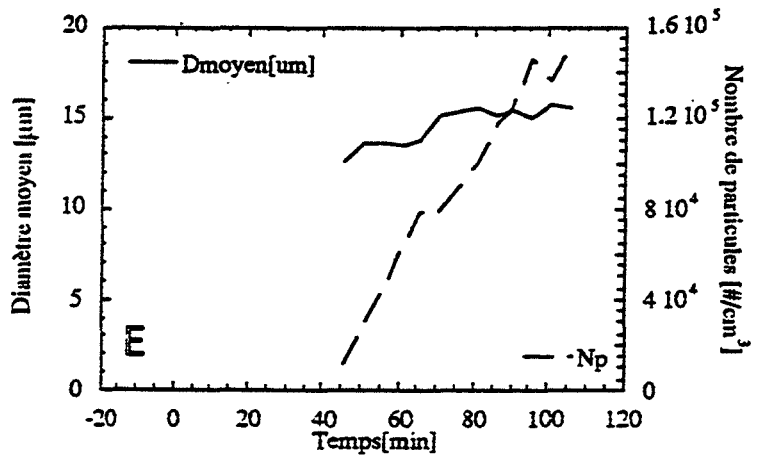
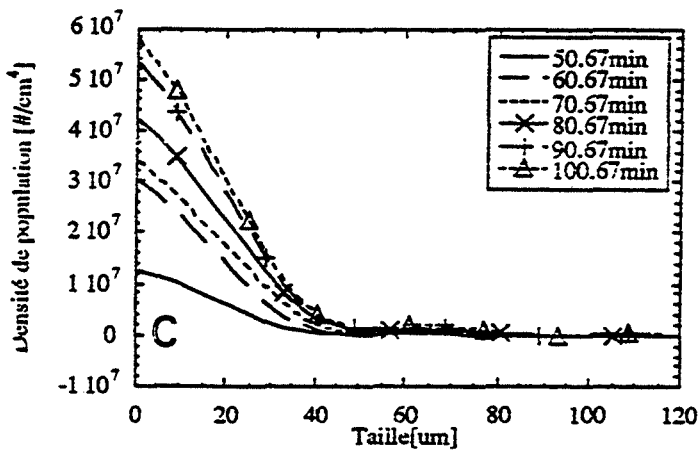
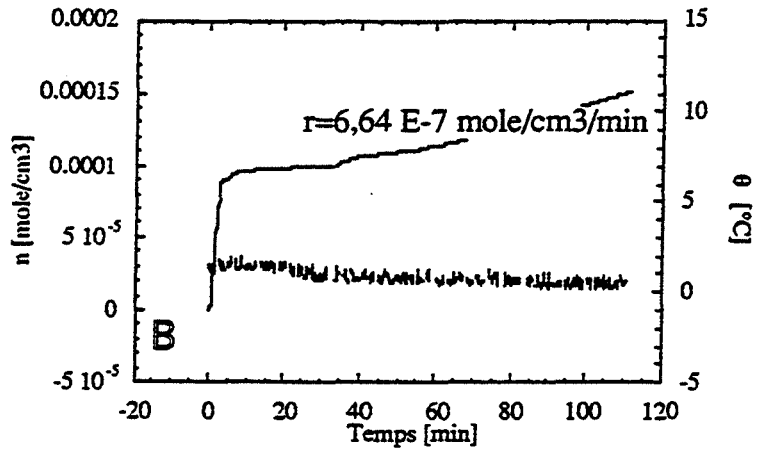


Expérience 268 du 02/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[23,1 à 1,0]	400 (70 min)
D	70	[1,0 à 1,3]	400 (115+25 min)
FI	20	[0,1 à 1,0]	300 (60 min)
J	30	[1,2 à 0,2]	350 (45+60 min)



Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$   
 Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns  
 Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm





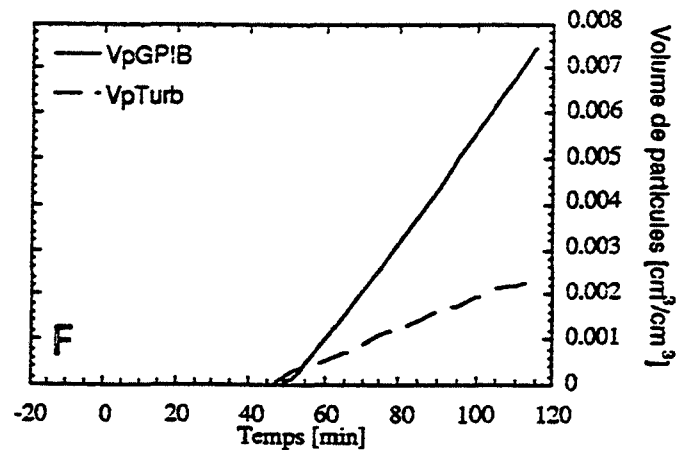
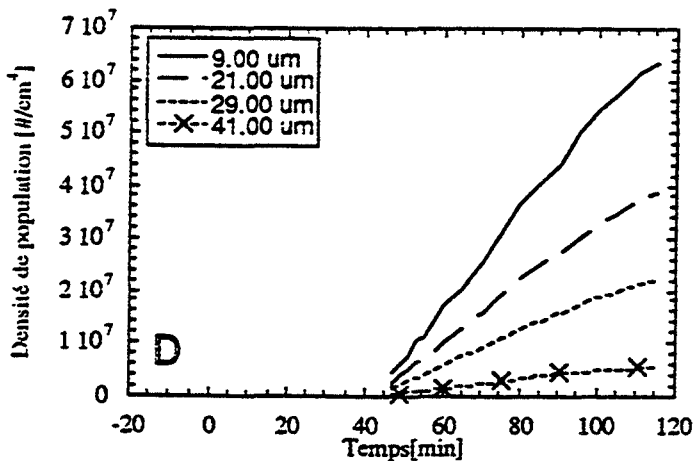
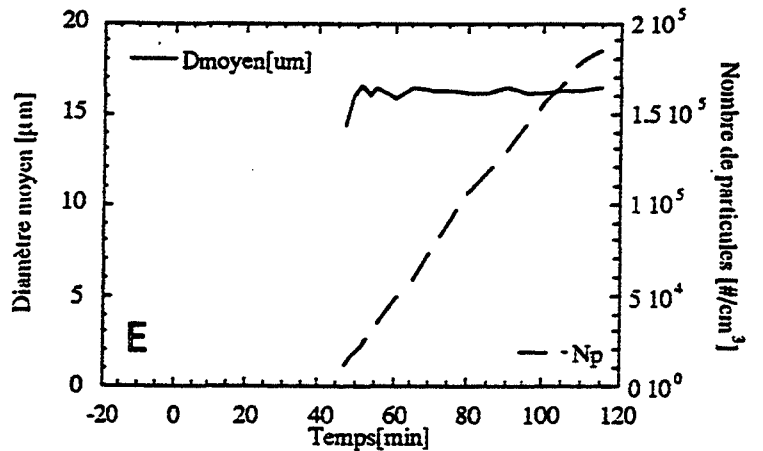
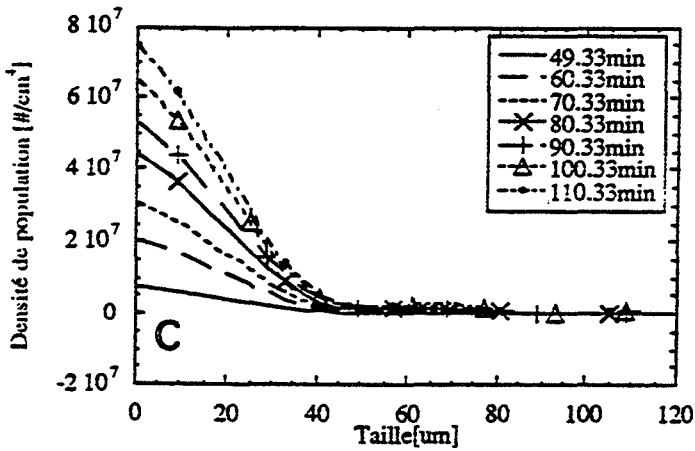
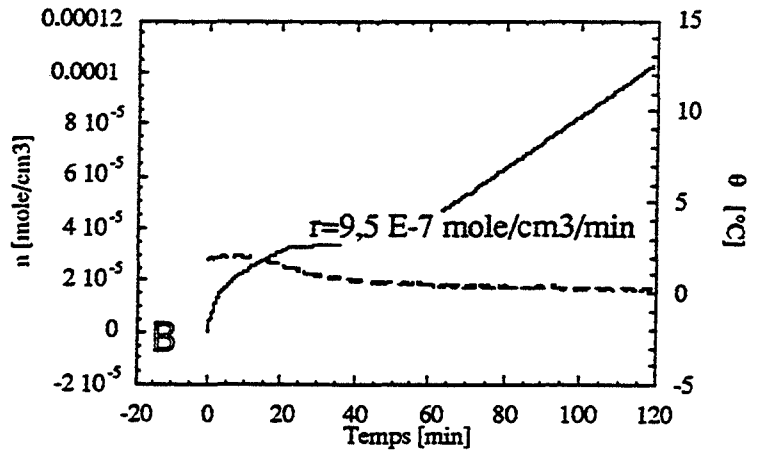
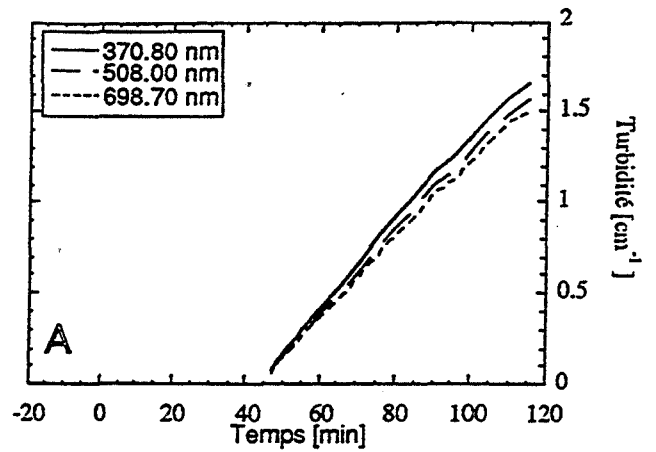
Expérience 272 du 04/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[20,8 à 1,0]	400 (58 min)
D	70	[1,0 à 1,2]	400 (135+21 min)
FI	20	[0,1 à 1,2]	300 (65 min)
J	30	[1,9 à 0,3]	400 (45+80 min)

Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

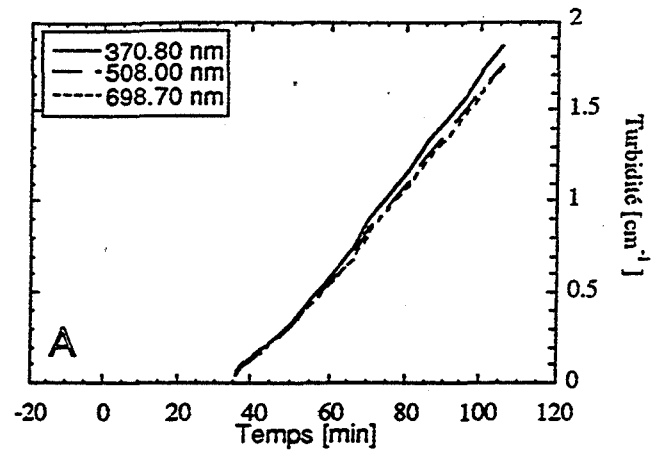
Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



Expérience 274 du 07/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[24,0 à 1,0]	400 (70 min)
D	70	[1,0 à 0,8]	400 (50+20 min)
FI	20	[0,1 à 1,2]	300 (90 min)
J	30	[1,7 à 0,3]	450 (35+70 min)

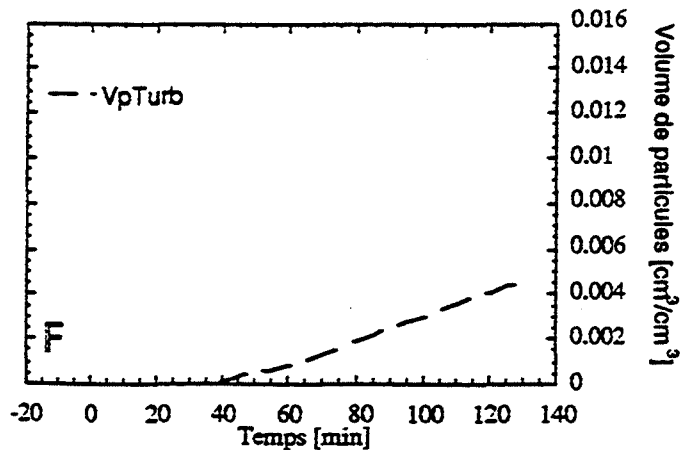
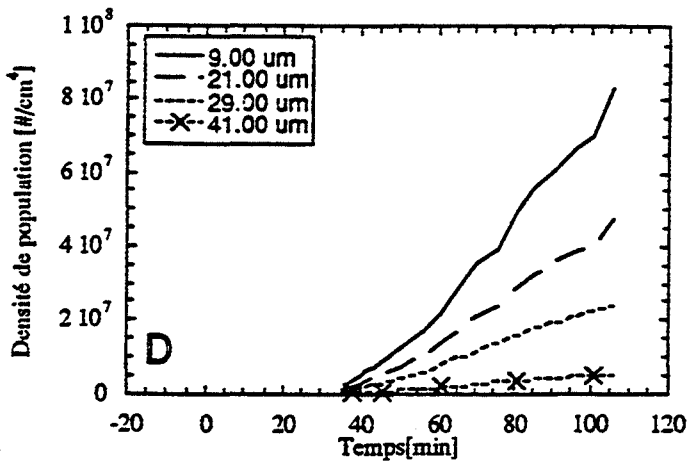
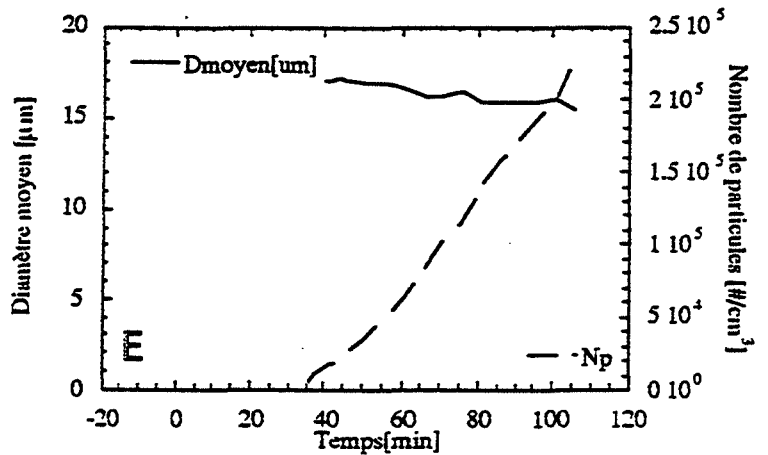
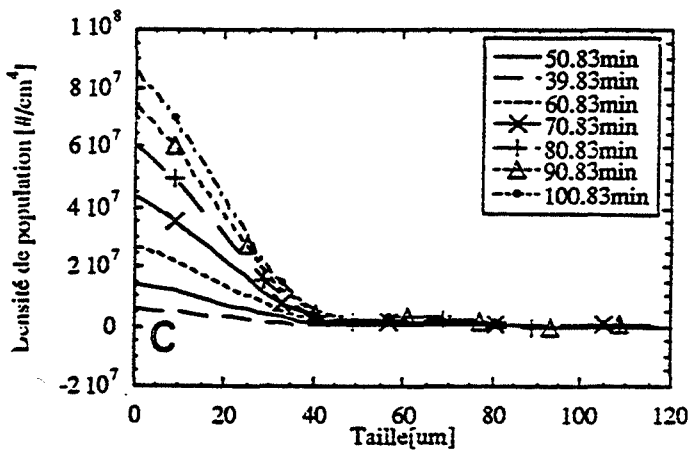


Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

le fichier d'acquisition GPIB  
 n'a pas été sauvegardé



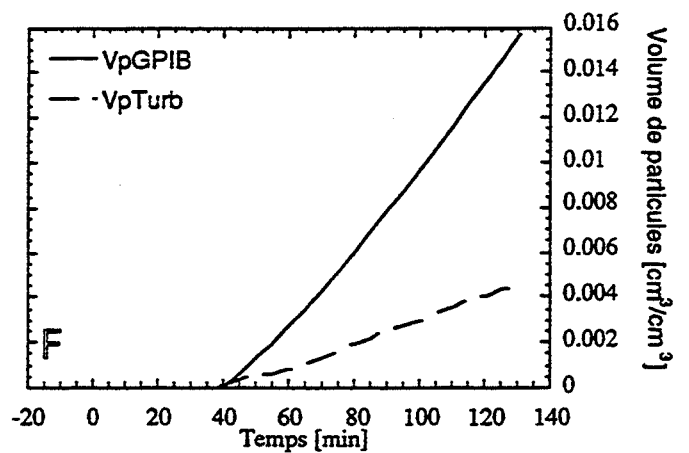
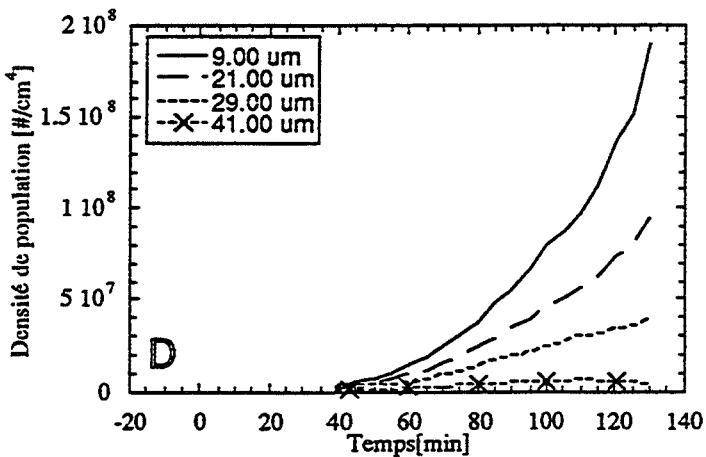
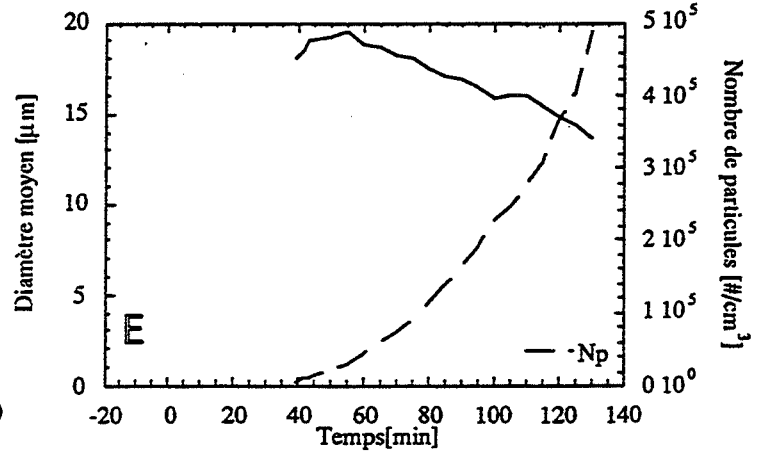
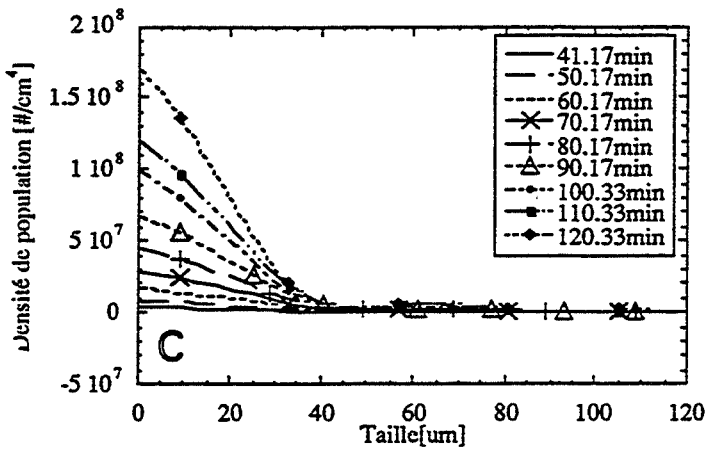
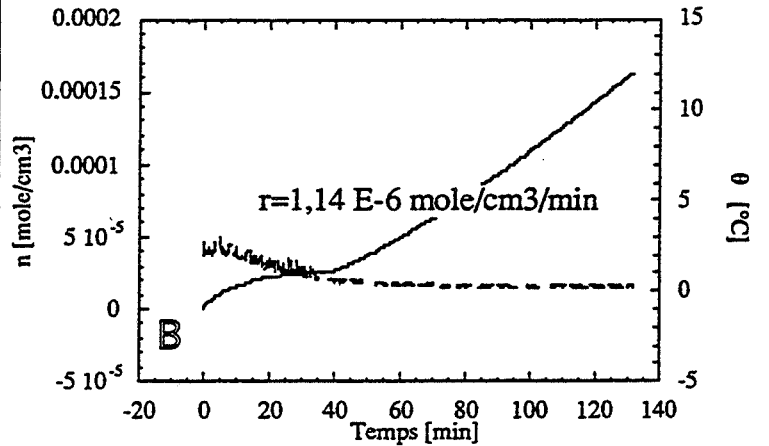
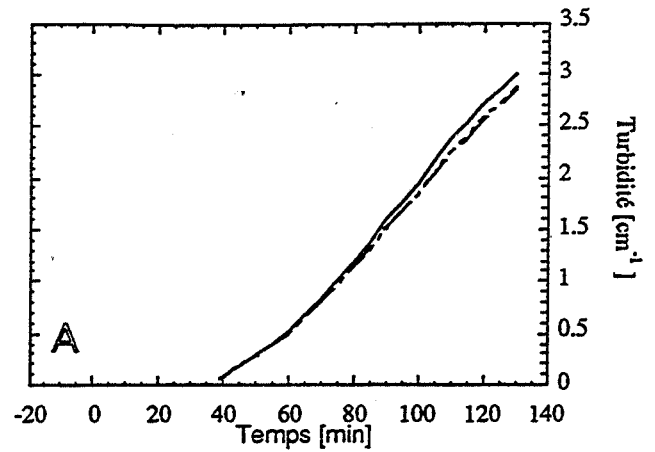
Expérience 276 du 08/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[19,0 à 1,0]	400 (65 min)
D	70	[1,0 à 1,5]	400 (18+20 min)
FI	20	[0,5 à 1,5]	300 (52 min)
J	30	[2,0 à 0,3]	500 (40+100 min)

Inversion avec contrainte de forme :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

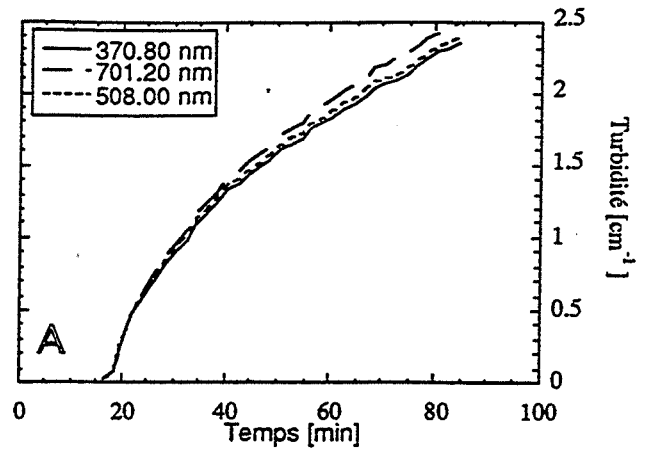
Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



Expérience 404 du 07/07/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 1002 \text{ cm}^3$  (21/06/95)

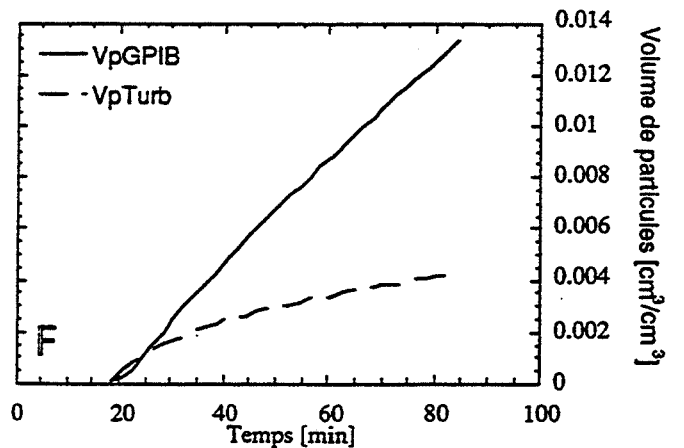
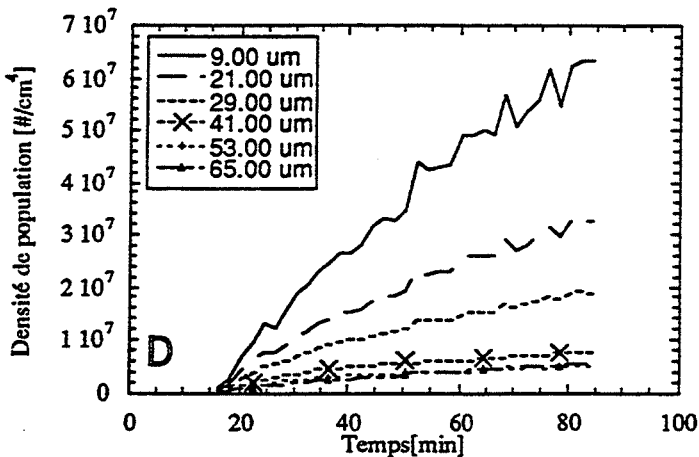
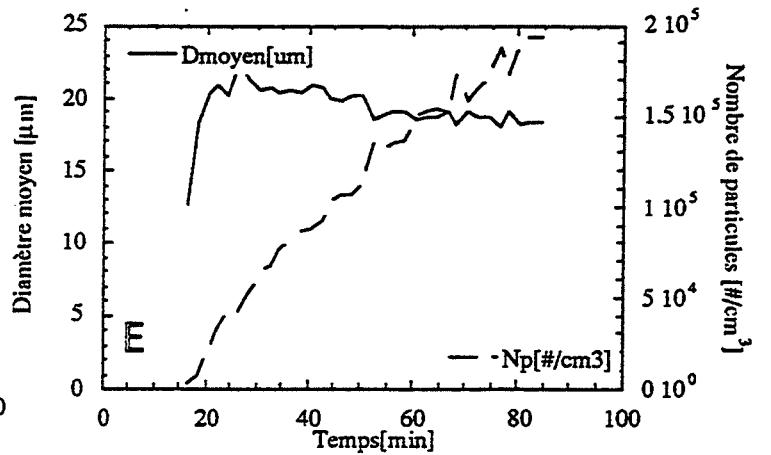
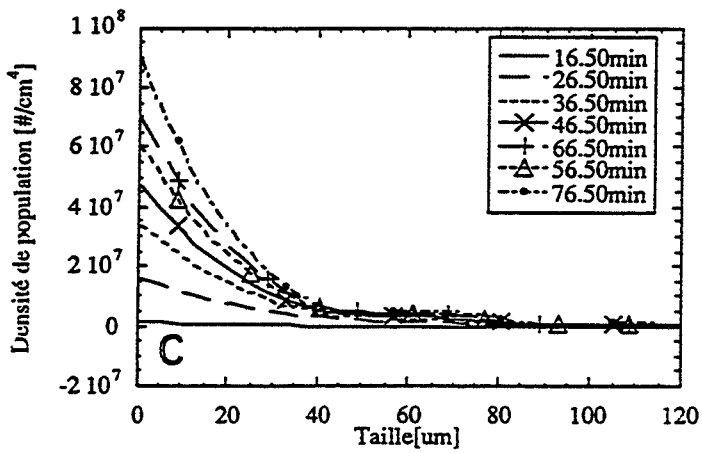
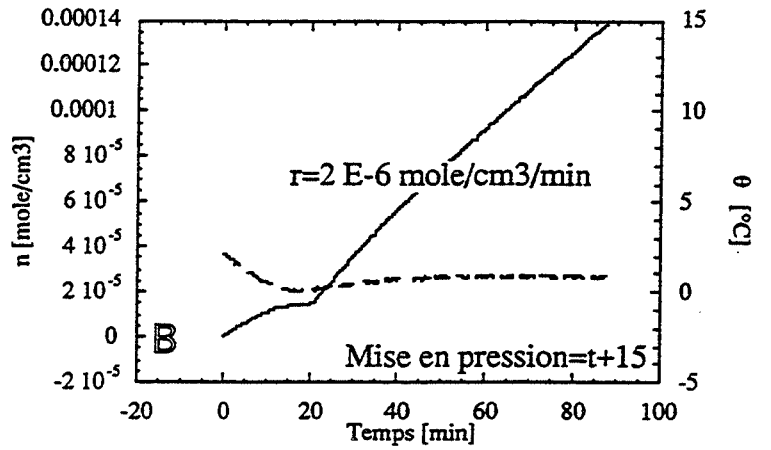
	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	55	[20 à 1,2]	600 (75 min)
D	80	[1,2 à 0,6]	600 (15 min)
FI	20	[1,6 à 3]	300 (55 min)
J	30	[3 à 1,0]	600 (35+70 min)

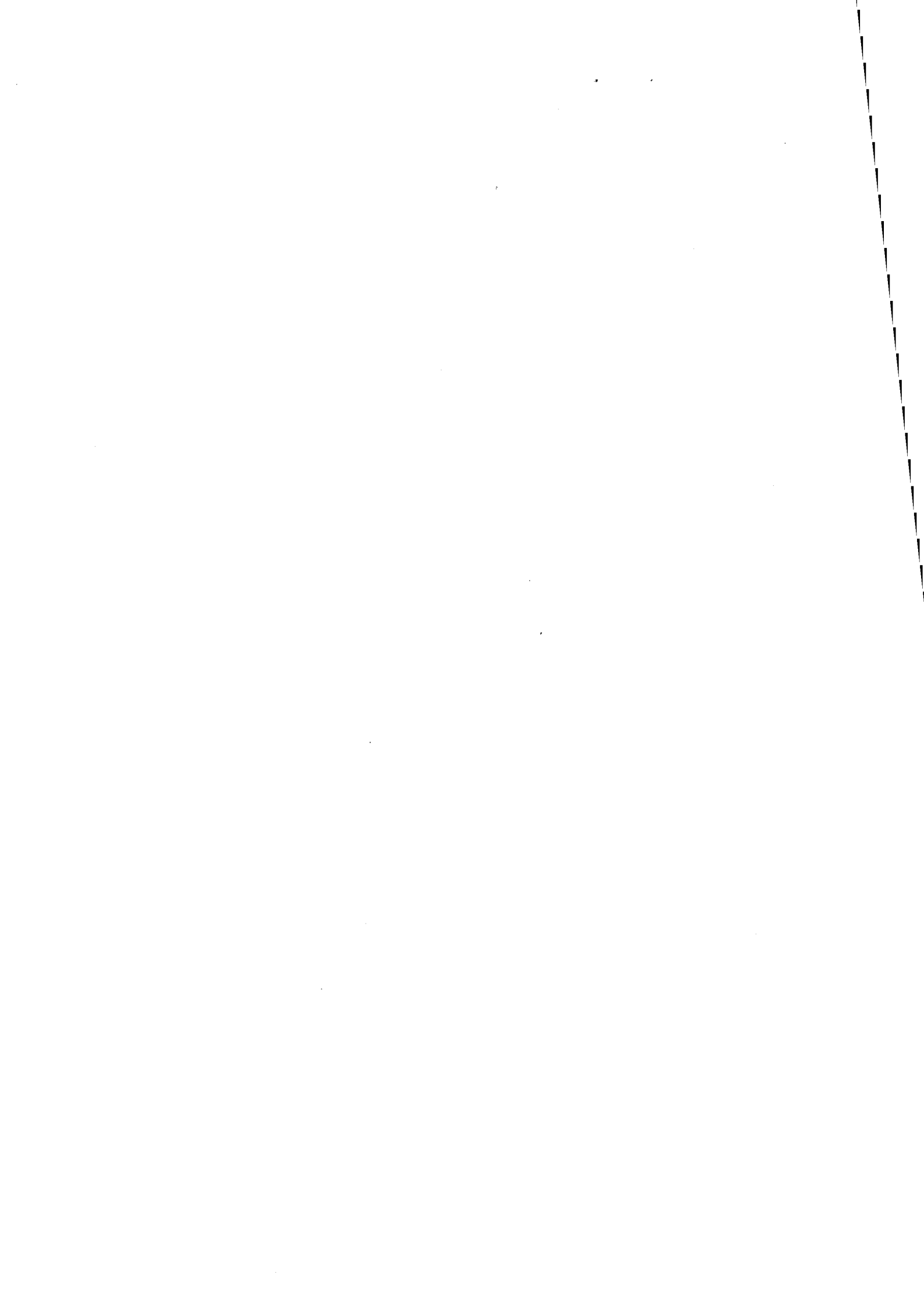


Inversion avec une contrainte de lissage  
 suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

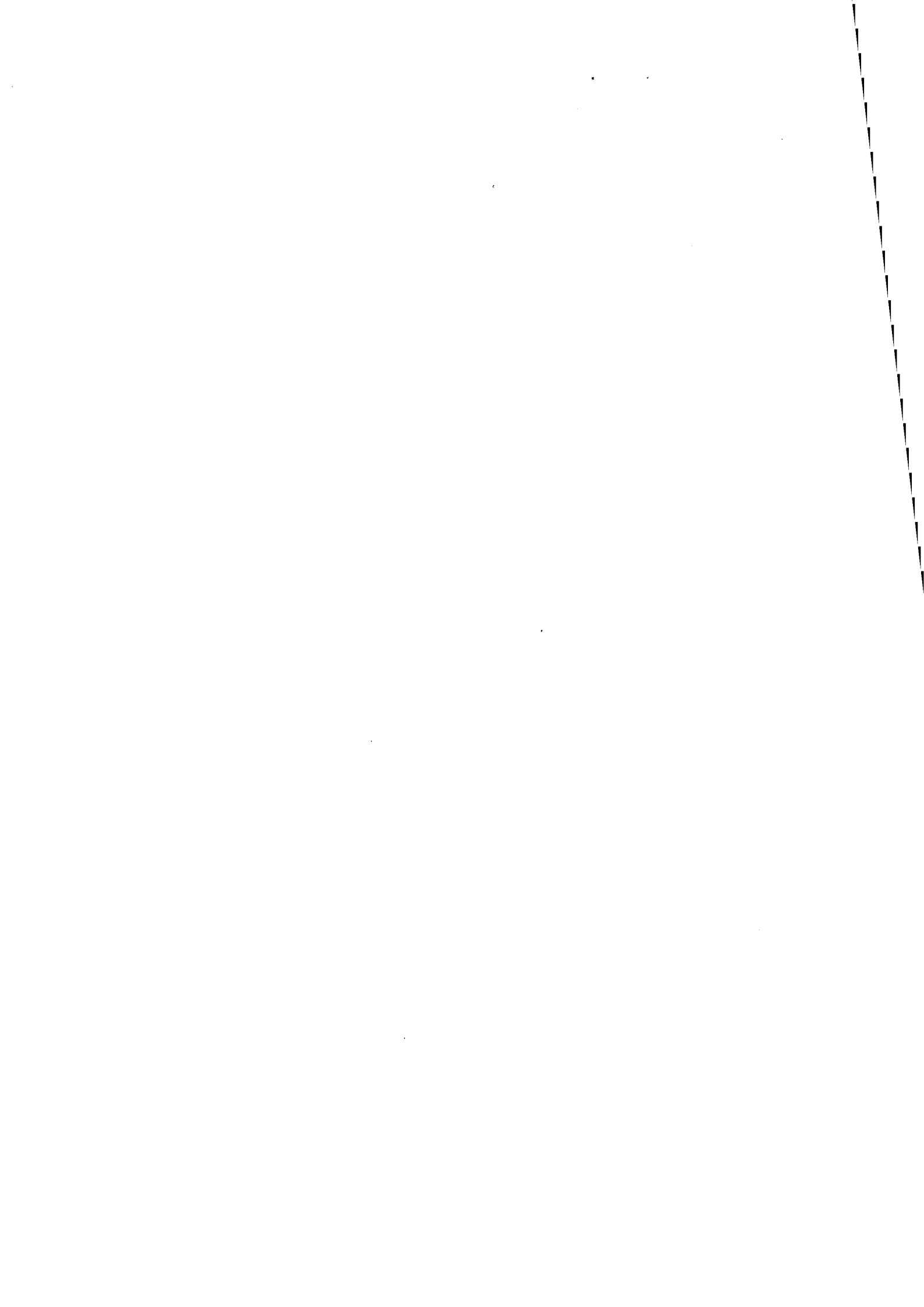
Échantillonnage des diamètres en 30 segments  
 entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30  
 segments entre 350 et 750 nm





**Annexe C2**  
**Fiches récapitulatives d'expérimentation :**  
**Influence de la pression**



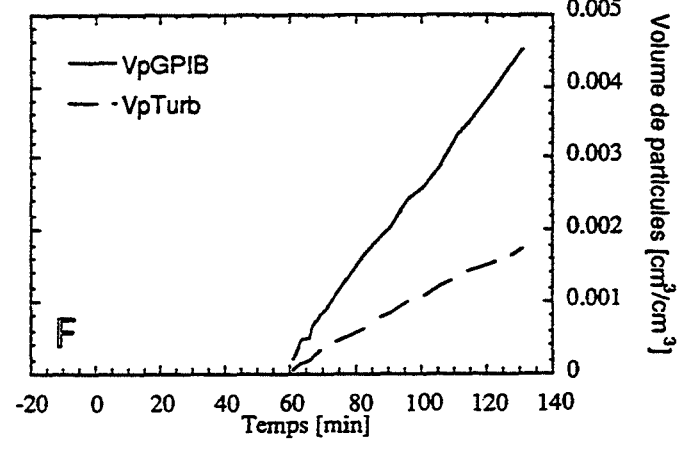
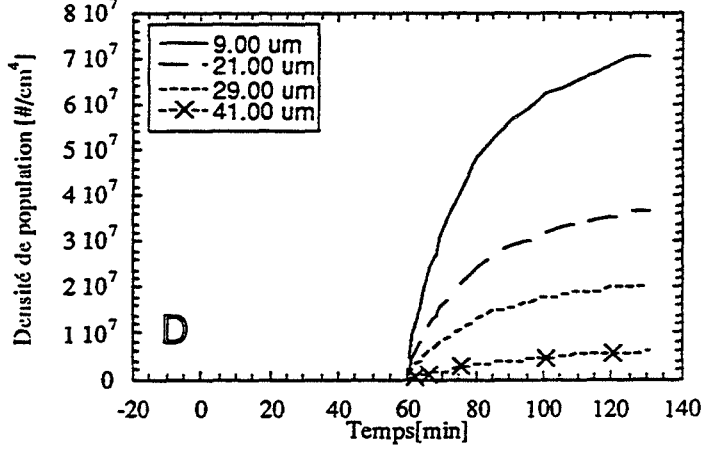
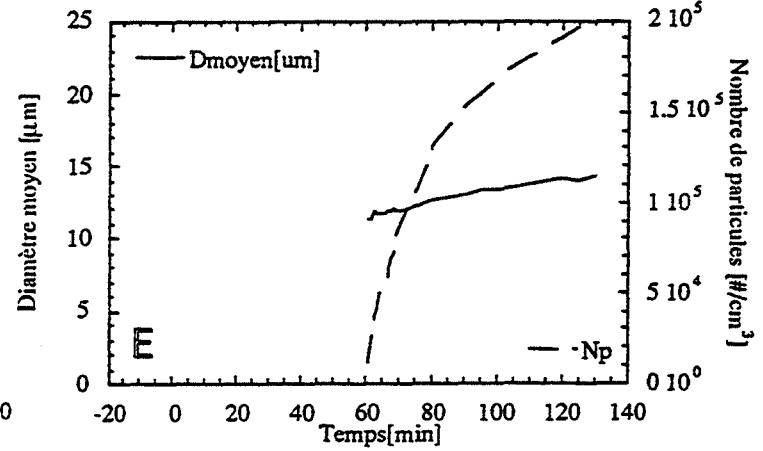
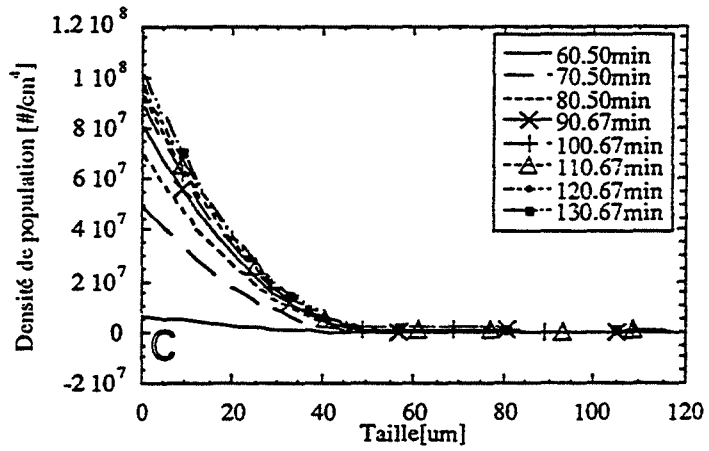
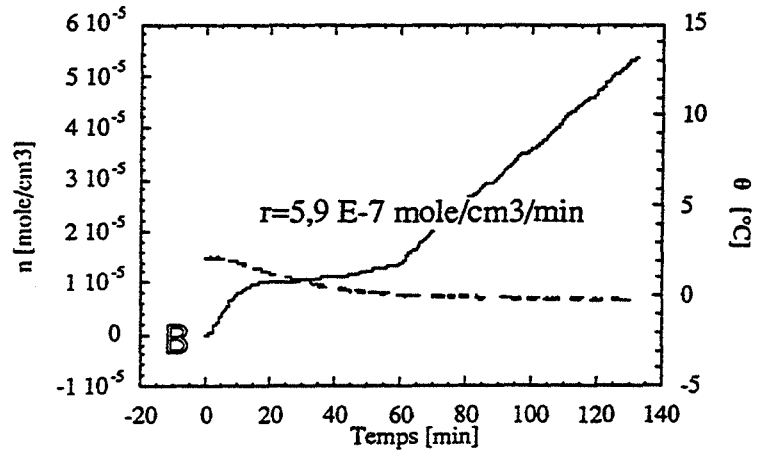
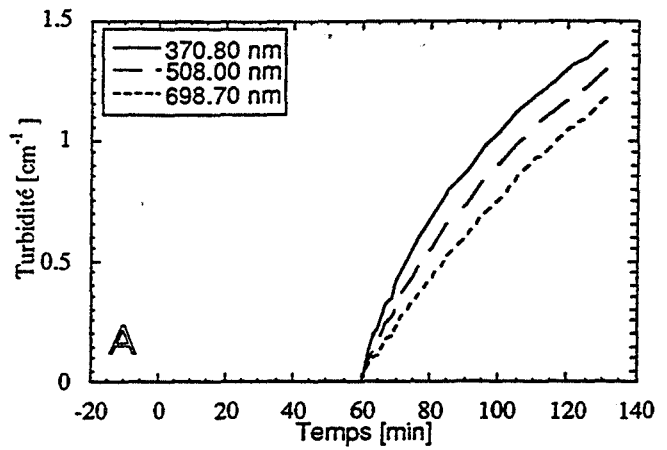
Expérience 282 du 15/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[20,3 à 1,0]	300 (55 min)
D	70	[1,0 à 0,6]	400 (35min)
FI	20	[1,7 à 2,5]	300 (45 min)
J	30	[2,2 à -0,1]	300 (60+80 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm





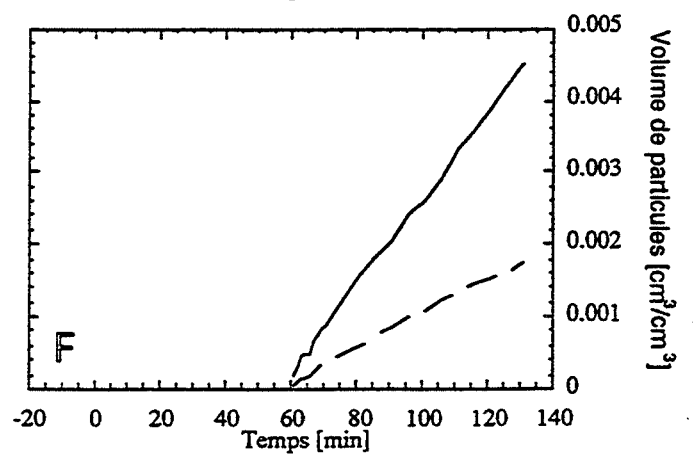
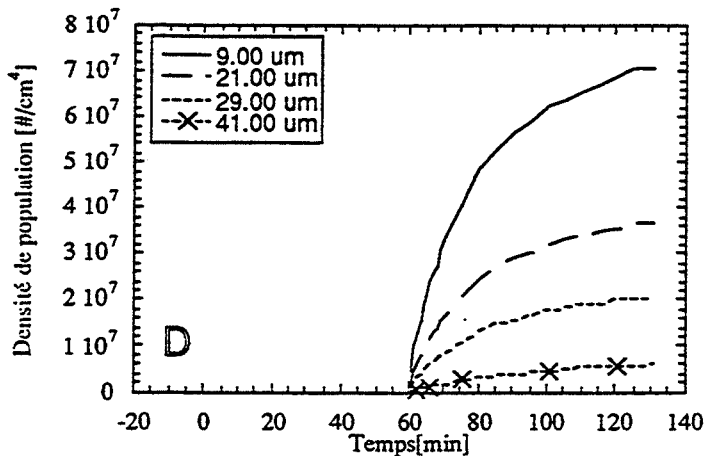
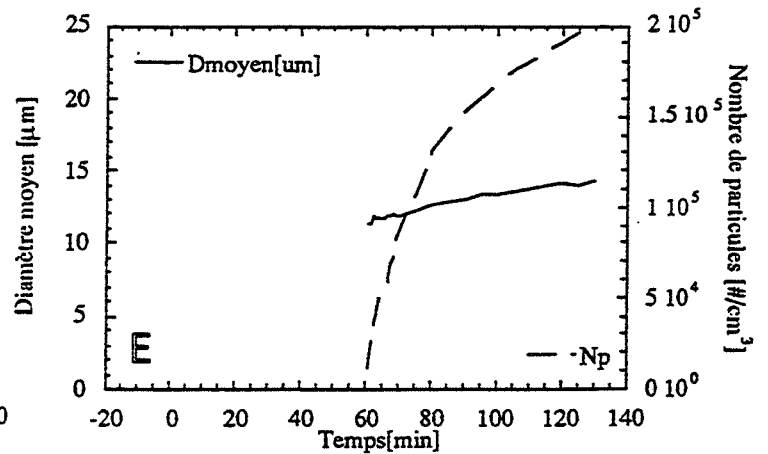
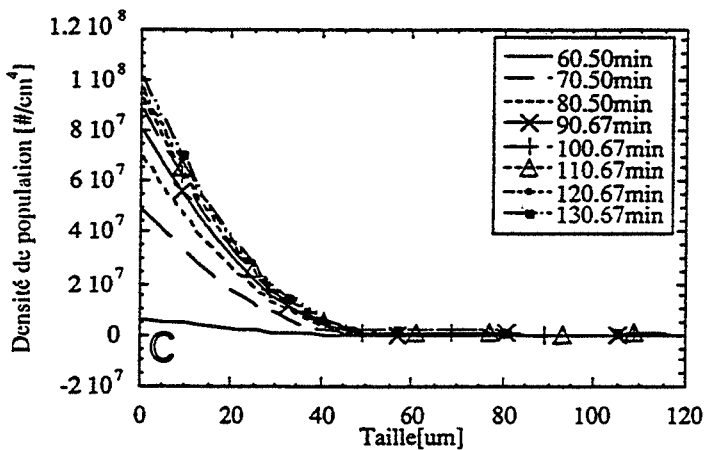
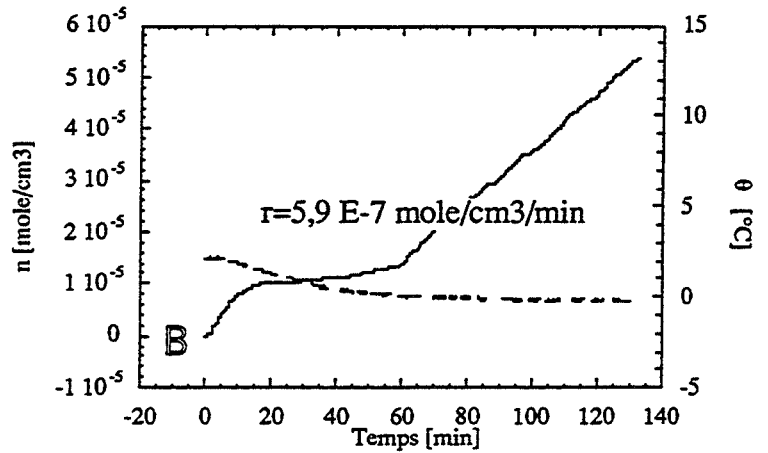
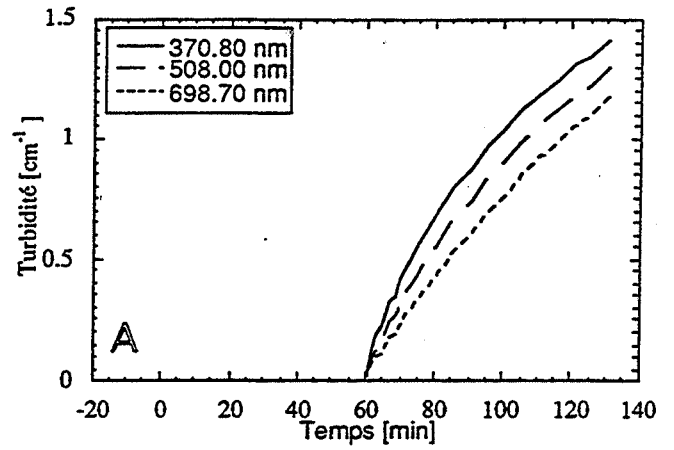
Expérience 282 du 15/11/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BD'	30	[20,3 à 1,0]	300 (55 min)
D	70	[1,0 à 0,6]	400 (35min)
FI	20	[1,7 à 2,5]	300 (45 min)
J	30	[2,2 à -0,1]	300 (60+80 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



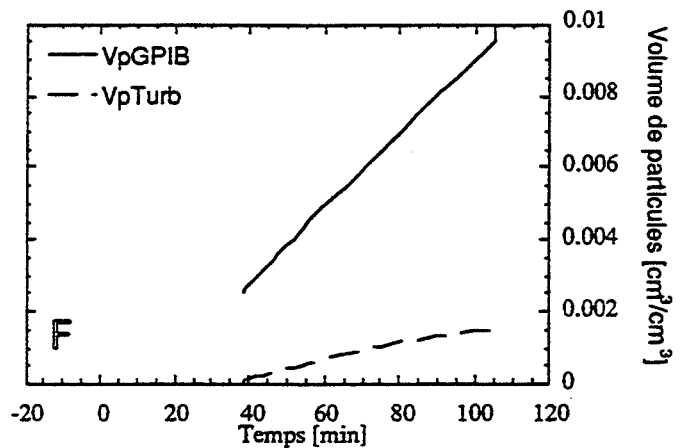
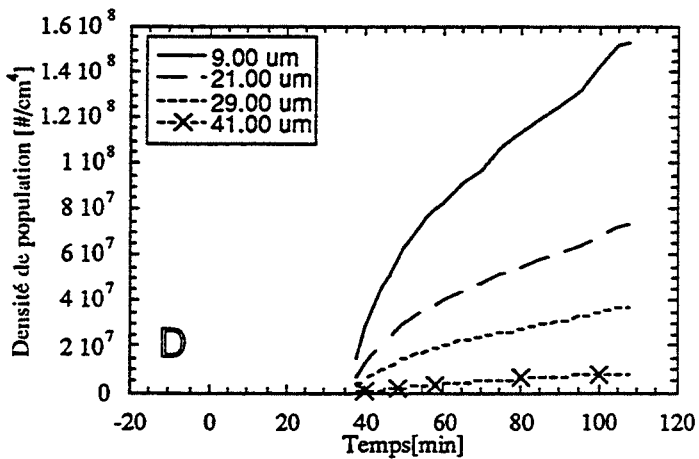
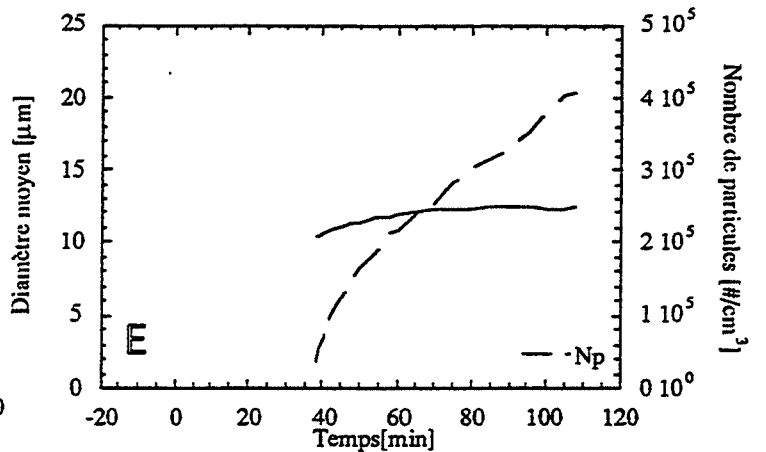
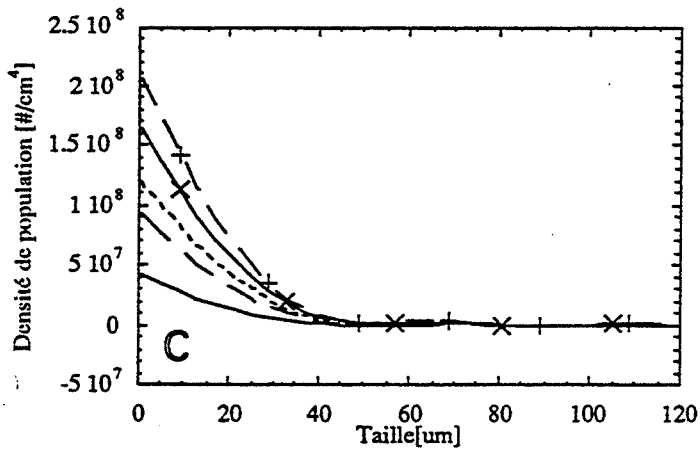
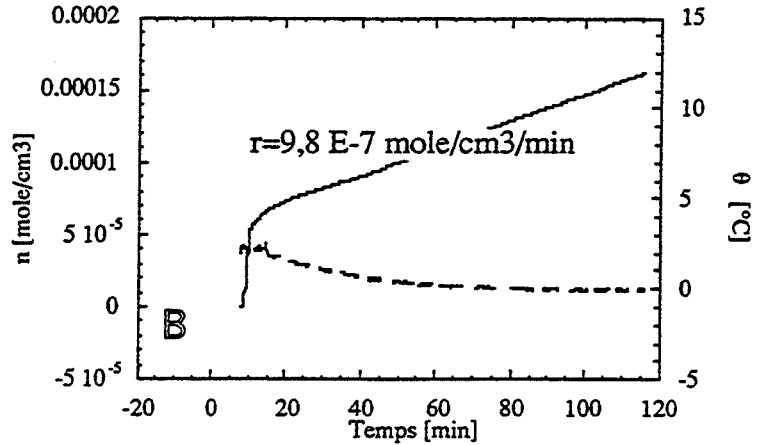
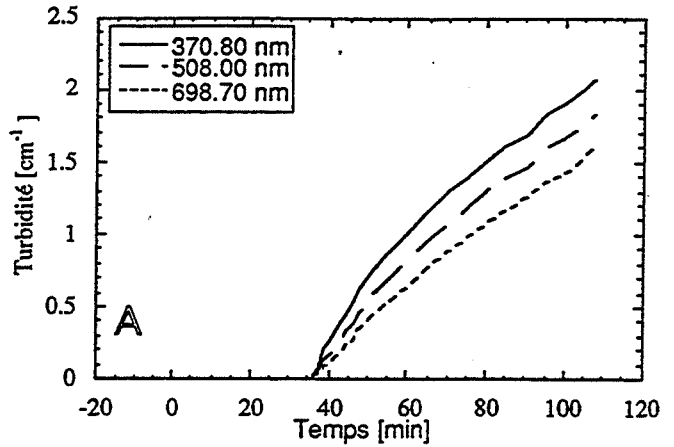
Expérience 260 du 24/10/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[23,3 à 1,0]	300 (60 min)
D	70	[1,0 à 0,4]	400 (30 min)
FI	20	[1,2 à 1,9]	300 (70 min)
J	40	[2,1 à 0]	300 (35+70 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



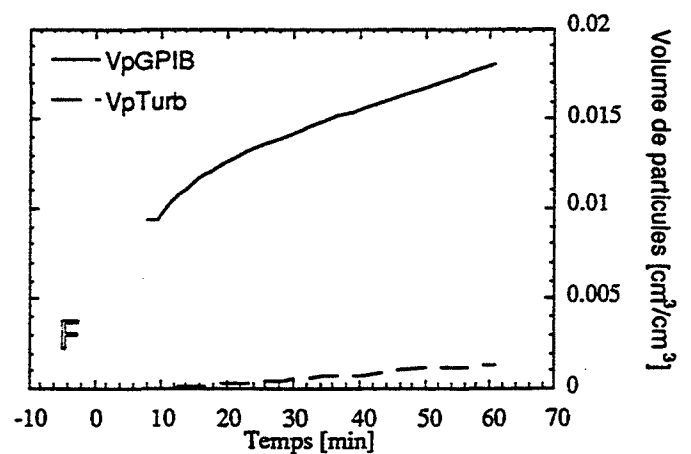
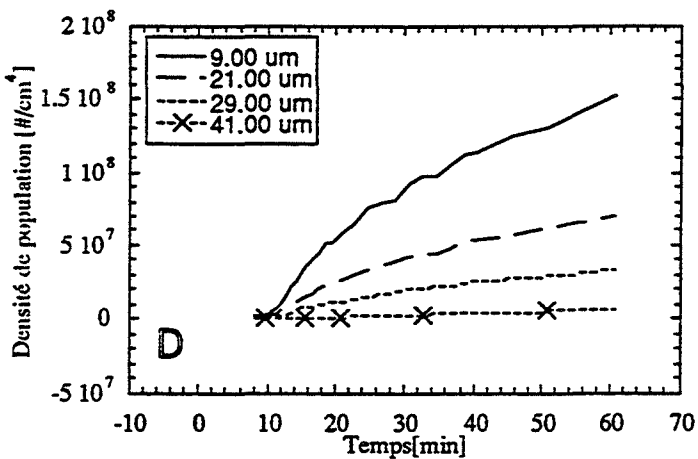
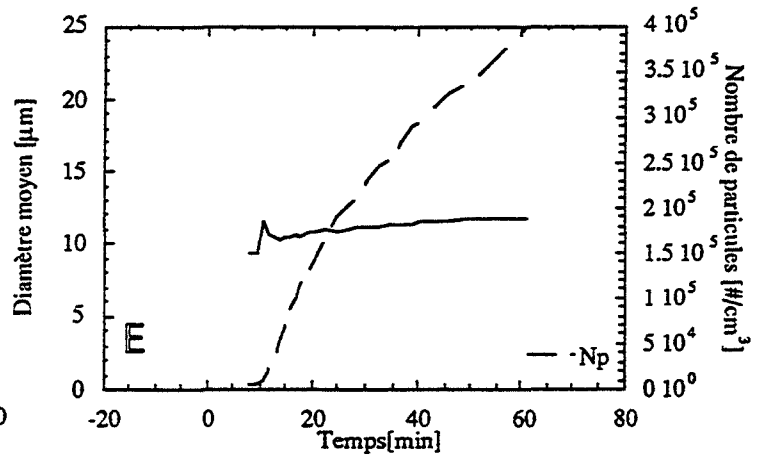
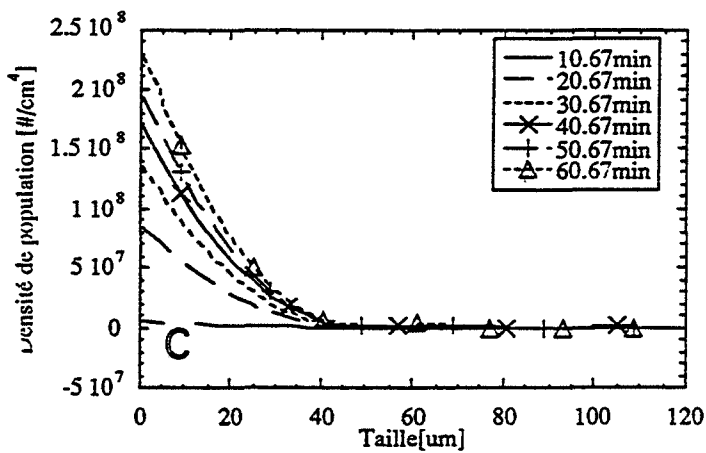
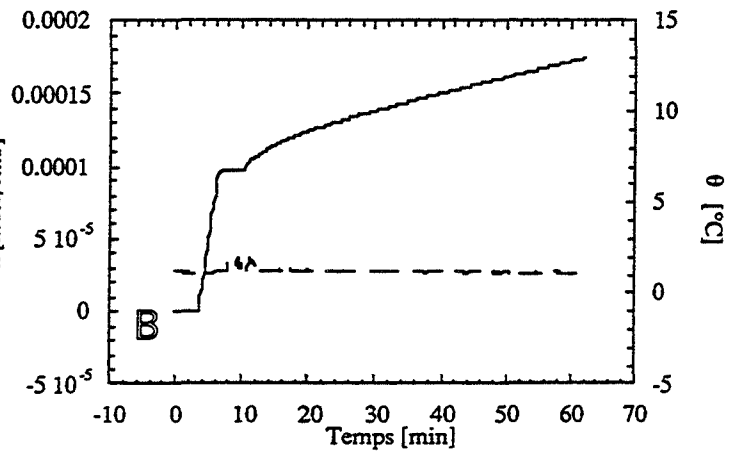
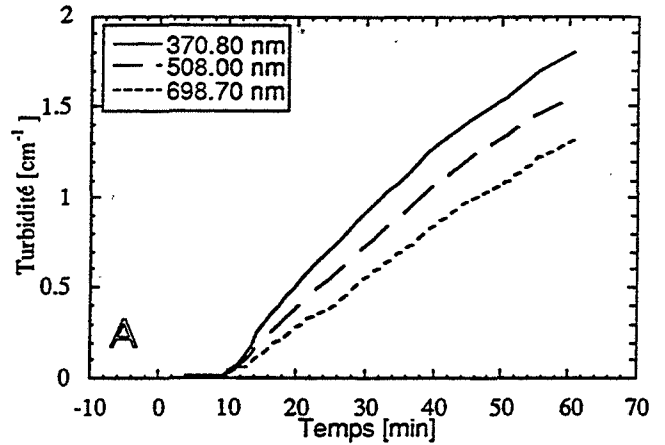
Expérience 047 du 14/03/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 998 \text{ cm}^3$  (02/03/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	17	22,6	400 (45 min)
D	80	[22,6 à 0,1]	400 (10 min)
FHI	10	[1,8 à 5,2 à 1]	300 (180 min)
J	50	1,2	300 (10+50 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



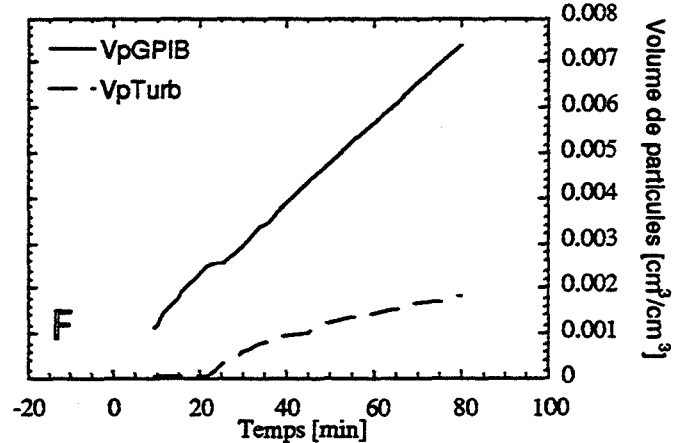
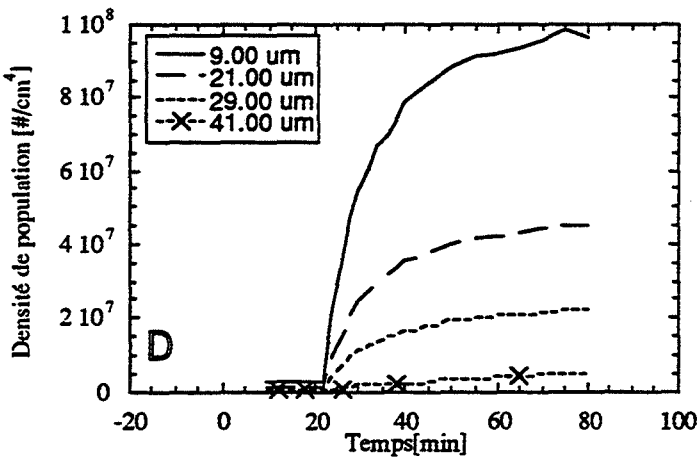
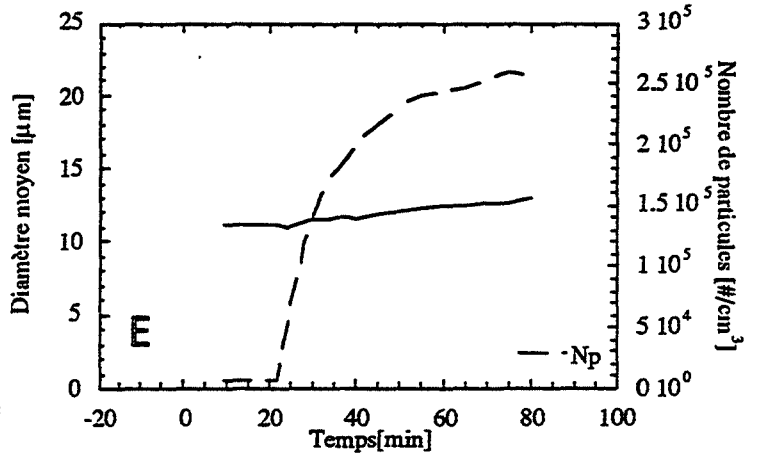
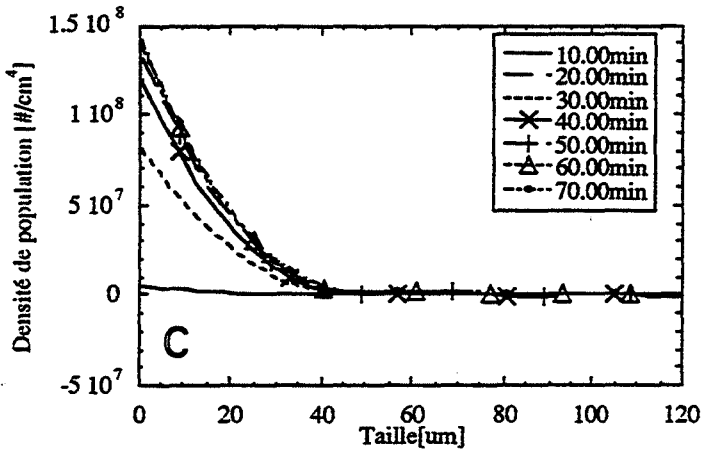
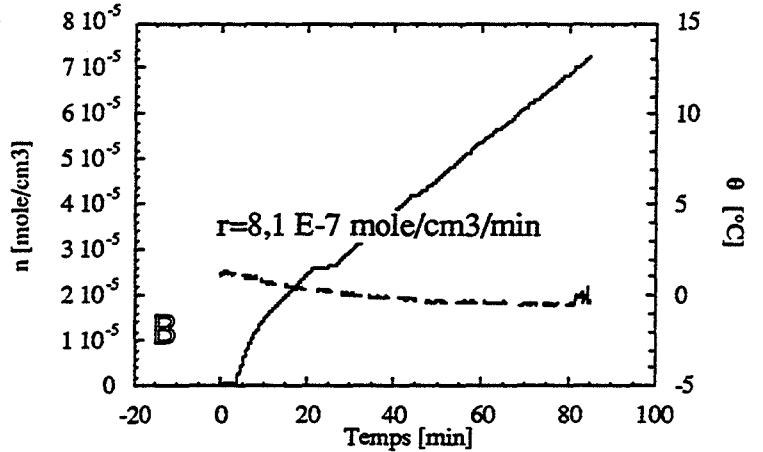
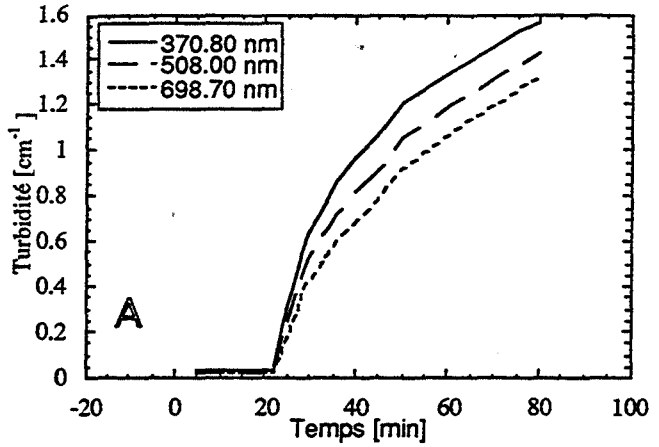
Expérience 201 du 30/08/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (28/08/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[22,1 à 0,7]	300 (70 min)
D	70	[17,8 à 3,5]	300 (100 min)
FH	30 (24 min)	[1,0 à 2,1]	300 (20 min)
HI	20 (20 min)	[2,1 à 1,2]	500 (15 min)
J	50	[1,2 à -0,5]	300 (20+60 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



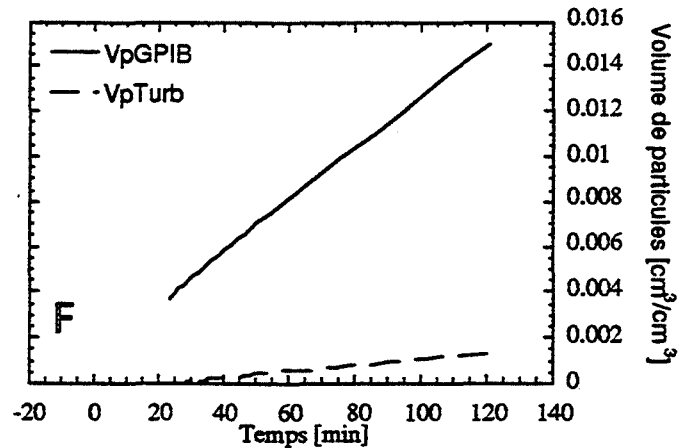
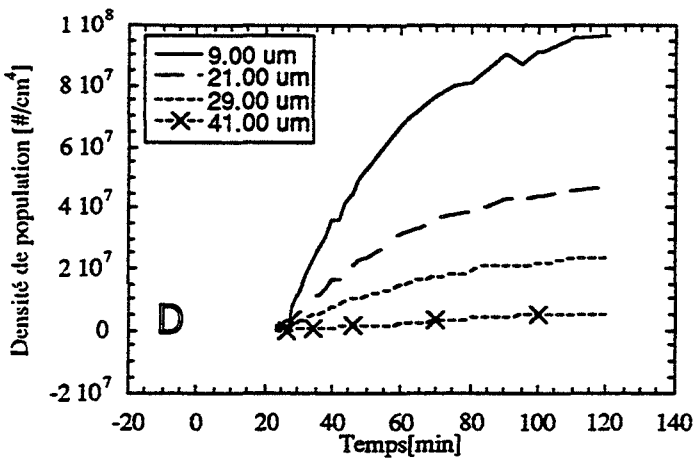
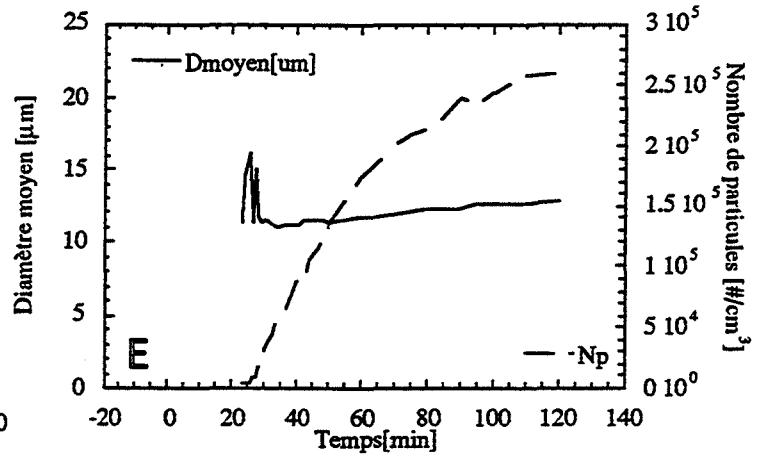
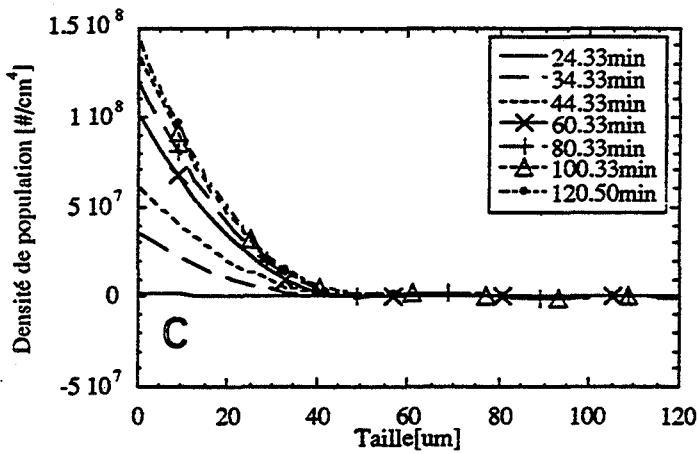
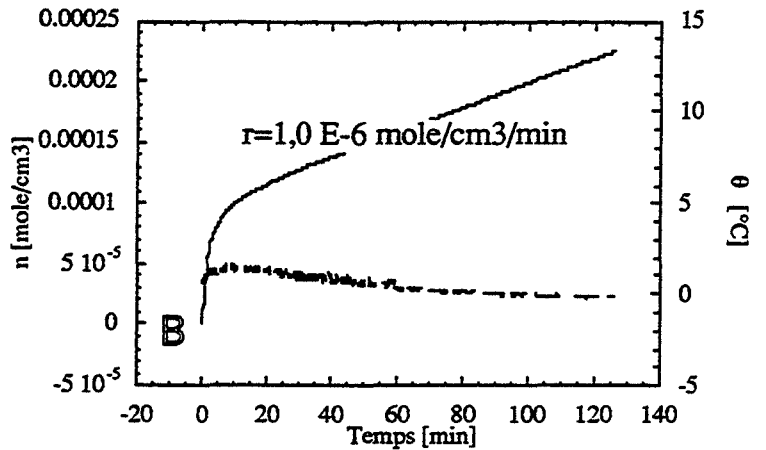
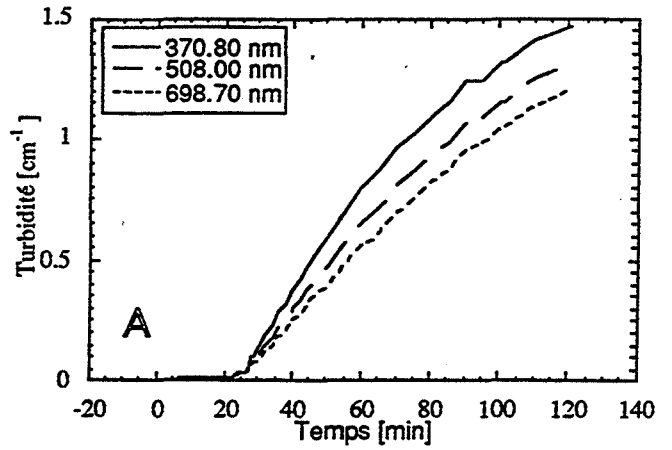
Expérience 251 du 15/10/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 989 \text{ cm}^3$  (19/09/94)

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
B'D'	30	[24,9 à 1,4]	300 (70 min)
D	70	[1,2 à 0,6]	400 (110 min)
FI	20	[1,2 à 0,6]	300 (60 min)
J	50	[1,2 à 0]	300 (25+100 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

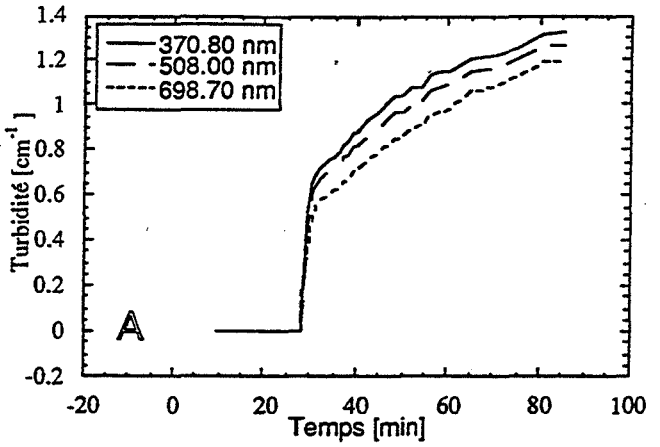
Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



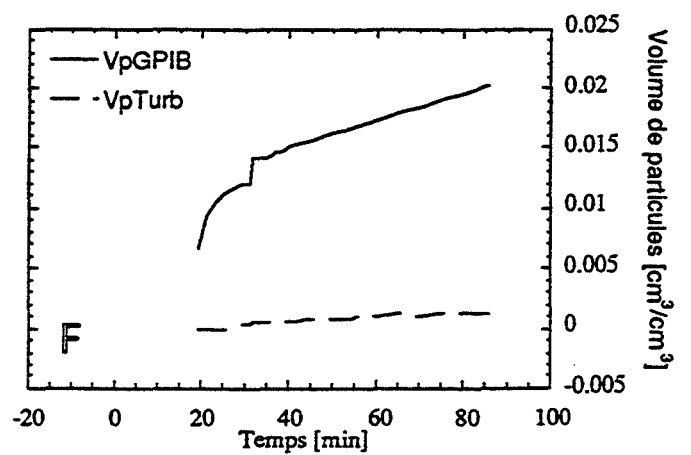
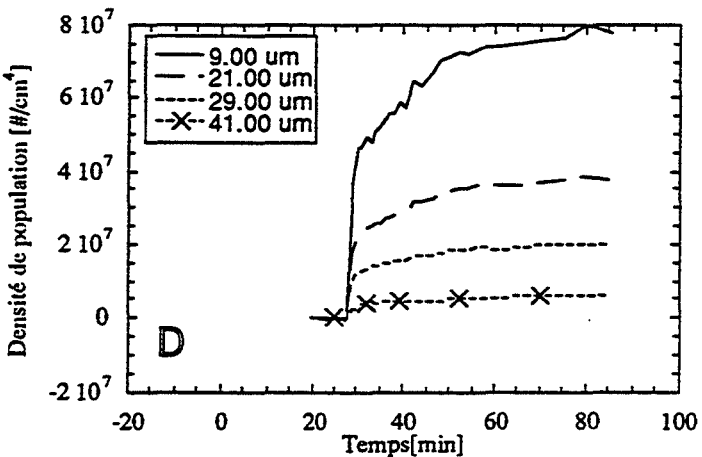
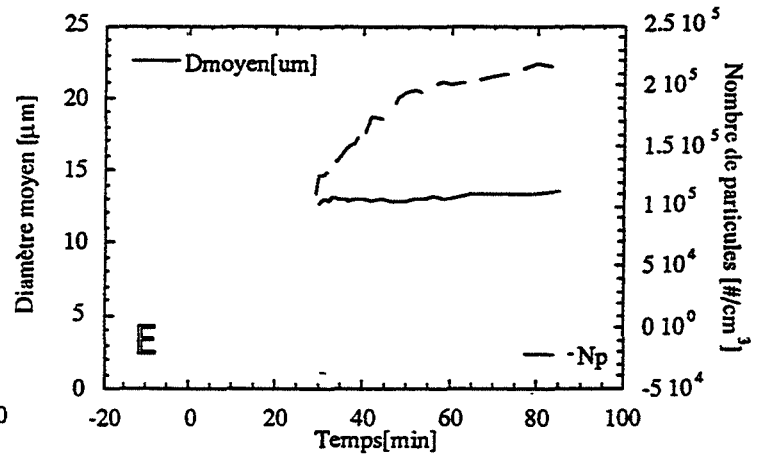
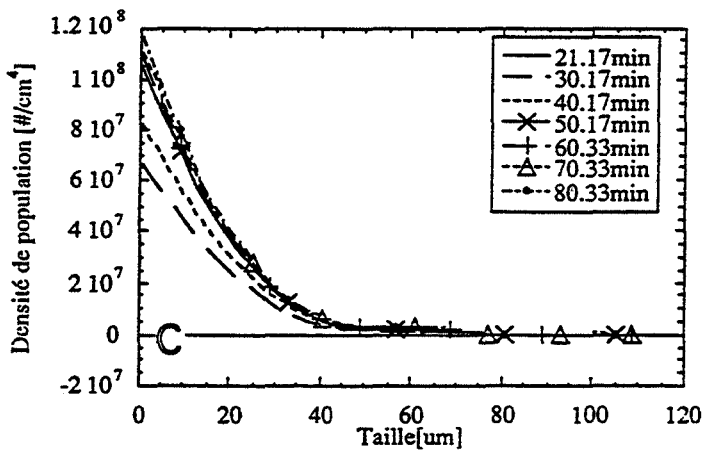
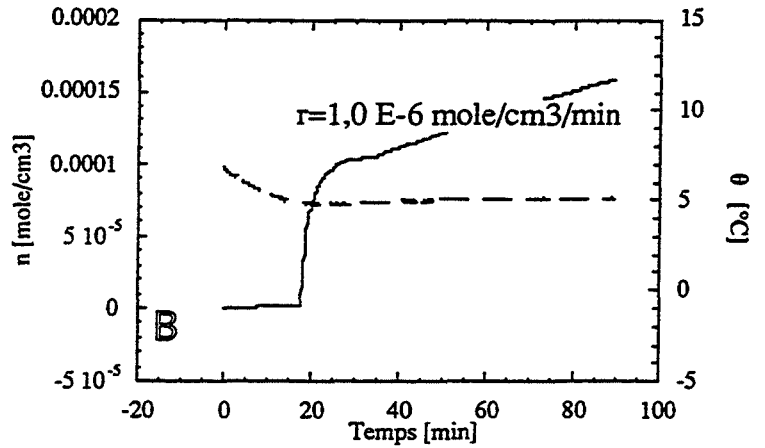
Expérience 051 du 16/03/94  
 Étude en deuxième formation  
 $V_L = 998 \text{ cm}^3$  (02/03/94)

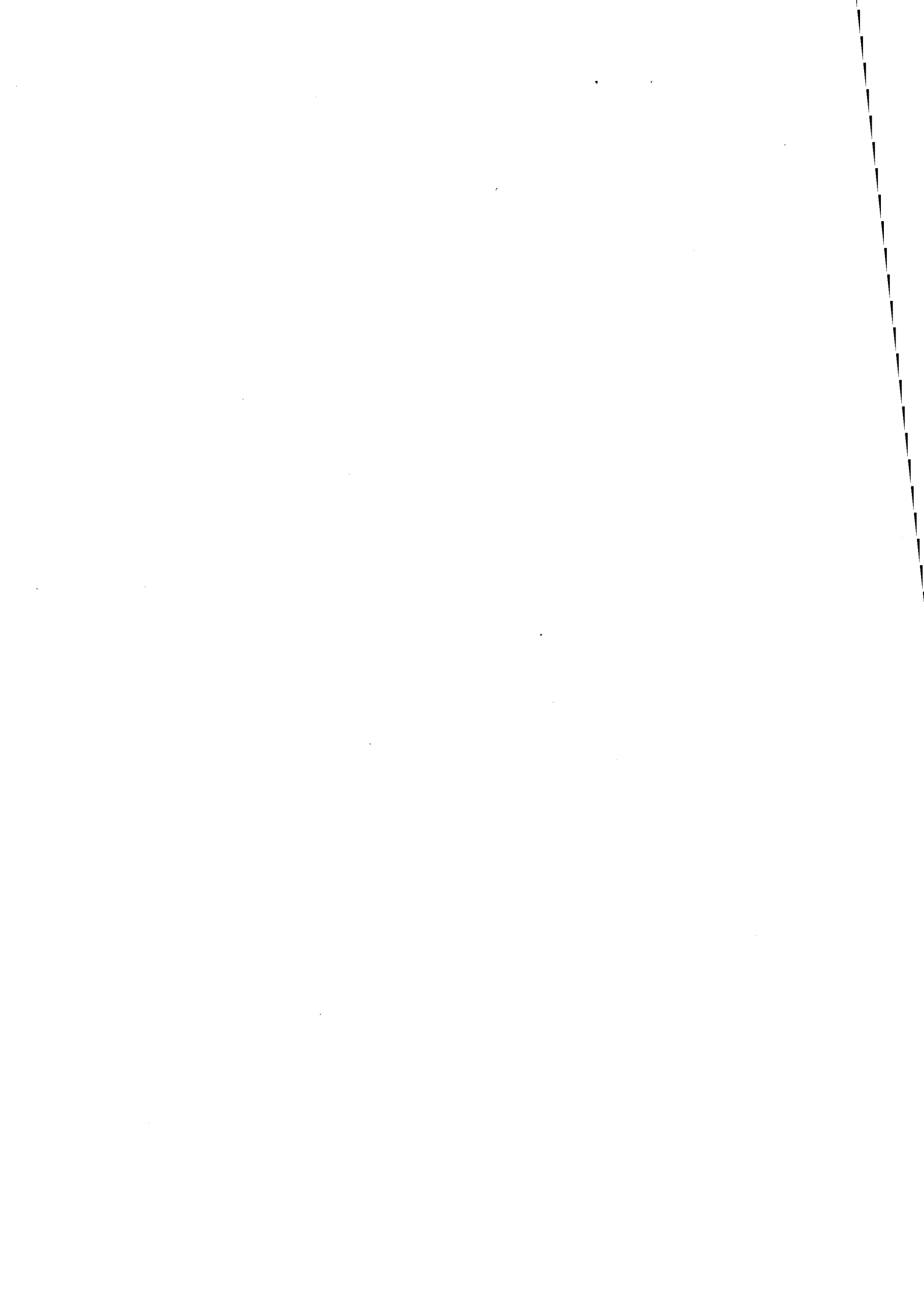
	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
A	10	22,4	400
BD	80	[22,4 à 0,2]	400 (50 min)
FHI	30	[0,2 à 15 à 5]	300 (120 min)
J	65	[5,4 à 5]	300 (30+60 min)



Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns  
 Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm





**Annexe C3**  
**Fiches récapitulatives d'expérimentation :**  
**Influence du sable de Fontainebleau**





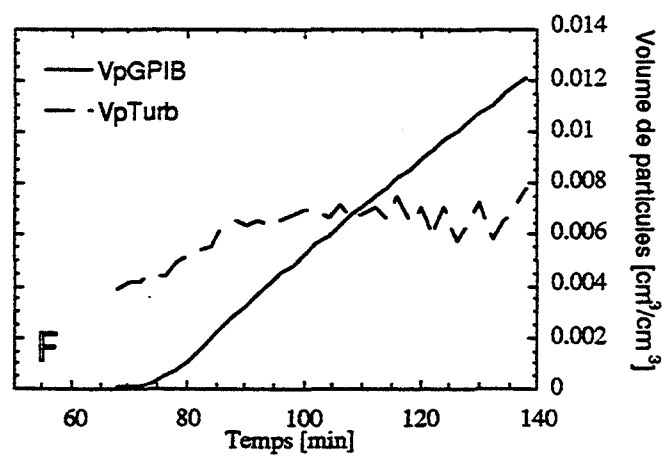
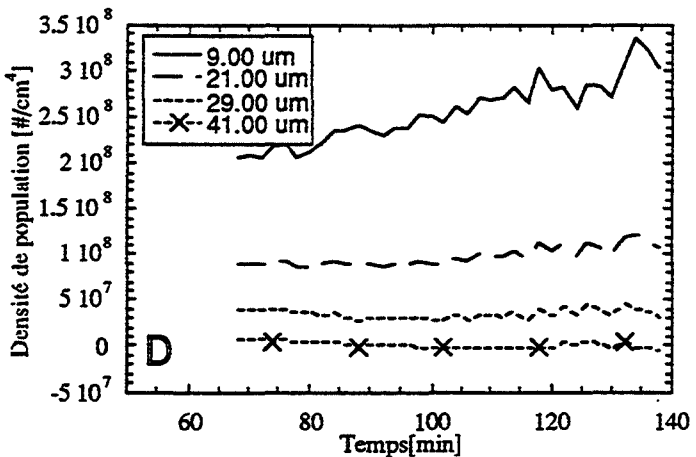
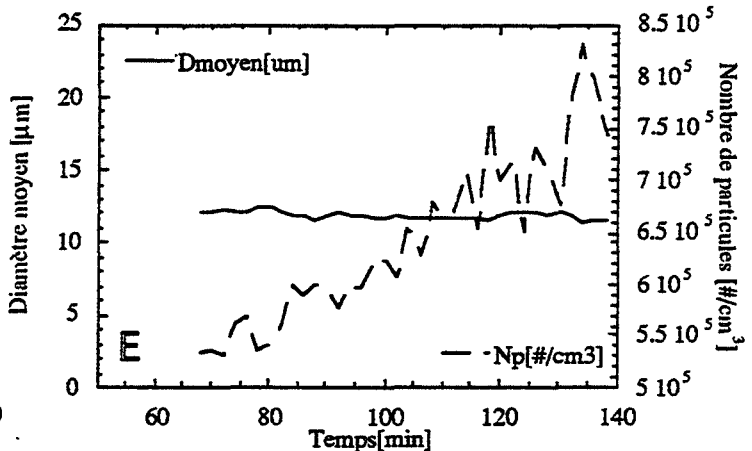
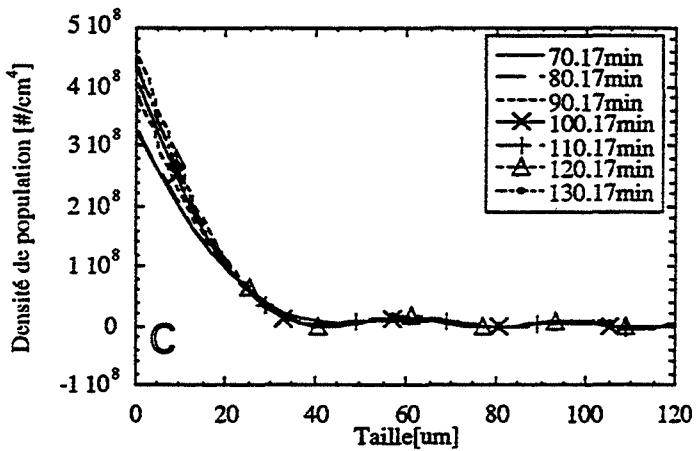
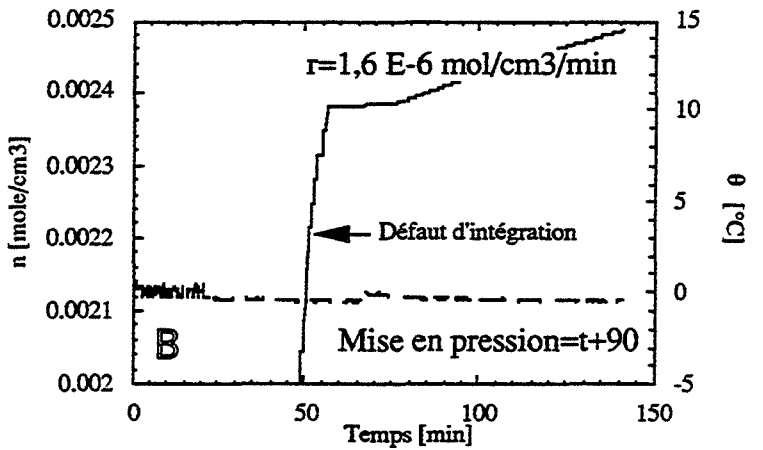
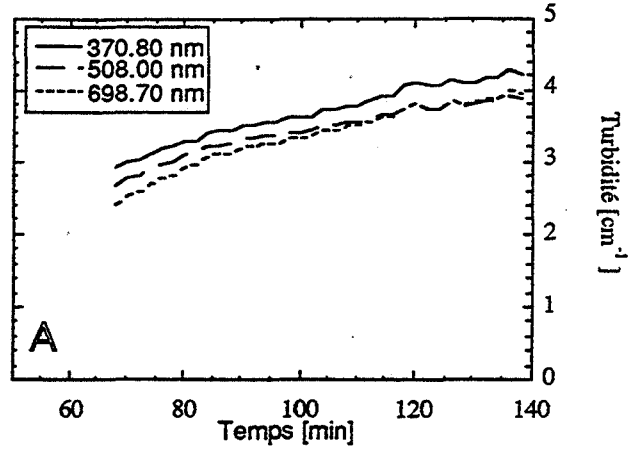
Expérience 306 du 10/01/94  
 Étude en première formation  
 $V_L = 999 \text{ cm}^3$  (09/01/94)  
 Eau pure

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[18,8 à 0,9]	300 (65 min)
J	70	[0,9 à -0,3]	300 (270+30min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



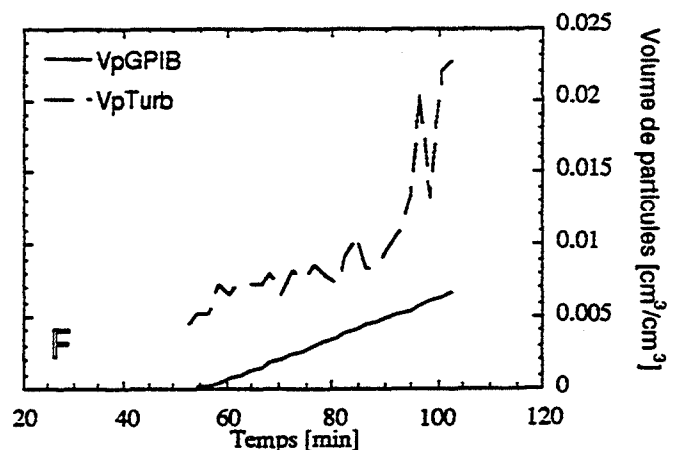
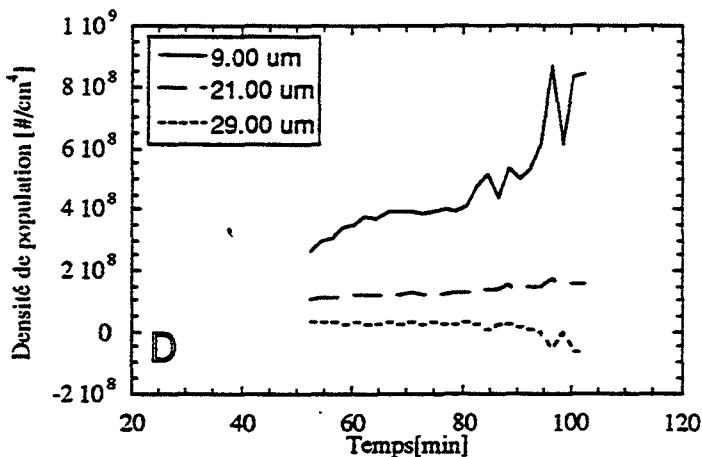
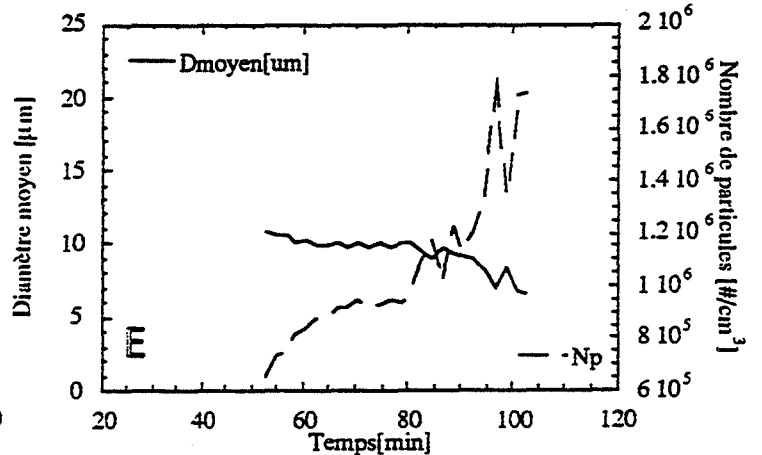
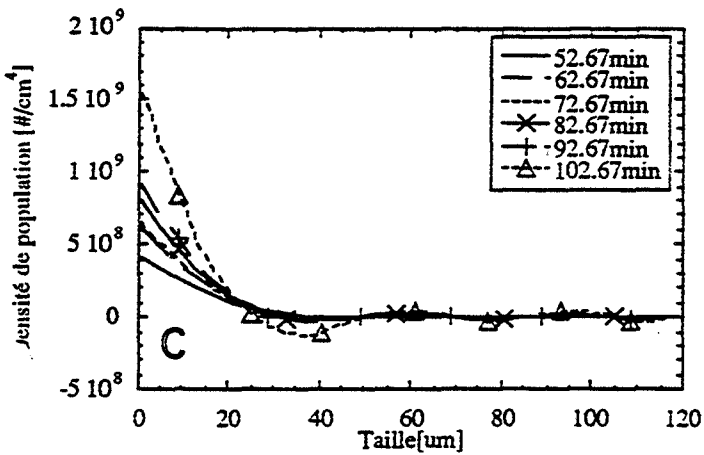
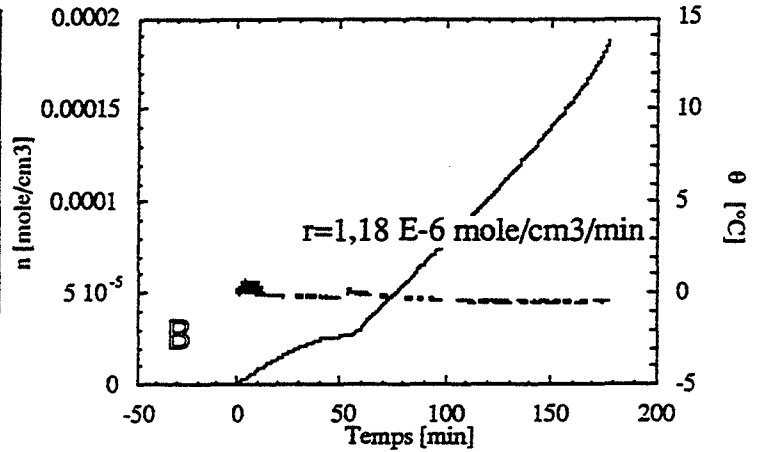
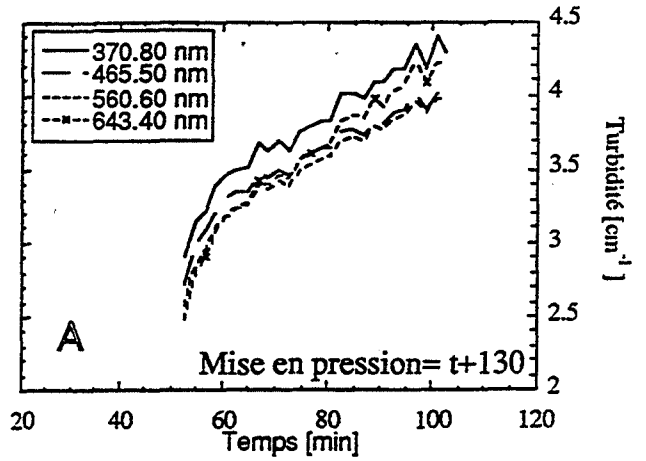
Expérience 335 du 22/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,0 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[14,9 à 0,6]	300 (50 min)
J	70	[0,6 à 0,0]	300 (180+130 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



**Annexe C4**  
**Fiches récapitulatives d'expérimentation :**  
**Influence du chlorure de potassium**



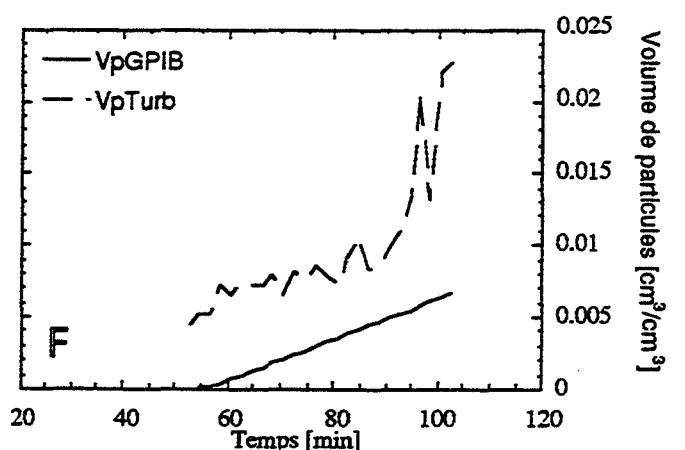
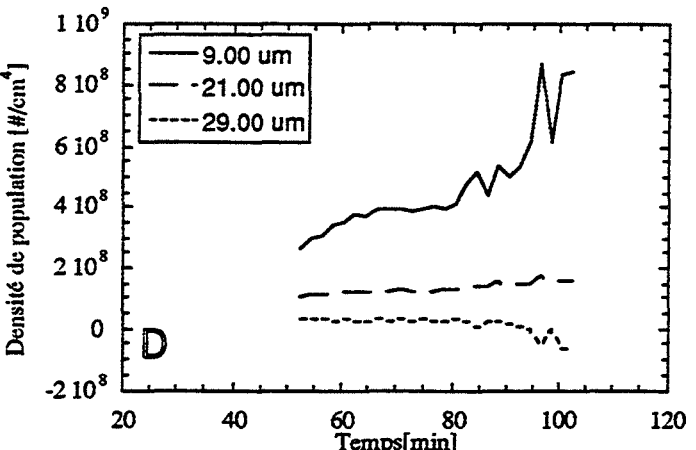
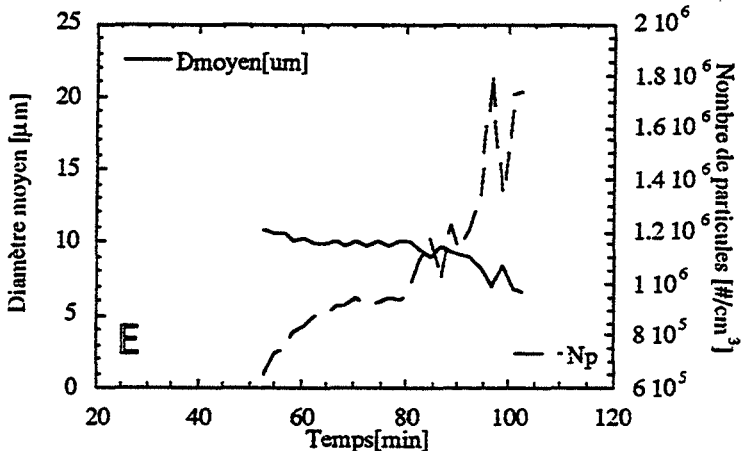
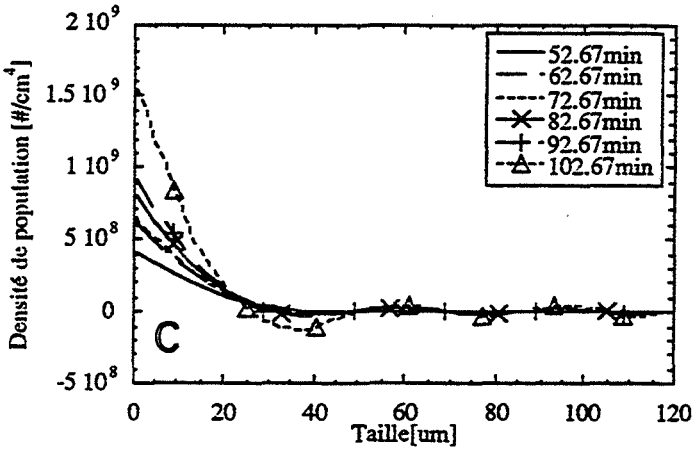
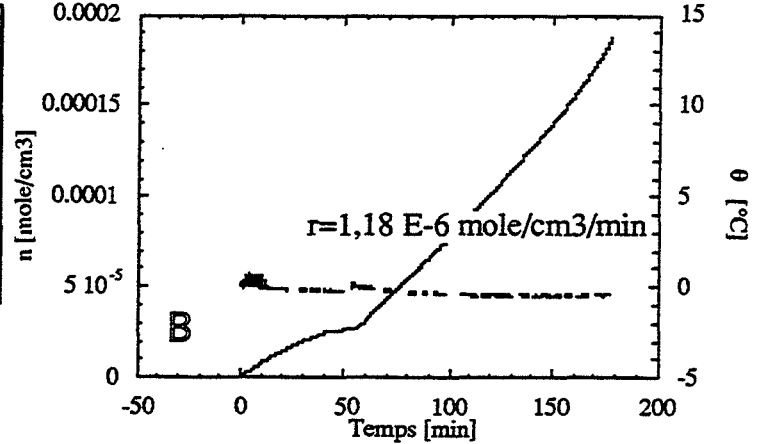
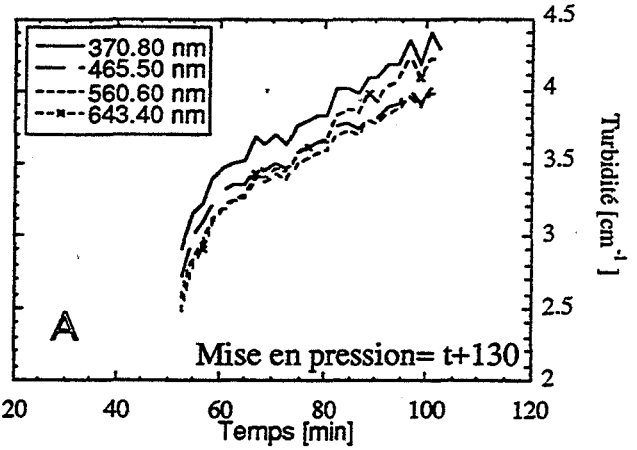
Expérience 335 du 22/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,0 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[14,9 à 0,6]	300 (50 min)
J	70	[0,6 à 0,0]	300 (180+130 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



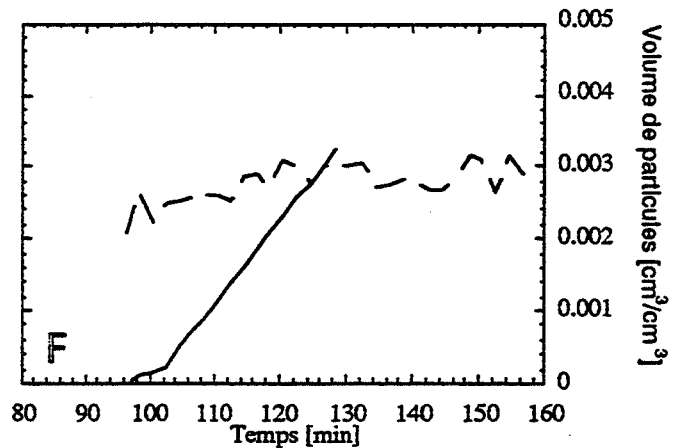
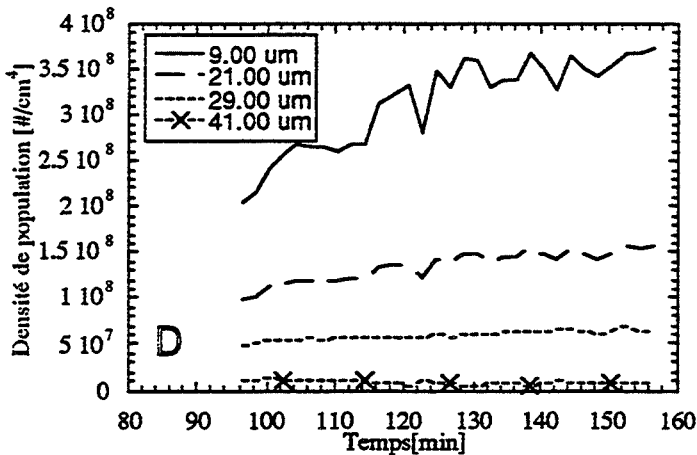
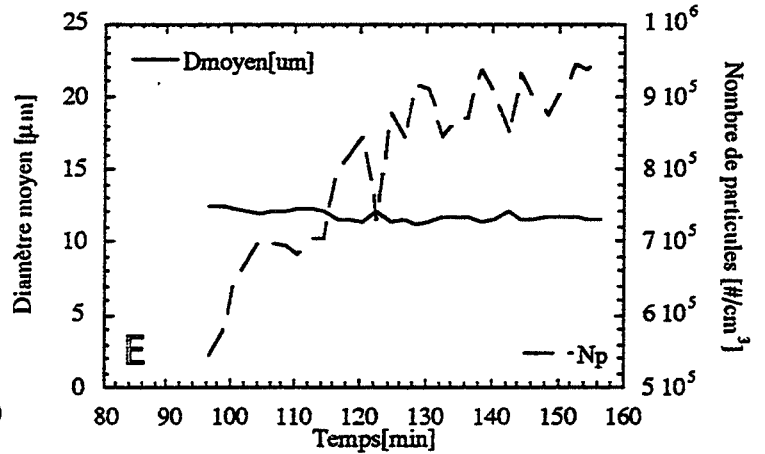
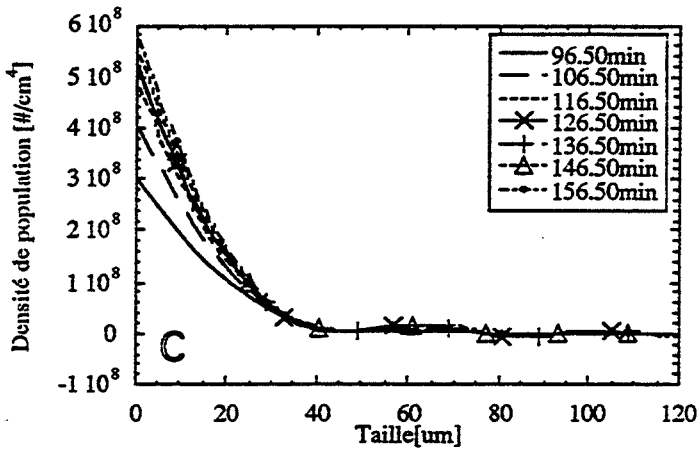
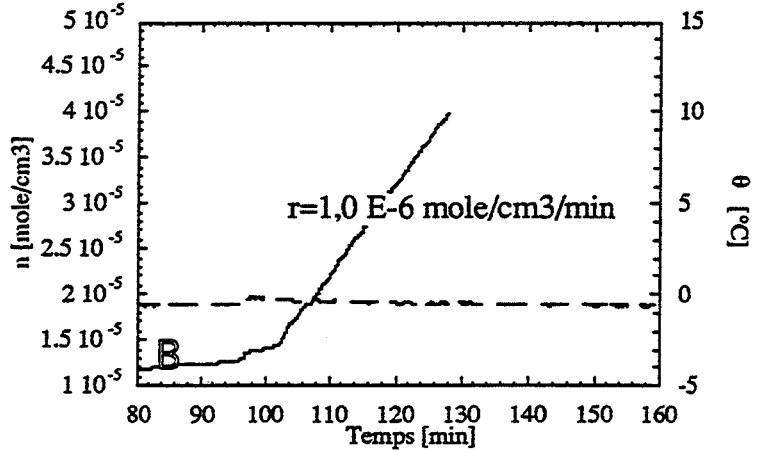
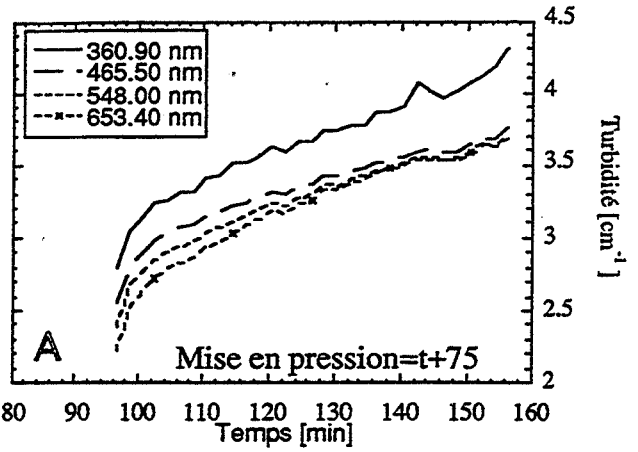
Expérience 336 du 23/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,1 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[21,7 à -2,5]	300 (60 min)
J	70	[-2,5 à -0,4]	300 (175+60 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



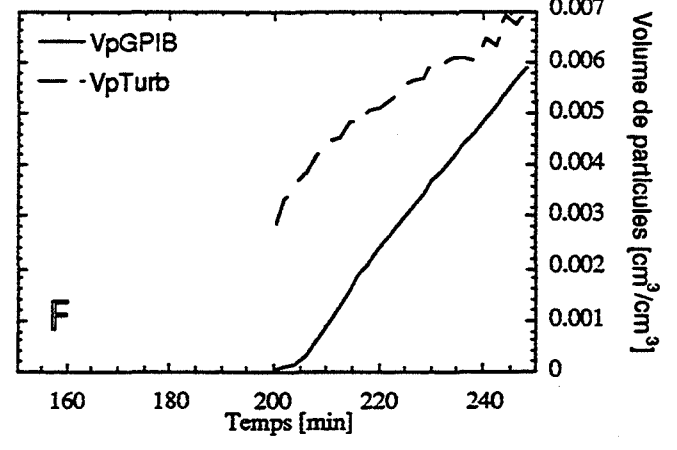
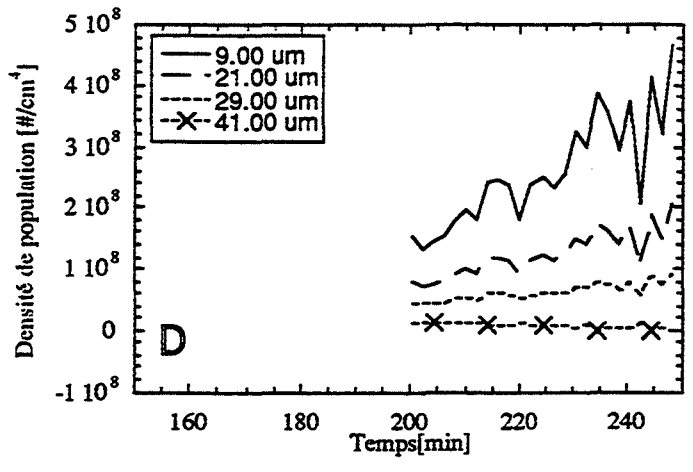
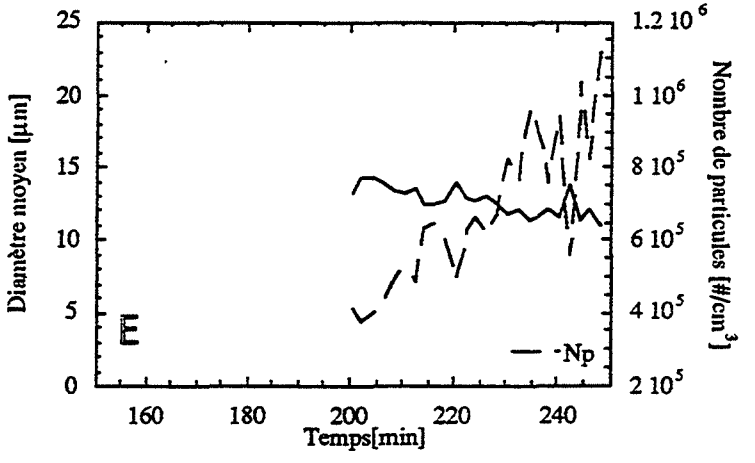
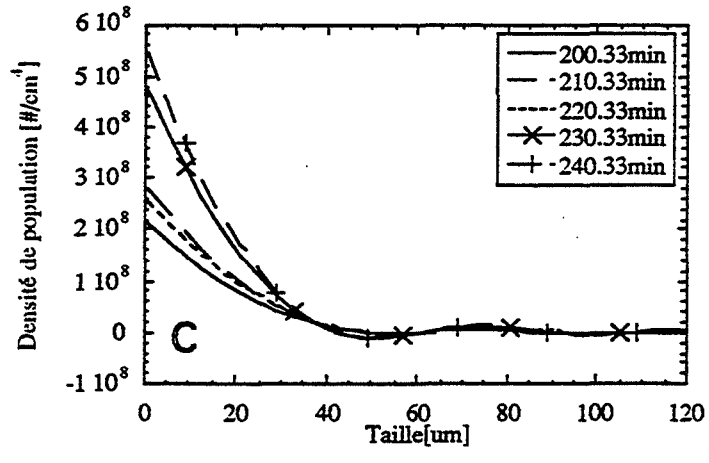
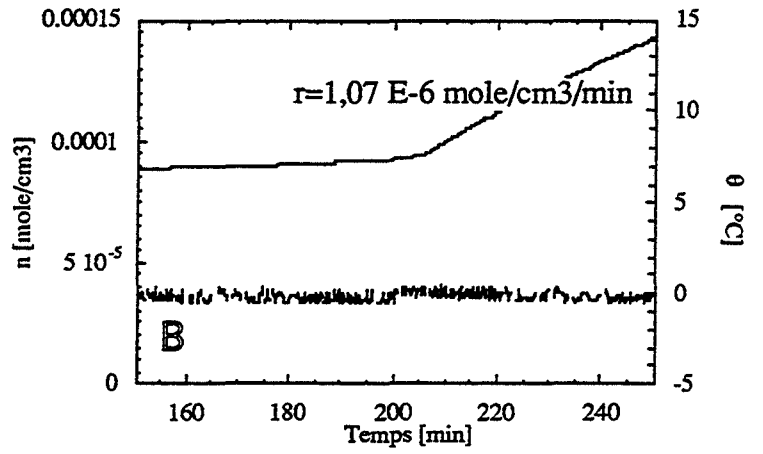
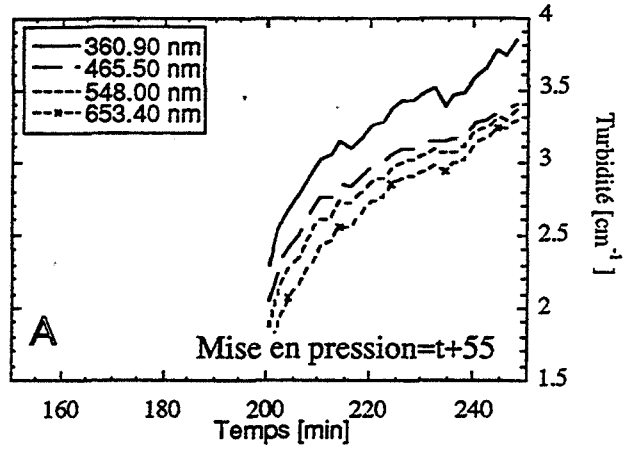
Expérience 337 du 24/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[15,9 à 1,0]	300 (60 min)
J	70	[1,2 à -0,2]	300 (255+40 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm





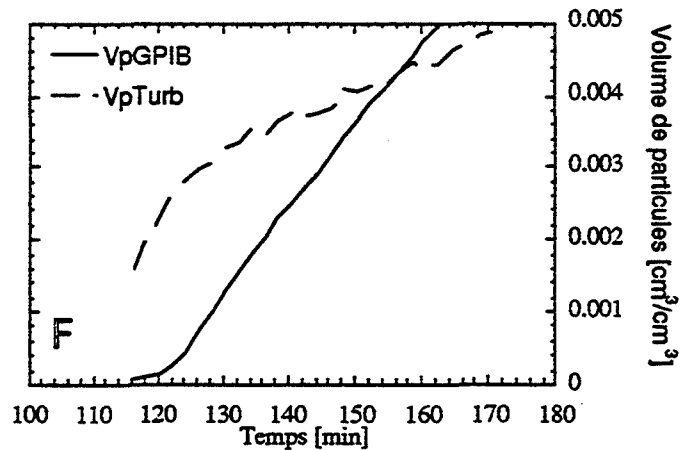
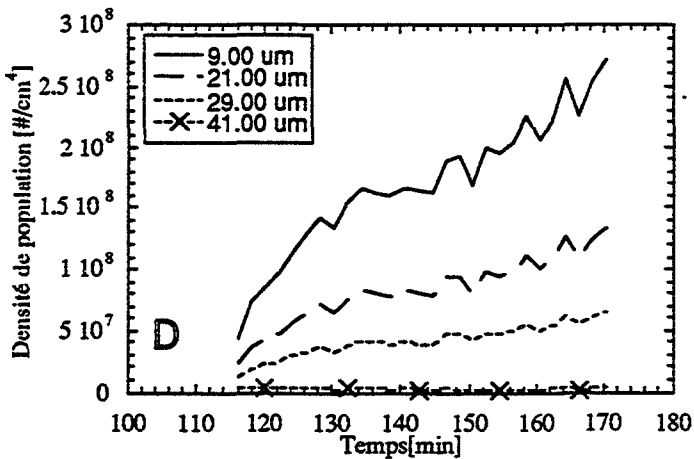
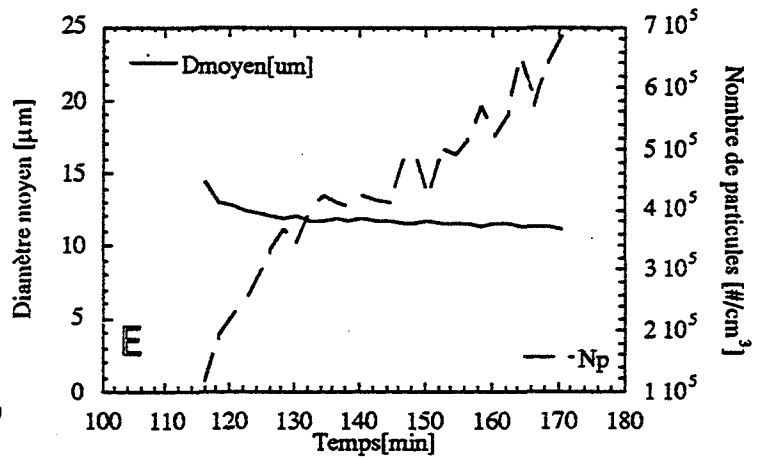
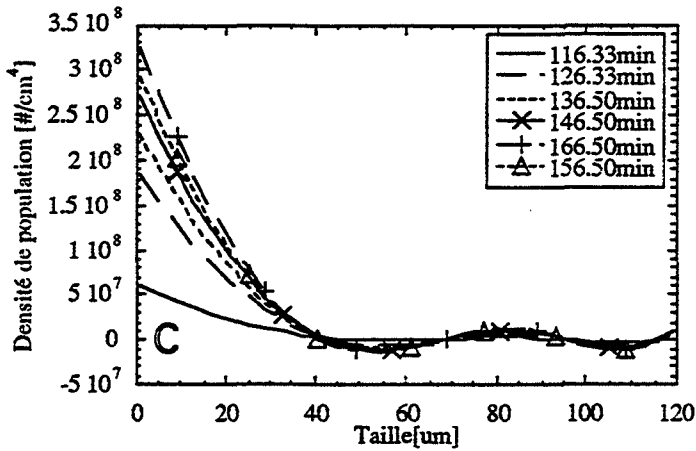
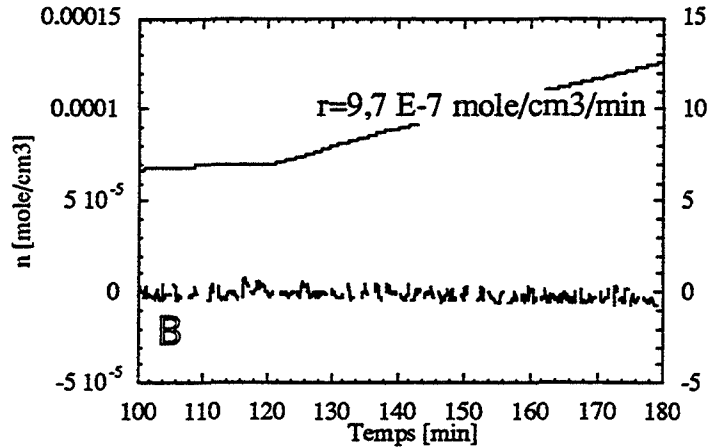
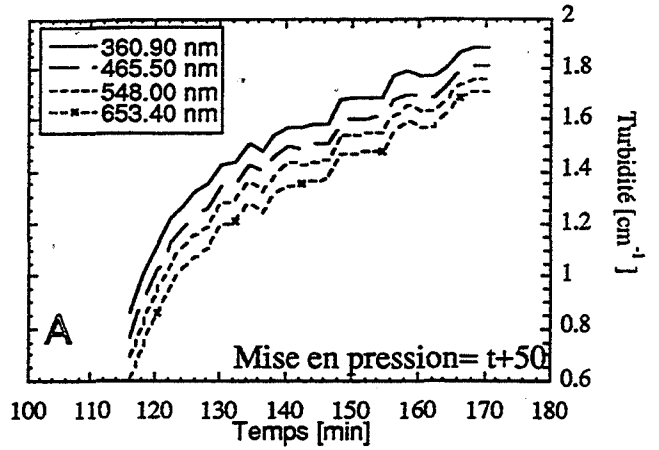
Expérience 338 du 27/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 0,7 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[19,8 à 1,0]	300 (50 min)
J	70	[1,2 à -0,4]	300 (180+40 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

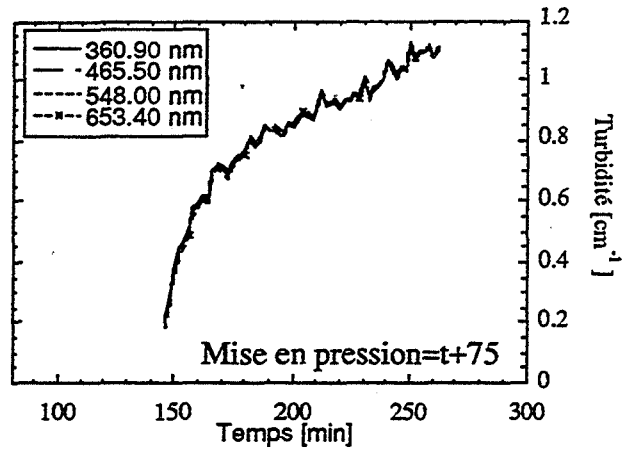
Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm

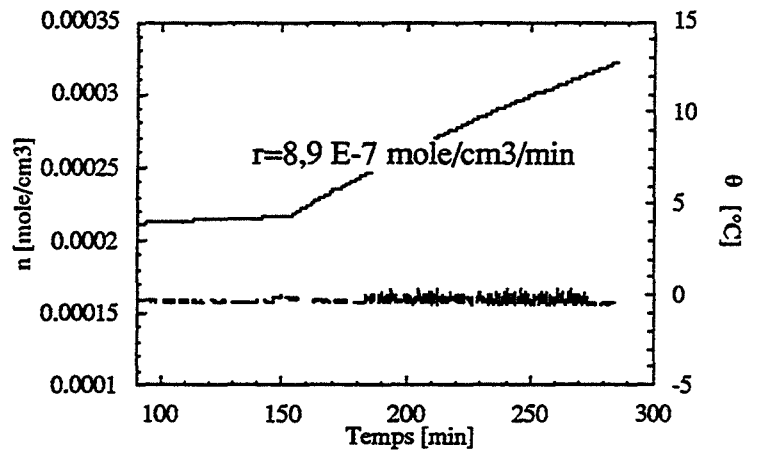


Expérience 339 du 28/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)  
 $\text{KCl} = 1,0 \text{ mole.l}^{-1}$   
 Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[21,0 à 0,7]	300 (70min)
J	70	[0,7 à 0,0]	300 (180+140 min)

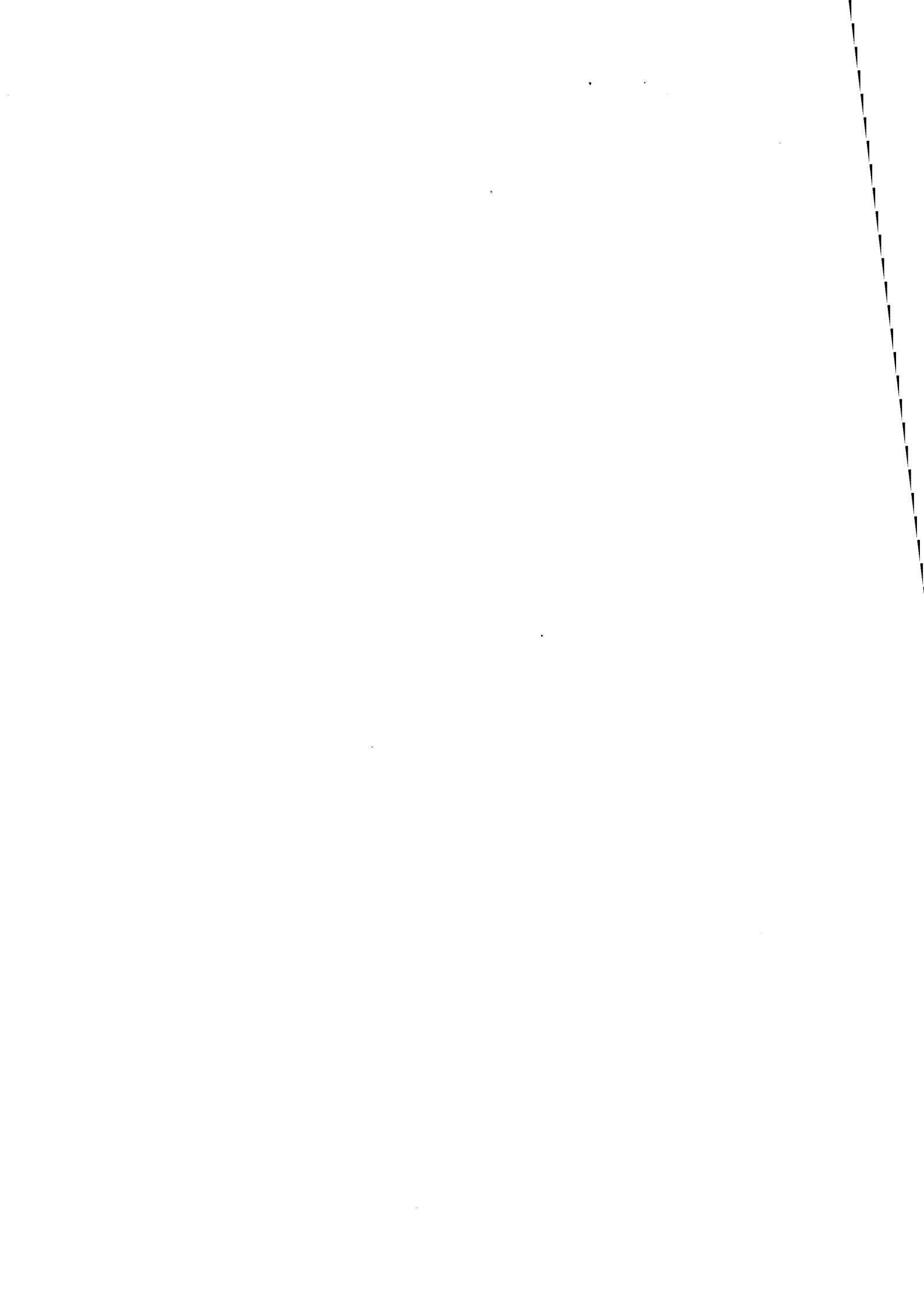


Le spectre turbidimétrique est trop plat pour que le calcul granulométrique soit possible





**Annexe C5**  
**Fiches récapitulatives d'expérimentation :**  
**Influence de la polyvinylpyrrolidone**



Expérience 335 du 22/02/95  
 Étude en première formation  
 $V_L = 1004 \text{ cm}^3$  (22/02/95)

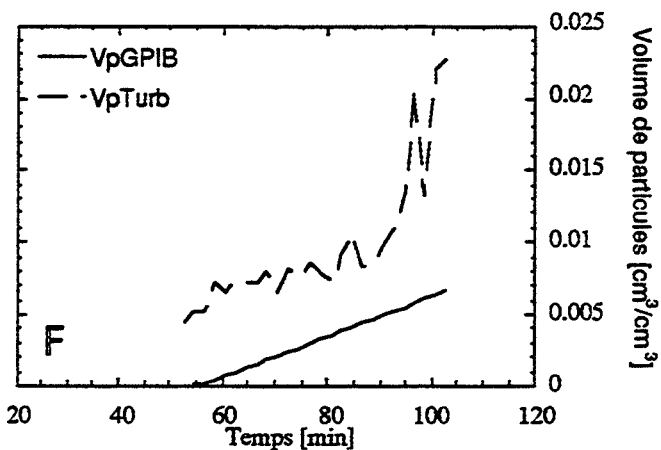
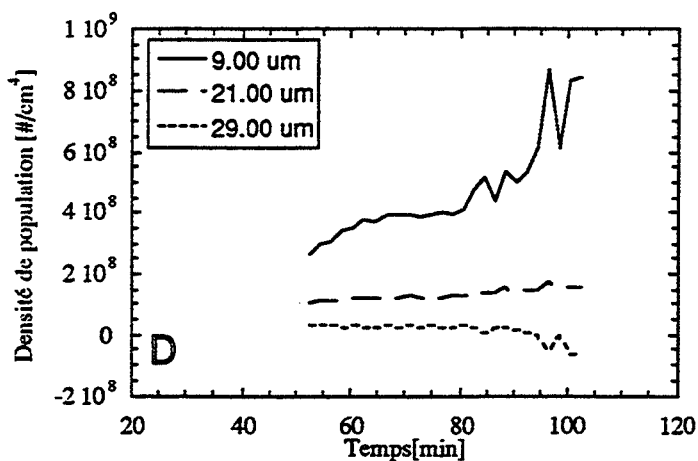
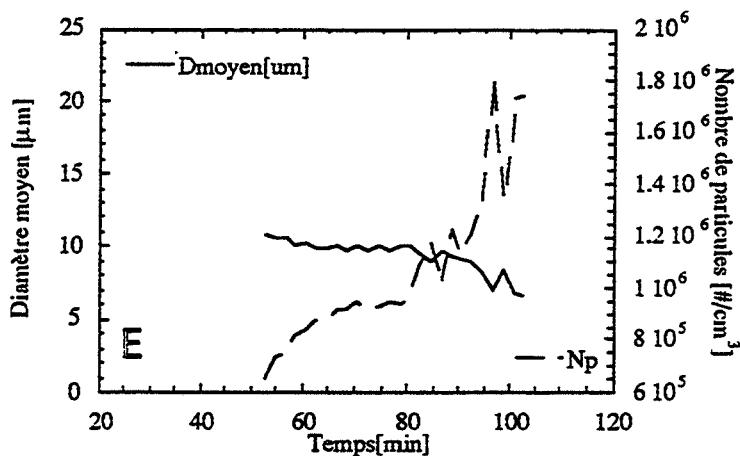
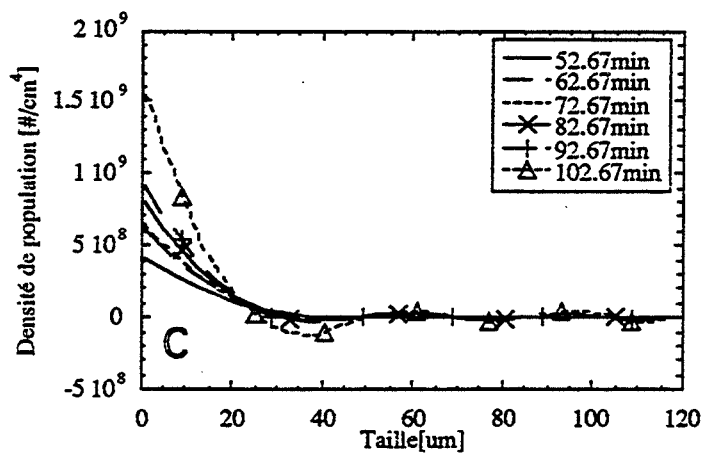
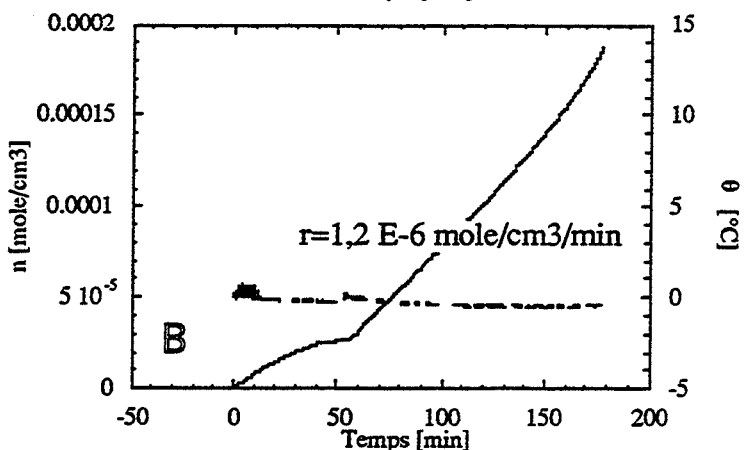
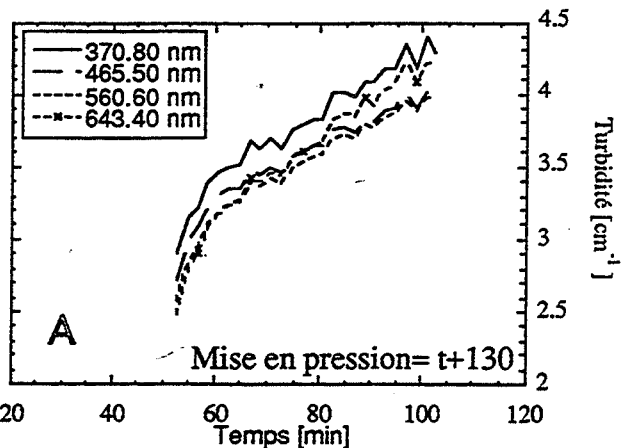
Sable = 0,06 % massique

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[14,9 à 0,6]	300 (50 min)
J	70	[0,6 à 0,0]	300 (180+130 min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma = 1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



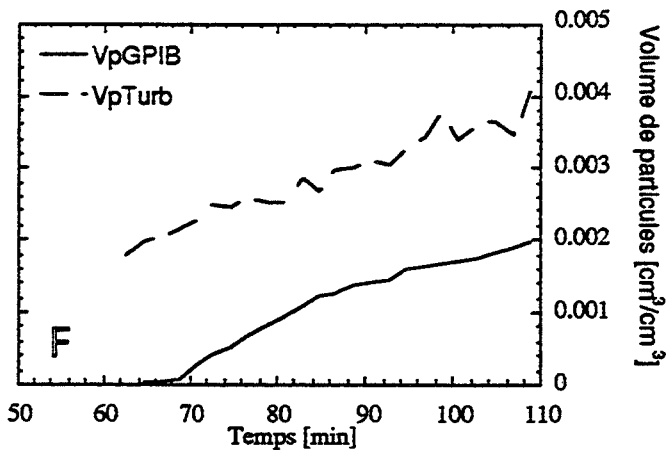
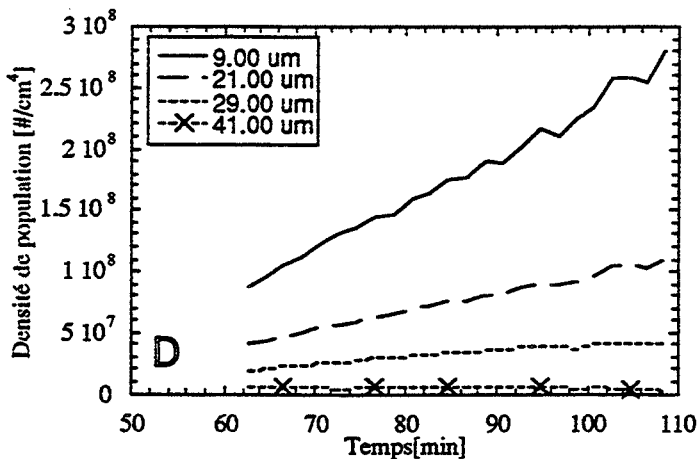
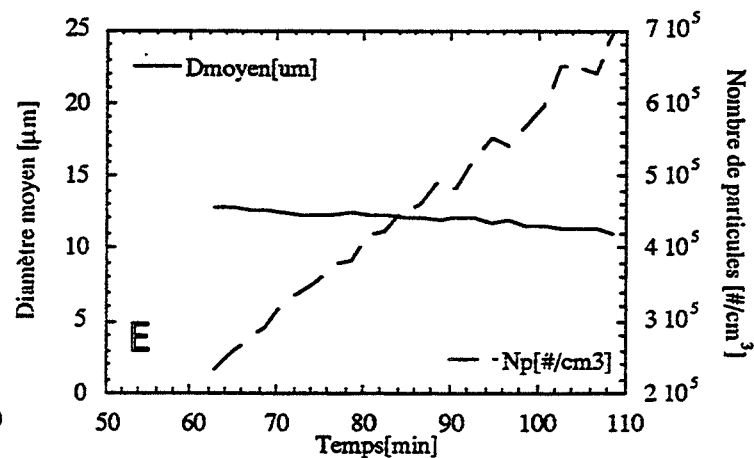
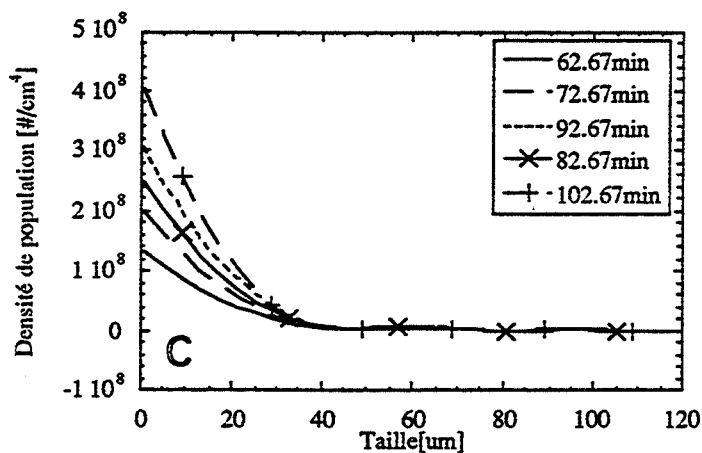
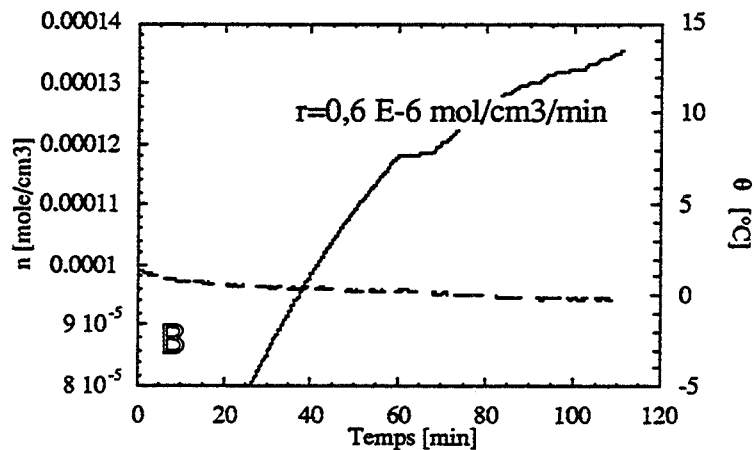
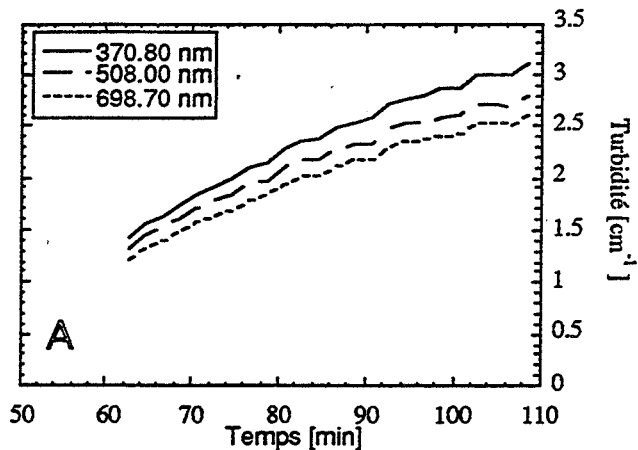
Expérience 323 du 07/02/94  
 Étude en première formation  
 $V_L = 990 \text{ cm}^3$  (03/02/94)  
 0,1 % massique PVP K90  
 0,1 % massique de sable

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[20,5 à 1,5]	300 (70 min)
J	70	[1,5 à 0,0]	300 (60+50min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm



Expérience 328 du 10/02/94

Étude en première formation

$V_L = 990 \text{ cm}^3$  (03/02/94)

0,5 % massique PVP K90

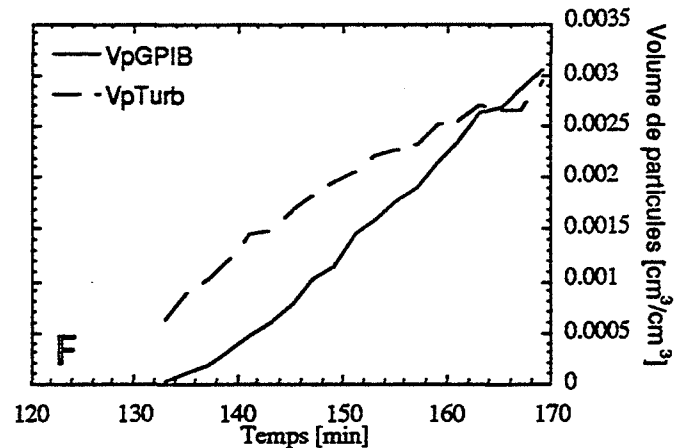
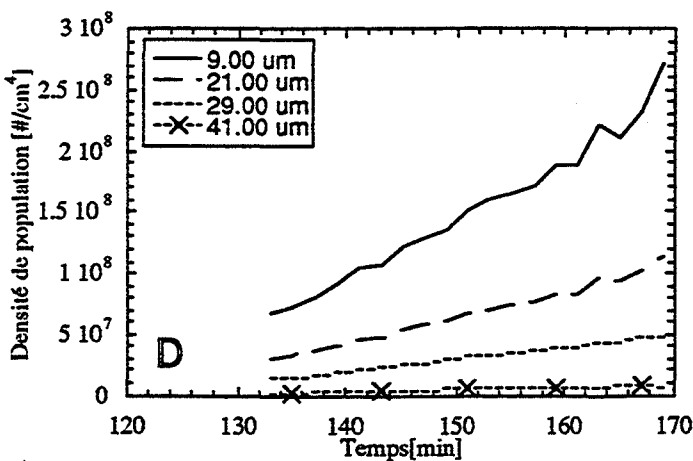
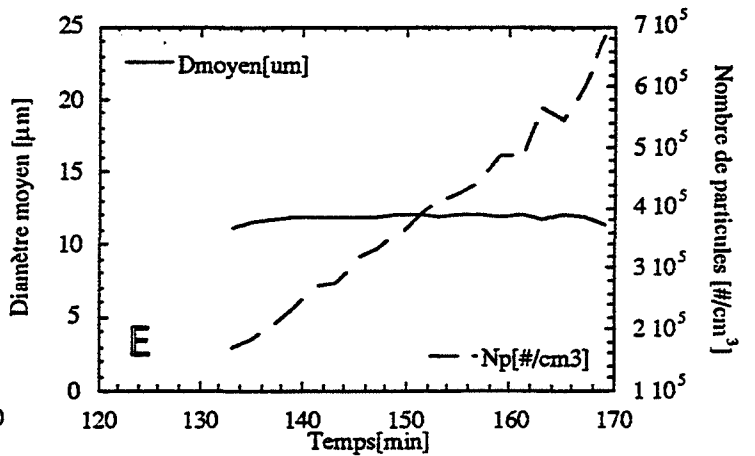
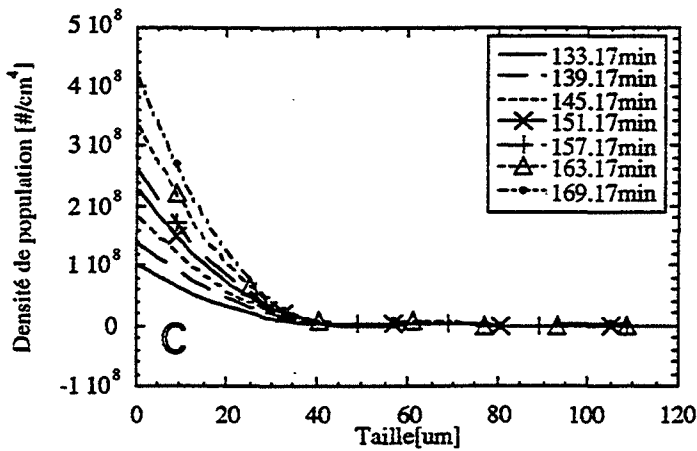
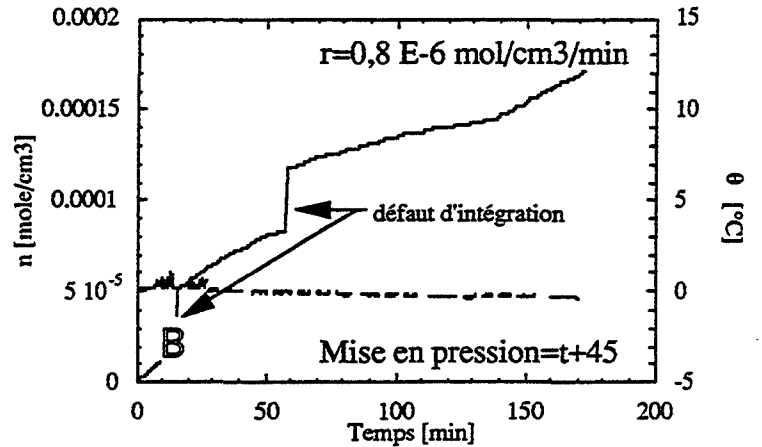
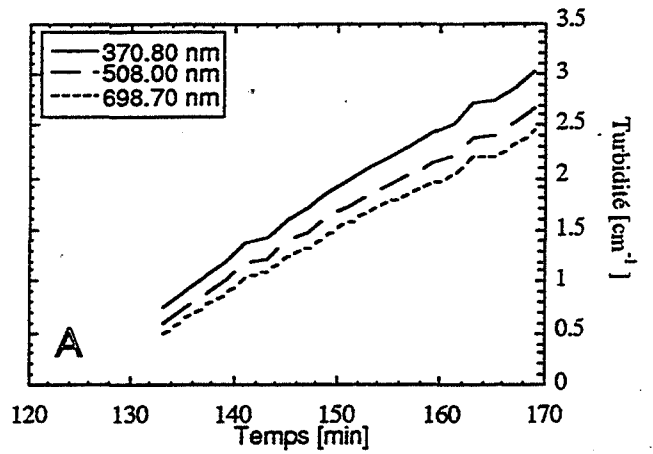
0,1 % massique de sable

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[21,4 à 0,6]	300 (60 min)
J	70	[0,6 à -0,2]	300 (180+40min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm





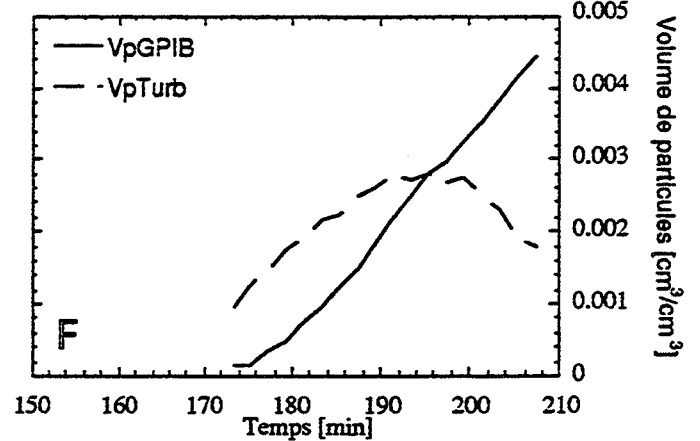
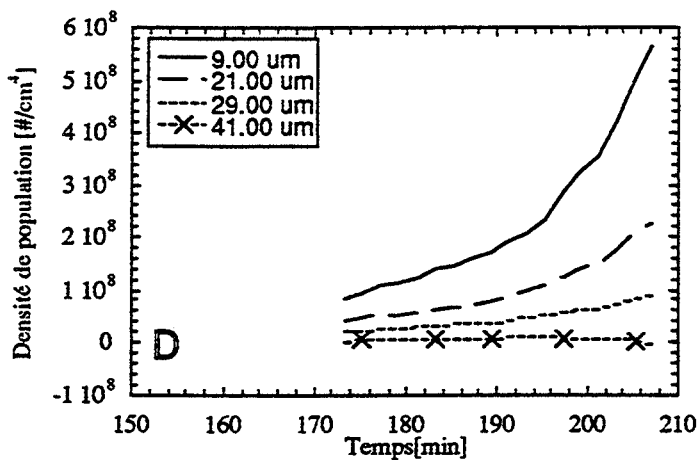
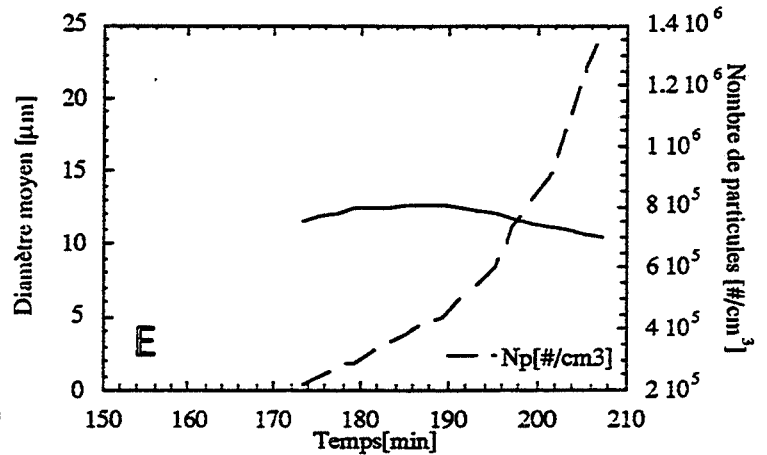
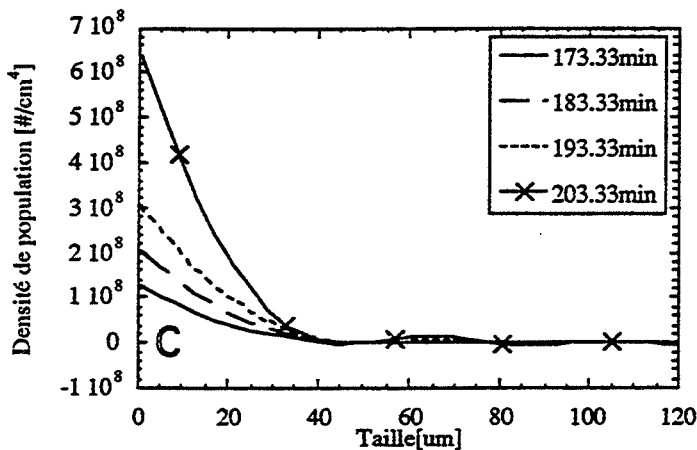
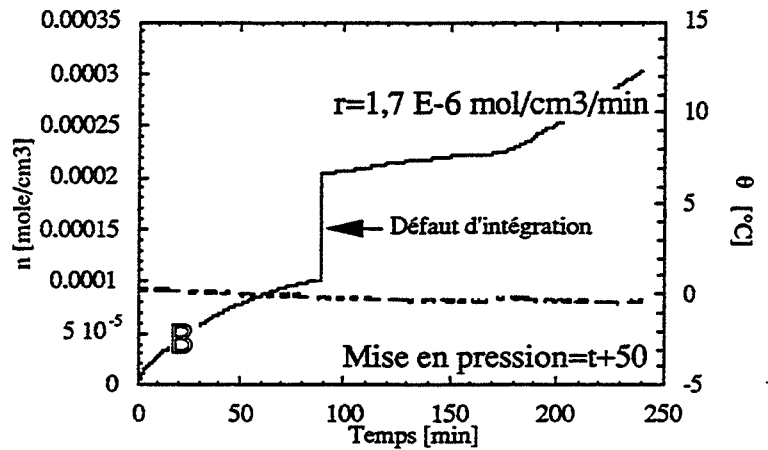
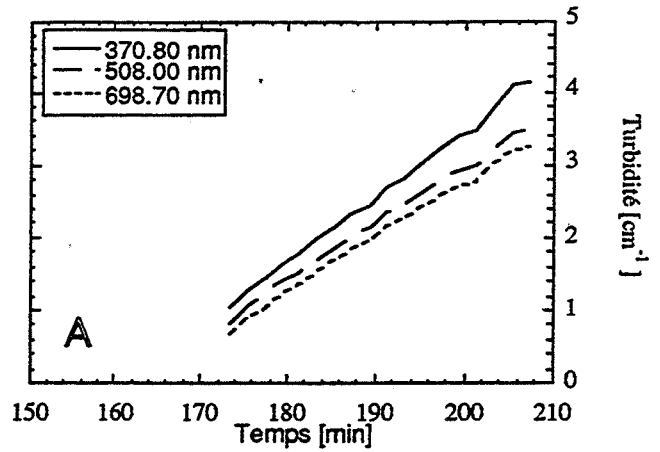
Expérience 329 du 15/02/94  
 Étude en première formation  
 $V_L = 980 \text{ cm}^3$  (03/02/94)  
 0,8 % massique PVP K90  
 0,1 % massique de sable

	Pression [bars]	Température [°C]	Agitation [rpm]
BI	30	[23,5 à 1,2]	300 (75 min)
J	70	[1,2 à -0,3]	300 (115+75min)

Inversion avec une contrainte de lissage suivant les troisièmes différences :  $\gamma=1 \text{ E-16}$

Échantillonnage des diamètres en 30 segments entre 1 et 121 microns

Échantillonnage des longueurs d'ondes en 30 segments entre 350 et 750 nm







**INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**

BP 311

92506 Rueil Malmaison Cedex – France

Tél. : national (1) 47 52 60 00

international 33 (1) 47 52 60 00

Télex : IFP 634202 F

Télécopieur : 33 (1) 47 52 70 00

## Résumé

Lors du transport ou du traitement des effluents pétroliers, on peut observer la cristallisation de particules solides formées à partir d'eau et d'hydrocarbures gazeux : les hydrates de gaz. Leur formation peut être évitée par ajout d'alcools ou de sels qui déplacent la température de formation (mais qui posent des problèmes de recyclage et de coût compte tenu des quantités utilisées) ou de faibles quantités de polymères qui bloqueraient les mécanismes de cristallisation.

Afin d'étudier l'influence des additifs, nous avons développé un appareillage original permettant de mesurer in situ la turbidité d'une suspension de particules dans un réacteur pressurisé. À partir de cette mesure et de la connaissance de l'indice de réfraction des particules, il est possible de calculer la distribution en taille au moyen d'outils mathématiques que nous présentons. Nous donnons également une méthode de calcul théorique de l'indice de réfraction des hydrates de gaz que nous validons expérimentalement avec les hydrates de méthane.

Nous étudions ensuite la formation des hydrates de méthane dans un réacteur agité semi fermé de deux litres à partir d'eau liquide et de méthane gazeux. La gamme de température est [0-2°C], la gamme de pression est [30-100 bars] et la gamme de vitesse d'agitation est [0-600 rpm]. Nous proposons une étude expérimentale du suivi de la vitesse d'absorption du gaz dans le liquide, de la période de latence précédant la formation des premiers cristaux puis de la taille et du nombre des particules en fonction de la pression et de la vitesse d'agitation. Nous étudions également l'influence de l'ajout d'additifs tels que le sable, le chlorure de potassium ou d'un surfactant tel que la PolyVinylPyrrolydone.

Nous proposons ensuite une modélisation des mécanismes de cristallisation prenant en compte la germination, la croissance, l'agglomération et la flottaison des particules. Nous validons ce modèle à partir des résultats expérimentaux concernant l'influence complexe de la vitesse d'agitation. À partir des conclusions du modèle, nous examinons ensuite l'influence des additifs.

## Abstract

The study of the Particle Size Distribution (PSD) during the processes of crystallization is a subject of considerable interest, notably for the understanding of the inhibition mechanisms induced by some additives. Such an opportunity is well defined into the offshore exploitation of liquid fuels where the gas hydrate crystallization can plug production, treatment and transport facilities. The classical remedy to this problem is mainly thermodynamic additives such as alcohols or salts, but a new way of research is the use of dispersant additives which avoid crystals formation.

In this paper, we show an original apparatus that is able to measure in situ the polychromatic UV-Visible turbidity spectrum in a pressurised reactor. We apply this technology to the calculation of the PSD during the crystallization of methane hydrate particles in a stirred semi-batch tank reactor. We discuss the mathematics treatment of the turbidity spectrum in order to determine the PSD and especially the method of matrix inversion with constraint. Moreover, we give a method to calculate theoretically the refractive index of the hydrate particles and we validate it experimentally with the methane hydrate particles. We apply this technology to the study of the crystallization of methane hydrate from pure liquid water and methane gas into the range of temperature [0-2°C], into the range of pressure [30-100bars] and into the range of stirring rate [0-600rpm].

We produce a set of experiments concerning the influence of stirring rate and of the pressure on the rate of absorption of the gas in the liquid, on the induction delay for the formation of the first particles, and on the size and the number of particles during crystallization. Then we realize a model of the crystallization taking into account the processes of nucleation, of growth, of agglomeration and flotation. We compare this model with the experimental results concerning the complex influence of stirring rate at 1°C and pressure of 30 bars. Then, we investigate the influence of additives such as Fontainebleau Sand, Potassium Chloride and a surfactant such as PolyVinyPyrrolydone.