



HAL
open science

Étude cinétique et thermodynamique des hydrates de gaz en milieu poreux : application aux hydrates sédimentaires et aux procédés de stockage du froid

Fatma Doria Benmesbah

► To cite this version:

Fatma Doria Benmesbah. Étude cinétique et thermodynamique des hydrates de gaz en milieu poreux : application aux hydrates sédimentaires et aux procédés de stockage du froid. Ingénierie de l'environnement. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS161 . tel-03863956

HAL Id: tel-03863956

<https://theses.hal.science/tel-03863956>

Submitted on 21 Nov 2022

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale ED391 Sciences mécaniques, acoustique, électronique et
robotique

*Laboratoire cycles géochimiques et ressources, unité des géosciences marines, Ifremer et
Laboratoire des génies des procédés frigorifiques pour la sécurité alimentaire et
l'environnement, FRISE, Inrae*

Étude Cinétique et Thermodynamique des Hydrates de Gaz en Milieu Poreux : Application aux Hydrates Sédimentaires et aux Procédés de Stockage du Froid

Par Fatima Doria Benmesbah

Thèse de doctorat de génie des procédés

Dirigée par Anthony Delahaye et Livio Ruffine

Présentée et soutenue publiquement le 24 mars 2021

Devant un jury composé de :

- BROSETA Daniel, Professeur, Université de Pau, Rapporteur
- TANG Anh Minh, Directeur de Recherche, École des Ponts ParisTech, Rapporteur
- CLAIN Pascal, Enseignant-Chercheur, De Vinci Research Center, examinateur
- FANDINO Olivia, Chercheuse, Ifremer, Examineur
- SINGUIN Anne, Chercheuse, IFP Énergie Nouvelle, Examineur
- ZALESKI Stéphane, Professeur, Sorbonne Université, Examineur
- DELAHAYE Anthony, Directeur de Recherche, Inrae, directeur de thèse
- RUFFINE Livio, Chercheur, Ifremer, co-directeur de thèse

*A mes Chers Parents;
Ceux à qui je dois tout.*

Remerciements

L'aboutissement de ce travail a nécessité l'aide et la collaboration de plusieurs personnes à qui j'aimerais exprimer toute ma reconnaissance. Je m'estime chanceuse d'avoir connu et rencontré, sur ce long chemin, rempli de nombreux défis, des personnes grâce à qui j'ai découvert l'univers passionnant de la recherche.

Tout D'abord, je tiens à exprimer au-delà des classiques remerciements, ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Anthony DELAHAYE et mon co-directeur de thèse Livio RUFFINE, pour leur bienveillance, pour m'avoir constamment écouté et encouragé et pour m'avoir fait confiance en me confiant ce travail. Ils ont toujours été disponibles pour répondre à mes questions, et à discuter de l'avancement de mes travaux en m'apportant une aide considérable par leur qualité d'analyse, de critique et de réflexions. Je tiens aussi à les remercier d'avoir enrichie cette expérience scientifiquement et personnellement.

Je tiens particulièrement à remercier Pascal Clain pour son encadrement et son soutien tout au long de ma thèse. Je suis sincèrement reconnaissante pour son accompagnement, son dévouement vis-à-vis de mon travail et son soutien moral qui m'a beaucoup aidé à faire face aux obstacles rencontrés. Un grand merci à Olivia Fandino pour son encadrement et son soutien, que ce soit de plus près ou à distance. Son intérêt pour mon travail et ses nombreuses corrections et suggestions m'ont beaucoup aidé à améliorer la qualité de mon travail. Je remercie sincèrement Laurence FOURNAISON de m'avoir prodigué de nombreux conseils, de m'avoir accompagné jusqu'au dernier moment et de m'avoir toujours encouragé et remonté le moral.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements envers Anh Minh TANG et Daniel BROSETA, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, j'exprime également mes remerciements à Anne SINQUIN et à Stéphane ZALESKI pour l'intérêt porté à mon travail en acceptant de participer à ce jury de thèse.

La première partie de ma thèse s'est déroulée au Laboratoire Cycles Géochimiques et Ressources (LCG) à l'unité Géoscience Marine d'IFREMER. Je souhaite adresser mes sincères remerciements à tous les membres de l'unité GM qui m'ont chaleureusement accueillie. Merci à chaque membre de l'équipe LCG.

Merci à Hélène pour sa bonne humeur contagieuse. Merci à Jean pierre pour son appui et sa disponibilité pour répondre à mes questions. Merci à Philippe, Ronan et Mickael Roudaut pour leur patience et leur disponibilité pour mes nombreuses sollicitations suite aux problèmes techniques. Merci à Mickael Rovere de m'avoir accompagné et formé sur le dispositif d'analyse tomographique. Merci à Alison, Dominique, Sandrine, Audrey, Anne-Sophie, Ewan, Cécile, Vivien, Emmanuel, Yves pour leur gentillesse et pour leur accueil chaleureux. Merci à Laurène Bazinet avec qui j'ai pu collaborer dans le cadre d'un stage.

Merci à mes collègues et amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables à Brest ; Farah, Hermann, Pierre, Rassoul, Florent, Aurélien, Shray, Arthur, Déborah, Maude, Claire, Thomas, Elda, Martin, Simone et Anthony.

La deuxième partie de ma thèse s'est déroulée au Laboratoire des génies des procédés frigorifiques pour la sécurité alimentaire et l'environnement, FRISE, Inrae. Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à tous les membres de cette unité.

Un grand merci à Véronique Osswald pour sa patience et sa disponibilité. Elle était toujours à l'écoute de mes nombreuses sollicitations. Grâce à ses efforts et son aide, j'ai pu mener à bien ma campagne d'expérience. Je tiens aussi à la remercier pour ces précieux conseils et ses valeurs humaines. Merci à Sylvie pour son aide et ses explications pour toutes mes démarches administratives. J'exprime toute ma gratitude à l'équipe technique ; Elyamin, Alain, Théo, Sébastien et Jérôme qui ont toujours été disponibles pour m'apporter l'aide nécessaire et faire face aux contraintes techniques. Une pensée particulière à Christophe, avec qui j'ai apprécié travailler durant mon stage et qui nous a quitté durant ma thèse. Merci à Toutie et Graziela de m'avoir accompagné et aidé durant mes expériences sur le tomographe, et merci à Steven, François, Onrawee, Hayat, Minh, et Denis pour leur gentillesse et leur sympathie. Merci à mes amis et collègues doctorants et post-doctorants, qui sont partie pendant ma thèse ou qui sont encore là ; Amokrane, Mahdjouba, Ronia, Nada, Moussa, Jordan, Julie, Somia et mes collègues de bureau ; Véronique, Yasmine et Walid. J'ai passé avec eux des moments joyeux qui m'ont permis de décompresser.

Enfin, mes pensées les plus intimes vont à mes très chers parents, mes frères et ma sœur, qui malgré la distance qui nous sépare, ont su me donner l'amour, le courage et la détermination pour accomplir ce travail. Je tiens à remercier mes amis qui me sont chers Ryma, Hanane, Sarah, Massinissa, Hamza, Racha, et Zaki et que j'ai délaissés ces derniers mois pour finaliser ce travail. Ils ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements m'ont beaucoup aidé.

Sommaire

Remerciements	4
Sommaire	7
Table des illustrations.....	10
Table des tableaux	16
Nomenclature	18
Résumé	22
Introduction Générale.....	26
a) Contexte Scientifique	26
b) Projet Doctoral	29
Chapitre I. Etude Bibliographique	32
I.1 Clathrates hydrates de gaz	32
I.1.1 Définition	32
I.1.2 Structures des hydrates.....	34
I.1.3 Propriétés physiques des hydrates de gaz	38
I.2 Etat de l'art sur la caractérisation des hydrates de gaz : Application aux hydrates de méthane et de dioxyde de carbone	43
I.2.1 Mécanisme de formation d'hydrates de gaz en milieux bulk et poreux.....	43
I.2.2 Équilibre de phases des hydrates de gaz en milieu poreux	49
I.2.3 Solubilité du gaz en milieu bulk et poreux.....	54
I.2.4 Type de formation à l'échelle du pore et morphologie (pore habits).....	55
I.3 Application des hydrates de gaz	59
I.3.1 Hydrates de gaz en milieux sédimentaires naturels	59
I.3.2 Hydrates de gaz pour les procédés de stockage du froid.....	65
I.4 Conclusions sur le chapitre.....	74
Chapitre II. Matériels et méthodes des dispositifs expérimentaux.....	76
II.1 Etat de l'art sur les techniques expérimentales de formation et de dissociation des hydrates de gaz.....	76
II.1.1 Techniques de formation et de dissociation des hydrates de gaz	77
II.1.2 Etude de facteurs « clé » influençant la formation des hydrates en milieu poreux	87
II.2 Dispositif expérimental n°1 : Cellule haute pression pour la caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux	99
II.2.1 Description du dispositif expérimental	99
II.2.2 Méthodologie et conditions opératoires	101
II.2.3 Méthodes de quantification des hydrates de gaz par dépressurisation.....	107
II.3. Dispositif expérimental n°2 : Cellule d'analyse thermique différentielle pour la caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux	109
II.3.1 Description du dispositif expérimental d'analyse thermique différentielle	109
II.3.2 Méthodologie et conditions opératoires	113
Chapitre III. Résultats et discussions de l'étude des hydrates de gaz en milieux poreux	132
III.1 Influence du degré de saturation en eau.....	132
III.1.1 Influence du degré de saturation en eau sur le temps d'induction	133
III.1.2 Influence du degré de saturation en eau sur la connectivité hydraulique.....	142
III.1.3 Influence du degré de saturation en eau sur la quantité d'hydrates	146
III.2 Influence de la taille de particules du milieu poreux	154
III.2.1 Influence de la taille de particules sur le temps d'induction	158

III.2.2	Influence de la taille de particules sur la quantité d'hydrates	161
III.3	Influence du débit d'injection du gaz.....	166
III.3.1	Influence du débit d'injection de gaz sur le temps d'induction	167
III.3.2	Influence du débit d'injection de gaz sur la quantité d'hydrates.....	168
III.4	Influence de la morphologie de la matrice poreuse	170
III.4.1	Influence de la morphologie du milieu poreux sur le temps d'induction.....	172
III.4.2	Conditions d'équilibre des hydrates de CO ₂ en milieux poreux	175
III.4.3	Influence de la morphologie du milieu poreux sur la quantité d'hydrates formée	178
III.5	Conclusions sur le chapitre	182
	Conclusions et perspectives	186
	Valorisation	1
	Bibliographie.....	3
	Annexe 1 : Distribution de l'eau dans les billes de Silice à taille de pores de 100 nm par Tomographie à rayon X.....	25
	Annexe 2 : Effet de la taille des particules sur la formation des hydrates de méthane en milieu poreux avec un débit d'injection du méthane de 87 mLn.min ⁻¹ et 50 mLn.min ⁻¹	27
	Annexe 3 Etude de sensibilité	29

Table des illustrations

Figure 1 : Clathrate Hydrate de gaz [2].....	33
Figure 2 : Schéma d'une section transversale montrant l'hydrate de gaz dans et sous le permafrost (côté gauche) et dans les sédiments marins profonds (côté droit), adapté de [38].	34
Figure 3 : Structures et cavités des hydrates de gaz [48]	35
Figure 4 : Illustration de la nucléation des hydrates (A), croissance de <i>nuclei</i> (B) et accumulation massive de cristaux stables (C) [97]	43
Figure 5 : Hypothèse des structures labiles de la nucléation homogène des hydrates : (a) structure labile d'eau, (b) agglomération des clusters, (c) <i>nuclei</i> primaires et (d) cristal d'hydrates [41].	45
Figure 6 : Diagramme thermodynamique illustrant les régions métastables et de formation des hydrates [97].	45
Figure 7 : Scénario de distribution de l'eau dans des pores à chimie de surface différente : (a) surface très hydrophobe, (b) surface très hydrophile, (c) surface modérément hydrophile [141].	49
Figure 8 : Courbe d'équilibre thermodynamique de stabilité des hydrates de (a) méthane CH ₄ [159] et de (b) dioxyde carbone CO ₂ [158] dans un milieu aqueux (bulk).	50
Figure 9 : Influence du diamètre des pores sur la courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de méthane CH ₄ : TEC1 = milieu aqueux de référence, TEC2 = 101,3 nm, TEC3 = 49,75 nm, TEC4 = 30,5 nm, TEC5 = 15 nm, TEC6 = 9,2 nm, TEC7 = 6 nm [157].	51
Figure 10 : Courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de dioxyde de carbone CO ₂ dans des billes de verres avec trois tailles de particule BZ-01, BZ-02 et BZ-04, ainsi qu'un mélange de billes de verre et d'argile [163] Dans cette figure sont rapportés également les résultats d'autres travaux de la littérature : Smith et al. [164] (billes de silice), Deaton et al. [166].	52
Figure 11 : (a) Courbe de concentration du méthane dans la phase liquide dans l'eau à pression constante (12 MPa) en présence d'hydrates (courbe noire continue), et en absence d'hydrates (courbe discontinue) [168], (b) courbe d'équilibre des hydrates de CO ₂ et schéma explicatif de l'évolution des isoformations en absence et en présence d'hydrates.	55
Figure 12. Formation d'hydrates en « pore filling »	56
Figure 13. Formation d'hydrates en « load bearing »	56
Figure 14 : Formation d'hydrates en « cementing »	56
Figure 15 : Image tomographique et schéma illustrant la formation d'hydrates dans les pores de la matrice sableuse et la formation de microcouches d'eau à l'interface avec les particules [133]	57
Figure 16 : Illustration des différentes morphologies des hydrates dans les matrices poreuses	58
Figure 17 : Carte globale de localisation de réservoirs d'hydrates découverts : (points rouges) hydrates de gaz récupérés ou observés (points jaunes et symboles bleus) hydrate de gaz déduits à la fin de 2019 à partir de la base de données préliminaire de l'U.S. Geological Survey [42].	59
Figure 18 : Zone de stabilité température-pression des hydrates de différents gaz [196].	60
Figure 19 : Limites de stabilité des hydrates de méthane (jaune) et du méthane libre (blanc) dans les sédiments marins. La présence d'autres gaz ou bien d'ions déplace cette limite de stabilité [195].	61

Figure 20 : Schéma illustrant les principales stratégies de production de méthane à partir des réservoirs d'hydrates.....	62
Figure 21 : Schéma explicatif du devenir du méthane libéré par les hydrates, et les différents phénomènes physiques, chimiques et biologiques par lesquels ce méthane passe et qui peut limiter la quantité libérée dans l'atmosphère [220]	64
Figure 22 : Schéma du principe de fonctionnement d'un système direct de production du froid	66
Figure 23 : Système de réfrigération secondaire	67
Figure 24 : Différentes techniques expérimentales d'optimisation des systèmes de stockage du froid	73
Figure 25 Schéma illustrant les différents aspects à prendre en considération pour la formation et dissociation des hydrates de gaz en laboratoire.....	77
Figure 26 : Schéma d'un réacteur conventionnel (qui peut être agité ou statique, ou bien un lit de particules...) équipé de capteur de pression et de température, et de circuit pour la circulation des fluides. Ce dispositif est utilisé pour l'étude des hydrates de gaz. Le schéma est adapté de Malagar <i>et al.</i> [157].....	79
Figure 27 : Croissance d'hydrates et conversion de l'eau en fonction du temps pour différentes configurations [140]	84
Figure 28 : technique de formation d'hydrates par excès d'eau [326]	85
Figure 29 : Schéma de l'évolution de la pression et de la température pendant (A) la formation d'hydrate de méthane ; et (B) la dissociation de l'hydrate de méthane [326]	86
Figure 30 : Schéma des états de distribution de l'eau dans un milieu poreux, (a) milieu sec, (b), (c) et (d) correspondent à des milieux avec différents degrés de saturation en eau croissants. Schéma issu de Scholtès [353]	96
Figure 31 : Schéma du dispositif expérimental. (DL) l'enregistreur Eurotherm Chessel 6100 E (Data logger), (P) régulateur de pression, (F) régulateur de débit, (P) capteur de pression, (T) thermocouple, (TR) bain thermostaté Ministat 230, (VP) pompe à vide (vacuum pump), (●) filtre gaz-liquide haute pression, (■) filtre à particule haute de pression de 0.5 µm	100
Figure 32 : Distribution des tailles de particules du sable siliceux de Fontainebleau par diffractométrie laser : (Δ) Classe PS01; (□) Sable non tamisé; (○) Classe PS03.....	102
Figure 33 : Dispositif d'imagerie par tomographie assistée par ordinateur (CT-scan Xray tomography)	104
Figure 34 : Photo et schéma de cellule en aluminium utilisée pour les analyses de tomographie à rayons X : (a) le cylindre en aluminium, (c) pierre poreuse en bauxite, (c,d) couvercles perforés.....	106
Figure 35 : Variation des pressions amont et aval et de la température en fonction du temps lors d'un essai de formation d'hydrates dans le sable de Fontainebleau	107
Figure 36 : Variation des pressions amont et aval, et de la température en fonction du temps lors d'un essai de formation d'hydrates dans le sable de Fontainebleau	108
Figure 37 : Schéma du dispositif général d'analyse thermique différentielle	111
Figure 38 : Photo de la cellule de mesure pour la formation et dissociation des hydrates, la cellule de référence est identique. Ces cellules sont en verre pour permettre la visualisation de l'échantillon notamment lorsque les hydrates sont formés en milieu bulk.....	111
Figure 39 : Schéma de la connexion en série des six thermocouples (trois dans chaque cellule) pour l'obtention du signal d'analyse thermique différentielle ATD. M1, M2 et M3 correspondent aux thermocouples placés dans la cellule de mesure. R1, R2 et R3 correspondent aux thermocouples placés dans la cellule de référence.	113

Figure 40 : Evolution des températures des cellules de mesure et de référence ainsi que le signal ATD en fonction du temps pour un essai de formation de glace dans du sable.	116
Figure 41 : Schéma explicatif de la méthode de remplissage de la cellule ATD (dispositif n°2) avec les billes de silice et saturation en eau en plusieurs couches	119
Figure 42 : Résultats d'analyse d'un volume découpé de la partie supérieure de l'échantillon de sable à un degré de saturation en eau de 66%. En utilisant le logiciel Avizo 2019.1® : sable de silice (Jaune), air (gris foncé) et eau (bleu).	121
Figure 43 : Résultats d'analyse d'un volume découpé de la partie supérieure de l'échantillon de sable à un degré de saturation en eau de 66%. En utilisant le logiciel Avizo 2019.1® : sable de silice (Jaune), air (gris foncé) et eau (bleu).	122
Figure 44 : Evolution des pressions dans la cellule et le circuit en fonction du temps durant l'étape d'injection du gaz	123
Figure 45 : Evolution de la pression, de la température et du signal ATD en fonction du temps lors d'une expérience de formation et dissociation des hydrates de gaz dans du sable de Fontainebleau saturé à 33 %.....	125
Figure 46 : Zoom de la Figure 45 des courbes de pression, température et signal ATD durant : (a) la formation et (b) la dissociation des hydrates	126
Figure 47 : Discrétisation du signal ATD de dissociation des hydrates de CO ₂	127
Figure 48 : Discrétisation du signal ATD de dissociation de la glace	128
Figure 49 : Schéma explicatif du bilan de matière sur le dioxyde de carbone.....	130
Figure 50 : Évolution de (a) la pression et de (b) la température durant la formation des hydrates de gaz pour les 5 expériences à conditions opératoires constantes	135
Figure 51 : Évolution des temps d'induction en fonction des degrés de saturation en eau du milieu poreux: a) pleine échelle, b) zoom dans la région 0 - 400 min.	139
Figure 52 : Évolution du signal ATD des expériences de formation d'hydrates de dioxyde de carbone pour plusieurs conditions de saturation en eau du sable dans la cellule d'analyse thermique différentielle.	140
Figure 53 : Évolution des temps d'induction en fonction du degré de saturation en eau du milieu poreux, pour les deux dispositifs expérimentaux, cellule haute pression (dispositif n°1) et cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)	142
Figure 54 : Profils des pressions en amont et en aval et de la température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) pour les expériences à plusieurs degrés de saturation en eau Se: (a) Se = 10.8 %; (b) Se = 21.6 %; (c) Se = 33 %; (d) Se = 44 %; (e) Se = 55 %; (f) Se = 66 %	143
Figure 55 : (a) et (b) images de tomographie à rayon X assisté (CT Scan) correspondant aux vues orthogonales pour des échantillons de sables à différents degrés de saturation en eau : (1) 10 , (2) 30, (3) 50 et (4) 75 %. (À, E, G) les parois des cellules en aluminium, (B, F) pierres poreuses en bauxite, (D) front d'eau séparant les zones humides des zones sèches, (H) espace laissé suite à l'introduction d'un thermomètre, (I) zones à forte concentration d'eau, (J) des fractures causées par l'introduction des échantillons dans l'azote liquide avant l'analyse. Les lignes vertes correspondent à des indications de la hauteur à laquelle l'échantillon est analysé dans le logiciel à un moment précis.	145
Figure 56 : Volume de méthane libéré par les hydrates et taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1).....	148
Figure 57 : Volume de méthane libéré par les hydrates et volume d'eau convertie en hydrates en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1).....	149
Figure 58 : Évolution des taux de conversion de l'eau en hydrates de méthane en fonction des degrés de saturation du milieu poreux.....	150

Figure 59 : Masse d'hydrates formée et conversion de l'eau en hydrates de CO ₂ en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule ATD (dispositif n°2).....	151
Figure 60 : Schéma explicatif de la diminution de la quantité de gaz disponible pour la formation des hydrates avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le système	152
Figure 61 : Volume de gaz libéré par les hydrates en fonction du degré de saturation en eau pour les deux dispositifs ; la cellule haute pression (dispositif n°1) et la cellule ATD (dispositif n°2).....	154
Figure 62 : Évolution de la (a) pression et de la (b) température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) en fonction du temps durant la formation d'hydrates pour différentes classes de taille de particules ; le débit d'injection de méthane est autour de 29 mL.n.min ⁻¹	157
Figure 63 : Évolution du temps d'induction en fonction de la taille des particules pour des conditions différentes de débit d'injection du méthane	158
Figure 64 : Évolution du (a) signal ATD et de la (b) pression dans la cellule ATD (dispositif n°2) en fonction du temps durant la formation d'hydrates de CO ₂ pour différentes classes de taille de particules.....	160
Figure 65 : Résultats de temps d'induction dans plusieurs conditions de tailles de particules dans la cellule haute pression (dispositif n° 1) et dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)	161
Figure 66 : Volume de méthane libéré par les hydrates en fonction de la classe de tailles de particules, et pour différents débits d'injection	162
Figure 67 : Taux de conversion de l'eau en hydrates pour plusieurs classes de tailles de particules et pour différents débits d'injection du gaz dans la cellule haute pression (dispositif n°1).....	162
Figure 68 : Évolution de la masse d'hydrates de CO ₂ formés ainsi que la fraction d'hydrates dans la phase liquide pour plusieurs classes de tailles de particules saturées en eau à 53 % dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)	163
Figure 69 : Variation du (a) volume de gaz normalisé libéré par les hydrates et du (b) taux de conversion de l'eau en hydrates pour plusieurs classes de tailles de particules dans les deux dispositifs expérimentaux.....	166
Figure 70 : Évolution du temps d'induction en fonction du débit d'injection du méthane (dispositif n°1).....	167
Figure 71 : Évolution du volume de gaz libéré par les hydrates et du taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du débit d'injection du gaz (dispositif n°1)	169
Figure 72 : Billes de silice sphériques observées sous microscope	170
Figure 73 : Évolution de la pression, température et signal ATD dans la cellule ATD en fonction du temps pour un échantillon de billes de silice (100 nm) dont le volume poreux interne est totalement saturé (expérience 3, Tableau 26)	172
Figure 74 : Résultats de temps d'induction liés à la formation d'hydrates de CO ₂ en fonction de la masse d'eau initiale qui sature les échantillons de billes de silice à différentes tailles de pores (30 et 100 nm) et les échantillons de sable de Fontainebleau	174
Figure 75 : Évolution de la pression, température et signal ATD dans la cellule d'analyse thermique différentielle en fonction du temps pour un échantillon de billes de silice dont le volume poreux interne est partiellement saturé avec une masse d'eau de 6 g.....	175
Figure 76 : Evolution des conditions de pression et de température expérimentales lors de la formation et de dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans des billes de silice avec une taille de pores internes nominale de 100 (ligne bleu) et courbe d'équilibre des hydrates de CO ₂ (losanges).....	176

Figure 77 : Evolution des conditions de température et de pression des hydrates de CO₂ dans des milieux poreux à plusieurs tailles de pores internes. Résultats obtenus dans ce travail et dans d'autres travaux de la littérature [310, 376]..... 177

Figure 78 : Évolution du signal ATD pour des expériences de formation des hydrates de dioxyde de carbone dans plusieurs conditions de saturation en eau et de taille des pores des billes de silice dans la cellule d'analyse thermique différentielle : V_e correspond au volume d'eau introduit initialement, et V_p est le volume poreux interne des billes de silice. 179

Figure 79 : Masse d'hydrates formée en fonction de la masse d'eau initiale dans le sable de Fontainebleau et dans les billes de silice avec des tailles de particules de 30 et 100 nm 180

Figure 80 : Fraction d'hydrates formée dans la phase liquide en fonction de la masse d'eau initiale dans le sable de Fontainebleau et dans les billes de silice avec des tailles de particules de 30 et 100 nm 181

Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés structurales des hydrates de structure sI et sII et de la glace, adapté de [76].	39
Tableau 2 : Masse volumique d'hydrates de gaz à $T = 273 \text{ K}$ [57].	40
Tableau 3 : Enthalpies de dissociation de plusieurs hydrates de gaz.	42
Tableau 4 : Conditions d'équilibre thermodynamique de dissociation des hydrates de CO_2 dans des billes de verre à différentes tailles de pores [153].	53
Tableau 5 : Solubilités du méthane et du dioxyde de carbone dans l'eau en présence et en absence d'hydrates	54
Tableau 6 : Points forts et points faibles de plusieurs hydrates utilisés dans les applications de stockage de l'énergie thermique.	71
Tableau 7 : Etat de l'art des dispositifs expérimentaux de formation et dissociation des hydrates	80
Tableau 8: Influence de la taille des particules sur la formation et dissociation des hydrates de gaz	89
Tableau 9: Influence de la saturation en eau sur la formation des hydrates de gaz	93
Tableau 10: Influence du débit de gaz sur la formation des hydrates de gaz.	98
Tableau 11 : Proportions massiques des classes de particules du sable de Fontainebleau. ...	102
Tableau 12 : Paramètres de la cellule en Aluminium et des pierres poreuses.	106
Tableau 13 : Propriétés physiques des échantillons de sable et de billes de Silice.	114
Tableau 14 : fractions volumiques des composants : sable de silice, air et eau dans les volumes analysés	120
Tableau 15 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de gaz dans une matrice sableuse pour les mêmes conditions de saturation en eau.	133
Tableau 16 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de gaz dans une matrice sableuse pour différents degrés de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1).	137
Tableau 17 : Conditions initiales et résultats des temps d'induction rapportés dans des travaux de la littérature et présentés sur la Figure 51 : Évolution des temps d'induction en fonction des degrés de saturation en eau du milieu poreux: a) pleine échelle, b) zoom dans la région 0 - 400 min.	138
Tableau 18 : Résultats de temps d'induction pour plusieurs degrés de saturation en eau dans la cellule ATD (dispositif n°2).	140
Tableau 19 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de méthane dans une matrice sableuse pour différents degrés de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1).	147
Tableau 20 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de CO_2 dans une matrice sableuse pour plusieurs degrés de saturation en eau dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)	151
Tableau 21 : Caractéristiques des classes de tailles de particules du sable de Fontainebleau utilisées dans les expériences dans la cellule haute pression (dispositif n°1).	154
Tableau 22 : Conditions opératoires et résultats obtenus pour les expériences de formation et de dissociation d'hydrates de méthane dans la cellule haute pression (dispositif n°1) pour plusieurs classes de tailles de particules et plusieurs débits d'injection du méthane.	156

Tableau 23 : Taille de particules des différentes classes utilisées pour l'étude de la formation et dissociation des hydrates de gaz dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2).....	159
Tableau 24 : Résultats de formation et de dissociation des hydrates de CO ₂ dans une matrice sableuse pour différentes tailles de particules dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2).....	163
Tableau 25 : Composition chimique du sable de Fontainebleau et des billes de silice utilisés pour l'étude de l'influence de la morphologie du milieu poreux sur la formation des hydrates de CO ₂ dans la cellule ATD (dispositif n°2).....	170
Tableau 26 : Conditions opératoires des expériences de formation et dissociation d'hydrates de dioxyde de carbone dans une matrice de billes de silice dans la cellule ATD (dispositif n°2)	171
Tableau 27 : Résultats de temps d'induction à différentes conditions de saturation en eau des billes de silice à taille de particule entre 20 et 45 µm dans la cellule ATD (dispositif n°2)..	173
Tableau 28 : Conditions opératoires et résultats obtenus dans les expériences de formation et de dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans les billes de silice.	178

Nomenclature

Alphabet latin

$\theta^{S_j}_i$	Taux de remplissage d'une cavité « j » de la structure S par une molécule invitée « i »	-
A	Aire du pic ATD de dissociation des hydrates ou de fusion de la glace	-
a, c	Paramètres de maille	nm
C	Concentration <i>ou</i> Coefficient d'adsorption de Langmuir <i>ou</i> Coefficient d'étalonnage à la glace	mol.dm ⁻³ <i>ou</i> m
C _e	Conversion de l'eau en hydrates	%
d	Diamètre ou densité	m
E	Energie	J
f	Fugacité	Pa
G	Energie libre	J
H	Enthalpie <i>ou</i> Hydrate	J-
L	Liquide	
m	masse	kg
M	Masse molaire	kg.mol ⁻¹
n	Nombre de moles	mol
n _H	Nombre d'hydratation	mol.mol ⁻¹
P	Pression	Pa, MPa <i>ou</i> bar
Q	Quantité de chaleur	J
Q _{depress}	Débit volumique de dépressurisation	m ³ .s ⁻¹
R, r	Rayon <i>ou</i> Constante des gaz parfaits	m <i>ou</i> J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
S	Structure <i>ou</i> Surface <i>ou</i> Saturation	m ² <i>ou</i> %
t	Temps	s <i>ou</i> min <i>ou</i> h
T	Température	K <i>ou</i> °C
V	Volume <i>ou</i> Vapeur	m ³
wt	Fraction massique	kg.kg ⁻¹
x	Fraction molaire <i>ou</i> Fraction massique	mol.mol ⁻¹ <i>ou</i> kg.kg ⁻¹
Z	Facteur de compressibilité	

Alphabet grec et symboles

θ_{sxy}	Angle de mouillage	rad
$\theta_i^{S,j}$	Taux de remplissage d'une cavité « j » de la structure S par une molécule invitée « i »	
λ	Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
γ	Tension interfaciale	J.m ⁻²
<i>Rho ou</i> $\bar{\rho}$	Concentration molaire	mol.m ⁻³
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
σ	Solubilité	mol.mol ⁻¹
φ	Flux de chaleur	W
Φ	Fraction Massique	-

Indices & Exposants

<i>exp</i>	Expérimental	<i>v</i>	Vide
<i>d</i>	Dissociation	<i>p_int_total</i>	Volume poreux interne total
<i>eq</i>	Equilibre	<i>e_ext</i>	Eau dans le volume poreux externe (espace interstitiel)
<i>f</i>	Final	<i>p_ext</i>	Volume poreux interne (espace interstitiel)
<i>cell</i>	Cellule	<i>opt</i>	Optimisation
<i>pp</i>	Pierre poreuse	<i>p</i>	Pore
<i>g</i>	Gaz	<i>s</i>	Solide ou surface du pore
<i>h</i>	Hydrate	<i>inj</i>	Injection
<i>e</i>	Eau	<i>th</i>	Théorique
<i>ind</i>	Induction	<i>tot</i>	Totale
<i>i</i>	Initial		
<i>liq</i>	Liquide		

Liste des abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

DSC : Calorimétrie à Balayage Différentiel

HFC : Calorimétrie à Flux Thermique

HP : Haute Pression

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

CFC : Chlorofluorocarbure

HCFC : Hydrochlorofluorocarbure

HFC : Hydrofluorocarbure

FFD : Fluide Frigoporteur Diphasique

MCP : Matériau à changement de Phase

TBAB : Bromure de tétra-n-butylammonium

THF : Tétrahydrofurane

RMN : Spectroscopie à résonance Magnétique Nucléaire

XRD : Diffraction X

SDS : Dodécylsulfate de sodium

TEC : Courbe d'Equilibre Thermodynamique

GHSZ : Zone de Stabilité des Hydrate de Gaz

PS : Taille de Particules

Résumé

Les hydrates de gaz sont abordés dans une grande variété de sujets scientifiques, notamment les géosciences et les procédés industriels tels que la production et le stockage du froid. L'étude des mécanismes de formation et de dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux est primordiale pour mieux comprendre la dynamique des hydrates de gaz présents dans les sédiments des marges continentales et optimiser les procédés de stockage du froid.

L'objectif de cette étude est de comprendre l'effet de paramètres « clés » comme le degré de saturation en eau, la taille de particules, le débit d'injection du gaz et la morphologie du milieu poreux, sur la cinétique de formation des hydrates et leur capacité de stockage en milieux poreux. Pour cela, deux dispositifs expérimentaux, ont été utilisés dans le but de croiser les connaissances et les méthodologies développées dans les deux disciplines ; Géosciences et Génie des procédés, afin de générer des données complémentaires de cinétique et de thermodynamique, et ainsi mieux caractériser le processus de formation des hydrates en milieu poreux. Le premier dispositif est une cellule haute pression, le deuxième est une cellule d'analyse thermique différentielle.

Les résultats obtenus ont montré une tendance décroissante du temps d'induction de la formation des hydrates avec l'augmentation du débit de gaz. Cette tendance n'a pas été observée pour le degré de saturation en eau, la taille de particules, et la morphologie du milieu poreux. Ces paramètres ont montré une faible influence sur le temps d'induction. Les valeurs obtenues confirment le caractère stochastique de la nucléation des hydrates. Une distribution hétérogène des hydrates dans le milieu poreux a été observée dans la trajectoire de la pression au cours des expériences dans la cellule haute pression. Cette distribution des hydrates semble aussi stochastique que le temps d'induction, empêchant ainsi une consommation totale de l'eau même dans des conditions d'excès de gaz. A travers l'ensemble des expériences, il a été montré que la quantité d'hydrates formée dépend fortement du contact entre les deux phases gaz et liquide. Ce dernier est lié à la distribution spatiale de ces deux phases dans le milieu poreux. La présence de méso-pores dans le milieu poreux favorise le contact gaz-liquide ce qui s'est traduit par des performances plus élevées en matière de quantité d'hydrates formées comparées à un milieu poreux sans volumes de pores internes. Il a été montré en comparant les résultats des deux dispositifs expérimentaux que la quantité d'hydrates formée dépend également du système et de l'approche expérimentale utilisés.

Mots clés : hydrates de gaz, milieu poreux, hydrates sédimentaires, stockage d'énergie, temps d'induction, saturation en eau, débit de gaz, taille de particules, méso-pores, capacité de stockage.

Kinetic and Thermodynamic Study of Gas Hydrates in Porous Media: Application to Gas Hydrates-bearing Sediments and Cold Storage Process

Abstract

Gas hydrates are addressed in a wide variety of scientific topics, including geosciences and industrial processes such as cold production and storage. The study of gas hydrates formation and dissociation in porous media is essential to better understand the dynamics of gas hydrates in natural hydrate-bearing sediments and to optimize cold storage processes.

The purpose of this study is to understand the effect of "key" parameters such as water saturation, particle size, gas injection flowrate and the morphology of the porous media on hydrate formation kinetics and storage capacity in porous media. To meet this objective, two experimental devices were used to combine and cross the knowledge and methodologies developed in the two disciplines, Geosciences and Process Engineering, in order to generate complementary data on kinetics and thermodynamics, and thus better characterize the hydrate formation process in porous media. The first device is a high pressure cell, the second is a differential thermal analysis cell.

The results obtained showed a decreasing trend in the induction time of hydrate formation with increasing gas flowrate. This trend was not observed when varying water saturation, particle size, and the morphology of the porous media. These parameters showed a small influence on the induction time. The values obtained confirm the stochastic nature of hydrate nucleation. A heterogeneous distribution of hydrates in the porous media was observed in the pressure path during the experiments in the high-pressure cell. This hydrate distribution appears to be as stochastic as the induction time, thus preventing total water consumption even under conditions of excess gas. Through all the experiments, it has been shown that the amount of hydrates formed depends strongly on the interfacial contact between gas and liquid phases. The latter is linked to the spatial distribution of these two phases in the porous media. The presence of mesoporous volume favors the gas-liquid contact, which has resulted in higher performance in terms of the amount of hydrates formed compared to a porous media without internal pore volumes. In addition, it was shown by comparing the results of the two experimental devices that the amount of hydrate formed also depends on the system and experimental approach used.

Keywords: gas hydrates, porous media, hydrate-bearing sediments, energy storage, induction time, water saturation, gas flowrate, particle size, mesoporous media, storage capacity.

Introduction Générale

a) Contexte Scientifique

Les énergies fossiles constituent une source d'énergie primaire majoritairement utilisée pour répondre aux besoins de la population mondiale. De plus avec le développement démographique, économique et industriel dans le monde, la demande en énergie ne cesse de croître. Les énergies fossiles incluent des sources d'énergie conventionnelle comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, et des sources non conventionnelles comme le gaz de schiste, le sable bitumineux, et des ressources potentielles telles que les hydrates de gaz naturel, etc. Ces sources d'énergie sont limitées, étant donné qu'elles sont par définition de nature non-renouvelable. De plus, l'exploration, la transformation et l'utilisation de ces énergies ont un impact considérable sur l'environnement. Les évidences alarmantes sur le danger d'utilisation de ces sources de combustibles fossiles sur l'environnement, en particulier sur l'évolution climatique, poussent les pays à envisager une exploitation de sources d'énergie renouvelable et décarbonée. Néanmoins, en raison de l'abondance, de l'efficacité et du faible coût de transformation des énergies fossiles par rapport aux sources des énergies renouvelables, elles contribuent de manière significative jusqu'à ce jour au mix énergétique. De plus, l'agence Internationale de l'Énergie (AIE) prévoit une augmentation de la demande en gaz naturel de 25 % et en pétrole de 7 % d'ici 2040 dans les domaines de la génération de puissance électrique, du transport et de la pétrochimie.

Parmi les principales ressources potentielles, les hydrates de gaz naturel sont considérés comme étant une réserve importante de gaz naturel. Cette réserve de carbone est plus importante que l'ensemble des réserves d'énergies fossiles conventionnelles. Les hydrates de gaz ont été synthétisés pour la première fois en laboratoire par Sir Humphrey Davy en 1811. Ils sont composés de molécules constituées d'eau et de gaz, et présentent une apparence similaire à celle de la glace. Ils seront considérés des années plus tard comme une nuisance dans l'industrie pétrolière en raison des bouchons qu'ils peuvent former dans les canalisations des installations pétrolières. Les hydrates de gaz naturel ont gagné par la suite l'intérêt de la communauté scientifique au fur et à mesure de la découverte de réservoirs d'hydrates naturels dispersés dans les sédiments marins et les zones de permafrost. Plusieurs

interrogations surgissent alors quant aux interactions de ces hydrates avec l'environnement dans lequel ils sont formés, au rôle qu'ils jouent dans le cycle du carbone, à la possibilité de leur exploitation dans le futur, et à l'impact qu'ils pourraient avoir sur la stabilité des fonds marins.

Les hydrates de gaz sont des structures cristallines non stœchiométriques constituées de molécules d'eau formant une cavité, généralement appelée cage, dans lesquelles sont enfermées des molécules de gaz de faible poids moléculaire. Ils sont stables dans des conditions de basse température et haute pression. Ces conditions sont rencontrées dans les sédiments marins des marges continentales et le pergélisol. Les hydrates les plus couramment rencontrés dans ces milieux naturels contiennent principalement du méthane issu de la production microbienne. On trouve également des hydrates formés avec d'autres hydrocarbures légers allant de l'éthane au néo-hexane ; le gaz a alors une origine thermogénique.

Aujourd'hui, les connaissances acquises sur ces réserves d'hydrates montrent que l'exploitation des gisements d'hydrates de gaz naturels se heurte à des contraintes diverses. Il est important de noter qu'à ce jour, l'étude des hydrates de gaz à des fins d'exploitation est interdite en France depuis l'élaboration du nouveau code minier. La décomposition des hydrates de gaz stockés dans les sédiments marins peut engendrer la déstabilisation des fonds marins, potentiellement suivie de glissement de terrain, étant donné que l'hydrate joue un rôle de ciment dans les sédiments argileux marins et affecte leurs propriétés mécaniques. Par conséquent, leur présence contribue à la stabilité des fonds marins. La décomposition des hydrates marins conduit également la libération de quantité importante de méthane, qui est principalement dégradée dans la colonne d'eau. Toutefois, une fraction plus ou moins importante peut être transférée dans l'atmosphère et potentiellement contribuer à l'évolution climatique, car le méthane libéré est un gaz à effet de serre. Il possède un potentiel de réchauffement global PRG (équivalent CO₂) de 25 sur une durée d'un siècle.

Les hydrates de gaz sont également utilisés dans d'autres applications industrielles grâce à certaines de leurs propriétés, telles que leur fort potentiel de stockage de gaz et leur caractère sélectif vis-à-vis du gaz qu'ils contiennent. De plus, les hydrates de gaz présentent une enthalpie de dissociation importante. Par ailleurs, leur formation et dissociation peuvent se passer dans des conditions de pressions et températures acceptables dans les procédés

industriels, en particulier ceux qui nécessitent déjà des pressions élevées. Parmi ces applications, on peut citer le stockage et le transport du gaz, le captage et stockage du dioxyde de carbone, le dessalement d'eau de mer, la séparation des gaz, la production et le stockage de l'énergie thermique.

La demande de l'industrie concernant la production du froid et le stockage de l'énergie thermique est en augmentation afin de satisfaire les besoins humains. Les procédés traditionnels de production du froid utilisent des fluides frigorigènes nocifs tels que les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrofluorocarbures (HFC), qui ont un impact direct sur le réchauffement climatique. Afin de réduire cet impact, la réfrigération secondaire a été introduite en tant que solution efficace et prometteuse utilisant des fluides caloporteurs neutres pour l'environnement. Pour améliorer l'efficacité énergétique des fluides caloporteurs, des matériaux de changement de phase (MCP) peuvent être ajoutés. Les MCP sont des matériaux qui changent de phase à une certaine température. Au cours de ce processus, un MCP absorbe ou libère une quantité de chaleur. Cette action est connue sous le nom de chaleur latente de changement de phase, et par ce processus, de l'énergie est stockée ou déstockée. La glace, la paraffine et les hydrates de gaz sont des matériaux qui peuvent être utilisés en tant que matériaux à changement de phase liquide-solide.

Afin d'assurer des procédés thermiques efficaces dans le temps, de satisfaire les besoins énergétiques de l'industrie, et de corriger les déséquilibres qui se produisent entre l'offre et la demande en énergie, les systèmes de stockage de l'énergie thermique semblent être une solution efficace pour la conservation de l'énergie. Plusieurs études scientifiques ont porté sur les mécanismes de formation et de dissociation des hydrates de gaz en milieu bulk comme fluides frigoporteurs diphasiques pour les procédés de transport du froid. Cependant, l'efficacité des systèmes bulk pour le stockage du froid est entravée par les contraintes technologiques liées au mécanisme de formation des hydrates, telles que sa formation lente et les faibles taux de conversion. Le milieu poreux peut fournir une surface de réaction plus grande, augmentant ainsi le taux de conversion, et mécaniquement la quantité d'énergie stockée par unité de volume. L'exploration d'une telle voie implique d'étudier les processus de formation, de distribution et de dissociation des hydrates de gaz dans les milieux poreux afin de concevoir des systèmes de stockage de froid fiables et efficaces.

b) Projet Doctoral

Ce constat constitue une des motivations qui justifient l'étude des hydrates en milieu poreux. Les recherches en laboratoire sont un préalable nécessaire pour mieux appréhender les systèmes sédiments-eau-gaz-hydrates de gaz, et ainsi apporter des éléments de réflexion sur les problématiques susmentionnées.

Dans le cadre de ce projet doctoral, les travaux expérimentaux réalisés visent à contribuer à l'amélioration de notre connaissance de la dynamique des hydrates de gaz naturels et le développement de procédés industriels fiables basés sur les hydrates. Ce projet constitue une collaboration entre deux centres de recherches, le laboratoire des Cycles Géochimiques et ressources (LCG) de l'unité de recherche des Géosciences Marine (GM) de IFREMER, où la première partie de la thèse a été effectuée pour une période de 18 mois, et l'unité Génie des Procédés Frigorifiques pour la Sécurité alimentaire et l'Environnement (FRISE) de INRAE pour la seconde période de la thèse. Le projet a pour objectifs de croiser les connaissances et les méthodologies utilisées en géosciences et en génie des procédés, de faire bénéficier également les deux centres de recherches de l'expertise acquise dans les deux domaines, ce qui constitue une démarche originale. Les ambitions partagées par les deux unités peuvent se résumer de la manière suivante :

- Comprendre les processus associés à la formation, la distribution et la dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux.
- Identifier les facteurs physico-chimiques qui gouvernent la cinétique et la thermodynamique de formation/dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux.
- Evaluer la quantité d'hydrates formée en fonction des conditions opératoires (saturation en eau, débit de gaz, granulométrie) à partir deux méthodes expérimentales indépendantes.
- Déterminer l'influence de la morphologie du milieu poreux (formes des particules, présence de nano-pores internes dans les particules) sur la formation et dissociation des hydrates de gaz.

Ce manuscrit est constitué de trois principaux chapitres :

- I. Le premier chapitre représente un état de l'art général sur les hydrates de gaz, leurs propriétés physico-chimiques, leur formation en milieux poreux, ainsi qu'une description des deux applications – dynamiques hydrates sédimentaires/ cycle du méthane océanique et pour le stockage de froid – qui font l'objet de ce projet.
- II. Le deuxième chapitre concerne plus spécifiquement les approches expérimentales associées à la caractérisation des hydrates : une première section est consacrée à une revue des travaux expérimentaux réalisés sur les hydrates de gaz de la littérature ouverte, plus particulièrement, en milieux poreux. Une discussion et une synthèse de ces travaux de recherche sont également présentées. La seconde section décrit en détail les dispositifs expérimentaux utilisés dans les deux unités de recherches, ainsi que les méthodes expérimentales associées.
- III. Enfin, le troisième chapitre expose l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, et est structuré selon les facteurs physico-chimiques étudiés (saturation en eau, le débit d'injection du gaz, taille des particules du milieu poreux et morphologie du milieu poreux).

Une conclusion générale clôture ce manuscrit, et résume les principaux résultats de cette étude. Elle propose également des perspectives de travail en continuité avec ce projet doctoral pour approfondir nos connaissances sur de la dynamique des hydrates en milieu poreux.

Chapitre I. Etude Bibliographique

Ce premier chapitre fournit les principales généralités sur les hydrates de gaz, en particulier les hydrates de méthane et les hydrates de dioxyde de carbone qui font l'objet de cette étude. La première section de ce chapitre présente les aspects structuraux ainsi que les propriétés physiques des molécules d'hydrates. La seconde section présente les mécanismes et les caractéristiques de formation des hydrates de gaz en milieux aqueux et poreux. Le but de cette section est d'apporter au lecteur des éléments de compréhension concernant l'effet de la matrice poreuse sur les mécanismes de formation et de dissociation des hydrates de gaz, ainsi que leur stabilité. Enfin, la dernière section présente les différentes applications mettant en jeu les hydrates de gaz. L'accent sera mis plus particulièrement sur deux applications répondant aux enjeux énergétiques et environnementaux :

- 1) Sociétale avec l'étude des hydrates naturels sédimentaires des marges continentales, son rôle dans le cycle du carbone océanique et dans la stabilité des fonds marins.
- 2) Industrielle avec l'étude du stockage thermique dans le domaine de la production du froid.

I.1 Clathrates hydrates de gaz

I.1.1 Définition

Les hydrates de gaz appartiennent à la famille des clathrates. Ce sont des structures cristallines non stœchiométriques constituées de molécules d'eau et de gaz comme montré dans la Figure 1. Les molécules d'eau, appelées molécules hôtes, forment des cavités stabilisées par des liaisons hydrogène. De petites molécules, appelées molécules invitées, sont piégées dans ces cavités et sont stabilisées par des interactions cavité/molécules invitées de type Van der Waals. Les molécules invitées peuvent se présenter à l'état liquide ou gazeux. Cependant, la majorité des molécules invitées se trouvent à l'état gazeux. Elles incluent principalement le méthane, l'éthane, le propane et le dioxyde de carbone [1, 2]. Ces molécules se forment généralement dans des conditions de pression élevée et de basse température. D'autre part, on trouve également des hydrates formés à partir de sels, tel que le bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB) qui forme des « semi-clathrate » hydrates. Cette appellation s'explique par le fait que la structure des hydrates formés contient un groupe amine,

appartenant au sel, intégré au réseau cristallin formant les cavités. Ces dernières sont occupées par l'alkyl afin de stabiliser la structure [3-6]. On trouve aussi des hydrates formés à partir de liquides, tels que le tétrahydrofurane (THF) et le cyclopentane, tous deux utilisés souvent comme promoteurs thermodynamiques pour la formation d'hydrates mixtes [2, 7-11].

Les recherches sur les hydrates de gaz ont suivi, depuis leur découverte jusqu'à ce jour, trois phases principales [2]. La première phase commence en 1777 quand Joseph Priestley a obtenu des cristaux en faisant barboter du dioxyde de soufre dans de l'eau à la pression atmosphérique et à la température hivernale basse de Birmingham, Angleterre. Cependant, lorsqu'il a décrit les cristaux qu'il a obtenus, il ne les a pas nommés hydrates. Trente ans après, Sir Humphrey Davy observe un phénomène similaire avec des molécules de chlore et d'eau. Dans la continuité de ses travaux, Faraday a attribué l'appellation « Hydrates » à ces nouvelles molécules en 1833. Les hydrates sont devenus depuis un domaine d'intérêt dans la recherche scientifique.

En 1934, à la suite des travaux d'Hammerschmidt [12] l'intérêt de la communauté scientifique a été orienté vers la thermodynamique des hydrates de gaz et les méthodes d'inhibition d'hydrate de gaz au moyen d'additifs [13-15]. En effet, Hammerschmidt a montré en 1934 [12] que les hydrates de gaz sont la cause du blocage des oléoducs et des gazoducs dans l'industrie pétrolière.

La troisième phase commence en 1960, lorsqu'un groupe de géologues soviétiques a montré l'existence d'hydrates de gaz naturel en quantité importante dans les sédiments sous-marins de l'océan arctique et dans le permafrost [16]. Depuis, plusieurs travaux de recherche scientifique se sont intéressés à la compréhension de ces réservoirs d'hydrates naturels et au développement des technologies d'exploitation et de production [17-28].

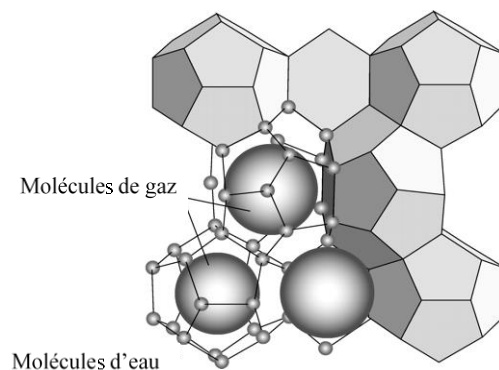


Figure 1 : Clathrate Hydrate de gaz [2]

En effet, de grandes quantités de gaz naturel sont piégées dans les hydrates de gaz naturels (Natural gas hydrates, NGHs) présents dans les sédiments des marges continentales, le permafrost, et certains lacs [29-34] et des mers intérieures [35-43] (Figure 2)

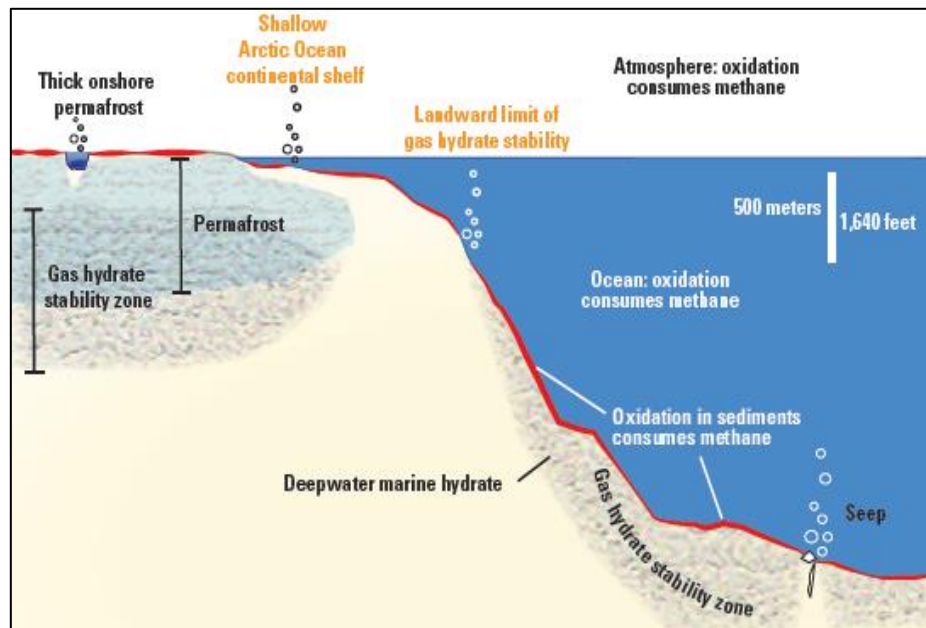


Figure 2 : Schéma d'une section transversale montrant l'hydrate de gaz dans et sous le permafrost (côté gauche) et dans les sédiments marins profonds (côté droit), adapté de [38].

Ces réservoirs de méthane constituent une source énergétique potentielle importante. Pour le méthane, un volume d'hydrates contient plus que 172-174 volumes de méthane aux conditions de pression et température standards. Dans les régions très froides du permafrost, les hydrates sont stables à des pressions plus faibles que dans les sédiments marins. En effet, en milieux marins, dont la température est généralement proche de 4 °C, les hydrates sont stables au-delà de 400-500 m de profondeur [20, 44-46].

I.1.2 Structures des hydrates

Trois principales structures cristallines d'hydrates ont été identifiées [47] : les structures cubiques I et II, et la structure hexagonale H (Figure 3). Elles dépendent des conditions de pression, de température et de la molécule invitée.

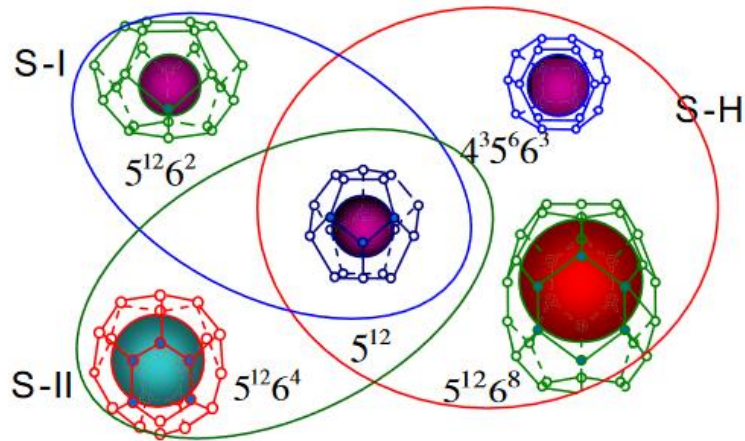


Figure 3 : Structures et cavités des hydrates de gaz [48]

Selon la disposition spatiale des molécules d'eau, une cavité notée « $X^n Y^m Z^p$ » est délimitée par plusieurs faces quasi planes et polygonales. Chacune de ces faces est caractérisée par les exposants n , m , p qui représentent le nombre de fois où la face à X , Y ou Z côtés respectivement, intervient dans la construction de la cavité. Ainsi, une cavité notée $5^{12}6^4$ est limitée par 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales. Ces cavités sont de tailles différentes, et donc conditionnent le type de molécule invitée.

I.1.2.1 Structure sI

Cette structure présente une forme cubique, et est constituée de deux petites cavités 5^{12} et de six grandes cavités $5^{12}6^2$ donnant une maille élémentaire de 46 molécules d'eau. Les petites molécules invitées telles que le méthane et le sulfure d'hydrogène stabilisent les petites cavités 5^{12} , tout en étant suffisamment grandes pour assurer également la stabilité des grandes cavités $5^{12}6^2$. Le méthane occupe presque toutes les cavités. Les molécules relativement plus larges comme l'éthane occupent majoritairement les grandes cavités. Le dioxyde de carbone quant à lui, occupe généralement la majorité des larges cavités, mais ne stabilise qu'une fraction des petites cavités 5^{12} [44, 49-51].

I.1.2.2 Structure sII

Cette structure peut renfermer des molécules de taille plus importante comme le propane (C3) et l'isobutane (i-C4). Elle est constituée de seize petites cavités 5^{12} et de huit grandes cavités $5^{12}6^4$ formant une structure de 136 molécules d'eau. Les molécules

d'hydrogène, d'hélium et d'azote, qui sont des molécules plus petites que le propane et l'isobutane peuvent également former des hydrates de structure II.

I.1.2.3 Structure sH

Contrairement aux structures sI et sII, cette structure est moins fréquente à l'état naturel. Elle regroupe 34 molécules d'eau sous forme hexagonale, et est constituée de trois petites cavités 5^{12} , une grande cavité $5^{12}6^8$ et de deux cavités intermédiaires $4^35^66^3$. Ces dernières peuvent piéger des molécules plus larges comme l'iso-pentane (i-C5) ou le méthylcyclohexane. Cependant, cette structure n'existe que pour des hydrates mixtes, c'est-à-dire contenant au moins deux molécules invitées afin de stabiliser les petites cavités 5^{12} et $5^{12}6^8$ [44].

Les structures cristallines sI et sII ont d'abord été identifiées à la fin des années 1940 et au début des années 1950 par von Stackelberg et ses collègues par des mesures de diffraction aux rayons X [52], et aussi vers la fin de la même période par Pauling et Marsh [53, 54]. De telles études de diffraction aux rayons X ont été poursuivies en 1965 par McMullan et Jeyre [55] et par Mak et McMullan [56]. Grâce à des techniques d'analyse in situ comme la diffraction X (XRD), la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman et la diffraction de neutrons (neutron diffraction), il est possible d'observer en temps réel, à basses températures et hautes pressions, les différentes structures des hydrates, et également déterminer le taux d'occupation des cages, leur évolution en fonction du temps et la distribution spatiale des hydrates dans le milieu poreux [41].

Suivant la nature des molécules gazeuses qui occupent les cavités de la même maille, on peut distinguer deux types d'hydrates :

- Les hydrates simples, où les cavités de la maille sont occupées par la même molécule ;
- Les hydrates mixtes, où les cavités sont occupées par des molécules de nature différente.

Sloan [57] a défini un ratio de taille comme étant le rapport entre la taille de la molécule invitée et la taille de la cavité. Ce ratio permet de comprendre les propriétés physiques des hydrates de gaz. En effet, plusieurs cas se présentent :

- Un ratio d'environ 0,9 est nécessaire pour atteindre la stabilité d'une structure d'hydrate.
- Lorsque ce ratio dépasse l'unité, la molécule ne pourra être contenue dans la cavité, car et la structure ne n'a pas une telle élasticité.

- Lorsque le rapport est inférieur à 0,9, la molécule ne peut pas fournir une stabilité significative à la cavité, car les interactions de Van der Waals sont de faible portée.

Le taux d'occupation des cavités est défini comme étant la proportion de cavités occupées par une molécule invitée. Pour caractériser le taux d'occupation des cavités des hydrates, on définit le nombre d'hydratation, n_H , qui est le rapport entre les molécules d'eau et la molécule invitée :

$$n_H = \frac{n_{H_2O}}{n_{gaz}} \quad (1)$$

Sa valeur minimale correspond à la configuration où toutes les cavités sont occupées par les molécules de gaz. La valeur minimale du nombre d'hydratation est ainsi de 5,75 pour un hydrate de structure sI, 5,67 pour un hydrate de structure sII et 6,8 pour un hydrate de structure sH. Cependant, pour les hydrates de gaz, il existe presque toujours des cages inoccupées, ce qui se traduit par un nombre d'hydratation plus élevé. Des études expérimentales ont pu montrer que dans le cas des hydrates de méthane, les cavités sont presque entièrement occupées par les molécules de CH_4 , n_H se rapproche de la valeur idéale de 5,75. Les valeurs de nombres d'hydratation des hydrates de gaz naturel contenant principalement du méthane varient dans la littérature : 5,91 [58], 6,2 [59], 6,1-6,3 [60], 6,11 [61] , 6,1 [62] et 5,9 [63]. Pour les hydrates de CO_2 , n_H varie entre 5,6 à 8,6 [64-68].

Afin de caractériser le taux d'occupation des cavités d'hydrates, une analogie entre la théorie d'adsorption des gaz de Langmuir et la formation d'hydrates a tout d'abord été proposée par Van der Waals [69]. En supposant que les cavités soient occupées par les molécules du même gaz, et pour une molécule de type i , insérée dans une cavité j de la structure S , le taux de remplissage $\theta_i^{S,j}$ s'exprime en fonction de la fugacité f_i et du coefficient d'adsorption de Langmuir $C_i^{S,j}$, par l'équation (2) :

$$\theta_i^{S,j} = \frac{C_i^{S,j} \cdot f_i}{1 + \sum_k C_k^{S,j} \cdot f_i} \quad (2)$$

Dans le cas d'un hydrate simple :

$$\theta^{S,j} = \frac{C^{S,j} \cdot f_i}{1 + C^{S,j} \cdot f_i} \quad (3)$$

Ainsi, on peut voir qu'une augmentation de la pression, et donc de la fugacité, conduit à une augmentation du taux de remplissage. Les constantes $C_i^{S,j}$ sont des fonctions décroissantes de la température ; une diminution de celle-ci engendre donc également une augmentation du taux de remplissage.

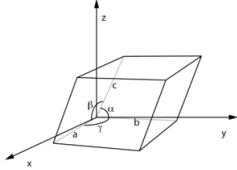
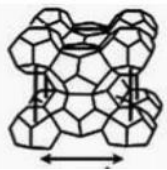
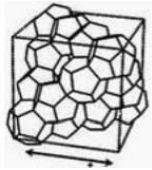
Les techniques de ^{13}C - NMR et de spectroscopie Raman, combinées avec les prédictions du modèle thermodynamique statistique développé par Van der Waals et Platteeuw [69], ont été largement utilisées pour estimer le taux d'occupation des cages, ainsi que le nombre d'hydratation, à la fois des hydrates de gaz formés au laboratoire, et ceux des sédiments naturels [50, 59, 60, 70-72]. La connaissance du taux d'occupation des cavités et du nombre d'hydratation nH est importante, car elle permet d'estimer la capacité de stockage des hydrates. Cela a une importance majeure dans l'évaluation des quantités de gaz piégées dans les hydrates sédimentaires, mais aussi pour de potentielles applications industrielles des hydrates dans la séparation et le stockage de gaz [2, 47, 73, 74].

I.1.3 Propriétés physiques des hydrates de gaz

Les hydrates de structure sI et sII et la glace présentent de nombreuses similitudes et quelques différences. En effet, les hydrates de gaz de structure sI ont une densité proche de celle de la glace, mais ont une dureté et une conductivité thermique nettement plus faibles [2, 75]. Dans cette section, nous présentons certaines propriétés physiques des hydrates de gaz (électrique, mécanique ou thermique) qui représentent un intérêt ou qui peuvent être un critère de choix de ces molécules pour plusieurs applications.

Le Tableau 1 compare certaines propriétés structurales ainsi que les propriétés physiques et chimiques de la glace et des hydrates de structure sI et sII.

Tableau 1 : Propriétés structurales des hydrates de structure sI et sII et de la glace, adapté de [76].

Propriétés Structurales	Glace (I _h)	Structure I	Structure II	Références
Nombre de molécules d'eau	4	46	136	
Paramètres de maille à 273 K, nm*	 a=0,452, c=0,736	 1,20	 1,73	(sI) : [53] (sII) : [54]
Constante diélectrique à 273 K	94	~58	58	
Capacité thermique (273,15 K), J g ⁻¹ K ⁻¹	2,052 (270 K)	2,25 (CH ₄) 2,2 (C ₂ H ₆)	2,2(C ₃ H ₈) 2,2 (C ₄ H ₁₀)	[16]
Conductivité thermique (263 K), W m ⁻¹ K ⁻¹	2,23	0,49±0,02 (CH ₄)	0,51±0,02	
Indice de réfraction, 638 nm, -3°C	1,308	1,346	1,35	
Dureté, Mohs	4	2-4 (CH ₄)		
Masse Volumique, kg.m ⁻³	917	912 (CH ₄) 951 (C ₂ H ₆) 1086 (CO ₂)	902 (C ₃ H ₈) 925 (C ₄ H ₁₀)	

*les paramètres de maille représentent les dimensions physiques de la maille.

Pour les hydrates, elles dépendent de la température, de la pression et de la composition en molécule invitée.

Il existe des similarités entre la glace et les hydrates de gaz :

- La formation de ces deux structures solides implique un changement d'état identique de liquide à solide.
- La dissociation des hydrates et celle de la glace sont des processus endothermiques : la chaleur latente associée qui en résulte est importante et du même ordre de grandeur ; elle dépend de la molécule invitée Tableau 3[2, 77].

I.1.3.1 Masse volumique

Les hydrates de gaz présentent une structure cristalline dont la masse volumique est difficile à mesurer expérimentalement en raison de la pression élevée nécessaire pour les maintenir stables. Cependant, la structure cristalline rend possible la détermination de la densité en utilisant la taille du réseau cristallin et la concentration des molécules invitées [44].

En effet, la masse volumique des hydrates de gaz peut être déterminée en utilisant le volume d'une cellule unitaire :

$$\rho_{hydrate} \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \left[\frac{(M_{eau} + M_{invitée})}{(V_{hydrate} * N_A)} \right] \quad (4)$$

Avec M_{eau} , $M_{invitée}$ les masses molaires de l'eau et des molécules invitées respectivement. N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). $V_{hydrate}$ est le volume d'une cellule d'hydrate unitaire. À titre d'exemple, les masses volumiques de certains hydrates et de la glace à 273 K sont présentées dans le Tableau 2 suivant [78] :

Tableau 2 : Masse volumique d'hydrates de gaz à T = 273 K [57].

Molécule invitée	Structure	masse volumique (g.cm ⁻³)
Méthane	sI	0,912
Ethane	sI	0,951
Propane	sII	0,902
Isobutane	sII	0,925
Dioxyde de carbone	sI	1,086
Glace	-	0,917

I.1.3.2 Propriétés thermiques des hydrates de gaz

Les propriétés thermiques des hydrates de gaz incluent leur enthalpie de dissociation, leur chaleur spécifique et leur conductivité thermique. Ces propriétés sont un critère de choix du type d'hydrates de gaz pour l'application choisie. La masse volumique, l'énergie interne et l'enthalpie des hydrates sont calculées en milieu « bulk ».

- Enthalpie de dissociation des hydrates de gaz :

La dissociation des hydrates de gaz est un processus endothermique. La structure organisée des hydrates possède une énergie interne plus faible que les fluides libres. Par conséquent, de l'énergie est dégagée lors de la formation d'hydrates, et absorbée lors de sa dissociation. Cet échange d'énergie est défini comme étant la variation d'enthalpie de dissociation ΔH_d (« chaleur latente de dissociation »). L'enthalpie de dissociation est associée principalement à l'intensité des liaisons hydrogène de l'eau formant la cavité [79]. Skovborg et Rasmussen [80] suggèrent que le type de molécules invitées liées aux cavités par des liaisons Van der Waals joue également un rôle dans l'enthalpie de dissociation des hydrates.

La calorimétrie à flux thermique (HFC) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont les techniques les plus utilisées pour étudier le comportement thermodynamique des hydrates, notamment la chaleur latente de formation ou de dissociation d'hydrates [68, 81-85]. Elle peut aussi être mesurée à partir de l'équilibre des phases et des données

thermodynamiques en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron qui relie la pression P , la température T , la constante des gaz parfait R et le facteur de compressibilité Z . Cette équation n'est valable que pour un système univariant avec trois restrictions : (1) l'occupation des cavités par les molécules invitées ne doit pas changer de manière appréciable (2) les changements de volume de la phase condensée devraient être négligeables par rapport au volume de gaz, et (3) la composition du gaz doit être constante [57, 79] :

$$\Delta H_d = -zR \frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \quad (5)$$

Le Tableau 3 présente les données de la littérature concernant l'enthalpie de dissociation de plusieurs hydrates de gaz. Nous pouvons constater que l'enthalpie de dissociation ramenée au nombre de moles d'eau varie légèrement selon la molécule invitée pour une même structure de l'hydrate. Cela suggère que, en plus des molécules d'eau, l'enthalpie de dissociation dépend également de la molécule invitée.

- La conductivité thermique des hydrates de gaz :

La conductivité thermique d'un milieu correspond à sa capacité à transporter la chaleur dans un état stationnaire. La conductivité thermique, λ , est définie par l'équation de Fourier :

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

Avec : Q la quantité de chaleur, $\frac{dQ}{dt}$ est le flux de chaleur dans la direction x passant par une surface S pendant un temps t , et $\frac{dT}{dx}$ est le gradient de température.

La conductivité est liée à de nombreux facteurs tels que la structure, la composition chimique, la masse volumique, la température, l'humidité et la pression. La conductivité thermique des hydrates est inférieure à celle de la glace en raison des molécules invitées qui perturbent et ralentissent le flux de chaleur à travers l'hydrate. Les méthodes les plus adaptées pour la mesure de la conductivité thermique de différents hydrates de gaz sont la technique standard de la sonde à aiguille [86-89] et la technique de la source plane transitoire (TPS) [90]. Les valeurs de conductivité thermique des hydrates de méthane pur rapportées dans la littérature sont similaires à celle de l'eau liquide, autour de 0,5-0,6 W.m⁻¹.K⁻¹. La valeur de la conductivité thermique des hydrates de dioxyde de carbone est de 0,49 W.m⁻¹.K⁻¹.

- La capacité thermique massique des hydrates de gaz :

La capacité thermique massique (chaleur spécifique) correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour modifier la température d'un matériau. La capacité thermique massique d'un matériau dépend de sa température. Pour des hydrates, elle dépend également de sa composition. Par exemple, les hydrates de dioxyde de carbone ont une capacité calorifique massique de $2080 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (la capacité calorifique molaire des hydrates de dioxyde de carbone est calculée à partir de la masse molaire des hydrates, qui elle dépend du nombre d'hydratation) [2]. Handa [91] a mesuré la capacité thermique molaire des hydrates de méthane et a montré qu'elle augmente de $170,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $257,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 85 K et 270 K.

Tableau 3 : Enthalpies de dissociation de plusieurs hydrates de gaz.

Molécule invitée	Structure	n_H	ΔH_d (kJ/mol de gaz)	ΔH_d (kJ/mol d'eau)	Référence
CH₄	sI	5,9-6,3	54,2	9,03	[78]
			$52,9 \pm 1,3$		[92]
			53,81		[65]
			55,36		[93]
C₂H₆	sI	7,67	71,8	9,36	[91]
C₃H₈	sII	17	129,2	7,60	[58]
i-C₄H₁₀	sII	17	133,2	7,84	[58]
CO₂	sI	6,07	60,2	-	[64]
		6,21	57,66		[65]
		$(5,6-6,6) \pm 0,3$	$(58,2-62,7) \pm$		[66]
			1,8		[94]
			59,9		
Glace	-	-	-	6,01	[78]

I.2 Etat de l'art sur la caractérisation des hydrates de gaz : Application aux hydrates de méthane et de dioxyde de carbone

I.2.1 Mécanisme de formation d'hydrates de gaz en milieux bulk et poreux

La formation des hydrates de gaz est un processus physique de cristallisation qui implique la formation d'un réseau de liaison hydrogène (comme c'est le cas avec la glace) à basse température et pression élevée. Ce processus est limité par le transport de masse des molécules invitées (méthane, dioxyde de carbone...) dans l'eau [95, 96]. La formation des hydrates de gaz dans une solution aqueuse passe par les étapes suivantes :

- La dissolution des molécules de gaz dans la phase liquide aqueuse ;
- Les molécules d'eau forment une structure primaire cristalline autour des molécules de gaz ;
- La nucléation des hydrates de gaz ;
- La croissance des *nuclei* formés en solution.

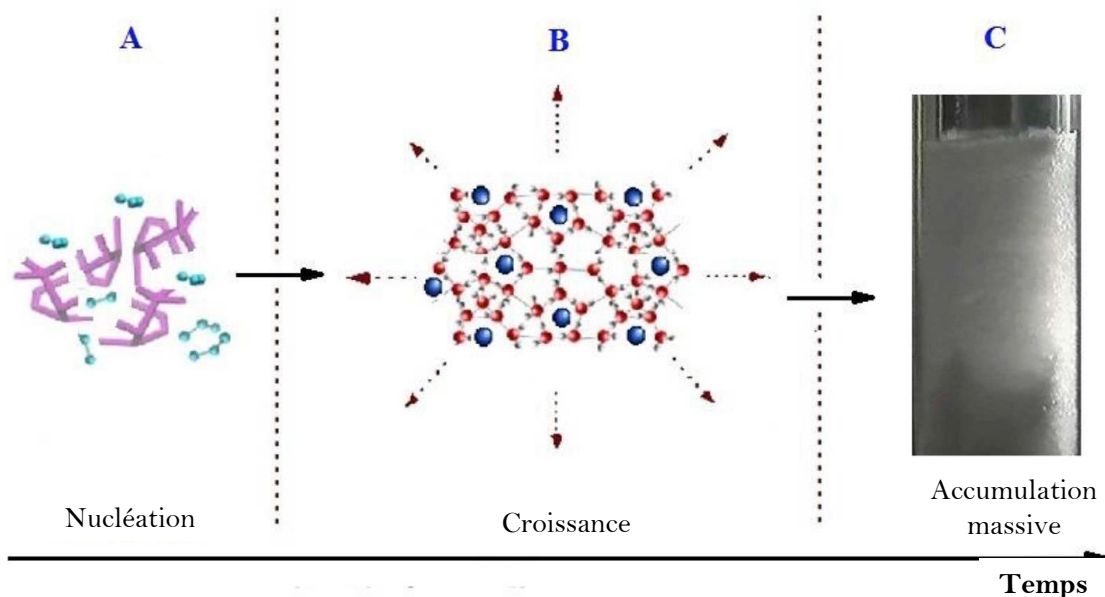


Figure 4 : Illustration de la nucléation des hydrates (A), croissance de *nuclei* (B) et accumulation massive de cristaux stables (C) [97]

I.2.1.1 Nucléation en milieux aqueux

La nucléation est la première phase de la formation des hydrates (phase A, Figure 4), souvent favorisée à l'interface eau-gaz [42, 97, 98]. Elle correspond à la « naissance » de petits clusters d'eau et de gaz appelés *nuclei* qui se dispersent dans la solution sursaturée en

gaz [99]. Ces *nuclei* peuvent se décomposer ou grossir (phase B, Figure 4) dans cette étape de post-nucléation ; les *nuclei* qui subsistent continuent à croître en taille et en quantité. Seuls les *nuclei* qui atteignent une taille critique $r > r_{crit}$ ont la possibilité de surmonter la barrière d'énergie libre ΔG_{crit} et sont énergétiquement favorables pour soutenir leur croissance de manière continue (phase C, Figure 4) et former une accumulation de cristaux stables et macroscopiquement détectable. Ces deux étapes de nucléation et croissance initiale de *nuclei* (phases A et B) se font à l'échelle moléculaire ; il est donc difficile de distinguer la limite entre ces deux processus par des expérimentations classiques de thermodynamique et de cinétique.

Il existe 2 types de nucléation :

(1) la nucléation primaire : les premiers *nuclei* apparaissent dans un milieu sans présence de cristaux [21, 100-105]. Elle est dite homogène lorsque les *nuclei* se forment dans le volume de la solution en absence d'impuretés. Ce type de nucléation est très peu observé dans les systèmes réels. La nucléation d'hydrate se passe souvent à l'interface gaz-liquide avec une très forte probabilité de présence d'impuretés dans les phases liquide ou vapeur. Dans ce cas, on parle de nucléation hétérogène. La présence d'autres surfaces comme la surface d'un réacteur, d'un agitateur ou bien sur la surface des particules d'un milieu poreux peut être affectée dans le processus de nucléation.

Une des hypothèses proposées à l'échelle moléculaire pour décrire la nucléation homogène des hydrates est appelée l'hypothèse des structures labiles « labile-cluster hypothesis » [102, 103]. Elle est présentée dans la Figure 5. Les structures d'eau formées en premier lieu « labile clusters » (a) viennent entourer les molécules invitées et forment des structures amorphes initiales semblables à l'hydrate. Par la suite, l'agglomération de ces précurseurs amorphes (b) conduit à la formation des premiers *nuclei* (c) qui croissent dans la solution jusqu'à atteindre la taille critique pour le début d'une croissance régulière (d). D'autres hypothèses ont été proposées [106], comme l'hypothèse de la nucléation à l'interface. Elle suggère le transport des molécules de gaz vers l'interface eau-gaz. Ces molécules sont absorbées à la surface de l'eau et diffusent vers un endroit où les molécules de gaz sont piégées dans une cavité formée par les molécules d'eau. On peut citer également l'hypothèse de la nucléation locale qui est basée sur le calcul de l'énergie libre à l'interface eau-dioxyde de carbone dissout effectué par Radhakrishnan and Trout [107]. Elle stipule que les molécules de dioxyde de carbone dissoutes s'arrangent dans une configuration similaire à

celle de la phase hydrate. Cela entraîne un réarrangement local des molécules d'eau environnantes. Lorsque le nombre de molécules de dioxyde de carbone local dépasse celui de la valeur critique, la formation de *nuclei* d'hydrates commence. Néanmoins, Schicks [106] a souligné que l'hypothèse des structures labiles « labile-cluster hypothesis » présente le plus de validité, car, elle peut être appliquée aux processus de nucléation des hydrates avec ou sans phase gazeuse ou liquide libre de la molécule hôte.

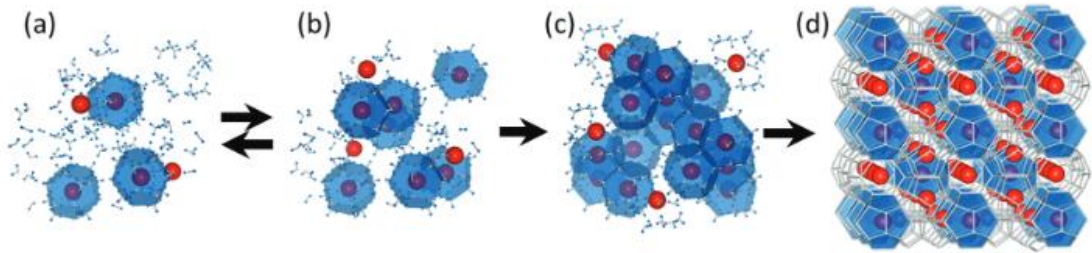


Figure 5 : Hypothèse des structures labiles de la nucléation homogène des hydrates : (a) structure labile d'eau, (b) agglomération des clusters, (c) nuclei primaires et (d) cristal d'hydrates [41].

(2) La nucléation secondaire : cette nucléation se produit dans une solution contenant un très grand nombre de cristaux. Le choc entre ces cristaux libère des fragments de cristaux microscopiques qui vont croître. Elle peut aussi se produire sur les parois du réacteur ou encore l'agitateur [80, 101, 108, 109].

La Figure 6 représente un diagramme thermodynamique P-T illustrant la formation des hydrates et la région métastable.

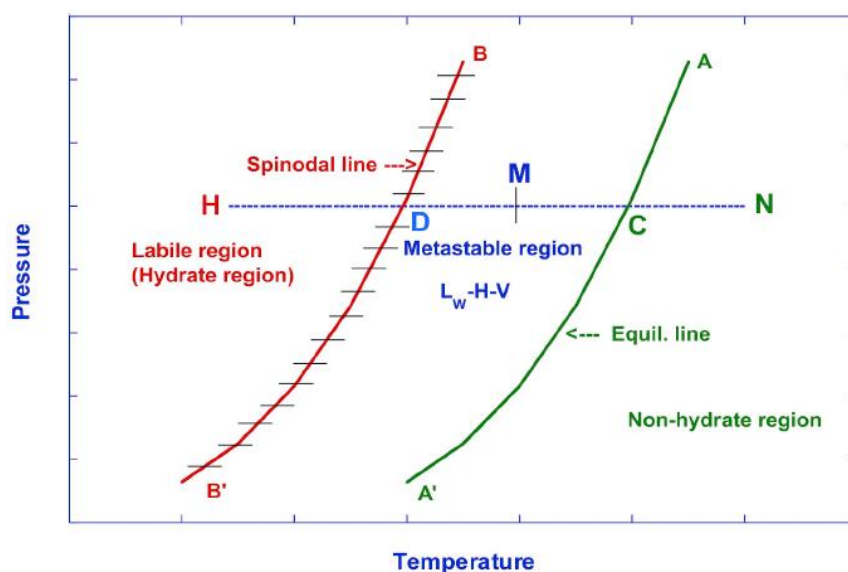


Figure 6 : Diagramme thermodynamique illustrant les régions métastables et de formation des hydrates [97].

Les hydrates peuvent se former par refroidissement d'un système se situant dans la zone d'équilibre liquide-vapeur (Lw-V) (point N dans la Figure 6) jusqu'à la zone d'équilibre eau liquide-hydrate (Lw-H) (point H dans la Figure 6), passant par la courbe d'équilibre triphasique AA' eau-hydrate-vapeur (Lw-H-V). Ce passage entraîne le système vers une région métastable C-D. Dans cette région, la cristallisation est improbable, car le système ne contient pas suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière d'énergie libre. Une nucléation est seulement possible dans le cas de l'ajout d'un germe de cristal ou d'une perturbation dans le système (une agitation par exemple...).

La ligne BB' représente la courbe spinodale qui délimite dans le diagramme de phase le domaine de température dans lequel se produit une nucléation. Cette ligne thermodynamique fait référence à la limite de métastabilité ou un sous-refroidissement. Cette période de métastabilité entre le point C, où le système atteint l'équilibre triphasique, jusqu'à atteindre une taille critique pour favoriser la croissance des hydrates (point D) est appelée période d'induction. Cette période est caractérisée par un temps d'induction qui a été confirmé par plusieurs études expérimentales [99, 102, 110-113] et qui dépend de la force motrice de cristallisation définie comme étant l'écart à l'équilibre. Elle est exprimée par Englezos *et al.* [99, 101] comme étant la différence entre la fugacité du gaz dissout dans la phase liquide, f_g^L , et la fugacité à l'équilibre triphasique, f_{eq} , les deux à la température expérimentale, T_{exp} . Elle peut également être exprimée par la différence entre la température d'équilibre, T_{eq} et la température expérimentale, T_{exp} . [114], ou bien la différence entre le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et celui de l'eau dans la phase liquide [112]. Il est très difficile de déterminer précisément la ligne spinodale BB' en raison du caractère stochastique de la nucléation. Il est donc difficile de caractériser les probabilités de formation des hydrates en raison du grand nombre de mesures répétées nécessaires afin de produire des données statistiquement représentatives. À titre d'exemple, nous pouvons citer les études liées à la compréhension des risques de formation des hydrates spécialement en industrie pétrolière [115], et les études des performances chimiques des additifs destinés à l'inhibition [41, 116-120] ou à la promotion [121-126] cinétique ou thermodynamique de la formation des hydrates de gaz. Ces données sont également importantes pour la compréhension des phénomènes de formation d'hydrates naturels sédimentaires et le développement de diverses applications industrielles comme la capture et le stockage du CO₂, les procédés de séparation de gaz, ainsi que la production et le stockage de l'énergie thermique.

I.2.1.2 Croissance en milieux aqueux

Cette phase se déclenche spontanément [99] quand les cristaux sont stables et leur rayon est supérieur au rayon critique (phase B, Figure 4). Elle se fait par consommation de gaz dissout dans la phase liquide, avec agglomération et croissance de cristaux formés. L'agitation mécanique des molécules d'eau et des molécules invitées est un paramètre important qui peut augmenter l'interface gaz-eau et faciliter la diffusion des molécules gazeuse. Cette augmentation de l'interface peut ainsi promouvoir la croissance des cristaux d'hydrates.

En milieu bulk, les hydrates croissent en formant une couche fine à l'interface gaz-liquide, dans le cas des systèmes statiques ou peu agités, qui se propagent ensuite dans la phase liquide. Ce phénomène est limité par la diffusion du gaz dans l'eau. Les cristaux d'hydrates peuvent aussi croître dans la phase gazeuse [127, 128]. La nucléation et la croissance sont généralement suivies d'un phénomène de grossissement nommé murissement d'Ostwald. Durant cette étape, de nombreux petits cristaux sont remplacés par des cristaux de taille plus grande afin de minimiser l'interface et l'énergie libre totale, allant ainsi vers un système plus stable [129]. Ce phénomène a été rapporté dans d'autres travaux de la littérature [130, 131].

I.2.1.3 Nucléation et croissance en milieux poreux

Les mécanismes de nucléation en milieu poreux sont favorisés sur les surfaces minérales libres en raison de la distribution spatiale des molécules d'eau au voisinage des surfaces minérales [132-135]. La nucléation peut être expliquée thermodynamiquement par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs ΔG . En effet, la variation ΔG est plus faible lorsque les hydrates se forment sur un substrat ; cette dernière est alors notée ΔG^* . Elle dépend des caractéristiques des particules de la matrice poreuse comme sa composition et sa charge. Elle peut être reliée à l'énergie libre en milieu bulk à travers l'angle de contact entre le liquide, le gaz et les particules solides, θ [98]:

$$\Delta G^* = \Delta G((2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

L'angle de contact s'exprime en fonction des tensions interfaciales entre les particules minérales et le liquide γ_{ml} , entre l'hydrate et le liquide γ_{hl} , et entre les particules minérales et l'hydrate γ_{mh} :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ml} - \gamma_{mh}}{\gamma_{hl}} \quad (8)$$

Dans des conditions de pression et de température fixées, les molécules passent continuellement d'une phase à l'autre, et il est nécessaire d'atteindre une taille de cristal critique pour engendrer un noyau stable pour la croissance de l'hydrate [136, 137]. La croissance des cristaux d'hydrates peut se faire par envahissement des pores voisins ou déplacement des particules du sédiment pour augmenter le volume de l'espace des pores [132].

Des études expérimentales antérieures ont montré que les propriétés thermodynamiques et cinétiques des hydrates de gaz dans les milieux poreux étaient sensiblement différentes de celles des hydrates en bulk [138-142]. De nombreux facteurs sont impliqués et jouent un rôle déterminant, notamment, la chimie de surface et la taille des pores. En effet, la chimie de surface affecte la mouillabilité des pores par l'eau. La Figure 7 montre un scénario de simulation de dynamique moléculaire proposé par Nguyen *et al.*[141] de distribution d'eau et de méthane dans les pores de surface hydrophobes ou hydrophiles. D'après ce scénario, les pores très hydrophobes ou très hydrophiles inhibent la formation d'hydrates de méthane à cause d'un contact gaz-liquide insuffisant. En effet, les auteurs expliquent que les pores à surface très hydrophobe peuvent ne pas être mouillés par l'eau à cause d'une faible tension de surface. A contrario, les pores à surface très hydrophiles sont totalement mouillés par l'eau et ne permettent pas une présence de phase gazeuse à l'intérieur des pores. Finalement, les auteurs soulignent que la formation des hydrates dans des pores à surface modérément hydrophiles est favorisée grâce à un meilleur contact des phases gaz-liquide. Les particules de silice (comme le sable de silice et les billes de silice) sont considérées comme des particules fortement hydrophiles. Certains travaux de la littérature montrent que la saturation en eau, dans ces milieux, joue un rôle important dans les mécanismes de formation des hydrates de gaz [143, 144]. Certains matériaux comme le sable et le verre peuvent subir un traitement chimique dans le but de contrôler l'affinité de leur surface vis-à-vis de l'eau avant utilisation [145].

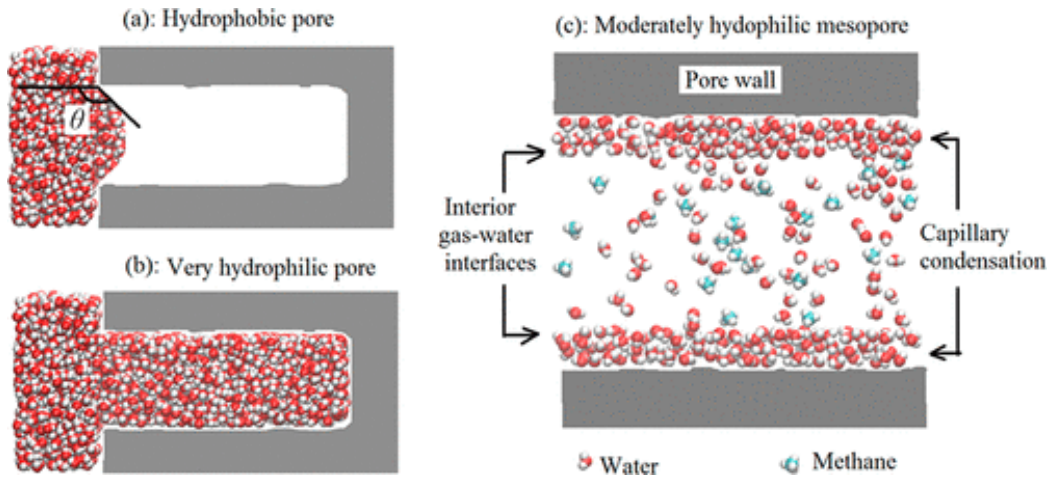


Figure 7 : Scénario de distribution de l'eau dans des pores à chimie de surface différente : (a) surface très hydrophobe, (b) surface très hydrophile, (c) surface modérément hydrophile [141].

La taille des pores et la taille des particules sont d'autres facteurs importants pour la formation et la dissociation des hydrates dans des milieux poreux [146-156]. Elle contrôle la surface spécifique, et joue un rôle sur le mouillage de cette surface par l'eau et sur la capillarité. La taille des pores doit également être suffisamment importante pour permettre la formation de *nuclei* d'hydrates. À titre d'exemple, la taille d'une petite cage d'hydrate de gaz simple est de 0,79 nm et celle d'une grande cage est de 0,86 nm [47]. Une structure d'un *nucleus* d'hydrate contient plusieurs cages, pour cela, les micropores avec un diamètre $\phi \leq 0,7$ nm ne permettent pas la formation de *nuclei* d'hydrates.

En conclusion, les mécanismes de formation et dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux sont contrôlés par des facteurs clés liés à la nature du milieu poreux. Dans cette section, une introduction sur l'influence de certains facteurs (la chimie de surface du milieu poreux, la taille des pores et la taille des particules) a été donnée. Une synthèse bibliographique plus détaillée sera abordée dans le chapitre II, en incluant l'influence d'autres facteurs comme la saturation en eau, le débit d'injection de gaz et la morphologie du milieu poreux. La formation des hydrates de gaz semble être favorisée par des surfaces modérément hydrophiles. Les mécanismes de formation et dissociation des hydrates de gaz contrôlés par les caractéristiques du milieu poreux sont jusqu'à ce jour peu compris.

I.2.2 Équilibre de phases des hydrates de gaz en milieu poreux

Le diagramme thermodynamique montre les domaines de stabilité des différents équilibres de phases. La transition de phases en équilibre se fait le long de la courbe

d'équilibre thermodynamique TEC (Thermodynamic Equilibrium Curve). Le comportement et les propriétés macroscopiques de la phase hydrate dépendent de la taille et la nature de la molécule de gaz invitée. En exemple, la Figure 8 représente deux diagrammes d'équilibre thermodynamique des hydrates de (a) méthane [157] et de (b) dioxyde de carbone [158] en milieu bulk :

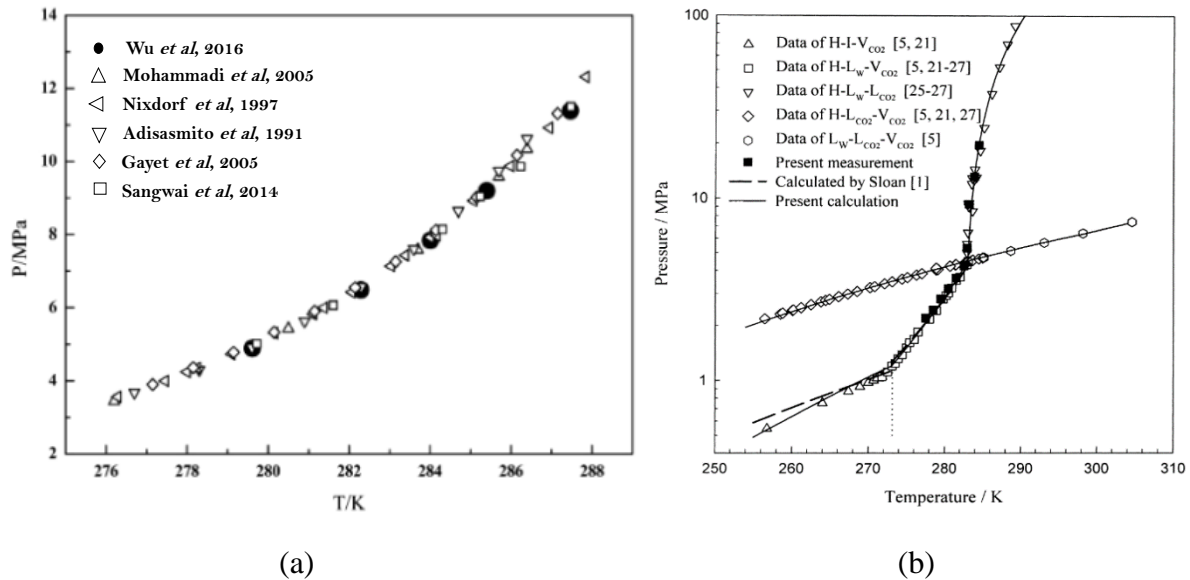


Figure 8 : Courbe d'équilibre thermodynamique de stabilité des hydrates de (a) méthane CH_4 [159] et de (b) dioxyde carbone CO_2 [158] dans un milieu aqueux (bulk).

Sur les marges continentales, les hydrates de gaz se forment en milieu sédimentaire sableux et argileux caractérisé comme des particules de petite taille de grains « Fine-grained Sediments » généralement avec un diamètre moyen très faible autour de $0,1 \mu\text{m}$ [146, 156]. Plusieurs études ont examiné l'influence des pores et de l'eau interstitielle sur les conditions de stabilité thermodynamique des hydrates de gaz [146, 160-162]. Un effet inhibiteur de la stabilité des hydrates est attribué aux effets capillaires des pores de petit diamètre (semblables aux sédiments naturels) qui agissent sur l'activité de l'eau. Handa et Stupin [154] ont été les premiers à étudier le comportement thermodynamique des hydrates de méthane et de propane dans des mésopores de billes de silice d'un diamètre de 7 nm . Ils ont montré un déplacement des conditions de stabilité des hydrates par rapport aux milieux bulk vers des pressions plus élevées pour la même température, et des températures plus basses pour la même pression. En effet, les auteurs ont noté une augmentation relative de la pression de dissociation comprise entre 20 et 40 % pour l'hydrate de méthane dans un domaine de température compris entre 263 et 276 K. Uchida *et al.* [153] ont examiné les conditions d'équilibre des hydrates de méthane, de dioxyde de carbone et de propane dans des billes de verre de différentes tailles de pores (allant de 4 à 100 nm). Ils ont confirmé que les conditions d'équilibre des hydrates

dépendent du diamètre des pores et sont prédites par le changement de l'activité de l'eau par rapport au milieu bulk. La Figure 9 illustre l'influence de la taille des pores sur la courbe d'équilibre des hydrates de méthane [157]. Les données sont collectées à partir de différentes études expérimentales, TEC1 correspond aux conditions d'équilibre dans l'eau en bulk. Les courbes de TEC2 jusqu'à TEC7 correspondent aux courbes d'équilibre dans des conditions de milieux poreux avec un diamètre de pore décroissant, allant de $d_p = 101,3$ nm à $d_p = 6$ nm respectivement.

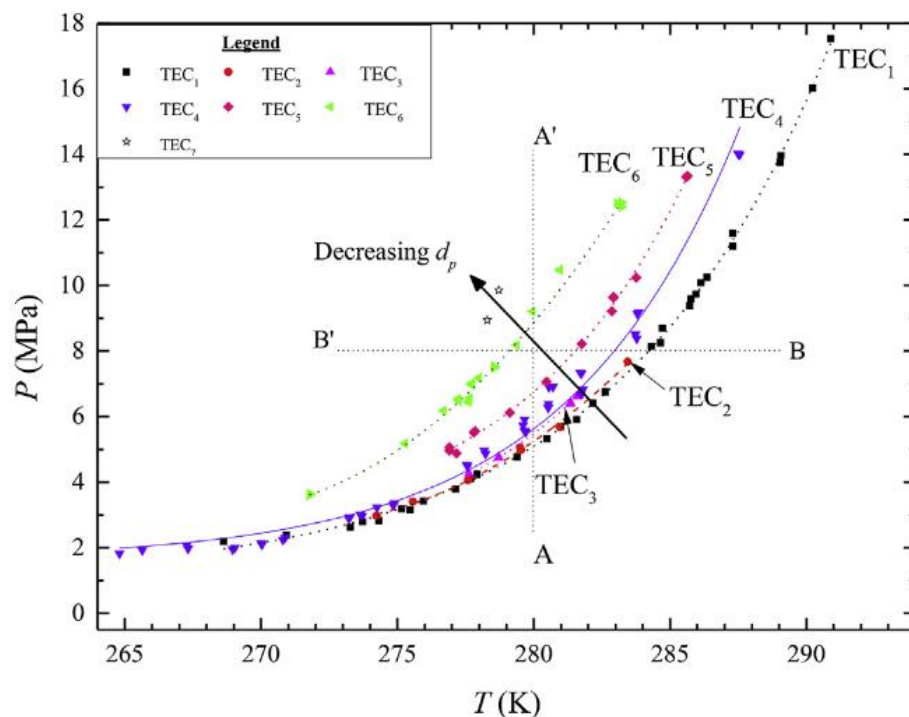


Figure 9 : Influence du diamètre des pores sur la courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de méthane CH_4 : TEC1 = milieu aqueux de référence, TEC2 = 101,3 nm, TEC3 = 49,75 nm, TEC4 = 30,5 nm, TEC5 = 15 nm, TEC6 = 9,2 nm, TEC7 = 6 nm [157].

À travers cette figure, les auteurs ont montré une réduction de la température d'équilibre à pression constante des hydrates de méthane. En effet, sur la ligne BB' la température d'équilibre pour une pression constante de 8 MPa diminue d'environ 5 K en passant d'un milieu aqueux (TEC1) à un milieu poreux avec des tailles de pores de 9,2 nm (TEC6). De même, sur la ligne AA', la pression d'équilibre augmente de 7 MPa (TEC1) à 9 MPa (TEC2) pour une température constante de 280 K. Il est également intéressant de constater que cet écart augmente avec la diminution de la taille des pores (Figure 9).

Yang *et al.*[163] ont rapporté dans la Figure 10 les conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates de CO_2 dans différents milieux poreux : des billes de verre à

trois tailles de particule (BZ-01 : 0,105-0,125 mm, BZ-02 : 0,117-0,250 mm et BZ-04 : 0,350-0,500 mm), un mélange de billes de verre et d'argile (0,125-1.0 mm), et billes de silice (0,42-0,84 mm). Les auteurs ont également rapporté les résultats obtenus par Smith *et al.*[164] sur les billes de silice avec une taille de pores de 5 nm, ainsi que les conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ dans un milieu aqueux (bulk) étudié par Deaton *et al.* [13]. Yang *et al.* [163] montrent dans Figure 10 que la présence d'un milieu poreux affecte les conditions d'équilibre de phase des systèmes CO₂-eau-hydrate. Les auteurs expliquent ces résultats par l'effet d'une résistance supplémentaire due à la tension de surface capillaire, qui entraîne une baisse de l'activité de l'eau et affecte l'état d'équilibre des hydrates. Dans une étude menée par Turner *et al.* [165] sur les conditions d'équilibre des hydrates de méthane dans des sédiments naturels, les auteurs ne discernent aucun déplacement des conditions d'équilibre pour des tailles de pores supérieures à 60 nm. Ils concluent que pour ces conditions de taille de pores, les effets de la force capillaire sur les conditions d'équilibre deviennent très faibles et peuvent être ignorés.

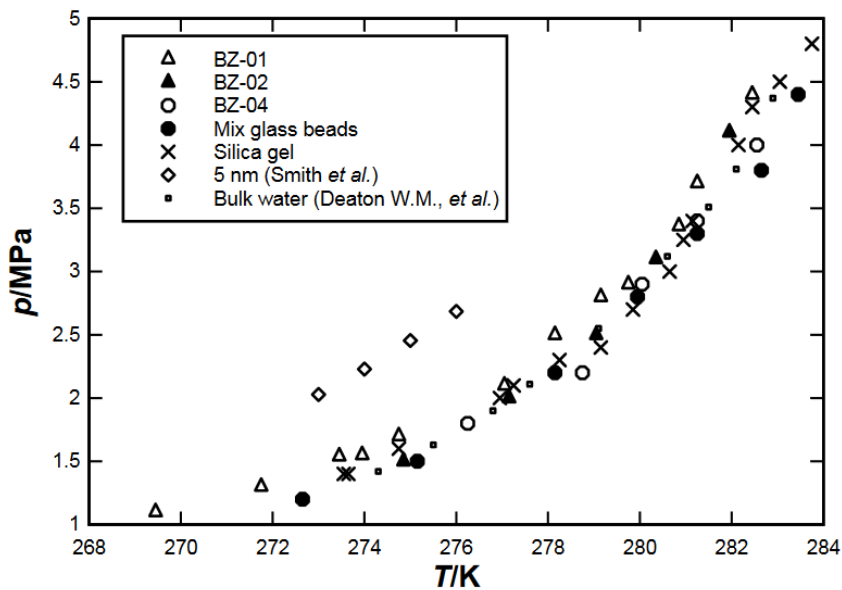


Figure 10 : Courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates de dioxyde de carbone CO₂ dans des billes de verres avec trois tailles de particule BZ-01, BZ-02 et BZ-04, ainsi qu'un mélange de billes de verre et d'argile [163] Dans cette figure sont rapportés également les résultats d'autres travaux de la littérature : Smith *et al.* [164] (billes de silice), Deaton *et al.* [166].

Uchida *et al.*[153] ont étudié les conditions d'équilibre des hydrates de dioxyde de carbone dans des billes de verre pour différentes tailles de pores : 10 nm, 30 nm, 50 nm et 100 nm. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 4:

Tableau 4 : Conditions d'équilibre thermodynamique de dissociation des hydrates de CO₂ dans des billes de verre à différentes tailles de pores [153].

10 nm		30 nm		50 nm		100 nm	
T_a (K)	P_a (MPa)	T_a (K)	P_a (MPa)	T_a (K)	P_a (MPa)	T_a (K)	P_a (MPa)
274,4	2,31	275,7	1,82	275,2	1,65	272,5	1,20
277,5	3,74	278,3	2,59	278,9	2,61	276,0	1,76
		281,2	3,92	281,4	3,73	276,2	1,79
				282,7	4,60	278,3	2,37
						279,6	2,85
						281,2	3,46

Les auteurs montrent que le domaine de stabilité des hydrates de dioxyde de carbone se réduit avec la diminution de la taille des pores. En effet, dans des conditions de températures proches entre de 277-278 K, les auteurs ont noté que la pression d'équilibre augmente d'environ 1,4 MPa avec diminution de la taille des pores des billes de silice de 100 à 10 nm.

Nous avons vu précédemment que les deux gaz, méthane et dioxyde de carbone, forment des hydrates de même structure sI, et donc de paramètres de mailles similaires [2]. Cependant, les hydrates de méthane présentent des conditions thermodynamiques de stabilité relativement plus élevées comparées aux hydrates de dioxyde de carbone. En effet, à une température de 276 K, la pression d'équilibre des hydrates de méthane est d'environ 3,4 MPa, alors que celle des hydrates de dioxyde de carbone est d'environ 1,6 MPa. L'écart entre les deux pressions d'équilibre à cette température est de 1,8 MPa. De plus, dans un domaine de température allant de 237 à 283 K, l'écart entre les deux pressions d'équilibre des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone est compris entre 1,5 et 2,6 MPa [167]. À titre comparatif, il semble intéressant de noter, à partir des résultats rapportés précédemment par Malagar *et al.* [157] et Uchida *et al.* [153], que dans des conditions de températures proches entre 277 et 278 K, et de taille de pores proches de 10 nm (Tableau 4 et TEC6 dans la Figure 9), l'écart de pression par rapport aux conditions de stabilité en milieu bulk pour les hydrates de CH₄ ($\Delta P = 2,2$ MPa), est plus élevé que pour les hydrates de CO₂ ($\Delta P = 1,6$ MPa). Cet écart est moins prononcé pour des tailles de pores plus élevées. Ceci suggère qu'il existe une différence de comportement des hydrates de méthane par rapport aux hydrates de dioxyde de carbone dans les milieux poreux avec des tailles de pores de l'ordre du nanomètre. Les différences de comportement des hydrates de méthane par rapport aux hydrates de dioxyde de carbone résultent des différences de propriétés physico-chimiques de ces deux composés (compressibilité, facilité de liquéfaction, forces de dispersion de London, hydrophobicité, etc).

I.2.3 Solubilité du gaz en milieu bulk et poreux

La stabilité des hydrates nécessite des conditions de haute pression et basse température, mais également, une saturation en gaz, voire une sursaturation du milieu aqueux. En l'absence d'hydrates, la loi d'Henry montre que la solubilité des gaz dans l'eau augmente avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température. Le Tableau 5 représente les valeurs de solubilité du méthane et du dioxyde de carbone [167]. La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est environ 10 fois plus importante que celle du méthane.

Tableau 5 : Solubilités du méthane et du dioxyde de carbone dans l'eau en présence et en absence d'hydrates

Milieu	Soluté	Concentration (mol.kg ⁻¹)		
		3 MPa, 273 K	6,6 MPa, 274 K	10 MPa, 285 K
H ₂ O (sans hydrates)	CH ₄	0,11*	0,12*	0,13*
	CO ₂	1,39* (0,025 mol.mol ⁻¹)	1,66* (0,030 mol.mol ⁻¹)	1,72
H ₂ O (avec hydrates)	CH ₄	0,060	0,063	0,116
	CO ₂	0,89 (0,016 mol.mol ⁻¹)	0,83 (0,015 mol.mol ⁻¹)	Hors zone de stabilité

**Ces valeurs sont des extrapolations de la solubilité en absence d'hydrates à de faibles températures [167]*

Ainsi en milieu bulk :

- En absence d'hydrate, la diminution de la température favorise le passage du gaz de la phase vapeur vers la phase liquide, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration du gaz dans la phase liquide (Figure 11, a). D'un point de vue thermodynamique (Figure 11, b), un refroidissement du système en absence d'hydrates (à droite de la courbe d'équilibre thermodynamique), se traduit par une augmentation de la fraction du gaz dans la phase liquide (intersection avec une isofraction plus élevée, du point A au point B).
- En présence d'hydrates, la diminution de la température du système favorise le passage du gaz dissout dans la phase hydrates. Par conséquent, la concentration du gaz dissout diminue. Sur la Figure 11, b la diminution de la température en présence d'hydrates suit la courbe d'équilibre, et va dans le sens décroissant des isofractions (trajectoire du point C au point D), ce qui traduit une diminution de la concentration du gaz dissout dans la phase liquide. Cette diminution de la concentration engendre le

passage du gaz de la phase vapeur vers la phase liquide afin de compenser la quantité consommée par les hydrates.

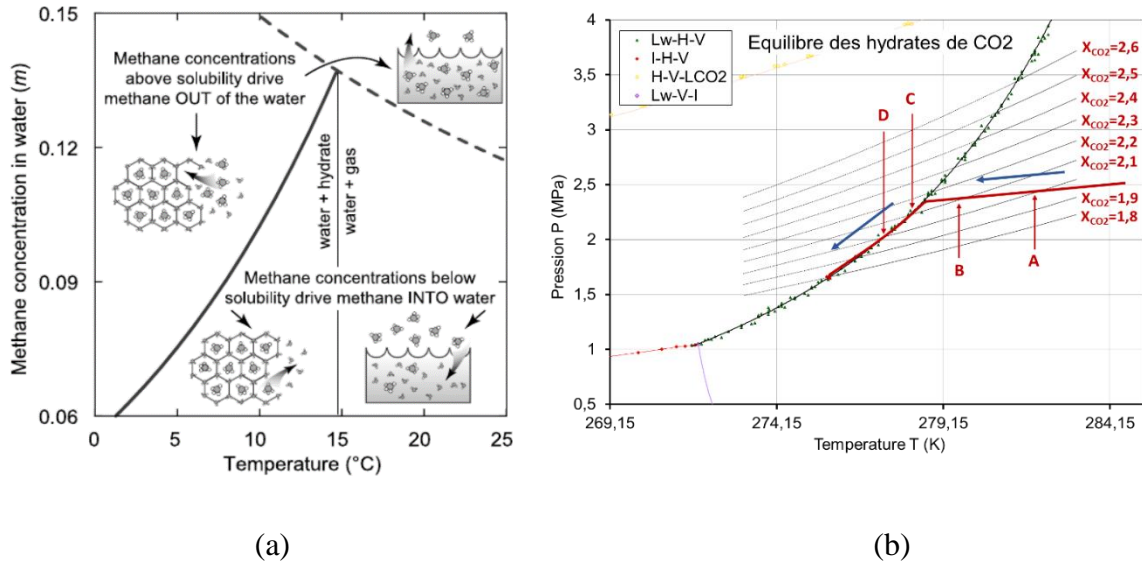


Figure 11 : (a) Courbe de concentration du méthane dans la phase liquide dans l'eau à pression constante (12 MPa) en présence d'hydrates (courbe noire continue), et en absence d'hydrates (courbe discontinue) [168], (b) courbe d'équilibre des hydrates de CO₂ et schéma explicatif de l'évolution des iso fractions en absence et en présence d'hydrates.

Phan *et al.* [169] ont étudié la solubilité du méthane dans l'eau confinée entre deux surfaces de silice parallèles (1 nm de largeur) en utilisant la simulation moléculaire dynamique à une température constante de 300 K et pour une pression de méthane croissante dans les pores. Les résultats montrent que des espaces d'échelle nanométrique entre deux surfaces de silices stimulent une structuration/organisation des molécules d'eau confinées dans les pores en augmentant la pression capillaire et en favorisant la formation de « clusters » d'hydrates instables. Cela se traduit par une augmentation de la solubilité du méthane dans l'eau par rapport à celle dans l'eau bulk. Cet effet disparaît avec l'augmentation de la taille. Cependant, nous avons vu précédemment que la formation des hydrates dans les pores d'échelle nanométrique est plus difficile en raison du déplacement des conditions de stabilité vers des pressions plus élevées et des températures plus faibles. Une solubilité plus élevée ne traduit pas forcément une formation plus facile des hydrates.

I.2.4 Type de formation à l'échelle du pore et morphologie (pore habits)

Le type de formation dans les pores traduit le mode d'évolution des hydrates dans l'espace interstitiel. Il existe 3 principaux types de formation des cristaux d'hydrates dans les pores de la matrice sédimentaire (Figure 12, Figure 13, Figure 14) : le pore-filling, le load-bearing et le

cementing. Ils dépendent du mode d'invasion de l'eau et du gaz dans les pores, de la taille et de la nature des grains du sédiment et des mécanismes de nucléation et de croissance des hydrates [41, 168, 170-174].

I.2.4.1 « Pore filling »

Dans ce type de formation, les hydrates occupent l'espace des pores sans mettre en contact les grains du sédiment entre eux (Figure 12) avec un taux de saturation d'hydrates inférieur à 25 %. Dans ce cas, les hydrates affectent la rigidité du sédiment, les propriétés de transport du fluide, notamment la perméabilité, sans affecter de façon significative la stabilité mécanique de la matrice.

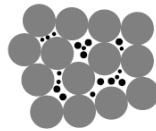


Figure 12. Formation d'hydrates en « pore filling »

I.2.4.2 « Load bearing »

Les hydrates formés relient les grains entre eux (Figure 13) et contribuent à la stabilité mécanique du sédiment. La formation en « pore filling » peut se transformer en « load bearing » quand la saturation en hydrates se situe entre 25 % et 40 % [173, 175].

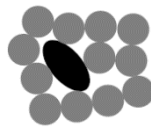


Figure 13. Formation d'hydrates en « load bearing »

I.2.4.3 « Cementing »

Les hydrates formés relient les grains entre eux (Figure 14). Ce type de formation affecte davantage les propriétés mécaniques du sédiment. Les degrés de saturation en hydrates formés en « cementing » sont estimés entre 13 et 22 % [173, 175].



Figure 14 : Formation d'hydrates en « cementing »

Les processus de nucléation et croissance des hydrates de xénon ont été étudiés en utilisant la tomographie par rayons X à haute résolution. Chaouachi *et al.* [133] ont formé des hydrates dans différentes matrices sédimentaires à partir d'eau pure et d'eau enrichie en gaz (eau utilisée après une première formation d'hydrates). Ils montrent ainsi que la distribution des hydrates dans les pores dépend du scénario de formation, et aussi du degré de saturation en eau. Ce qui ne change pas dans tous les scénarios étudiés est la préférence des hydrates à maintenir une microcouche d'eau à l'interface entre les hydrates et les particules de la matrice poreuse comme illustré dans la Figure 15 (cercles rouges) :

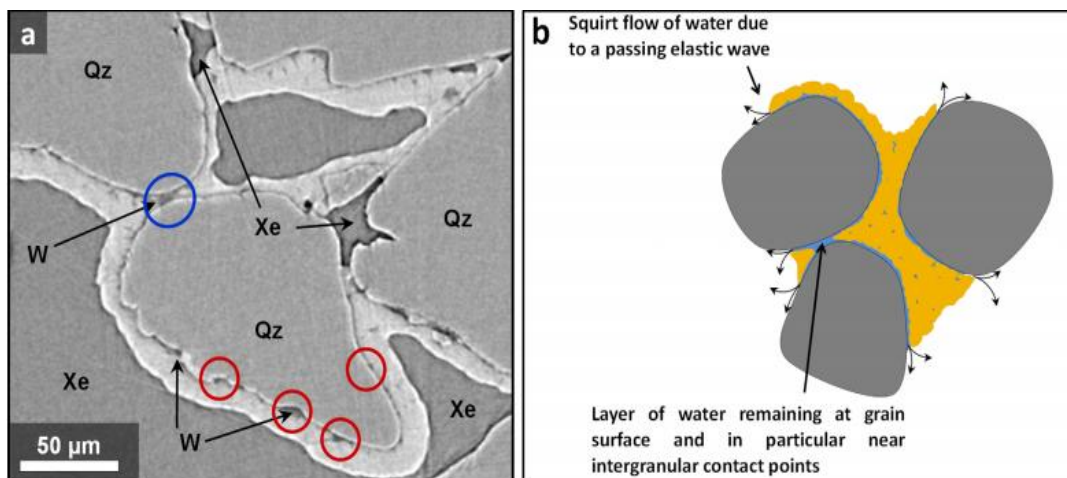


Figure 15 : Image tomographique et schéma illustrant la formation d'hydrates dans les pores de la matrice sableuse et la formation de microcouches d'eau à l'interface avec les particules [133]

À l'échelle macroscopique du sédiment, on peut trouver trois morphologies distinctes selon la disponibilité de l'eau et du gaz [2, 176, 177]:

- Les hydrates de gaz disséminés dans le sédiment. Cette morphologie est retrouvée dans des sédiments sableux. Ces hydrates ont tendance à se dissocier plus facilement, en raison de leur forme dispersée dans le sédiment [178].
- Les hydrates sous forme de lentilles, de veines ou fractures, qui sont séparés par des couches de sédiment comme montré dans la Figure 16
- Les hydrates sous forme de nodules, comme montrés dans la Figure 16

Ces deux dernières morphologies sont retrouvées plutôt dans les sédiments argileux.

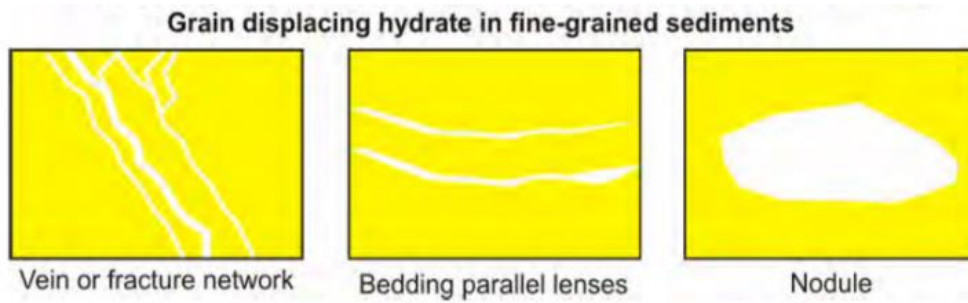


Figure 16 : Illustration des différentes morphologies des hydrates dans les matrices poreuses

Ces différentes morphologies d'hydrates nous informent sur l'interaction entre les hydrates et le milieu poreux et comment elles affectent les propriétés mécaniques du sédiment. Leur étude est importante afin d'identifier l'impact de la formation des hydrates dans les sédiments, ainsi que la nature de la perturbation qui peut se produire suite à la dissociation de ces réservoirs d'hydrates [178]. Donc, il est aussi très important d'identifier les facteurs qui peuvent affecter la distribution de l'eau et du gaz dans le sédiment avant et après la formation d'hydrates.

I.3 Application des hydrates de gaz

Les hydrates de gaz ont longtemps eu une connotation négative en raison des problèmes qu'ils causent dans l'industrie pétrolière. Durant plusieurs années, les recherches sur les hydrates de gaz ont significativement augmenté pour des applications en géoscience afin d'étudier les hydrates naturels ou bien des applications en génie des procédés comme pour la séparation et capture de gaz, traitement de l'eau, ou encore la production et le stockage de l'énergie thermique. Cette section présente en détail les deux applications auxquelles nous nous intéressons dans cette thèse ; les hydrates en milieux sédimentaires naturels et le stockage de l'énergie thermique.

I.3.1 Hydrates de gaz en milieux sédimentaires naturels

Les hydrates de gaz naturels s'accumulent dans les sédiments des marges continentales et dans le permafrost des régions polaires [20, 36, 38, 39, 43], comme illustré sur la Figure 17 :

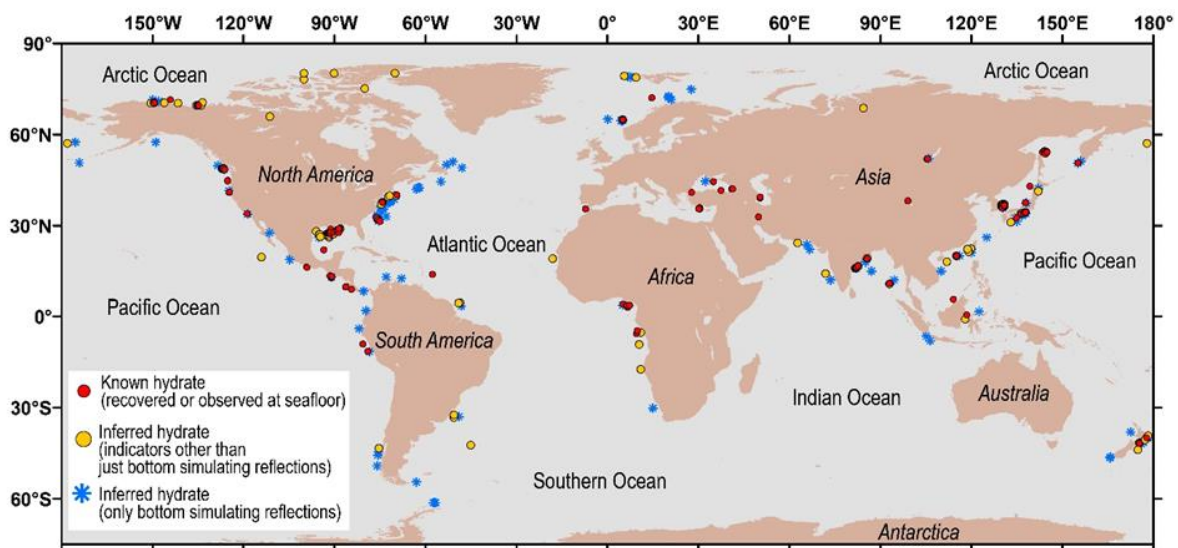


Figure 17 : Carte globale de localisation de réservoirs d'hydrates découverts : (points rouges) hydrates de gaz récupérés ou observés (points jaunes et symboles bleus) hydrate de gaz déduits à la fin de 2019 à partir de la base de données préliminaire de l'U.S. Geological Survey [42].

I.3.1.1 Origine du gaz dans les sédiments marins

Les hydrates naturels renferment du gaz naturel d'origine microbienne ou thermogénique, car ce sont les deux voies de génération de gaz naturels au niveau des marges et du permafrost [179-184]. Le gaz microbien résulte de la transformation microbienne de la matière organique dans le sédiment peu profond [185, 186]. Il est constitué de méthane à plus de 99 %-mol.

C'est le constituant le plus fréquemment rencontré dans les dépôts d'hydrates, d'où leur appellation d'hydrates de méthane [29, 30, 45, 182, 187, 188]. Il existe également des hydrates dont l'origine du gaz est thermogénique [32, 189-193], c'est-à-dire résultant du craquage thermique de la matière organique dans les couches profondes de la colonne sédimentaire [32, 191, 194]. Les hydrates dont l'origine du gaz est thermogénique sont moins fréquents, et se caractérisent souvent par une fraction importante d'hydrocarbures plus lourds (de l'éthane aux isomères du pentane, voire certains isomères de l'hexane : C2+) [189, 191].

I.3.1.2 Zones de stabilité des hydrates

La présence de dioxyde de carbone CO₂, de sulfure d'hydrogène H₂S, d'éthane et/ou propane déplace la courbe de stabilité des hydrates de méthane vers des températures plus élevées, ce qui a pour effet d'augmenter le domaine de stabilité des hydrates. La Figure 18 montre, à titre d'exemple, cet effet dans les diagrammes des phases pour les mélanges méthane-éthane. Cependant, l'augmentation de la salinité du fluide dans les pores formant les hydrates déplace la courbe de stabilité vers des températures plus basses/pressions plus élevées en diminuant ce domaine de stabilité [195].

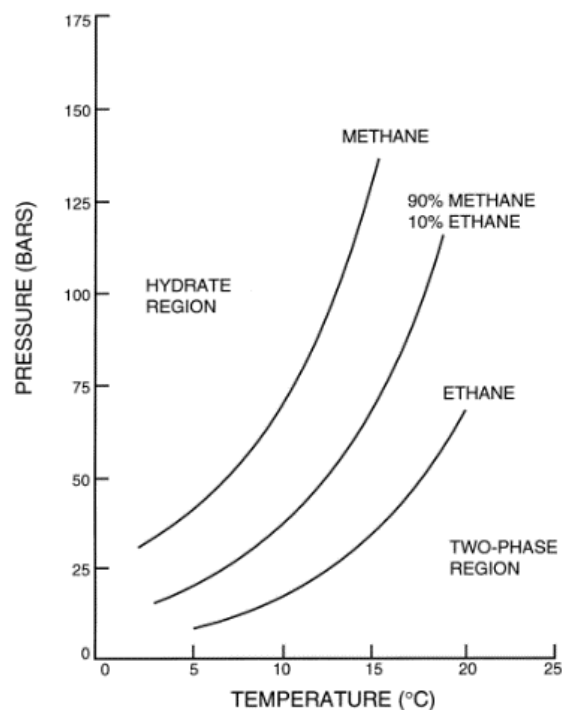


Figure 18 : Zone de stabilité température-pression des hydrates de différents gaz [196].

La formation d'hydrates de gaz est, en général, limitée aux marges continentales, aux mers fermées et aux lacs. La Figure 19 montre les zones de stabilité des hydrates de gaz (GHSZ)

dans les sédiments marins. Elle montre également que la présence d'autres gaz ou bien d'ions (par exemple Na^+ , Cl^-), déplace la limite de la zone de stabilité vers des pressions plus ou moins élevées (les flèches rouges indiquent la direction du déplacement de la GHSZ).

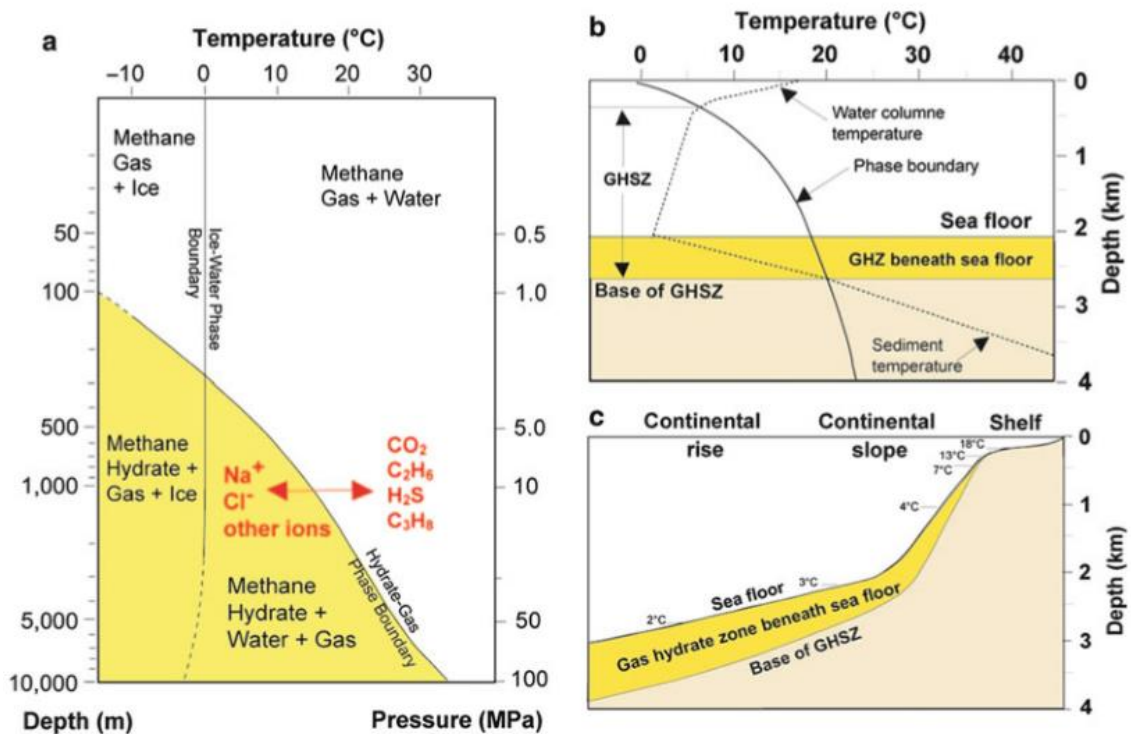


Figure 19 : Limites de stabilité des hydrates de méthane (jaune) et du méthane libre (blanc) dans les sédiments marins. La présence d'autres gaz ou bien d'ions déplace cette limite de stabilité [195]

La nucléation et la croissance des hydrates de gaz dépendent également d'autres paramètres comme la nature du sédiment, la taille des pores, la configuration spatiale des particules du sédiment, la salinité de l'eau interstitielle et la perméabilité du sédiment [157].

I.3.1.3 Récupération d'énergie à partir de réservoir d'hydrates

Les réservoirs d'hydrates de gaz des marges continentales et des régions du permafrost représentent une source d'énergie potentielle et un moyen de stockage du dioxyde de carbone CO_2 [197]. Toutefois, il convient de noter qu'il existe une différence fondamentale entre les estimations de la quantité totale d'hydrates de méthane existant sur terre et les ressources en hydrates techniquement récupérables et viables économiquement [188]. En plus, il est connu que la majorité des hydrates de méthane marins se trouvent dispersés dans les fonds marins et ils sont mélangés avec les sédiments en faibles concentrations.

La Figure 20 illustre les principales stratégies étudiées pour la production de gaz naturel de ces réservoirs d'hydrates de gaz dans le monde. À noter que l'exploitation des réservoirs d'hydrates de gaz dans le but de la production du gaz naturel est interdite, à ce jour, dans le monde, en raison des nouvelles lois de programmation de la politique énergétique du territoire. Toutefois, ces méthodes peuvent également être utilisées pour la dissociation des hydrates de gaz synthétisés aux laboratoires.

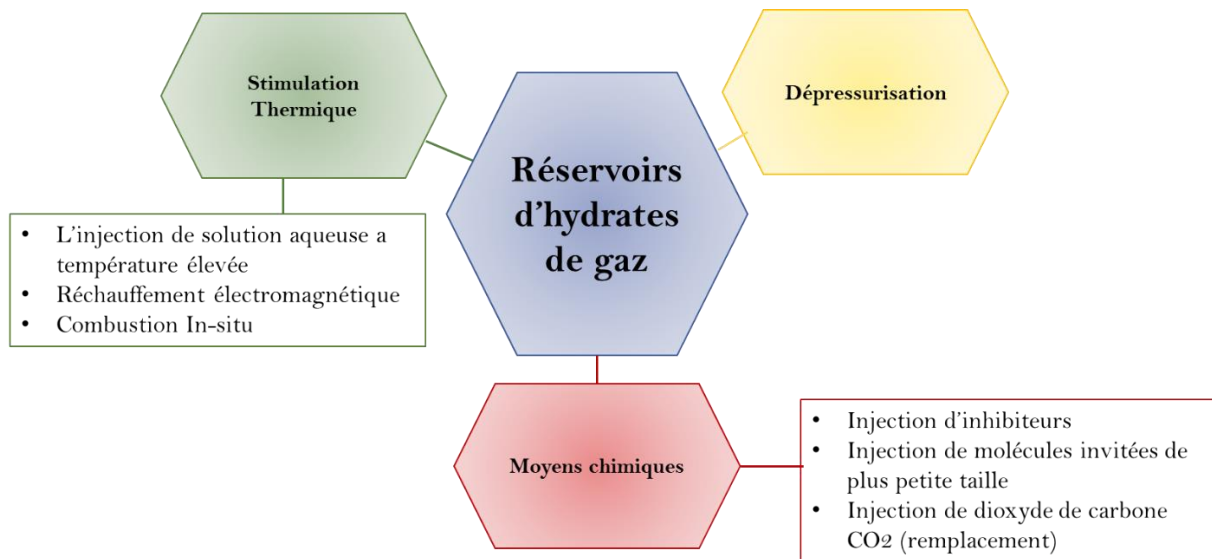


Figure 20 : Schéma illustrant les principales stratégies de production de méthane à partir des réservoirs d'hydrates

La stimulation thermique consiste à augmenter la température afin de porter le système à hydrates hors de sa zone de stabilité par dissociation. Cette augmentation de température induit aussi une augmentation de la pression dans le milieu par libération de gaz qui devient disponible pour une production. Cette méthode dépend des propriétés thermiques du sédiment. Les sédiments des réservoirs visés se composent généralement de sable dont la conductivité thermique est plus élevée que celle de l'eau bulk [198-200]. Différentes méthodes sont étudiées pour la stimulation thermique [23, 201-211]

- (1) l'injection de solution d'eau ou solution saline à forte température ;
- (2) le réchauffement électromagnétique, qui permet d'éviter les pertes de chaleur dues à la transmission par le tube du puits de forage ;
- (3) la combustion in situ, où un mélange air/gaz combustible est introduit dans une cellule de combustion depuis le fond marin via un tube d'injection directement dans la zone de stabilité des hydrates. La chaleur dégagée par la combustion sert à dissocier les hydrates.

Malgré l'efficacité de cette méthode, elle est considérée peu viable économiquement en raison de la quantité d'énergie dépensée pour la récupération du gaz [41].

La méthode de dépressurisation consiste à produire du gaz en diminuant la pression du milieu sédimentaire contenant les hydrates en dessous de la pression d'équilibre sans jouer sur les températures locales. En termes de besoins énergétiques, la technique de dépressurisation consomme moins d'énergie que la stimulation thermique. En raison du caractère endothermique de la dissociation des hydrates, cette méthode peut engendrer une reformation d'hydrates. Un transfert de froid lié à la dépressurisation est donc nécessaire pour éviter cette formation. Plusieurs études suggèrent la combinaison des deux méthodes, dépressurisation et stimulation thermique, afin d'éviter une reformation des hydrates, et ainsi, une diminution du taux de production du gaz [212, 213].

Les moyens chimiques : elle consiste à injecter des inhibiteurs qui agissent en réduisant la zone de stabilité des hydrates vers des pressions plus élevées et des températures plus basses, les rendant ainsi instables aux conditions sédimentaires [214-216]. Il existe deux principaux types d'inhibiteurs, à savoir les inhibiteurs thermodynamiques, qui modifient les conditions d'équilibre des hydrates, et les inhibiteurs cinétiques, qui ralentissent la vitesse de formation des hydrates.

Une autre technique consiste à introduire des molécules invitées de plus petite taille comparées au méthane et qui ont une pression d'équilibre plus élevée (l'azote par exemple) [217, 218], ou encore, l'injection du CO₂ qui permet de coupler le stockage du CO₂ en hydrates à la récupération du méthane [197, 219]

I.3.1.4 Aspects environnementaux des hydrates sédimentaires

Nous avons vu précédemment que les hydrates de gaz représentent l'un des plus importants réservoirs de méthane sur terre. Cependant, en raison du risque important sur l'environnement que peut causer l'exploitation de ces réserves d'hydrates, l'intérêt scientifique et industriel pour les hydrates de gaz se concentre de plus en plus sur la compréhension de ces systèmes naturels complexes, et leur relation avec d'autres phénomènes naturels tels que le réchauffement climatique et la stabilité des fonds marins.

Le méthane est un puissant gaz à effet de serre, environ 86 fois plus que le dioxyde de carbone sur une période de 20 ans [220], et nous pouvons légitimement nous interroger sur les

conséquences des changements environnementaux (climatique) sur la stabilité des hydrates. Ces variations climatiques peuvent perturber la stabilité des hydrates et entraîner la libération du méthane séquestré dans les sédiments [221, 222]. En effet, des émissions importantes de méthane issues de la décomposition des hydrates dans la colonne d'eau ont été observées dans plusieurs sites tels que la mer Noire, et les marges étatsuniennes et norvégiennes [221, 223-225].

Le méthane ainsi libéré peut potentiellement traverser la colonne d'eau et être libéré dans l'atmosphère en quantité plus ou moins importante [226]. Un tel scénario a été proposé pour expliquer le climat passé [227-229]. Toutefois, une fois dans la colonne d'eau, le méthane subit des transformations physico-chimiques (dilution, dégradation) qui limitent son transfert vers l'atmosphère [230-233]. Son oxydation par les microorganismes présents conduit à la formation d'ions bicarbonates ; lequel pourrait contribuer à l'acidification des océans [234-236].

La Figure 21 présentée par Ruppel *et al.* [220] montre que la quantité de méthane susceptible d'atteindre l'atmosphère est limitée par des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques se passant dans les sédiments ou bien la colonne d'eau.

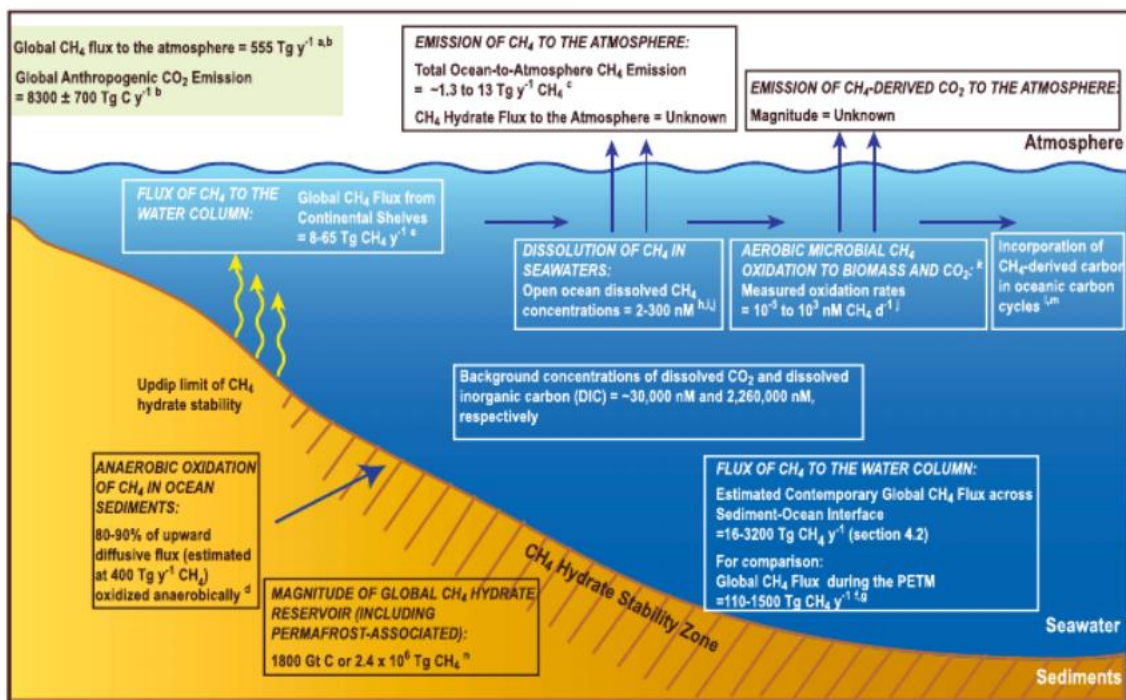


Figure 21 : Schéma explicatif du devenir du méthane libéré par les hydrates, et les différents phénomènes physiques, chimiques et biologiques par lesquels ce méthane passe et qui peut limiter la quantité libérée dans l'atmosphère [220]

La décomposition des hydrates de méthane peut conduire à une déstabilisation du fond marin en raison de la perte/ l'absence de cohésion lorsque les hydrates s'accumulent en mode « load-bearing » ou « cementing », et cela peut conduire à la génération d'une pression excessive dans les pores [237-242]. Cependant, la dissociation des hydrates en réponse aux forces motrices naturelles est un processus relativement lent. Il est possible que très peu d'évènements de glissements de fonds marins aient été précédés par un processus relié à la dissociation des hydrates [41]. Cette dernière est généralement causée par des instabilités thermodynamiques ayant pour conséquence la libération rapide de fluides riches en gaz. La déstabilisation des fonds marins résulte principalement de la dissolution des hydrates. Elle se produit lorsque la concentration du méthane dans l'eau contenue dans les pores est en dessous de la solubilité. Le méthane piégé dans les hydrates se dissout donc afin de permettre l'équilibre thermodynamique. Cette diminution de la concentration du méthane dans la phase aqueuse est causée principalement par le processus biologique d'oxydation du méthane par les microorganismes, au-dessus de la zone de stabilité des hydrates [240, 243-246].

En conclusion, les hydrates de gaz méthane dans la nature sont perçus comme une potentielle source d'énergie importante et abondante. Cependant, l'exploitation de ces réserves reste un défi extrêmement difficile du point de vue technique, économique et environnemental. La caractérisation de ces systèmes naturels au laboratoire est donc une voie intéressante et nécessaire pour mieux comprendre ces systèmes, et appréhender les enjeux énergétiques et environnementaux liés à leur exploitation.

I.3.2 Hydrates de gaz pour les procédés de stockage du froid

Le stockage de froid utilisant un procédé basé sur la formation d'hydrates fait partie des technologies industrielles prometteuses. La production du froid constitue un besoin essentiel dans différents domaines : le conditionnement d'air, le transport, la conservation des aliments, etc. Elle constitue 17 % de l'énergie consommée dans les pays industrialisés et 8 % des émissions de gaz à effet de serre, résultant principalement des fuites de réfrigérants. Le développement de moyens de production et stockage du froid efficaces et plus respectueux de l'environnement constitue un besoin fondamental.

I.3.2.1 La production du froid

Les éléments essentiels qui composent les groupes de réfrigération classiques appelés systèmes directs sont représentés sur la Figure 22:

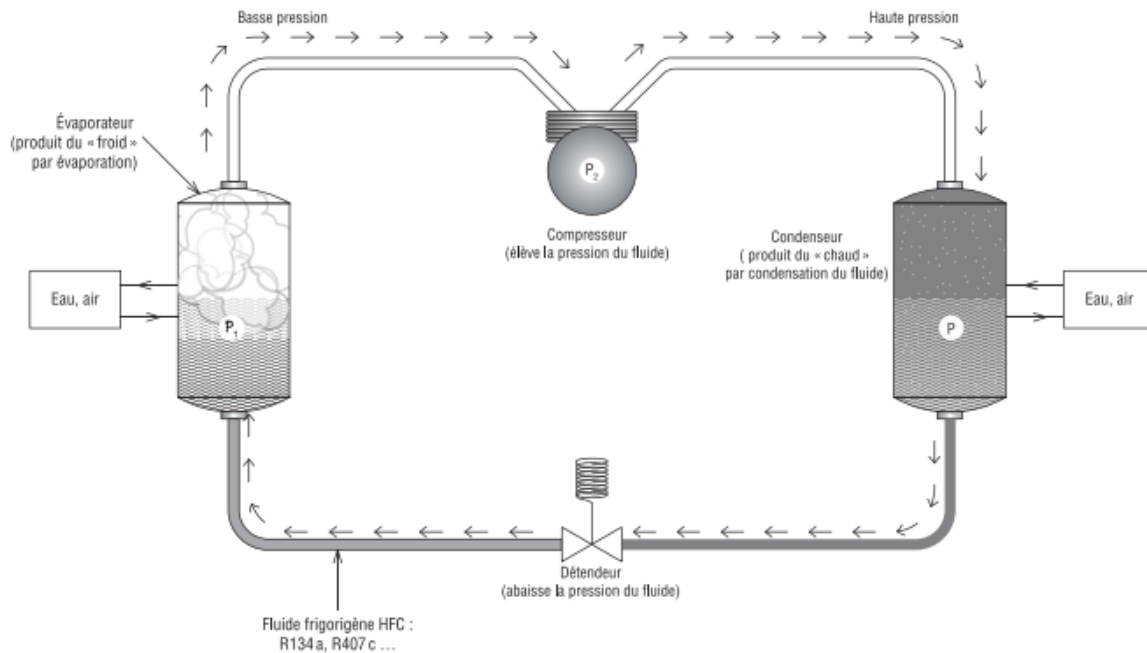


Figure 22 : Schéma du principe de fonctionnement d'un système direct de production du froid

Un fluide frigorigène absorbe la chaleur du milieu à refroidir à basse pression et basse température dans l'évaporateur, et transporte cette énergie via un circuit classique pour la restituer dans le condenseur à plus haute température et plus haute pression. Ces systèmes directs possèdent une efficacité énergétique élevée. Cependant, ils utilisent des fluides frigorigènes néfastes pour l'environnement, comme les CFC (Chlorofluorocarbures), HCFC (hydrochlorofluorocarbures) et les HFC (hydrofluorocarbures). Pour limiter les quantités de fluides frigorigènes mises en jeu, la réfrigération secondaire est une solution intéressante.

I.3.2.2 La réfrigération secondaire

Les systèmes indirects utilisent un fluide caloporteur inerte vis-à-vis de l'environnement appelé fluide secondaire, pour transférer de la chaleur du fluide frigorigène primaire ou de la source de chaleur à l'évaporateur du circuit primaire via un circuit secondaire. Ce fluide est appelé fluide frigoporteur.

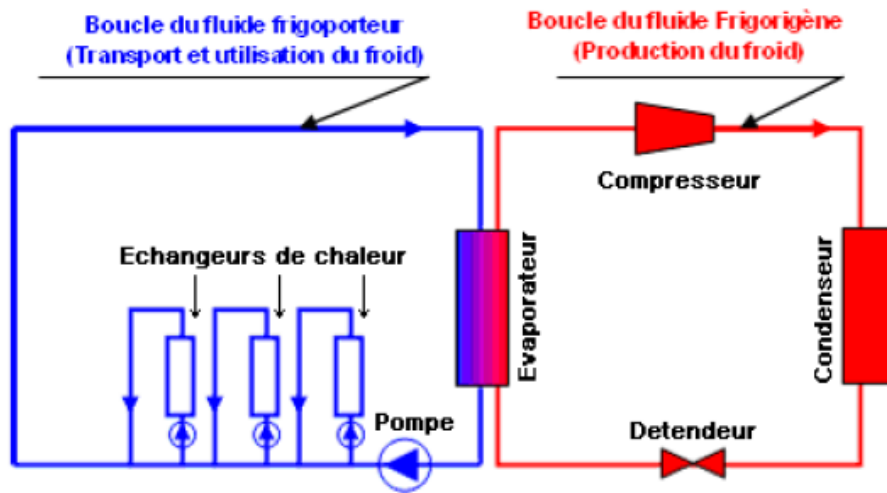


Figure 23 : Système de réfrigération secondaire

La Figure 23 présente un schéma descriptif des systèmes de réfrigération secondaire. Ces systèmes permettent de confiner les fluides frigorigènes et limiter le risque de fuite. Ils nécessitent l'utilisation d'une pompe et d'un échangeur de chaleur supplémentaire, ce qui engendre des pertes exergétiques supplémentaires. Toutefois, le choix d'un fluide frigoporteur présentant une densité énergétique élevée et des propriétés d'écoulement adaptées joue un rôle important dans la réduction de ces pertes exergétiques.

I.3.2.3 Les fluides frigoporteurs

Comme décrit précédemment, un système de réfrigération secondaire requiert l'utilisation d'un fluide autre que le fluide frigorigène. Ce fluide permet de transporter le froid produit au milieu à refroidir grâce à un circuit secondaire. Ces fluides frigoporteurs peuvent être classés en deux catégories :

- Fluides frigoporteurs monophasiques :

L'intérêt porté aux fluides frigoporteurs et la recherche de fluides à haute performance pour les applications à basse température est récent [247-249]. Traditionnellement, les ingénieurs frigoristes font appel à quatre catégories de fluides frigoporteurs pour les usages courants :

- (1) les gaz comme l'air, pour un très grand nombre d'applications (tunnel de surgélation...), ou l'azote, lorsque les niveaux de température sont très bas (notamment pour des températures inférieures à la température du point triple du CO_2) ;

- (2) les saumures qui sont des solutions aqueuses à base de sels inorganiques tels que le chlorure de calcium, le carbonate de potassium ou, plus rarement, le chlorure de sodium pour certains usages alimentaires ;
 - (3) les mélanges d'eau et d'antigel à base d'alcools tels que le monoéthylèneglycol et le propylèneglycol, voire, plus rarement, des mélanges d'eau et d'ammoniaque (eau ammoniacale) ;
 - (4) les hydrocarbures halogénés de type R11 (trichlorofluorométhane (CCl_3F), chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) et trichloroéthylène (CCl_2CHCl)) pour des applications à basse température, mais qui sont des fluides aujourd'hui bannis par les accords de Montréal.
- Fluides frigoporteurs diphasiques

Des évolutions réglementaires récentes ont poussé les ingénieurs frigoristes à réduire l'usage de fluides frigorigènes courants (les HFC, par exemple), et à s'intéresser à de « nouveaux fluides » pour les systèmes de production de froid indirect. Ces fluides présentent des performances énergétiques satisfaisantes à basse température tout en offrant des qualités environnementales acceptables. Plus spécifiquement, la recherche de performances énergétiques élevées amène à l'émergence de fluides frigoporteurs « diphasiques » de deux types distincts :

- Les frigoporteurs diphasiques « liquide-vapeur » : le dioxyde de carbone est le fluide dont l'usage s'est le plus développé ces dernières années.
- Les frigoporteurs diphasiques « liquide-solide » constitués d'un mélange aqueux et de cristaux de glace ou d'hydrates, ou de paraffines, en suspension et qui peuvent subir un changement de phase avec la variation de la température. Ces matériaux sont appelés matériaux à changement de phase (MCP). Ils peuvent absorber ou dégager de la chaleur durant le changement de phase. Une large diversité de produits existe tant par la nature du composé en solution dans l'eau (alcool, sel...) que par le dispositif technique de production des cristaux.

Il existe plusieurs critères à prendre en compte pour choisir le matériau de changement de phase le mieux adapté pour les applications de production du froid. Parmi ces critères, on peut citer :

- Des conditions thermodynamiques adaptées aux applications visées ;

- Une chaleur latente de changement de phase élevée permettant d'atteindre une densité énergétique élevée et ainsi une efficacité énergétique plus importante ;
- Un faible degré de surfusion ;
- Une bonne conductivité thermique ;
- La non-toxicité du MCP, car l'utilisation de certains produits est soumise à des réglementations et normes à respecter ;
- La disponibilité et le coût du MCP, car le MCP doit être facilement disponible et peu cher pour une utilisation industrielle ;
- Recyclable, car le MCP doit être écologique.

I.3.2.4 Hydrates de gaz pour le stockage d'énergie thermique

Le stockage joue un rôle important dans l'utilisation rationnelle de l'énergie disponible en assurant sa régulation spatiale et temporelle. Il joue également un rôle dans la protection de l'environnement en limitant l'émission de polluants. Les technologies de stockage de froid traditionnelles [250] sont :

- (1) Les systèmes de stockage d'eau réfrigérée « Chilled water storage systems » : L'eau réfrigérée est stockée la nuit dans un réservoir de stockage et, pendant la journée, l'eau réfrigérée provenant du réservoir circule dans le serpentin de refroidissement pour répondre aux besoins de conditionnement d'air. Ces systèmes de stockage ont un avantage économique seulement dans le cas où un très grand volume de stockage est disponible. La température de chargement (stockage) est de 4-6 °C [250].
- (2) Les systèmes de stockage de glace « Ice storage systems » : l'eau est utilisée comme matériau à changement de phase qui permet de gagner en capacité de stockage grâce à la chaleur latente de changement de phase. La glace est formée pour charger le réservoir de stockage en utilisant l'électricité hors pointe, et durant la journée, la glace est déstockée par fusion en absorbant la chaleur de l'environnement extérieur. Ces systèmes n'ont pas forcément une grande efficacité énergétique en raison de la formation de couche de glace sur la surface d'échange thermique qui diminue le coefficient de performance. Afin de remédier à ce problème, des systèmes de stockage de glace dynamique permettent de déplacer la glace du point de sa production en utilisant du gaz chaud. Cependant cette technique diminue également l'efficacité énergétique du procédé. La technologie des coulis de glace formés de cristaux en suspension dans une solution d'alcool ou une solution aqueuse saline en dessous de

0 °C, permet d'optimiser le stockage dynamique de la glace en apportant le minimum de chaleur pour déplacer la glace dans le système. Ces coulis possèdent une grande densité énergétique [248].

- (3) Les systèmes de stockage de sel eutectique « Eutectic salt storage system » : ces milieux représentent un mélange de sels inorganiques, d'eau, d'agents de nucléation et de stabilisation. Dans ces systèmes, la chaleur latente de fusion des sels et la quantité de sels congelée déterminent la capacité énergétique du procédé. La température de changement de phase est comprise entre -40 et environ 1000 °C. Ces systèmes présentent des performances de transfert de chaleur inférieures et un coût d'installation plus élevé (28-43 \$. Kw⁻¹.h⁻¹) comparé aux systèmes de stockage par eau réfrigérée (8.5-28 \$. Kw⁻¹.h⁻¹) et par la glace (14-20 \$. Kw⁻¹.h⁻¹) [251].

Parmi les matériaux à changement de phase qui peuvent constituer une alternative aux coulis de glace, les hydrates de gaz possèdent des propriétés thermodynamiques intéressantes qui permettent d'optimiser les systèmes de production et stockage du froid. En effet, les hydrates de gaz présentent une forte densité de stockage du froid et une grande efficacité de transfert de chaleur, sont peu coûteux et peuvent stocker du froid dans une zone de température adaptée à la climatisation. Tous ces éléments indiquent que les technologies de stockage du froid en utilisant les hydrates de gaz sont prometteuses en termes de coût et d'efficacité énergétique [251]. Le principe des systèmes de stockage de l'énergie thermique utilisant les hydrates de gaz s'appuie sur les transferts de chaleur lors des changements de phase ; autrement dit le caractère exothermique de la formation et celui endothermique de la dissociation.

Le Tableau 6 compare brièvement plusieurs hydrates utilisés comme alternative dans les applications de stockage de l'énergie thermique, leurs points forts et leurs points faibles sont présentés. Pour plus de détails sur les recherches faites sur ces hydrates, le lecteur est invité à se référer à la synthèse réalisée par Cheng *et al* [251] sur les technologies de stockage de l'énergie thermique.

Tableau 6 : Points forts et points faibles de plusieurs hydrates utilisés dans les applications de stockage de l'énergie thermique

Hydrates	Points forts	Points faibles	Quelques solutions proposées
Les hydrates de méthane	<ul style="list-style-type: none"> • Très étudié dans la littérature • Facilité de formation 	<ul style="list-style-type: none"> • Pression d'équilibre très élevée, ne convient pas aux applications de stockage du froid. • Faible solubilité du méthane dans l'eau 	Hydrates mixtes de méthane et de Tétrahydrofurane (THF) => réduction de la Pression d'équilibre
Les hydrates de Cyclopentane	<ul style="list-style-type: none"> • Peu volatile • Basse pression d'équilibre (10-20 kPa à des T=6-12 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Degré de surfusion élevé => difficile à former • Difficilement soluble dans l'eau 	Ajout d'additifs comme le SDS pour : <ul style="list-style-type: none"> - Créer des émulsions - Accélérer la formation - Augmenter l'efficacité
Les hydrates de Fréon (HCFC-141b, CFC-11, HFC-134a...)		<ul style="list-style-type: none"> • Protocole de Montréal : interdiction de l'utilisation des HCFC et CFC • Protocole Kyoto : restriction de l'utilisation des HFC (haut potentiel radiatif) 	Addition du n-butyl-alcool aux HFC-134a diminue le degré de surfusion et augmente la vitesse de formation
Les hydrates de THF	<ul style="list-style-type: none"> • Se forme à pression atmosphérique • Capacité de mélange des molécules avec les molécules d'eau => vitesse de formation plus élevée • Bonnes propriétés rhéologiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Nucléations aléatoires du THF et temps d'induction élevés • Inflammabilité • Toxicité 	Le caractère aléatoire peut être diminué avec des degrés de surfusion élevés

<p>Les hydrates de sel d'alkyl-onium (TBAB, TBPB)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Se forme à pression atmosphérique</i> • <i>Bonnes propriétés rhéologiques</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Inflammabilité</i> • <i>Toxicité</i> 	
<p>Les hydrates de CO₂</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Pas toxique, peu polluants</i> • <i>Utilisé dans plusieurs applications</i> • <i>Chaleur latente élevée : 500 kJ.kg⁻¹</i> <i>^l> glace : 335 kJ.kg⁻¹</i> • <i>Température de changement de phase : 0-10 °C</i> • <i>Pression de formation : 1,5-4,5 MPa < P_{equ} du méthane</i> • <i>Bonnes propriétés rhéologiques</i> <i>[252]</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>P_{equ} relativement élevée (comparé aux autres hydrates cités dans ce tableau)</i> 	<p><i>L'ajout d'additifs => changement des conditions d'équilibre des hydrates de CO₂</i></p>

La sélection des hydrates doit répondre à des critères essentiels pour leur application dans les procédés de stockage du froid :

- Des conditions d'équilibre adaptées et une grande enthalpie de dissociation ;
- Une importante densité de stockage ;
- Des propriétés rhéologiques adaptées ;
- Une conductivité thermique et une solubilité élevée ;
- Un faible degré de surfusion : un degré de surfusion élevé diminue la vitesse de formation et ainsi diminue l'efficacité du système de stockage ;
- Des propriétés chimiques non toxiques et respectueuses de l'environnement ;

Dans ce travail, nous nous intéressons aux hydrates de dioxyde de carbone qui présentent des propriétés adaptées aux applications de production et de stockage du froid. Pour optimiser l'efficacité énergétique des systèmes de stockage du froid utilisant les hydrates de gaz, il est nécessaire d'améliorer le rendement de formation d'hydrates et d'augmenter la densité de stockage. Différentes techniques expérimentales décrites sur la Figure 24 peuvent être utilisées [251].

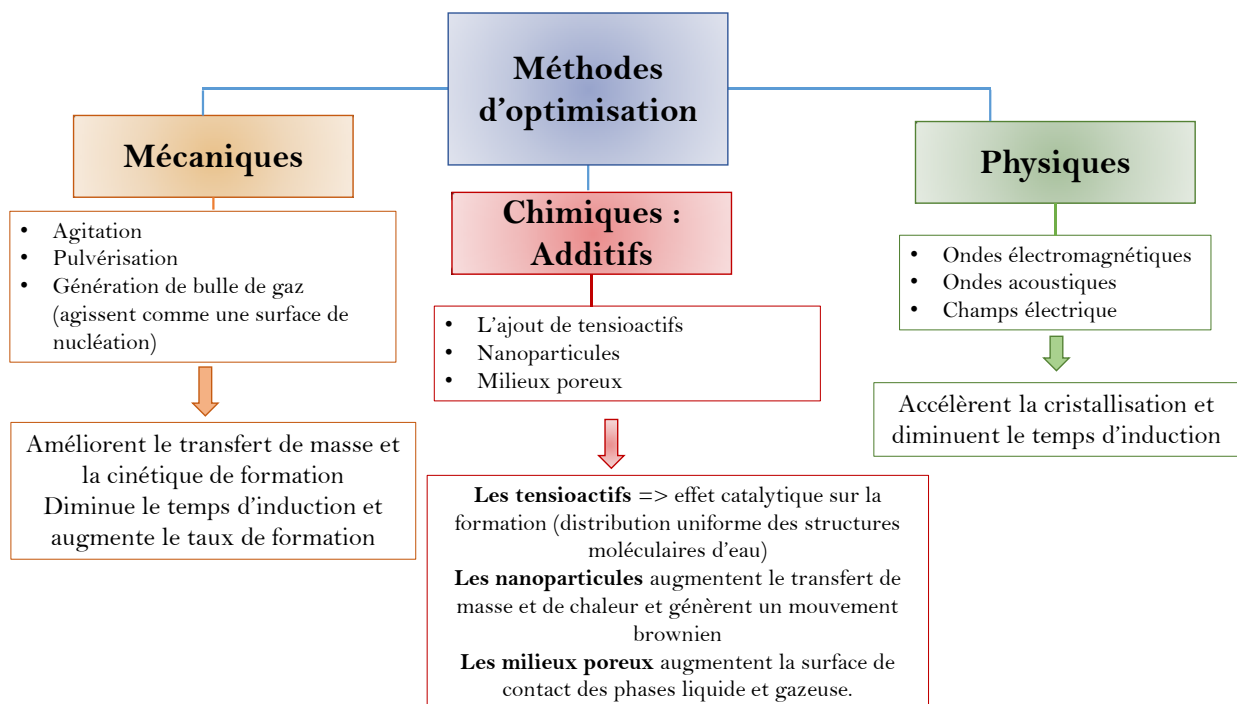


Figure 24 : Différentes techniques expérimentales d'optimisation des systèmes de stockage du froid

Nous nous intéressons dans ce projet à l'utilisation des milieux poreux en tant que matrice pour l'optimisation de l'efficacité énergétique des systèmes de stockage du froid. Les milieux poreux offrent une surface de contact relativement importante comparée aux milieux bulk. Ils permettent une dispersion des phases liquide et vapeur par absorption sur la surface des particules et par le jeu des forces capillaires ; ceci peut ainsi augmenter l'interface entre les deux phases. De plus, cet effet augmente le transfert de masse et de chaleur entre les deux phases et favorise la formation d'hydrates.

I.4 Conclusions sur le chapitre

L'étude bibliographique réalisée et présentée dans ce chapitre, a permis de passer en revue les généralités autour des hydrates de gaz (structures, propriétés physiques, conditions d'équilibre, etc), en particulier, les hydrates de méthane et de dioxyde de carbone, qui forment des hydrates de structure sI. Cette thèse se base sur l'étude des hydrates de méthane, ce gaz étant le plus couramment trouvé dans les systèmes naturels, et l'étude des hydrates de dioxyde de carbone, qui ont une pression d'équilibre plus faible que celle des hydrates de méthane. Par conséquent, l'utilisation des hydrates de dioxyde de carbone présente un avantage pour les applications industrielles en termes de sécurité et de coût. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à l'étude de ces hydrates de gaz en milieux poreux pour deux applications : l'étude des systèmes d'hydrates naturels rencontrés dans les sédiments marins et l'application des hydrates de gaz pour le stockage de l'énergie thermique. Ces deux applications ont été présentées en détail. Nous avons pu constater à travers la synthèse de plusieurs travaux de la littérature que la formation et la dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux dépendent de plusieurs facteurs liés à la nature du milieu poreux (chimie de surface) et à sa morphologie (taille des pores et taille des particules), et aussi, aux conditions thermodynamiques du milieu (pression, température, concentration du gaz dans la phase liquide...) et enfin à la disponibilité du gaz (saturation dans l'eau, flux). Aujourd'hui, il est nécessaire de mieux comprendre l'influence de ces facteurs sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz en milieux poreux afin de mieux comprendre l'interaction des hydrates de gaz avec le milieu poreux dans lequel ils se forment. Le but étant de mieux appréhender les aspects environnementaux des hydrates de gaz naturels, et de mieux maîtriser leur formation en milieu poreux pour des applications industrielles comme le stockage de l'énergie thermique. Les chapitres suivants abordent en profondeur les aspects expérimentaux liés à l'étude de

l'influence de certains facteurs susmentionnés sur les processus de formation et dissociation des hydrates de gaz en milieux poreux.

Chapitre II. Matériels et méthodes des dispositifs expérimentaux

Ce chapitre a pour objectif de présenter les méthodes expérimentales de la présente étude au regard des travaux expérimentaux de la littérature. Dans un premier temps, un état de l'art des travaux expérimentaux réalisés sur la caractérisation des hydrates de gaz, en particulier les hydrates de méthane et de dioxyde de carbone est présenté. Cette synthèse regroupe en particulier les différentes méthodes de formation, de dissociation, ainsi que les techniques d'identification et d'analyse des hydrates de gaz en milieux poreux. La liste des études présentées dans cette section n'est pas exhaustive, cependant, elle sert à apporter au lecteur une vision globale de l'avancement de la recherche concernant les hydrates de gaz, leur rôle dans le cycle naturel du méthane océanique, ainsi que dans plusieurs applications industrielles.

Dans un second temps, une description détaillée des méthodes expérimentales employées dans cette étude est présentée. Les deux dispositifs expérimentaux sont décrits, ainsi que les protocoles employés pour la formation, la dissociation et la quantification des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone en milieux poreux.

II.1 Etat de l'art sur les techniques expérimentales de formation et de dissociation des hydrates de gaz

Afin de répondre aux enjeux environnementaux et énergétiques présentés dans le premier chapitre, il est essentiel d'étudier en détails les mécanismes qui régissent la formation, la distribution et la dissociation des molécules d'hydrates dans les milieux poreux.

La recherche sur les hydrates de gaz a énormément progressé dans les dernières décennies, et a permis d'explorer ce matériau de l'échelle nanométrique à l'échelle géologique, en multipliant les techniques d'analyses et leur performance, conduisant ainsi à l'amélioration des modèles physiques utilisés pour la détermination de leurs propriétés macroscopiques. Cela a abouti à une meilleure caractérisation structurale des hydrates, une meilleure prédiction de certaines de leurs propriétés macroscopiques ; et par voie de

conséquence, à une meilleure compréhension de leur importance et leur action dans les sédiments marins. Cela a également ouvert la voie à l'étude de nouveaux procédés industriels.

Dans ce qui suit, les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des hydrates de gaz seront présentées, en particulier, celles qui concernent les hydrates de méthane et de dioxyde de carbone. Ces techniques se distinguent entre elles par la nature du milieu de formation et de dissociation des hydrates, les conditions opératoires, les méthodes expérimentales choisies et les facteurs physico-chimiques étudiés.

II.1.1 Techniques de formation et de dissociation des hydrates de gaz

Les coûts des expéditions en mer pour l'étude des hydrates sédimentaires sont très élevés. Ces expéditions sont toutefois nécessaires pour prélever des échantillons et réaliser des mesures in situ afin, au moins, de décrire l'état actuel du système et de disposer de matériel pour étudier sa dynamique spatiale et temporelle. Cependant, certaines propriétés ne peuvent pas être déterminées lors des expéditions en mer, et c'est le cas de la plupart des propriétés cinétiques et thermodynamiques des hydrates. Par conséquent, les expérimentations en laboratoires sont nécessaires. Ces expériences sont importantes pour approfondir la compréhension des propriétés fondamentales des hydrates de gaz, ainsi que leurs processus de formation, de distribution et de dissociations dans les milieux poreux.

La Figure 25 présente quelques aspects à considérer pour l'étude expérimentale de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz :

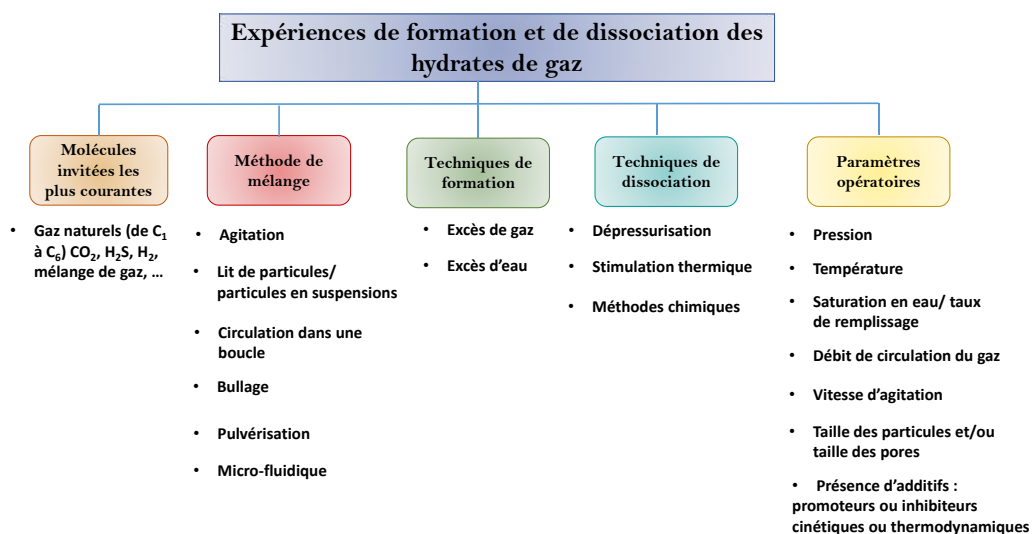


Figure 25 Schéma illustrant les différents aspects à prendre en considération pour la formation et la dissociation des hydrates de gaz en laboratoire

II.1.1.1 Gaz formant les hydrates

Le premier aspect à considérer est le type d'hydrates de gaz à étudier (regarder section I.1.2). Ils sont caractérisés par la nature du gaz et la structure formée. Parmi les molécules étudiées les plus étudiées se trouvent le dioxyde de carbone CO_2 [253-255], le méthane CH_4 [21, 128, 256-268], l'éthane C_2H_6 [101, 269-274], le propane C_3H_8 [275-278], etc., ou bien leur mélange [279-284]. Les études des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone sont les plus répandues dans la littérature pour 2 raisons : (1) imiter les systèmes sédimentaires qui contiennent des hydrates naturels et sont composés majoritairement d'hydrates de méthane [2, 147, 175, 259, 267, 285-290], et (2) éclairer les diverses applications industrielles utilisant le dioxyde de carbone comme la séquestration et la capture du CO_2 et la séparation des gaz [291, 292]. Ces deux gaz lorsqu'ils sont purs forment des hydrates de structure I (sI) (voir chapitre I) [2], mais les hydrates de dioxyde de carbone CO_2 se forment dans des conditions de pression plus basse que les hydrates de méthane CH_4 [197, 293]. De plus, la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est relativement plus importante que celle du méthane. L'éthane pur, C_2H_6 , forme des hydrates de structure I (sI). Toutefois, les hydrates d'éthane se forment plus facilement que les hydrates de méthane dans les mêmes conditions [270]. Le propane, C_3H_8 , forme des hydrates de structure II (sII) [2].

Selon l'application et l'objectif visés, les gaz cités dans le paragraphe précédent possèdent ainsi des propriétés différentes qui peuvent être un critère de choix dans une étude expérimentale de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz.

II.1.1.2 Types de réacteurs utilisés pour l'étude de la formation et la dissociation des hydrates de gaz

La formation, la stabilité et la dissociation des hydrates dépendent fortement des conditions thermodynamiques de pression, de température et de la composition des phases initialement présentes. Il est donc nécessaire de concevoir et de développer des dispositifs expérimentaux qui permettent de contrôler ces conditions thermodynamiques, mais aussi de suivre leur évolution en temps réel. Les réacteurs se ressemblent, il existe toutefois des variantes selon les auteurs. Malagar *et al.* [157] ont décrit un appareil expérimental conventionnel pour la formation des hydrates (Figure 26). Il est composé généralement d'un réacteur qui assure des conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates. Il est équipé

de capteurs de pression et de température pour le suivi de la formation et de la dissociation, et est connecté à des circuits qui permettent son alimentation et sa vidange.

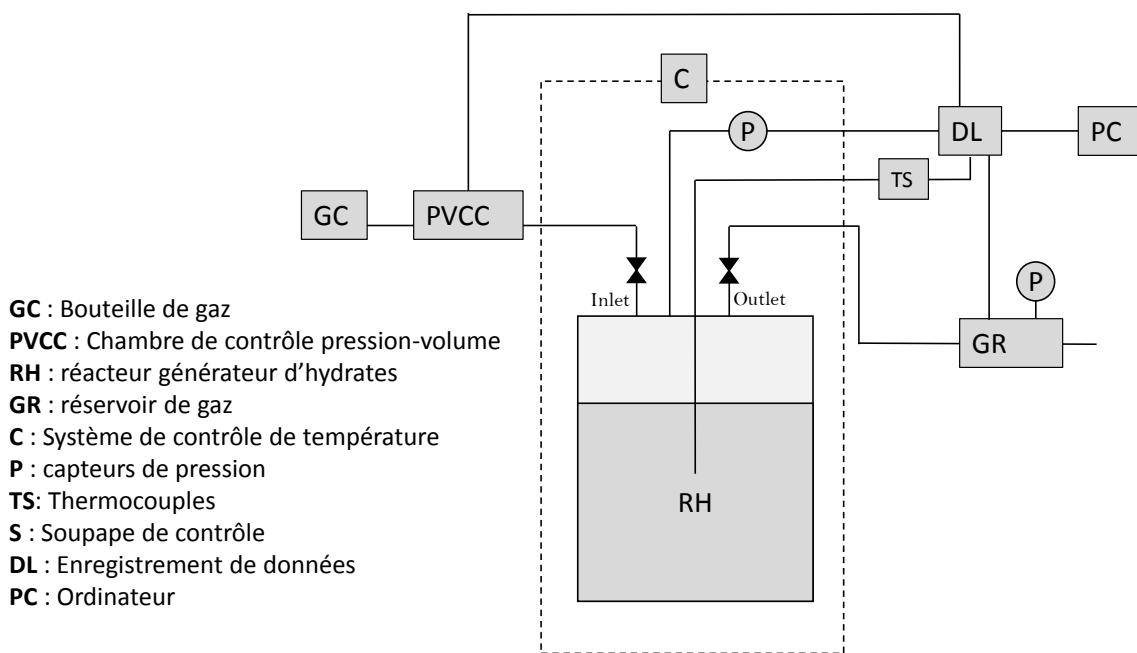


Figure 26 : Schéma d'un réacteur conventionnel (qui peut être agité ou statique, ou bien un lit de particules...) équipé de capteur de pression et de température, et de circuit pour la circulation des fluides. Ce dispositif est utilisé pour l'étude des hydrates de gaz. Le schéma est adapté de Malagar *et al.* [157]

Dans la littérature, il existe plusieurs configurations de réacteurs pour l'étude des hydrates en fonction de la méthode utilisée pour favoriser le contact entre le gaz et l'eau. Linga *et al.*[140] ont présenté un état de l'art de ces réacteurs : (1) le réacteur parfaitement agité [101, 270, 294-296], (2) le lit tassé de particules (milieux poreux) [263, 267, 297], (3) boucles de circulation, etc.

Les réacteurs parfaitement agités en semi-batch ou en continu permettent d'assurer les conditions nécessaires à l'étude des hydrates de gaz en milieu bulk. Ces réacteurs peuvent tester plusieurs conditions de pression, de température et de vitesse d'agitation. Cette dernière constitue un facteur important dans la cinétique de formation des hydrates de gaz. En effet, les hydrates de gaz ont une cinétique de formation limitée par les résistances aux transferts. L'agitation dans les réacteurs est une méthode largement utilisée pour augmenter le transfert de masse et de chaleur à l'interface gaz-liquide [298, 299].

Le Tableau 7 regroupe certains travaux de la littérature autour de l'étude des processus de formation et de dissociation des hydrates de gaz dans différents dispositifs expérimentaux.

Tableau 7 : Etat de l'art des dispositifs expérimentaux de formation et dissociation des hydrates

Auteurs	Gaz	Solution Liquide	Réacteur	P (MPa)	T (K)	Vitesse d'agitation (rpm (tour/minute))	Principaux résultats
Vysniauskas et Bishnoi, [114]	CH ₄	Eau	Réacteur agité semi-batch	3-10	274-284	0-600	<ul style="list-style-type: none"> • La cinétique de formation dépend de la surface de contact et du degré de surfusion. • L'observation de la formation des hydrates à l'interface gaz-liquide
Englezos <i>et al.</i> [101]	CH ₄ C ₂ H ₆	Eau	Réacteur agité semi-batch	0,636-8,903	274-282	300-450	<ul style="list-style-type: none"> • Une vitesse d'agitation de 400 rpm pour laquelle le transfert de masse autour des particules d'hydrates est négligeable. • la croissance des cristaux et la vitesse de consommation du gaz sont couplées.
Yousif et Sloan [263]	CH ₄	Solution de saumures (1.5 wt% NaCl)	Sédiment (Lit de particules)	7-8	273,7	/	<ul style="list-style-type: none"> • Un contact gaz-liquide important favorise la formation des hydrates. • Formation d'hydrate plus rapide et plus uniforme dans les milieux poreux à haute perméabilité
Mork et Gudmundsson, [294]	CH ₄ Gaz naturel (92%CH ₄ , 5% C ₂ H ₆ , 3% C ₃ H ₈)	Eau	Boucle de circulation contenant un réacteur agité continu	7-9	280 (CH ₄) 285 (gaz naturel)	400	<ul style="list-style-type: none"> • la cinétique de formation dépend du transfert de masse et de chaleur
Zhou <i>et al</i> [300]	CH ₄	Eau (saturation totale)	Lit de particules (sable de silice)	4	275,35	/	<ul style="list-style-type: none"> • Formation des hydrates débute à l'interface gaz-méthane, puis se propage dans le volume du milieu poreux • Une saturation en hydrates de 11% dans le milieu totalement saturé en eau

Linga <i>et al.</i> [267]	CH ₄	Eau	Lit de particules de sable de silice (système fermé)	8	274,15-280,15	/	<ul style="list-style-type: none"> • Taux de conversion de l'eau en hydrates : 74-78,5% • Phénomène de nucléations multiples • Distribution hétérogène des hydrates dans le milieu poreux
Linga <i>et al.</i> [139]	CH ₄ pur CO ₂ pur Mélange de gaz	Eau	<ul style="list-style-type: none"> • Réacteur agité • Lit de particules 	8 (CH ₄) - 3,1 (CO ₂)	277,15 (CH ₄) 274,15 (CO ₂)	300 (dans le cas du réacteur agité)	<ul style="list-style-type: none"> • Pour le CH₄ : les taux de conversion et consommation du gaz sont de 95% et 0,15 mole de gaz/mole d'eau respectivement dans le lit de particules comparés à 74% et 0,12 mole de gaz/mole d'eau respectivement dans le réacteur agité. • Pour le CO₂ : les taux de conversion sont de 63% et 0,09 mole de gaz/mole d'eau respectivement dans le lit de particules comparés à 27% et 0,04 mole de gaz/mole d'eau respectivement dans le réacteur agité • Ce résultat est aussi noté pour les mélanges de gaz.
Mekala <i>et al.</i> [149]	CH ₄	Eau pure Eau de mer (3,03 wt% NaCl)	Lit de particules (Sable de silice)	8 (Eau pure) 8-10 (Eau de mer)	277,15	/	<ul style="list-style-type: none"> • La salinité de l'eau joue un rôle d'inhibiteur thermodynamique. • La consommation du gaz est 10 fois plus élevée dans l'eau pure que dans l'eau de mer. • La conversion de l'eau en hydrates est 6 fois plus élevée dans l'eau pure que dans l'eau de mer
Jerbi <i>et al.</i> [301]	CO ₂	Eau (en présence ou en absence d'additifs)	Boucle de circulation	3	275	/	<ul style="list-style-type: none"> • La cinétique de formation (fraction d'hydrates en fonction du temps) ($4,4-5,4 \cdot 10^{-3} \% \text{hydrate s}^{-1}$) est plus élevée que dans un réacteur agité ($0,6-2,9 \cdot 10^{-3} \% \text{hydrate s}^{-1}$) (résultats de la littérature) • La présence de certains additifs peut améliorer la cinétique de formation • La cinétique de dissociation est similaire à celle observée dans les réacteurs agités (autour de $5 \cdot 10^{-3} \% \text{hydrate s}^{-1}$)
Zhou <i>et al</i> [302]	CO ₂	Eau	Boucle de circulation (des débits de circulation allant de 16- 48 cm ³ .min ⁻¹)	4,5-6,5	274,2-277,2	/	<ul style="list-style-type: none"> • La formation d'hydrates dépend du degré de surfusion et des conditions opératoires (débit, remplissage) • La quantité d'hydrates formée (consommation du gaz) augmente avec l'augmentation du débit de circulation

Dans ces travaux de la littérature, les auteurs ont montré que la cinétique de formation des hydrates est dominée par les processus de transfert de masse et de chaleur. Elle est favorisée par un contact gaz-liquide important. Dans les réacteurs agités, l'agitation est un facteur important qui permet de favoriser le transfert de masse comme montré par *Englezos et al.* [101]. En plus de l'agitation, les techniques de pulvérisation et de bullage de gaz « réacteur à gouttelettes ou à bulles » sont des techniques classiques permettant d'augmenter l'interface gaz/liquide et donc le taux de formation des hydrates de gaz. La technique de pulvérisation [303-305] consiste à atomiser de l'eau ou une solution liquide dans un réacteur rempli de gaz, ce qui augmente considérablement l'interface gaz-liquide. Le bullage de gaz [306] consiste à injecter du gaz à haute pression dans la phase aqueuse via un distributeur situé sous le réacteur, entraînant un mouvement des bulles de gaz dans la phase aqueuse en raison des forces de flottabilité. Cette technique permet également d'augmenter le contact gaz-liquide.

Cependant, d'autres auteurs ont montré que la formation des hydrates de gaz dans les systèmes bulk présente des cinétiques de croissance relativement faibles comparés à des systèmes poreux [139]. De plus, l'agglomération des cristaux d'hydrates formés à l'interface gaz-liquide dans les réacteurs agités crée une barrière empêchant un contact gaz/liquide efficace [101]. Par conséquent, la consommation du gaz et la conversion de l'eau en hydrates sont limitées [128, 139]. L'enjeu consiste à améliorer la surface de transfert de masse et de chaleur afin d'assurer un apport de gaz et d'eau suffisant ainsi qu'un refroidissement efficace pour éliminer la chaleur dégagée par la formation d'hydrates.

L'utilisation de milieux poreux constitue une des techniques utilisées. Ces derniers permettent de disperser la phase liquide et d'augmenter ainsi la surface de contact liquide-gaz. Cela est possible dans le cas de réacteurs à lit de particules « Packed beds ou à milieux poreux » comme le montre *Linga et al.* [139]. Les résultats montrent des taux de formation d'hydrates et des degrés de conversion de l'eau en hydrates sensiblement plus élevés dans la colonne à lit fixe comme montré dans le Tableau 7. Ces résultats sont attribués par les auteurs : (1) au transport du gaz dans le milieu poreux, (2) aux effets capillaires sur la distribution de l'eau dans le milieu et (3) à la tortuosité du lit de particules poreux.

Les réacteurs de milieux poreux constituent l'objet de cette étude, ils permettent d'imiter les réservoirs naturels d'hydrates de gaz et présentent également un intérêt dans plusieurs applications industrielles. Il existe plusieurs études des hydrates en milieux poreux.

Il a été démontré que la formation des hydrates est fortement dépendante de plusieurs caractéristiques du milieu poreux utilisé (comme la taille des particules, la saturation en eau, la présence de méso-pores, etc.) [139, 144, 267, 307]. Le sable de silice semble constituer un choix naturel dans plusieurs études afin d'imiter la formation naturelle d'hydrates de gaz en milieu poreux [175, 263, 267, 300, 308]. Plusieurs études se sont intéressées à d'autres milieux poreux comme les billes de silice [152, 275, 291, 307, 309-318], les billes de verre [163, 319, 320], ou encore les milieux poreux métalliques [321-323].

La particularité des billes consiste en la présence de pores internes dans le volume des billes, en plus du volume externe interstitiel. Ces méso-pores internes augmentent la surface spécifique du milieu poreux et sa petite taille génère des phénomènes de capillarité qui ont une influence sur les conditions d'équilibre des hydrates de gaz [275, 310]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet du confinement de l'eau dans les pores sur les conditions d'équilibre des hydrates de gaz. Handa et Stupin [154] ont été les premiers à étudier les conditions d'équilibre de phases pour les hydrates de méthane et les hydrates de propane dans des billes de silice d'un rayon de pore interne nominal de 7 nm. Les résultats ont montré que les pressions d'équilibre étaient de 20 à 100 % plus élevées que celles des hydrates en milieu bulk. Uchida *et al.* [324] ont mesuré l'équilibre de phases d'hydrates de méthane dans des billes de silice à taille de pores interne de 10, 30 et 50 nm. Les auteurs ont montré que les conditions de dissociation des hydrates de gaz se déplacent vers des valeurs plus basses pour la température, et plus élevées pour la pression. Ce résultat est expliqué par le changement de l'activité de l'eau dans les pores. D'autres auteurs ont examiné l'effet des méso-pores sur la cinétique de formation des hydrates ainsi que la quantité d'hydrates formée. Seo *et al.* [317] ont constaté que l'eau dispersée dans les pores internes des billes de silice réagit facilement avec le gaz formant les hydrates. Les résultats montrent que le taux de conversion de l'eau en hydrates de dioxyde de carbone peut dépasser 85 % au bout d'une heure dans les billes de silice. Adeyemo *et al.* [318] ont étudié le processus de séparation du CO₂ dans une colonne de particules de billes de silice à partir de mélange de gaz (CO₂/N₂) et (CO₂/H₂). Ils ont trouvé une consommation du gaz, une conversion de l'eau en hydrates et un facteur de récupération du CO₂ plus élevés dans le cas de plus larges particules et plus grandes tailles des pores internes. Cette tendance a également été observée par Kumar *et al.* [307]. Les auteurs attribuent ce résultat à l'augmentation de la surface spécifique des particules de billes de silice (plus petites tailles de particules) et/ou (plus grandes tailles de pores internes).

Afin de comparer les effets de différents types de réacteurs, Linga *et al.* [140] et Babu *et al.* [325] ont présenté la cinétique de croissance des hydrates pour un milieu bulk dans un réacteur agité, du sable, des billes de silice, et une mousse de polyuréthane, comme le montre la Figure 27. Cette figure présente l'évolution de la croissance d'hydrates (mmol de gaz/g d'eau) et de la conversion de l'eau en fonction du temps dans les différents systèmes. Les résultats montrent une forte amélioration en termes de quantité d'hydrates formée dans les systèmes sable et mousse de polyuréthane comparé au réacteur parfaitement agité. De plus, la formation d'hydrates dans la mousse de polyuréthane est qualitativement très similaire à la formation d'hydrates dans le sable en raison de la bonne connectivité de l'espace poreux interstitiel. Les billes de silice présentent des performances de formation d'hydrate plus faibles. Les auteurs expliquent que ce résultat peut être dû à la force capillaire importante (en raison de la taille des méso-pores) qui provoque une variation de l'activité de l'eau dans les pores internes ; ce qui rend la formation d'hydrates plus difficile.

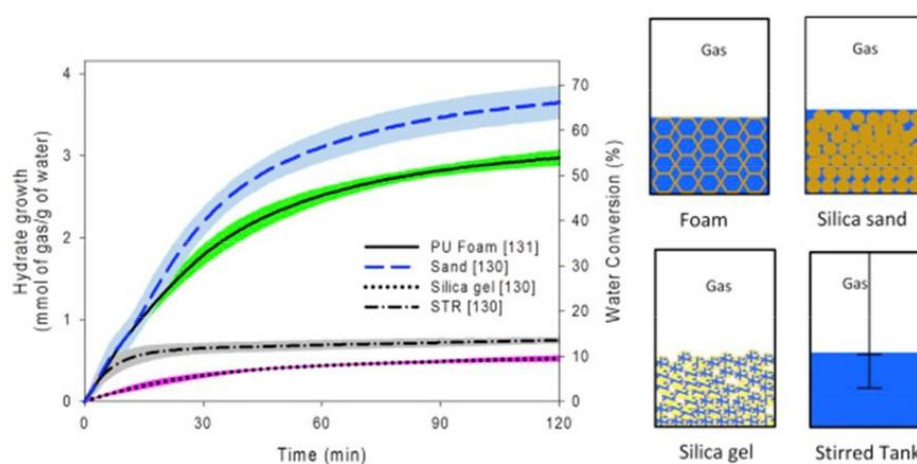


Figure 27 : Croissance d'hydrates et conversion de l'eau en fonction du temps pour différentes configurations [140]

Globalement, les milieux poreux présentent des performances intéressantes pour la formation et la dissociation des hydrates de gaz. Cependant, les mécanismes de formation, distribution et de dissociation dans ces milieux ainsi que l'interaction des hydrates avec la surface interne des particules sont encore peu connus. La formation des hydrates dans les milieux poreux est favorisée par une meilleure dispersion de la phase liquide et un meilleur contact gaz-liquide comparé au milieu bulk dans les réacteurs agités. Cependant, l'augmentation de la fraction solide dans l'espace poreux peut engendrer une diminution significative de la perméabilité du milieu, ce qui peut empêcher le gaz d'accéder à la phase liquide pour former des hydrates.

II.1.1.3 Techniques de formation en milieu poreux

La formation d'hydrates de gaz dans un milieu poreux au laboratoire constitue un défi technique en raison de (1) la faible solubilité du gaz dans l'eau, en particulier du méthane, (2) le caractère aléatoire de la nucléation des hydrates et (3) l'hétérogénéité de la distribution des fluides dans le milieu. De nombreuses méthodes ont été développées permettant d'étudier les mécanismes de formation des hydrates de gaz.

- La méthode d'excès d'eau est utilisée dans plusieurs études expérimentales [134, 326-329]. Elle consiste à ajouter une quantité connue de gaz dans un réacteur qui est entièrement rempli d'un matériel poreux sec selon la saturation en hydrates souhaitée. Ensuite, de l'eau est introduite dans le réacteur en excès (Figure 28). La Figure 29 présente un schéma de formation des hydrates par cette technique sur un diagramme d'équilibre pression-température [326]. La procédure employée par Chong *et al.* [326] est la suivante : une fois la pression stabilisée après l'introduction du gaz dans le réacteur, une première injection de l'eau est effectuée pour pressuriser le réacteur (du point A au point B), ensuite, un refroidissement permet de ramener le système à des conditions de température nécessaires pour la formation des hydrates. Lorsque la chute de pression liée à la consommation du gaz par les hydrates est inférieure à 10 kPa/h (Point C), une deuxième injection d'eau est réalisée pour augmenter la pression du réacteur jusqu'à arriver au point D. Dans le protocole employé par les auteurs [326], la dissociation se fait par dépressurisation progressive jusqu'au point G sur la Figure 29. A partir de ce moment, il y a deux possibilités ; la première est la poursuite de la dépressurisation du système à température constante, ou bien, une augmentation de la température à pression constante (comme montré dans la Figure 29).

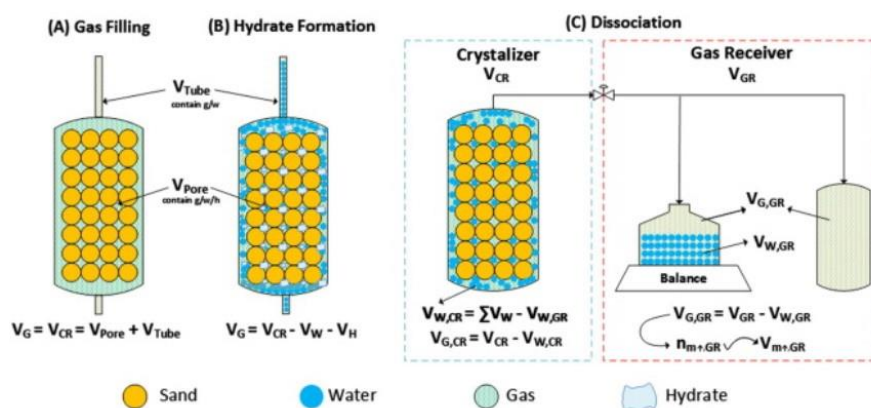


Figure 28 : technique de formation d'hydrates par excès d'eau [326]

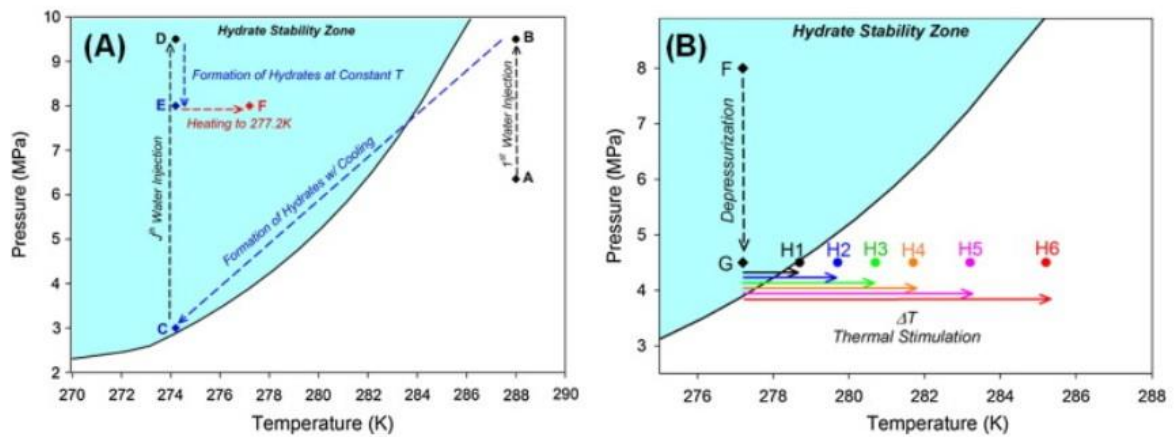


Figure 29 : Schéma de l'évolution de la pression et de la température pendant (A) la formation d'hydrate de méthane ; et (B) la dissociation de l'hydrate de méthane [326]

- L'excès de gaz est une méthode très utilisée pour la formation des hydrates [144, 154, 267, 330]. Le sable séché et une quantité limitée et préalablement fixée d'eau sont mélangés, puis tassés dans un réacteur cylindrique équipé de capteur de pression et de température pour le suivi des conditions thermodynamiques. Le système est tiré au vide, et le gaz formant l'hydrate est ensuite injecté.

La formation peut se faire selon deux protocoles dans les deux méthodes susmentionnées : (1) soit en augmentant la pression du système (par injection du gaz) dans la zone de stabilité et puis descente en température ; (2) soit en pressurant l'échantillon déjà refroidi. Récemment, Meyer *et al.* [287, 331] ont développé une méthode expérimentale dans le but d'étudier la formation des hydrates durant l'injection du gaz. Cette méthode consiste à injecter du gaz dans un milieu poreux constitué de sable (avec des particules de taille médiane de 362 μm) et d'une faible quantité d'argile (0,5 wt%). Le milieu poreux est saturé avec une solution saline (7 wt% NaCl). Les auteurs ont montré qu'une couche d'hydrate se forme à l'interface entre la solution saline et le gaz et empêche la diffusion du gaz dans la zone de stabilité des hydrates.

Il existe d'autres méthodes de formation que nous pouvons citer brièvement :

- La méthode du gaz dissous consiste à faire circuler de l'eau saturée en gaz à travers une matrice poreuse dans les conditions de pression et température de stabilité des hydrates [255, 332]. L'eau reste à l'état liquide et circule librement dans le sédiment. La vitesse de croissance des hydrates est ici très limitée et le temps d'induction peut être relativement long en raison de la faible solubilité du gaz dans l'eau. Une nucléation

hétérogène peut se produire sur la surface des particules, suivie d'une croissance dans l'espace poreux. Cette méthode conduit à un degré de saturation en hydrates limité à $Sh=60-70\%$. D'après les résultats montrés par Spangenberg *et al.* [170, 320] le taux de saturation en hydrates peut atteindre $Sh=95\%$ après 50 jours de circulation.

- La transformation de la glace en hydrates [333-335] est une autre méthode qui peut être utilisée. Pour cette technique, les grains du sédiment refroidi sont mélangés à des grains de glace de petite taille entre 200 et 350 μm [336]. Le système est ensuite pressurisé dans le domaine de stabilité des hydrates, puis on applique une augmentation progressive de la température. L'eau solide fournit des "graines" de nucléation en abondance dans tout l'échantillon. Ces graines entraîneront la formation d'hydrates dans plusieurs endroits de manière simultanée [330]. La taille et la fraction volumique des hydrates ainsi formés ont une influence sur les propriétés mécaniques du sédiment

II.1.2 Etude de facteurs « clé » influençant la formation des hydrates en milieu poreux

L'interaction entre les hydrates de gaz et le milieu poreux, plus particulièrement, l'influence des propriétés physiques (tailles des pores, porosité, la minéralogie, etc.) de ces milieux poreux et l'influence des conditions expérimentales (saturation en eau, débit d'injection du gaz, salinité, etc.) sur la dynamique de formation et dissociation des hydrates restent encore peu comprises. D'après des études de la littérature, les caractéristiques physiques du milieu poreux comme la forme, la taille, la disposition et la nature des particules jouent un rôle très important sur l'activité de l'eau dans les pores et ainsi influencent les conditions de stabilité des hydrates. Pendant que la forme, la taille et l'arrangement des particules contrôlent la taille des pores, la nature des particules agit directement sur l'interaction entre l'eau et la surface solide des pores. Il est donc important d'étudier ces facteurs dans le but de comprendre et de déterminer les conditions optimales pour la formation et la dissociation des hydrates dans les pores.

Dans ce qui suit, des travaux de la littérature visant à examiner l'effet de certains de ces facteurs « clé » sur la formation et dissociation des hydrates sont présentés.

II.1.2.1 Taille des particules « d »

La porosité et la perméabilité d'un milieu poreux sont fortement liées à la taille des particules. En effet, la porosité exprime le volume de l'espace interstitiel disponible pour la

formation des hydrates, tandis que la perméabilité mesure l'aptitude du milieu à la diffusion des phases liquide et vapeur. Ces deux caractéristiques sont importantes dans l'étude de la dynamique des hydrates en milieux poreux car elles peuvent agir sur le contact gaz-liquide, et ainsi, sur la formation des hydrates de gaz [337-341]. L'augmentation de la taille des particules, augmente la taille des pores et l'espace interstitiel du milieu poreux, ce qui résulte en l'augmentation de la porosité et de la perméabilité absolue du milieu poreux comme montré par Wang *et al.* [337]. Le Tableau 8 regroupe quelques travaux de la littérature, qui ont examiné l'influence de la taille des particules sur la formation et dissociation des hydrates de gaz.

Tableau 8: Influence de la taille des particules sur la formation et dissociation des hydrates de gaz

Auteurs	Gaz	Solution liquide	Milieu poreux	P (MPa)	T (K)	Taille des particules (μm)	Saturation en eau	Points Principaux
Adeyemo <i>et al.</i> [318]	mélange CO_2 (17 %)/ N_2 (83 %)	Eau	Billes de silice méso-poreuse (30,100nm)	8-9	272,15	40-74 μm (30/100) 75-200 μm (100)	saturation du volume des mésopores	Les billes de silice avec des tailles de particules et des tailles de pores plus élevées augmentent la consommation du gaz par les hydrates
Lu <i>et al.</i> [342]	CH_4	Eau + 3,5 wt% NaCl solution	Sable de silice	12	276,15	20-100	100	<ul style="list-style-type: none"> • La saturation en hydrates diminue avec la diminution de la taille des particules • Entre 25 et 250 μm : la conversion de l'eau en hydrate augmente de 3 % à 82 % avec l'augmentation de la taille des particules • Au-delà de 250 μm, la conversion de l'eau en hydrate reste pratiquement constante (82 %).
Bagherzadeh <i>et al.</i> [147]	CH_4	Eau	Sable de silice	8	274,15	210–297 125–210 88–177 et <75	25, 50, 75, 100	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique de formation plus élevée pour les plus petites tailles de particules • Les taux de conversion de l'eau en hydrates sont compris > 65%, sans l'observation d'un lien clair avec la taille des particules
Mekala <i>et al.</i> [149]	CO_2	Eau pure Eau de mer (avec une salinité de 3,3 wt%)	Sable de silice	6	276,15	150-180 430-500 850-1000	75	<ul style="list-style-type: none"> • La consommation du gaz par les hydrates est plus élevée à plus petites tailles de particules (0,082 mole de gaz/ mole d'eau à 150-180 μm) comparé aux plus grandes tailles (0,035 mole de gaz/ mole d'eau à 850-1000 μm) • Le taux de conversion de l'eau en hydrates suit la même tendance (59 % à 150-180 μm comparé à 25 % à 850-1000 μm) • La même tendance a été observé dans les échantillons

								de sable saturé avec de l'eau de mer. Cependant, la consommation du gaz et la conversion de l'eau sont plus faibles en raison de l'effet inhibiteur de la salinité
Bhattacharjee <i>et al.</i> [151]	CO ₂	Eau	Pierre ponce(1) FHRC (2) Sable de silice(3) Quartz (4)	3	274	(1) et (2) : <210, 210-420, >240 (3) : 30- 400 (4) : 200- 1000	75	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique de formation (mole de gaz/mole d'eau) plus élevée pour les plus petites tailles de particules ((1), (2), (3) et (4)) • 3 tailles de particules des pierres ponces (1) + 3 tailles de particules de FHRC ont été testées : Cinétique de formation plus élevée pour les plus petites tailles de particules dans les deux cas. • Taux de conversion de l'eau en hydrates (%) et Taux de conversion du gaz en hydrates (%) plus élevée dans les tailles de particules les plus petites (1) et (2)
Heeschen <i>et al.</i> [343]	CH ₄	Eau	sable de silice	7	274,15	<125 <250 250–500 500–1000 1000– 2000	100	<ul style="list-style-type: none"> • Une concentration élevée de particules de petite taille a conduit à une formation d'hydrates plus rapide (une diminution du temps d'induction pour les plus petites tailles de particules) : • Les temps d'induction diminuent de 57h à 2h lorsque la taille des particules passe de 500–1000 à <125 µm
Zhan <i>et al.</i> [344]	CH ₄	Eau	sable de silice	20	281,15	240-350 125-178 37-45	100	La formation des hydrates est accélérée lorsque la taille des particules diminue
Zhang <i>et al.</i> [345]	CH ₄	Eau	Billes de silice méso-poreuse (tailles des pores allant de 9 à	4-10,4	267,15– 278,15	105–150 150–200 300–450	saturation du volume des méso-pores	<ul style="list-style-type: none"> • La saturation en hydrates est indépendante de la taille des particules lorsque la taille des pores est constante. • La vitesse de formation des hydrates et la quantité finale de gaz consommée par les hydrates augmentent avec la taille des pores des billes de silice. Cependant, la vitesse de formation des hydrates diminue de manière significative lorsque la taille des

			33nm)					particules augmente.
Ge <i>et al.</i> [346]	CH ₄	Eau	Sable de silice	8	277,15	180-250 300-900	50-90	La cinétique de formation, la consommation du gaz par les hydrates et la conversion de l'eau en hydrate augmentent avec la diminution de la taille des particules.

D'après le Tableau 8, certains travaux de la littérature (section en gris) montrent que l'augmentation de la taille des particules a un effet positif sur la cinétique de formation et sur la quantité d'hydrates formée. Ce résultat est expliqué par ses auteurs par l'adsorption de l'eau sur une surface spécifique plus importante, dans le cas de petites tailles de particules. Ceci rend l'eau moins disponible pour la formation des hydrates. Toutefois, des études plus récentes ont montré un résultat inverse. En effet, les auteurs expliquent que la diminution de la taille des particules du milieu permet un meilleur contact gaz-liquide, ce qui favorise la formation des hydrates. De plus, une surface spécifique plus importante permet d'augmenter les sites de nucléation, ce qui peut avoir un effet positif sur la cinétique de formation des hydrates. Par ailleurs, certains auteurs suggèrent qu'une adsorption de la phase liquide sur une surface spécifique plus importante peut conduire à une sursaturation locale plus rapide, ce qui agit positivement sur la cinétique de formation des hydrates.

Globalement, les travaux présentés dans cette section nous permettent de suggérer que l'influence de la taille des particules sur les mécanismes de formation des hydrates de gaz, et sur l'interaction des phases fluides avec la surface des particules, reste encore peu comprise. Des études supplémentaires sont importantes afin de déterminer les paramètres de géométrie optimale qui permettent d'avoir l'effet positif le plus important sur la cinétique de formation des hydrates de gaz sans restreindre de manière significative le transfert de matière et de chaleur dans le milieu.

II.1.2.2 La saturation en eau du milieu poreux

La saturation en eau est le rapport du volume d'eau présente dans le milieu sur le volume de vide total. Ce paramètre, non seulement affecte le degré de saturation en hydrates final, mais aussi le transport des fluides lors de la formation. Plusieurs études ont examiné l'effet du degré de saturation en eau. Le Tableau 9 regroupe certains de ces travaux.

Tableau 9: Influence de la saturation en eau sur la formation des hydrates de gaz

Auteurs	Gaz	Solution Liquide	Milieu poreux	P (MPa)	T (K)	Taille des particules (μm)	Saturation en eau (%)	Points Principaux	
Bagherzadeh <i>et al.</i> [147]	CH ₄	Eau	Sable de silice	8	274,15	210–297 125–210 88–177 et <75	25, 50, 75, 100	La formation d'hydrates est relativement plus rapide pour les degrés de saturation les plus faibles.	<ul style="list-style-type: none"> • Pour les expériences dans les milieux totalement saturés (100 % de saturation en eau), la formation d'hydrates a été détectée qu'une seule fois sur un total de 4 expériences malgré un temps d'expérience élevé • Zones de nucléations multiples
Stevens <i>et al.</i> [347]	CH ₄ CO ₂	Eau	Echantillon de Grés	8,5	277,15	porosité : 23 %	33, 48		
Rees <i>et al.</i> [348]	CH ₄	Eau	Sable de silice	8,5	281,15	taille moyenne: 120	26 et 37		
Fitzgerald <i>et al.</i> [143]	CH ₄	Eau	Billes de silice	6,1	275,15	250–500	21, 41, 60		La formation des hydrates se passe en plusieurs étapes avec différentes cinétiques de consommation de gaz.
Vadla <i>et al.</i> [349]	CH ₄	Solution saline (3,5 wt% NaCl)	Sédiments riches en silice	8,3	273,15-277,15	porosité : 23%	55-70		<ul style="list-style-type: none"> • Les temps d'induction sont entre 1 et 2 h pour les degrés de saturation en eau autour de 57 %, et de 6 h pour des degrés de saturation de 66-69 % • Une saturation en hydrates maximale de 65 % lorsque la saturation en eau varie entre 65 et 70 %.

Babu <i>et al.</i> [350]	CO ₂ (38,1 %) H ₂ (59,4 %) C ₃ H ₈ (2,5 %)	Eau	Sable de silice Billes de silice (dp=100nm)	6	274,15	150-630 (sable de silice) 75-200 (Billes de silice)	50, 75, 100	<ul style="list-style-type: none"> • Un taux de consommation de gaz avec une saturation en eau de 50 % 2,3 fois plus important qu'avec 75 et 100 % de saturation en eau. • Le maximum de conversion d'eau en hydrate 72,4 % a été atteint à 50 % de saturation en eau.
Kumar <i>et al.</i> [351]	CH ₄	Eau	Sable de silice	6	274,5	30-400	50, 75, 101	Une saturation en hydrates maximale de 60 % dans des conditions de saturation en eau de 75 %
Ge <i>et al.</i> [346]	CH ₄	Eau	Sable de silice	8	277,15	180-250 300-900	50-90	<ul style="list-style-type: none"> • La consommation du gaz obtenue à 90 % de saturation en eau est deux fois plus faible que celle obtenue à plus faible saturation en eau. (50 et 70 %). • Un taux de conversion de l'eau en hydrates maximale est obtenu dans des conditions de saturation en eau de 70 %
Pan <i>et al.</i> [352]	CH ₄	Eau +SDS (additif)	Sable de silice	7	275,15	165, 160, 75, 48 et 38	50 et 100	<ul style="list-style-type: none"> • En présence de SDS une saturation en eau plus faible n'affecte pas la cinétique de formation des hydrates • La consommation du gaz par les hydrates est plus importante dans les milieux totalement saturés en solution

Les études rapportées dans le Tableau 9 montrent une cinétique de formation des hydrates plus importante dans les milieux partiellement saturés en eau, et à des plus faibles degrés de saturation. En effet, à faible saturation en eau, le volume de vide est plus important, et cela facilite le transport du gaz dans le milieu, et par voie de conséquence la formation d'hydrates. De plus, dans des conditions de saturation en eau plus importante, la distribution des phases liquide et vapeur limite le contact interfacial et peut agir négativement sur la formation des hydrates. Toutefois, certains auteurs montrent qu'une faible saturation en eau limite la quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates. Par ailleurs, Bagherzadeh *et al.* [147] ont souligné la difficulté à former des hydrates dans le sable saturé à 100 %. Les auteurs attribuent ce résultat au contact entre les deux phases liquide et vapeur qui est négativement affecté dans des sédiments totalement saturés en eau. Ces résultats suggèrent qu'il existe un degré de saturation optimal qui permet d'optimiser le contact gaz-liquide, tout en maximisant la quantité d'hydrates formée (qui dépend de la disponibilité de l'eau). Certains auteurs ont noté que la présence d'additif cinétique comme de SDS permet une diffusion plus facile du méthane dans l'eau en raison de la diminution de la tension de surface.

La saturation en eau joue également un rôle important dans la distribution des hydrates formés dans les pores « pore habit ». Kingston *et al.* [135] ont montré que dans les milieux poreux très faiblement saturés en eau les hydrates se forment et croissent là où se trouve l'eau, la saturation en eau étant le facteur limitant la quantité d'hydrates. Dans les milieux partiellement saturés, l'eau est distribuée sur la surface et enrobe les grains du sédiment. Rees *et al.* [348] ont également montré que la morphologie des hydrates formés est différente pour plusieurs expériences indiquant ainsi le caractère stochastique et non répétable de la formation des hydrates et des hétérogénéités de distribution dans les pores. Kumar *et al.* [297] ont montré qu'une saturation en eau supérieure à 35 % implique une cimentation des grains du milieu poreux par les hydrates. Pour une saturation en eau inférieure à 35 %, les hydrates ont tendance à se former dans le centre des pores « pore filling ».

En se basant sur les études citées ci-dessus, il est à noter que la saturation en eau est un facteur important dont l'effet nécessite des études supplémentaires et approfondies afin de déterminer les conditions de saturation en eau optimales à la formation des hydrates de gaz en milieux poreux. La saturation en eau agit sur la cinétique de formation, et aussi sur la morphologie des hydrates formés. Une saturation totale du milieu peut inhiber la formation

d'hydrates en raison de la diminution de la diffusion du gaz dans le milieu. De plus, le contact entre les phases liquide et gazeuse est limité dans ces conditions comme montré dans la Figure 30. Une saturation partielle du milieu semble être un choix judicieux afin d'augmenter le contact entre les deux éléments formeurs d'hydrates et augmenter la diffusion du gaz dans le milieu.

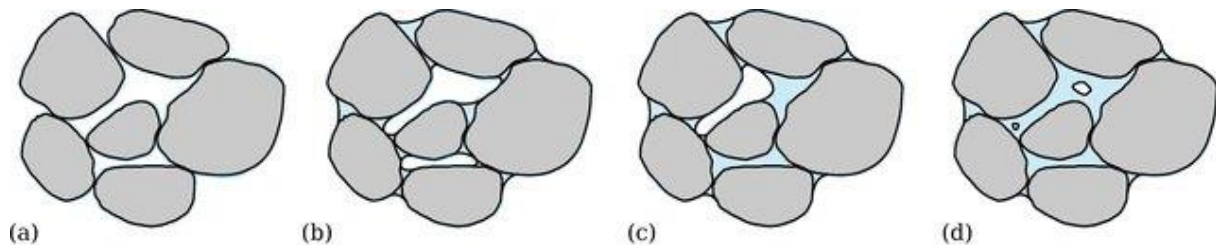


Figure 30 : Schéma des états de distribution de l'eau dans un milieu poreux, (a) milieu sec, (b), (c) et (d) correspondent à des milieux avec différents degrés de saturation en eau croissants. Schéma issu de Scholtès [353]

L'activité de l'eau dans les pores joue également un rôle dans les conditions de formation et dissociation des hydrates de gaz en milieux poreux. Dans le cadre de l'étude des systèmes naturels et les tentatives scientifiques de l'imitation des hydrates naturels aux laboratoires, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude de l'effet de la présence du sel en solution sur la formation des hydrates [354-363]. Ces études ont montré l'effet inhibiteur thermodynamique et cinétique de la présence du sel sur la formation des hydrates. En effet, le sel agit comme inhibiteur thermodynamique en déplaçant les conditions de stabilité des hydrates vers des pressions plus élevées et des températures plus faibles. Il a été montré également que l'eau salée affecte la quantité d'hydrates formée et peut avoir une influence sur la cinétique de formation. La présence de sel dans l'eau des pores peut diminuer la solubilité du gaz dans la solution. L'étude de ce facteur est également importante dans le cadre de la compréhension de la dynamique de formation et dissociation des hydrates de gaz dans les milieux naturels.

II.1.2.3 Débit du gaz formant les hydrates

Dans les systèmes naturels, le transport du gaz libre est l'un des mécanismes importants pour la formation des hydrates de gaz dans les sédiments [364-370]. Les études en laboratoire de l'effet du débit d'injection de gaz sur la formation des hydrates sont encore très rares. A notre connaissance, seulement Ruffine [259], Wang *et al.* [262] et Meyer *et al.* [287,

331] ont examiné expérimentalement l'effet du débit de gaz sur la formation des hydrates de gaz en milieu poreux. Ces travaux sont regroupés dans le Tableau 10.

Ces auteurs montrent globalement un effet positif sur le temps d'induction de la formation des hydrates de gaz suite à une saturation en gaz plus rapide du milieu. Ruffine [259] suggère qu'un débit élevé favorise le piégeage de bulles de gaz dans la phase hydrates, ce qui peut augmenter le taux de croissance des hydrates. Cependant, Wang *et al.* [262] montrent qu'un débit de gaz élevé augmente le risque de déplacement de l'eau interstitielle et peut agir sur la structure du milieu poreux. Toutefois, Meyer *et al.* [287, 331] soulignent qu'un faible débit ($0,06 \text{ mL.h}^{-1}$) permet au méthane de se transporter plus longtemps à travers l'échantillon, ce qui entraîne une plus grande saturation en hydrates distribuée dans une proportion plus large de l'échantillon de milieu poreux. Ceci est dû au protocole expérimental employé dans cette étude, où la durée du processus d'injection est suffisamment longue. Le temps de résidence du méthane traversant le milieu aqueux est donc plus important. Des études supplémentaires sur l'influence du débit de gaz sur la quantité d'hydrates formée pourront contribuer davantage à la compréhension des processus de formation des hydrates lors de la circulation du gaz dans le milieu poreux.

Tableau 10: Influence du débit de gaz sur la formation des hydrates de gaz

Auteurs	Gaz	Solution Liquide	Milieu poreux	P (MPa) / T (K)	Taille des particules (μm)	Saturation en eau	Débit de gaz	Points Principaux
Ruffine [259]	CH ₄	Eau	Sable de silice	10 / 274,15	180-500	40	29-117 mLn.min ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction significative du temps d'induction avec l'augmentation du débit entre 29 et 85 mln.min⁻¹ (de 100 à 34 min). • A partir de 85 mln.min⁻¹, le temps d'induction ne change pas de manière significative, et tend vers une valeur de 30 min. • Les volumes de gaz libéré par les hydrates augmentent de 17,31 à 19,78 Ln, en augmentant le débit de gaz.
Wang <i>et al.</i> [262]	CH ₄	Eau	Billes de verre	6,5 / 275,15	105-125	40-50	0,2-0,6 mL.min ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Un débit de gaz élevé réduit le temps d'induction de la formation des hydrates de gaz • Un débit de gaz élevé entraine un déplacement de l'eau interstitielle
Meyer <i>et al.</i> [287, 331]	CH ₄	Saumure (7 wt% NaCl)	Sable de silice + 0,5 wt% d'argile	12,24 / 273,79-274,53	362 (taille médiane)+ 0,5 wt% d'argile	100	0,03-0,18 mL.h ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'une couche d'hydrates à l'interface saumure-gaz. Cette couche est plus épaisse à faible débit de gaz • Saturation en hydrates plus élevée (>80 %) à faible débit (à 0.03 mL.h⁻¹) (dans cette première étape, la solution de saumure est retirée à débit constant durant l'injection du gaz) • Dans la deuxième étape où la solution n'est plus retirée et le gaz continue d'être injecté, les hydrates continuent à se former. Le volume d'hydrates obtenu à la fin des expériences est plus important, 26,6 mL, dans le cas d'un débit de gaz moyen (0.06 mL.h⁻¹) comparé à 24,8 et 22,8 mL (à 0.03 mL.h⁻¹ et 0.18 mL.h⁻¹ respectivement)

II.2 Dispositif expérimental n°1 : Cellule haute pression pour la caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux

Le premier dispositif expérimental utilisé dans le cadre de la thèse pour la caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux est une cellule haute pression. Ce dispositif a été développé au laboratoire Cycles Géochimiques et Ressources (LCG) à l'unité Géoscience Marine (GM) de IFREMER (Brest), et présenté dans une étude antérieure de Ruffine [259]. Cet appareillage permet (1) d'étudier les processus de formation, distribution et dissociation des hydrates dans des carottes sédimentaires de différentes compositions (sable, argile ou bien un mélange des deux) en fonction du mode de transport des fluides, (2) de quantifier la capacité de stockage des hydrates formés par dépressurisation contrôlée du système, (3) de déterminer les propriétés cinétiques et thermodynamiques du système à hydrates.

II.2.1 Description du dispositif expérimental

Le schéma général du dispositif est présenté dans la Figure 31. Ce dispositif permet de réaliser des carottes sédimentaires de 170 mm de long et 60 mm de diamètre. Il comprend une cellule cylindrique haute pression (HPC) AUTOCLAVE TOP60 (Top Industrie) en acier inoxydable d'un volume fonctionnel de 508 cm³. Elle peut résister à des pressions allant jusqu'à 22 MPa, sur une gamme de température de 253 et 373 K. Deux brides, placées à chaque extrémité de la cellule, assurent l'étanchéité du système à l'aide d'un joint en PTFE. La température dans la cellule est contrôlée en faisant circuler un fluide de refroidissement contenant de l'eau et de l'éthanol (50/50 %vol) dans une double enveloppe à l'aide d'un bain thermostaté, Ministat 230 (Huber), capable de réguler la température dans une gamme allant de 230 et 473 K. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple de type K de 150 mm de long fixé sur le rebord supérieur de la cellule. L'incertitude de mesure est de $\pm 0,2$ °C.

La mesure de la pression se fait en deux points : (1) la pression en amont est mesurée à l'aide d'un capteur de pression de type P-31 (Wika) situé sur la bride inférieure de la cellule, avec une incertitude de mesure de $\pm 0,02$ MPa, (2) la pression aval est contrôlée avec un régulateur de pression P532C (Bronkhorst) avec une incertitude de mesure de 0,5 MPa. La cellule est reliée en amont à un circuit équipé de vannes manuelles HP, ainsi qu'un régulateur

de débit (Bronkhorst F230M) qui permettent de contrôler l'injection du gaz au débit souhaité sur une gamme allant de 10 à 500 cm³/min. La cellule est également reliée en aval à un circuit permettant la dépressurisation contrôlée du gaz qui passe par un séparateur gaz-liquide composé d'une membrane en acier inoxydable 130 HPMX, et un système couplé Bronkhorst constitué d'un régulateur de débit F210-CV avec un débit maximal de 3,5 mL/min couplé à un régulateur de pression P-532C. Ce système permet d'évacuer le gaz à débit constant en fixant une pression de consigne. L'injection contrôlée de l'eau est assurée par un débitmètre massique à haute pression Coriolis CORI-FLOW M12 avec une gamme allant de 0,05 à 2,5 g d'eau/min, couplé à une pompe doseuse de liquide haute pression Eldex série Optos (P_{max}=41.3 MPa pour des débits compris entre 0.002 et 2.5 cm³/min).

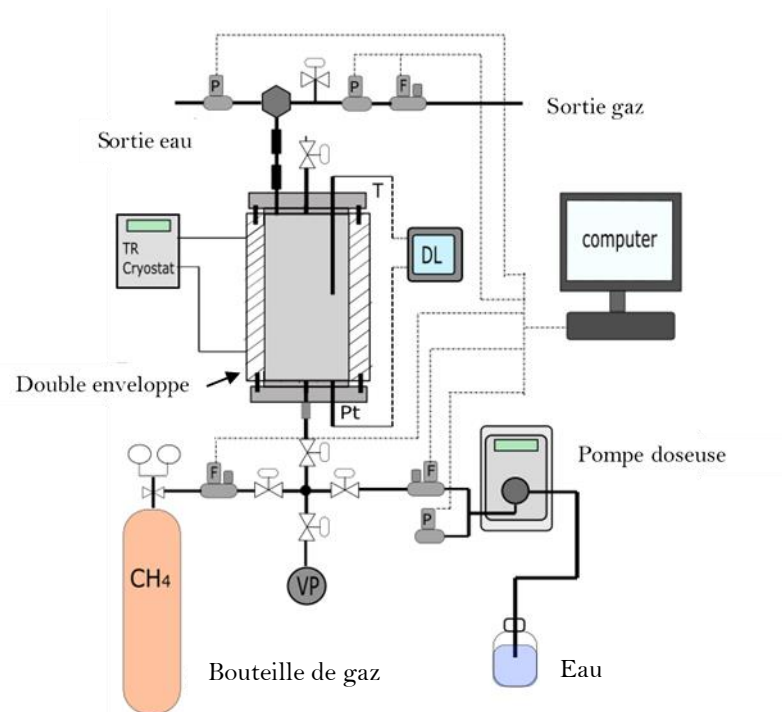


Figure 31 : Schéma du dispositif expérimental. (DL) l'enregistreur Eurotherm Chessel 6100 E (Data logger), (P) régulateur de pression, (F) régulateur de débit, (P) capteur de pression, (T) thermocouple, (TR) bain thermostaté Ministat 230, (VP) pompe à vide (vacuum pump), (●) filtre gaz-liquide haute pression, (■) filtre à particule haute de pression de 0.5 μm

Afin d'obtenir une distribution des fluides dans le milieu poreux la plus homogène possible, deux pierres poreuses en bauxite d'un diamètre de $59,47 \pm 0,03$ mm et d'une épaisseur de $5,99 \pm 0,05$ mm sont positionnées aux extrémités supérieure et inférieure de l'échantillon poreux comme montré sur le schéma. Le circuit aval est également équipé de deux filtres à particules pour protéger les régulateurs de pression et de débit. Les données de

pressions et de température sont sauvegardées sur un enregistreur Eurotherm Chessel 6100 E en continu avec une résolution de 10 secondes.

II.2.2 Méthodologie et conditions opératoires

II.2.2.1 Matériel utilisé

Le gaz utilisé dans cette étude est le méthane. Il est fourni par Air Liquide avec une pureté de 99,995 %. De l'eau déminéralisée (Milli-Q avec une résistivité de 18,2 M Ω ·cm) et dégazée par ébullition est utilisée dans toutes les expériences. Le sable siliceux de Fontainebleau a été choisi comme milieu poreux. Il est caractérisé par des particules de tailles comprises entre 80 et 450 μ m selon le fournisseur (Laboratoire Humeau) (Figure 32).

Afin d'étudier l'influence de la taille de particules sur la formation des hydrates, trois classes de tailles de particule ont été choisies, dont deux résultent du tamisage du sable d'origine. Les tamis utilisés des mailles de tailles (1) 140 μ m pour l'obtention de la classe PS01 (80-140 μ m), et (2) 315 μ m pour l'obtention de la classe PS03 (315-450 μ m). Un diffractomètre laser Mastersizer 3000 (Malvern, UK) a été utilisé pour mesurer la distribution granulométrique de la totalité du sable, ainsi que les deux classes obtenues après tamisage. Trois aliquotes de chaque classe ont été analysées. Le Tableau 11 présente les tailles de particules de chaque classe ainsi que leurs proportions massiques pour 100 g de sable. Les résultats obtenus montrent :

- La présence de quelques particules individuelles ou agglomérats de taille dépassant 450 μ m et allant jusqu'à 680 μ m pour la classe PS03. Ces particules représentent une proportion négligeable de l'ensemble des particules du sable.
- La présence de particules de taille allant jusqu'à 280 μ m en raison de la forme aléatoire et non sphérique des particules pour la classe PS01. Ces particules sont capables de passer à travers les mailles du tamis en fonction de leur angle d'orientation.

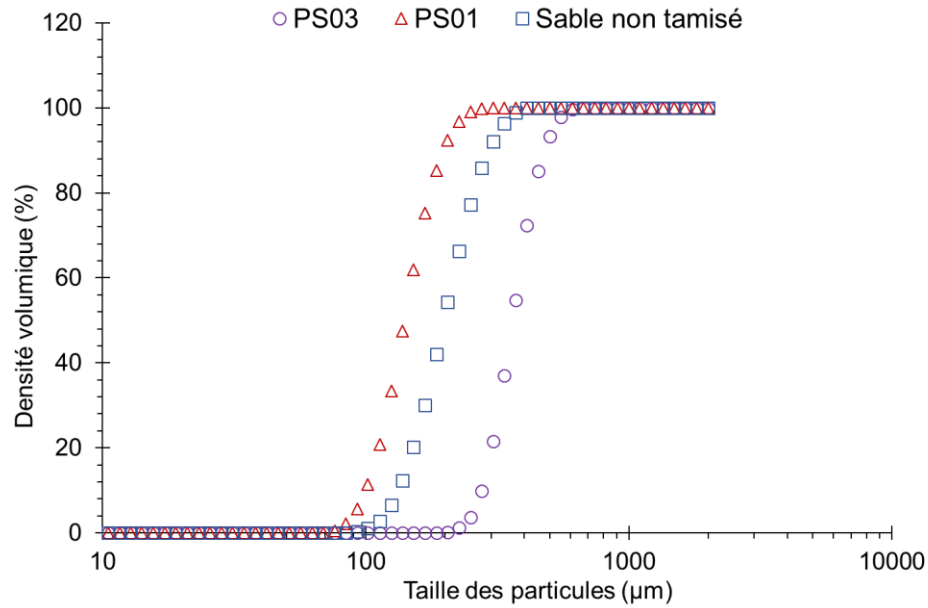


Figure 32 : Distribution des tailles de particules du sable siliceux de Fontainebleau par diffractométrie laser : (Δ) Classe PS01; (\square) Sable non tamisé; (\circ) Classe PS03.

Tableau 11 : Proportions massiques des classes de particules du sable de Fontainebleau.

Classe de particules	Sable non tamisé	PS01	PS03
Taille de particule par tamisage (mailles des tamis) (μm)	80-450	80-140	315-450
Taille de particule par diffractométrie laser (μm)	80-450	80-200	200-680
Masse (g)	100	5.8	4.2

II.2.2.2 Préparation des milieux poreux saturés

Pour la préparation des échantillons de sable saturé en eau, une pierre poreuse est introduite délicatement tout d'abord au fond de la cellule. Les pierres poreuses sont séchées avant chaque expérience afin d'enlever toute trace d'eau dans leurs pores. Le sable séché est ensuite introduit dans la cellule jusqu'à la remplir totalement. Une deuxième pierre poreuse est placée à l'autre extrémité. La quantité totale de sable introduite a été calculée par différence de poids avant et après le remplissage de la cellule, avec une incertitude de $\pm 0,1$ g (Mettler Toledo, New Classic, Plateforme S, Modèle MS6001S, charge maximale de 6200 g).

Avant de procéder à l'injection de l'eau et du méthane, on effectue un test d'étanchéité du système. Le gaz est injecté dans le système jusqu'à une pression de 100 bar pendant 2 heures. A la fin du test, le méthane est évacué et l'appareillage est à nouveau évacué jusqu'à $2,5 \cdot 10^{-9}$ MPa (Pompe à vide de la marque Adixen, Drytel 1025, transmetteur à vide Thermovac TTR91, dont l'incertitude de mesure est de 15 % entre $1 \cdot 10^{-3}$ et 100 mbar)

Une quantité d'eau déminéralisée est introduite dans un tube connecté à la cellule. Le compteur du débitmètre Coriolis est ensuite remis à zéro. Ce tube rempli d'eau est pesé initialement (donnant une masse m_{e-i}). L'injection se fait par la suite via le circuit d'injection d'eau présenté dans la Figure 31 avec un débit de $2,5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Le compteur Coriolis indique la quantité d'eau injectée au fur et à mesure. Une fois qu'on atteint la valeur souhaitée et qui correspond au degré de saturation en eau voulu S_e , l'injection est arrêtée. Le tube est ensuite pesé une deuxième fois (donnant une masse m_{e-f}). La différence entre les deux masses m_{e-i} et m_{e-f} correspond à la quantité d'eau introduite dans la cellule. Le degré de saturation en eau est calculé comme suit :

$$V_v = V_{cell} - 2 * V_{pp} - V_{sable} \quad (9)$$

$$V_e = S_e * V_v \quad (10)$$

avec, V_v le volume du vide du milieu poreux (cm^3), V_{cell} le volume de la cellule (cm^3), V_{pp} le volume occupé par une pierre poreuse (cm^3), V_{sable} le volume du sable dans l'échantillon (cm^3) calculé avec la masse introduite et la densité de sable, et V_e le volume d'eau à introduire dans la cellule (cm^3). La densité du sable de Fontainebleau est $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Le système est ensuite maintenu à une température de 293,15 K pendant au moins 15 h afin de s'assurer que la migration gravitaire de l'eau est terminée.

Enfin, la température du bain est fixée et maintenue à 3 °C ; la température du système mesurée est de 3,65 °C. L'écart est dû aux performances de la pompe du bain thermostaté et aux pertes thermiques vers le milieu ambiant.

II.2.2.3 Etude de la distribution de l'eau dans le milieu poreux par tomographie à rayon X

Des expériences d'imagerie par tomographie assistée par ordinateur (CT Scan, X ray Computed Tomography) ont été réalisées dans le but de mieux comprendre la migration de l'eau dans la matrice sableuse, d'identifier les forces dominantes entre capillarité et gravité, et de décrire la distribution spatiale de l'eau. Le dispositif utilisé à cette fin est le tomodensitomètre Geotek MSCL-XCT (Geotek Ltd, UK) (Figure 33). C'est un système d'imagerie à rayons X avec un modèle micro focale ThermoKevex PSX-10-65W capable d'effectuer des scans linéaires 2D et de numériser des images 3D par rotation de l'échantillon. Il mesure l'absorption des rayons X par les différentes phases contenues dans l'échantillon puis, par traitement informatique, numérise et reconstruit les images 2D ou 3D.

Le principe de cette technologie de contrôle non destructive consiste en l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, le rayonnement transmis traverse cette matière et est détecté. Pour ce dispositif, le détecteur de rayons-X est un modèle Varian PAXScan 2520DX fonctionnant avec une résolution de 1920 x 1536 pixels.



Figure 33 : Dispositif d'imagerie par tomographie assistée par ordinateur (CT-scan Xray tomography)

Pour chaque échantillon, il convient de calibrer l'appareil en affectant aux rayons X une tension de 126 kV et une intensité de 290 μ A. Les tests d'échantillons de sable saturés en eau ont été effectués avec les réglages suivants :

- L'énergie maximale du faisceau est d'environ 130 kV.
- La tension de balayage et l'électricité sont respectivement d'environ 125 kV et 289 μ A.
- La rotation de l'échantillon se fait à vitesse constante avec un angle de $0,4^\circ$ sur 360° . Cet angle de rotation représente un bon compromis afin de (1) avoir une bonne qualité d'image avec bruit minimal dans la reconstruction finale et (2) faciliter le traitement en réduisant la taille des fichiers qui peuvent être très volumineux si le nombre d'images enregistrées est important.
- Les données sont collectées sous forme d'images TIFF avec une résolution typique de 960 x 768 pixels.

Les images orthogonales dans les plans « xz »,et « yz » de l'échantillon et circumférentielles dans le plan « xy »ont été traitées à l'aide du logiciel Geotek pour effectuer une analyse visuelle des coupes de carottes.

Les échantillons sont préparés en suivant la même procédure décrite précédemment dans la section II.2.2.2 en introduisant le sable séché dans une cellule en aluminium (Figure 34) d'un volume de 343 ml (cf. Tableau 12). Une telle cellule permet de former les hydrates dans la matrice sableuse, et de conserver l'échantillon dans l'azote liquide jusqu'à leur analyse au tomodensitomètre. Le couvercle et le fond sont percés de trous de 1 mm de diamètre sur toute leur surface pour faciliter l'écoulement du fluide. Deux pierres poreuses sont également placées aux extrémités de la cellule en aluminium, faisant l'interface entre la matrice et les brides, et facilitant l'homogénéisation des fluides. Ces cellules sont par la suite introduites dans l'autoclave haute pression décrit dans la section précédente II.2.1. Cette dernière est fermée et l'eau déminéralisée est introduite suivant la même procédure que pour la formation d'hydrates directement dans la cellule HP. Le système est ensuite laissé pendant 18 h au moins à température ambiante, puis la cellule en aluminium est retirée de la cellule haute pression. Elle est immergée immédiatement dans de l'azote liquide pendant au moins 3 h afin de congeler l'eau dans les pores pour éviter tout mouvement supplémentaire avant et durant l'analyse CT Scan.

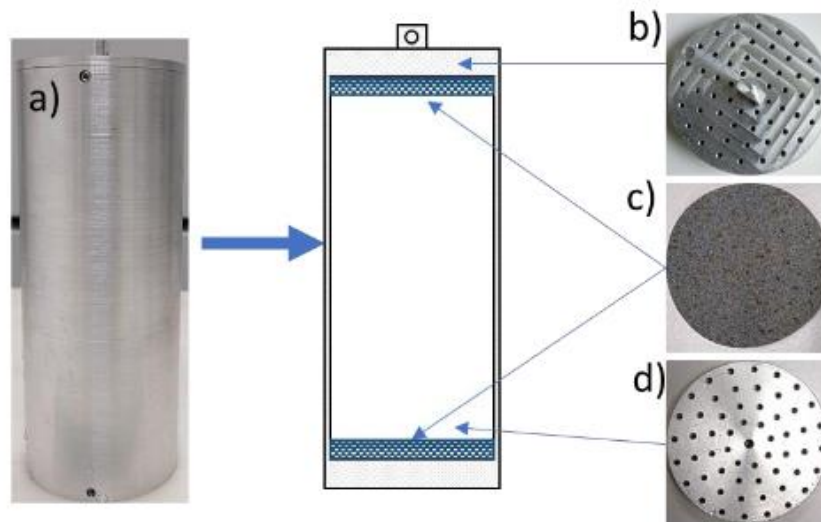


Figure 34 : Photo et schéma de cellule en aluminium utilisée pour les analyses de tomographie à rayons X : (a) le cylindre en aluminium, (c) pierre poreuse en bauxite, (c,d) couvercles perforés

Tableau 12 : Paramètres de la cellule en Aluminium et des pierres poreuses.

Diamètre intérieur de la cellule en Al (cm)	5,60± 0,01
Epaisseur du couvercle en Al (cm)	0,57 ± 0,01
Epaisseur des pierres poreuses (cm)	0,59± 0.02
Diamètre des pierres poreuses (cm)	5,46 ± 0,08
Longueur de la cellule en Al (cm)	13,94± 0,01
Diamètre intérieur du couvercle en Al (cm)	5,55 ± 0,01
Densité du sable (g.cm⁻³)	2,65 ± 0,01
Porosité des échantillons de sable	0,420±7·10 ⁻³

II.2.2.4 Formation des hydrates de méthane

Une fois la température du système stable à 267,65 K environ, l'injection du méthane commence en fixant un débit d'injection sur le régulateur de débit F231. La pression dans le système augmente progressivement comme nous pouvons le constater dans l'exemple présenté dans la Figure 35. La formation des hydrates conduit à un pic de température lié à l'exothermicité du phénomène de cristallisation et une chute de pression liée à une forte consommation de méthane. La pression du système continue d'augmenter progressivement jusqu'à atteindre la pression de la bouteille, soit environ 10 MPa.

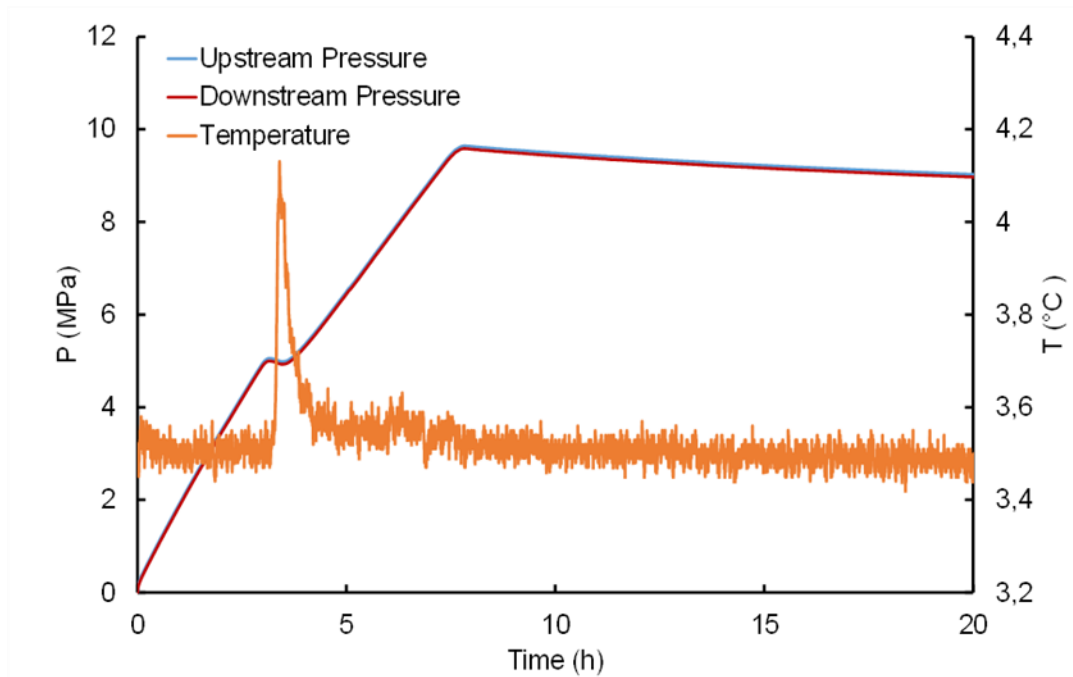


Figure 35 : Variation des pressions amont et aval et de la température en fonction du temps lors d'un essai de formation d'hydrates dans le sable de Fontainebleau

II.2.3 Méthodes de quantification des hydrates de gaz par dépressurisation

La dissociation des hydrates se fait par dépressurisation contrôlée de la cellule en fixant une pression de consigne de 1 MPa. Le système couplé régulateur de débit F210CV/ régulateur de pression P532C (présenté dans la Figure 31) va réguler le débit de dépressurisation en créant un débit de fuite de 3,5 mLn/min.

Durant la dépressurisation, le gaz libre est évacué et la pression dans le système diminue progressivement jusqu'à la pression d'équilibre des hydrates comme montré sur la Figure 36. Une fois arrivé à la pression d'équilibre, les hydrates commencent à se dissocier. La pression dans la cellule reste quasiment constante lors de la dissociation. Une fois cette dernière terminée, la pression diminue à nouveau jusqu'à atteindre la pression de consigne de 1 MPa.

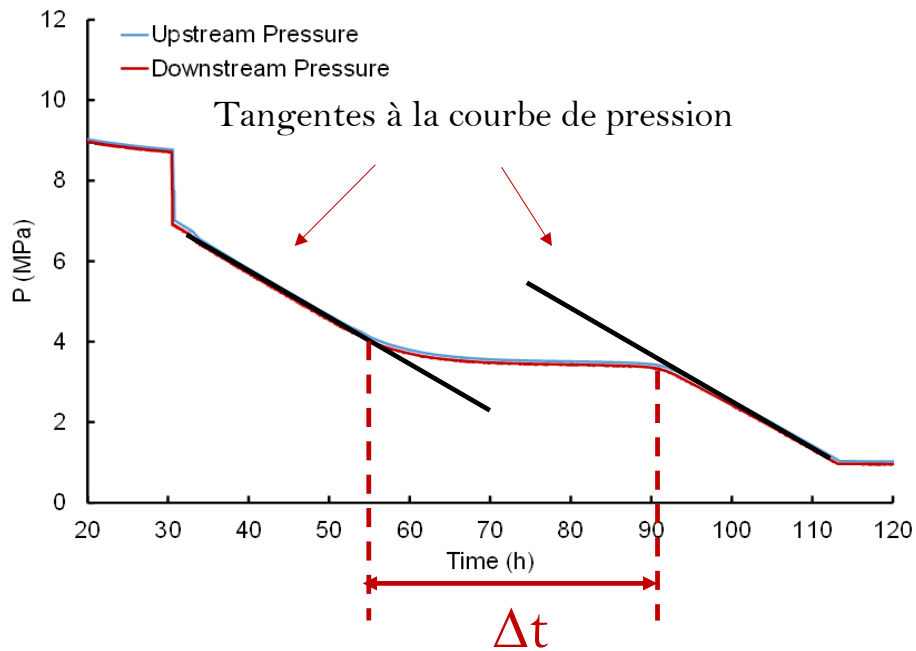


Figure 36 : Variation des pressions amont et aval, et de la température en fonction du temps lors d'un essai de formation d'hydrates dans le sable de Fontainebleau

Ce palier se passe à la pression d'équilibre des hydrates de gaz dans les conditions de température expérimentale. Il est dû au fait que le gaz libéré par les hydrates vient remplacer le gaz évacué de la cellule avec un débit constant. Ces éléments nous permettent de suggérer que le gaz libéré dans cette période de temps correspond bien au gaz libéré par les hydrates. Le volume de gaz libéré par les hydrates $V_{CH_4 \text{ libéré}}$ (mLn : dans les conditions normales de pression et température) correspond au débit de dépressurisation $Q_{depress}$ ($=3,5 \text{ mLn} \cdot \text{min}^{-1}$) par la durée de la dissociation des hydrates (Figure 36) :

$$V_{CH_4 \text{ libéré}} = Q_{depress} * \Delta t \quad (11)$$

La quantité d'eau convertie en hydrates pendant l'étape de formation des hydrates m_{e_hyd} , est calculée à partir du volume de gaz libéré par les hydrates $V_{CH_4 \text{ libéré}}$ dans des conditions normales (mLn) selon l'équation (12). La conversion de l'eau en hydrates C_e (%) est ensuite déduite en utilisant l'équation (13) :

$$m_{e_hyd}(g) = \frac{V_{CH_4 \text{ libéré}} * M_e * n_h}{V_m} \quad (12)$$

$$C_e(\%) = \frac{m_{e_hyd}}{m_{e_i}} \quad (13)$$

Avec, M_e la masse molaire de l'eau ($18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_m le volume molaire du gaz dans les conditions normales exprimé en $\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$, n_h le nombre d'hydratation. Pour les hydrates de méthane de structure sI, et considérant nos conditions expérimentales, le nombre d'hydratation communément utilisé est de 5,75 [92, 371, 372], m_{e_i} est la quantité d'eau initialement introduite dans le système et exprimée en g.

Une étude de sensibilité a été effectuée afin de déterminer l'impact de la variation de certains paramètres (masse initiale d'eau, le Δt correspondant à la période de dissociation des hydrates, le débit de dépressurisation appliqué et le nombre d'hydratation utilisé dans cette étude (5,75)) sur le taux de conversion de l'eau en hydrates. Elle est présentée dans : Annexe 3 Etude de sensibilité

II.3. Dispositif expérimental n°2 : Cellule d'analyse thermique différentielle pour la caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux

Pour l'étude calorimétrique des hydrates de gaz en milieux poreux, le dispositif expérimental utilisé est un dispositif d'Analyse Thermique Différentielle. Il permet l'étude des processus cinétiques et thermodynamiques liés à la formation des hydrates de gaz en milieu bulk ou poreux en s'appuyant entre autres sur des mesures d'enthalpies. Ce dispositif a été développé à l'unité FRISE du centre INRAE (Jouy-en-josas-Antony) [247, 373]. Dans cette section, le dispositif expérimental est décrit en détail, et le protocole expérimental utilisé est expliqué.

II.3.1 Description du dispositif expérimental d'analyse thermique différentielle

II.3.1.1 Description générale du dispositif expérimental

Le dispositif d'analyse thermique différentielle est présenté dans la Figure 37, il est constitué de :

Deux cellules en verre transparentes qui permettent de visualiser l'échantillon étudié (bulk ou poreux) comme montré sur la photo de la Figure 38. Le volume de cellule est d'environ 40 mL. Elles peuvent opérer à une pression allant jusqu'à 3 MPa. La première est une cellule

de mesure qui est remplie avec le milieu poreux à étudier, et où a lieu la formation des hydrates. La seconde cellule est une cellule de référence remplie avec le même milieu poreux saturé d'une solution inerte dans la gamme de température étudiée et constituée d'eau et d'éthanol à titre volumique de 50 % afin d'éviter tout changement de phase (congélation).

La cellule de mesure est connectée à une bouteille de dioxyde de carbone CO₂ (de pureté en pourcentage volumique $\geq 99,7\%$, fournie par Linde France) par un circuit d'injection de gaz. Ce dernier est composé de tubes capillaires de diamètre 1/16'' et 1/8'' (de la marque Swagelok), de plusieurs vannes haute pression. La pression maximale nominale est de 17,2 MPa à température ambiante (vannes 1, 2 et 3 fournie par Swagelok dans la Figure 37) pour le contrôle de l'injection et de l'évacuation du gaz, et d'une bouteille d'échantillonnage. Le volume de cette bouteille est de 10 mL (avec une tolérance sur le volume de $\pm 10\%$), elle permet de quantifier la quantité de gaz injectée dans la cellule de mesure (pour la méthode d'injection par détente). Les deux cellules de mesure et de référence, ainsi que la bouteille d'échantillonnage sont immergées dans un bain thermostaté d'un volume de 25 l contenant une solution eau-éthanol à 50 % massique réfrigérée par un Cryopolystat (volume de remplissage de 120 ml) d'une puissance frigorifique de 2500 W dont la température de consigne varie de -20 à +100 °C (Fisher Bioblock Scientific); les parois latérales en plexiglass du bain sont isolées avec une mousse. Un agitateur mécanique à hélice d'une puissance de 70 W et dont la vitesse d'agitation varie entre 40 et 2000 rpm (Heidolph, Allemagne) assure une température homogène dans le bain. La mesure de la pression se fait en deux points : le premier capteur de pression (Keller avec un intervalle de mesure entre 0 et 10 MPa (entre -10 et 80 °C) et une incertitude de 0,011 %FS est situé à l'entrée de la cellule de mesure. Il permet la mesure de pression dans la cellule qui contient le système chimique à étudier. Le second capteur de pression (Keller) avec un intervalle de mesure entre 0 et 10 MPa (entre -10 et 80 °C) et une incertitude de 0,006 %FS est placé à l'entrée du circuit d'injection (Figure 37) et permet la mesure de la pression dans tout le circuit entre les vannes 1 et 3 (pour la méthode d'injection par détente).

Chaque cellule est équipée de quatre thermocouples de type T (soit un total de 8 thermocouples dans l'appareil) : un thermocouple donne une mesure directe de la température avec une incertitude de 0,5 °C (dans un intervalle de -5 à 20 °C). Les trois autres thermocouples donnent un signal amplifié de la température, appelé signal ATD (le principe de l'analyse thermique différentielle est décrit en détail dans la section II.3.2) caractérisant la

différence du comportement thermique entre les deux cellules, typiquement lors d'un changement de phase. Les données sont collectées grâce à une centrale d'acquisition, et sont affichées en temps réel sur le fichier d'acquisition correspondant avec une acquisition toutes les 10 secondes.

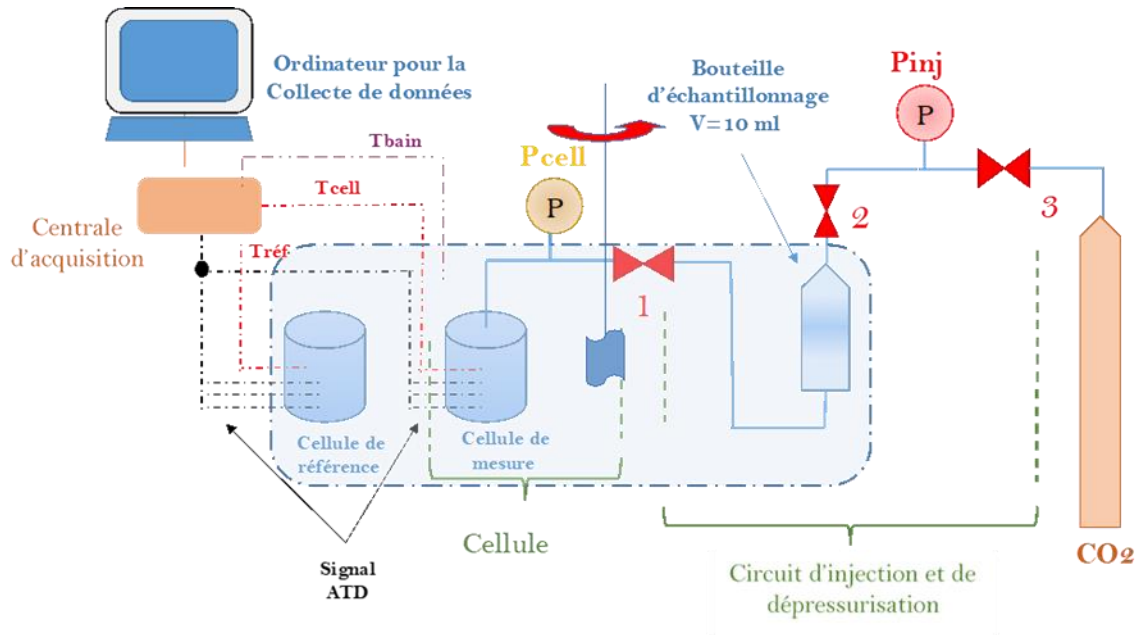


Figure 37 : Schéma du dispositif général d'analyse thermique différentielle

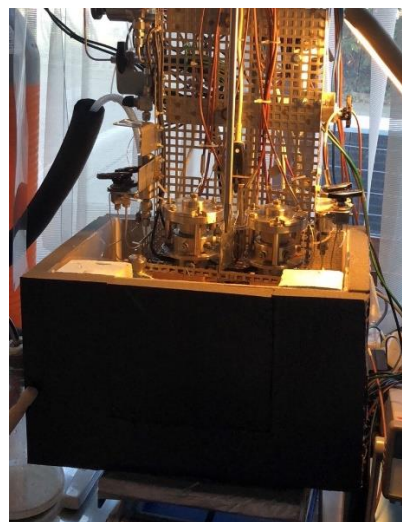


Figure 38 : Photo de la cellule de mesure pour la formation et dissociation des hydrates, la cellule de référence est identique. Ces cellules sont en verre pour permettre la visualisation de l'échantillon notamment lorsque les hydrates sont formés en milieu bulk

II.3.1.2 Principe de l'analyse thermique différentielle

Le principe consiste à mesurer la différence entre le comportement thermique des deux cellules de mesure et de référence notamment lors d'un changement de phase à l'intérieur de la cellule de mesure tandis que le contenu de la cellule de référence reste inerte (sans changement de phase). De ce fait, l'ATD permet de détecter le changement de phase mais aussi de quantifier un certain nombre de propriétés associées à ce changement de phase.

La Figure 39 illustre l'emplacement des thermocouples servant d'une part à mesurer la température directe (noté T_{cell} et T_{ref} sur le schéma) et d'autre part à mesurer un signal ATD. Cette mesure ATD s'appuie sur l'utilisation de six thermocouples, dont trois sont insérés dans une cellule et trois dans l'autre. Ces six thermocouples sont connectés entre eux en série, par aller-retour entre les deux cellules, selon le schéma de la Figure 39. Cette connexion permet d'obtenir un signal électrique lié directement à la différence de température entre les deux cellules, et par conséquent à la différence de flux thermique, sachant que les deux cellules sont immergées dans le même bain thermostaté agité.

Le premier intérêt de cette connexion directe entre les deux cellules est de permettre une mesure « instantanée » de la différence de température, et non pas une différence entre deux valeurs de température mesurée par deux thermocouples individuels (qui impliquerait chacun une erreur de mesure). L'intérêt de la connexion avec plusieurs allers-retours entre les cellules est également d'amplifier le signal différentiel entre les deux cellules, tout en limitant l'erreur à une mesure, soit le signal récupéré par la centrale d'acquisition. On s'affranchit ainsi des erreurs cumulatives que l'on pourrait obtenir en cas d'utilisation (individuelle) de six thermocouples.

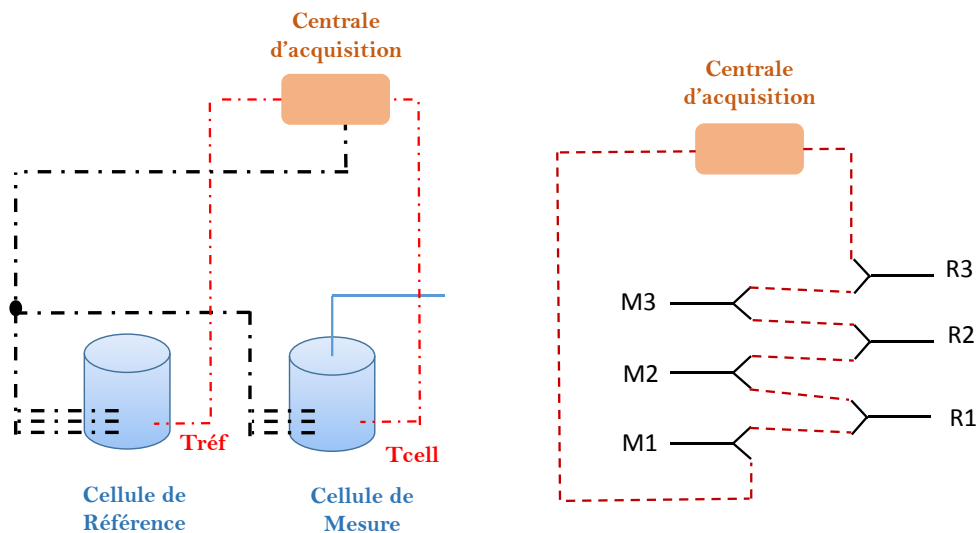


Figure 39 : Schéma de la connexion en série des six thermocouples (trois dans chaque cellule) pour l'obtention du signal d'analyse thermique différentielle ATD. M1, M2 et M3 correspondent aux thermocouples placés dans la cellule de mesure. R1, R2 et R3 correspondent aux thermocouples placés dans la cellule de référence.

La mesure ATD permet d'obtenir une information liée à la différence de flux entre les deux cellules. En cas de changement de phase dans la cellule de mesure, il est ainsi possible de représenter l'enthalpie de changement de phase du mélange grâce à la mesure ATD. Toutefois, cette mesure étant relative, elle nécessite une étape d'étalonnage afin de déterminer des grandeurs absolues (voir l'étalonnage à la glace, cf. section II.3.2.6).

II.3.2 Méthodologie et conditions opératoires

II.3.2.1 Matériel utilisé

Le gaz utilisé pour les expériences de formation et dissociation des hydrates est le dioxyde de carbone CO_2 . L'eau utilisée est de l'eau ultra pure ($18,2 \text{ M}\Omega$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Deux types de milieu poreux ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Le même sable de Fontainebleau que celui utilisé dans le dispositif n°1 de l'Ifremer est utilisé, (ses caractéristiques sont citées dans la section II.2.2.1), et des billes de silice. Ces dernières sont des particules sphériques poreuses possédant un volume de vide interne connu. Deux gammes de particules de billes de silice (Silicycle, Canada) ont été testées. Les particules de pore interne de 30 nm ($27\text{-}33 \text{ nm}$), et celles avec de pores internes de 100 nm ($90\text{-}100 \text{ nm}$). Les caractéristiques des billes de silice, ainsi que celles du sable de Fontainebleau, sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Propriétés physiques des échantillons de sable et de billes de Silice

Milieu poreux	Sable de Fontainebleau	Billes de silice à 30 nm	Billes de silice à 100 nm
Taille de particules (μm)	80-450	20-45	20-45
Taille de pore interne (μm)	/	30	100
Volume poreux interne (ml.g^{-1})	/	0,86	0,7
Masse volumique (g.ml^{-1})	2,65	2,2*	2,2*
porosité	0,42	0,81	0,81
Porosité apparente (sans vide interne)	0,42	0,46	0,53

*la densité donnée correspond à la densité de la silice SiO_2 , elle est utilisée pour calculer le volume solide

II.3.2.2 Méthode d'analyse thermique différentielle

Pour illustrer la méthode d'analyse thermique différentielle, nous prenons comme exemple la formation de glace, représentée sur la Figure 40 qui montre l'évolution des températures de la cellule et du bain ainsi que l'évolution du signal ATD en fonction du temps.

Le protocole consiste à former le matériau (ici la glace, par la suite les hydrates de gaz) en appliquant une rampe de température négative dans le bain thermostaté à partir d'une température supérieure à la température formation du matériau (285,15 K sur la Figure 40) jusqu'à une température inférieure à la température de formation (268,15 K sur la Figure 40). La cellule de mesure contenant de l'eau et la cellule de référence contenant un mélange eau-éthanol à 50 % (dont la température de congélation est inférieure à -10°C), seule l'eau contenue dans la cellule de mesure se solidifie, tandis que la solution dans la cellule de référence reste à l'état liquide. On peut suivre les cinétiques de refroidissement grâce aux différents thermocouples :

- Le thermocouple de la cellule de référence donne une mesure directe de la température (la courbe verte, Figure 40). Dans cette cellule, aucun changement de phase ne se passe, la température suit donc l'évolution de la température du bain ; c'est-à-dire, une diminution progressive jusqu'à la température finale de -5°C ;
- Le thermocouple de la cellule de mesure donne une mesure directe de la température (la courbe rouge, Figure 40). On peut suivre la baisse de température jusqu'à 273,15 K, puis en dessous de cette valeur, correspondant à un état métastable de l'eau

liquide. A partir de quelques degrés en-dessous de 273,15 K, la formation de glace commence. Elle est détectée par une hausse brusque de T_{cell} , liée au dégagement de la chaleur latente de formation de glace (changement de phase exothermique), suivie d'un palier de température à 273,15 K. Ce comportement marque une différence nette avec le comportement progressif de la cellule de référence (sans changement de phase). A la fin du plateau à 273,15 K, la température de la cellule de mesure diminue rapidement pour rejoindre la température de la cellule de référence ;

- Les thermocouples de l'ATD, connectés en série entre les deux cellules (cf. Figure 39), donnent une mesure présentée Figure 40 par la courbe bleue. On constate que lorsque les températures des cellules de mesure et de référence sont proches, soit avant et après le changement de phase, la valeur du signal ATD est proche de zéro. Ceci est logique puisque l'ATD doit détecter les changements de phase : une valeur proche de zéro indique donc l'absence de changement de phase. En revanche, lors du changement de phase, l'ATD suit l'allure de la température de la cellule de mesure, en particulier le saut brusque suivi du plateau, tandis que la température de la cellule de référence (sans changement de phase) suit la cinétique de refroidissement du bain. Ici encore, ce comportement de l'ATD est logique, puisqu'elle représente l'écart de flux thermique entre les deux cellules qui augmente tout d'abord puis diminue.

Il est à noter que dans le cas de la glace, l'intégralité de l'échantillon d'eau cristallise, ce qui entraîne une différence de flux importante. Dans le cas du changement de phase des hydrates de gaz, lorsque de petites quantités sont formées, il n'est pas toujours aisé de détecter le changement de phase simplement avec la température, comme on peut le constater dans ce qui suit (cf. section II.3.2.5). Dans ce cas, l'ATD se révèle très utile.

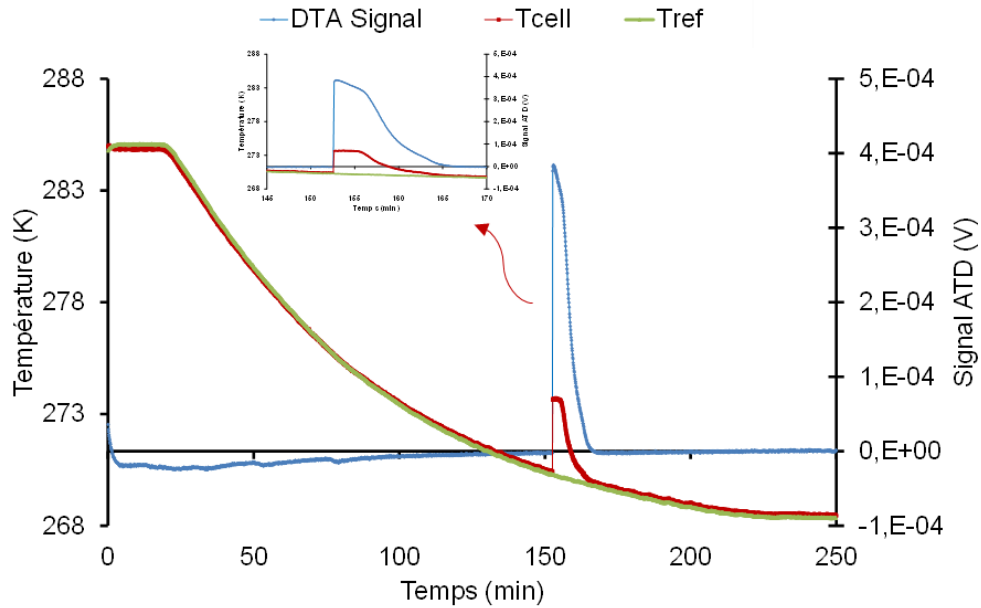


Figure 40 : Evolution des températures des cellules de mesure et de référence ainsi que le signal ATD en fonction du temps pour un essai de formation de glace dans du sable.

II.3.2.3 Préparation des milieux poreux

Pour la préparation des échantillons de sable de Fontainebleau, la procédure suivante a été retenue :

- Une masse de sable correspondant à la quantité nécessaire pour remplir totalement la cellule, m_{sable} , est pesée après séchage à l'étuve à 115 °C. Cette quantité est mélangée avec une quantité d'eau qui correspond au degré de saturation en eau souhaité, S_e , calculée selon les équations suivantes :

$$V_v = V_{cell} - \frac{m_{sable}}{\rho_{sable}} \quad (14)$$

$$V_e = V_v * S_e \quad (15)$$

- Le sable mouillé est ensuite introduit dans la cellule et tassé régulièrement pour bien remplir tout le volume.
- La quantité restante de sable saturé est pesée puis mise à l'étuve pour évaporer l'eau. Cet échantillon est pesé également à la sortie de l'étuve afin de connaître la quantité d'eau évaporée, et déduire ainsi la quantité de sable et d'eau non introduits dans la

cellule. Par conséquent, les quantités exactes de sable et d'eau dans la cellule sont connues.

- La cellule de référence est remplie suivant le même protocole mais le sable est saturé avec une solution inerte à 50 % volumique d'éthanol.

Cette méthode de préparation dans la cellule ATD permet d'assurer une distribution relativement plus homogène de l'eau dans l'échantillon poreux comparé aux échantillons préparés dans la cellule HP. Une fois les deux cellules remplies, elles sont fermées et plongées dans le bain thermostaté à 285,15 K. La cellule de mesure est ensuite vidée de l'air résiduel avant de commencer le protocole de formation. Lors de ce processus, une fiole de garde a été mise en place à la sortie du circuit pour permettre une vérification visuelle en cas de perte d'eau.

Pour les billes de silice, deux méthodes de remplissage ont été testées pour une des expériences de formation et de dissociation des hydrates de gaz :

- (1) La première méthode illustrée dans le schéma explicatif de la Figure 41 consiste à remplir la cellule en plusieurs couches. Dans cette méthode, une quantité de billes de silice séchées est d'abord placée dans la cellule (elle constitue une première couche). La quantité est déterminée par différence de masse avant et après remplissage :

$$m_{bille(1)} = m_i - m_f \quad (16)$$

Selon le degré de saturation voulu (remplissage du volume interne des billes seulement, ou bien, remplissage du volume interne et aussi du volume externe) : une quantité d'eau est pesée. Cette quantité est ensuite ajoutée à la 1ère couche de billes de silice à l'aide d'une pipette (10 ml).

$$V_{eau} = V_{p_int_total} + S_{e_ext} * V_{p_ext} \quad (17)$$

Avec : $V_{p_int_total}$ le volume poreux interne qui est calculé en fonction du volume poreux spécifique à chaque type de billes : $V_{p_int_total} * S_{e_ext} * m_{bille}$ correspond à la saturation en eau du volume externe, et V_{p_ext} est le volume poreux externe calculé comme suit :

$$V_{p_ext} = V_{cell} - V_{silice} - V_{p_int_total} \quad (18)$$

Ainsi, pour les billes à taille de pores de 30 nm V_{p_int} est égal à $0,86 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de bille, pour les billes à taille de pores de 100 nm, V_{p_int} est égal à $0,7 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de bille.

Une fois cette première couche saturée, une deuxième couche est donc préparée de la même manière, et ainsi de suite jusqu'à remplir la totalité de la cellule (Figure 41).

(2) On a voulu tester une deuxième méthode de remplissage afin d'identifier l'effet de cette méthode sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz dans les billes de silice. Elle consiste à mesurer une masse de billes qui permet de remplir la totalité de la cellule. Cette masse est ensuite saturée avec une quantité d'eau qui correspond exactement au volume poreux interne de la quantité de billes de silice pesée. L'eau et les billes sont ensuite bien mélangées. Ce mélange est mis dans un bain ultrason pendant 3 h, afin de permettre un meilleur mélange de l'eau et des billes. L'échantillon est introduit dans la cellule. Toutefois, en raison des contraintes techniques liées à la disponibilité du bain ultrason, cette méthode n'a pas pu être testée suffisamment. Par ailleurs, la comparaison entre les deux méthodes n'a pas montré un écart significatif sur les résultats obtenus en termes de quantité d'hydrates formée. Par conséquent, nous avons gardé la première méthode comme protocole de remplissage pour les expériences de formation et dissociation des hydrates de CO_2 dans les billes de silice.

La cellule de référence est remplie selon le protocole utilisé pour la cellule de mesure. L'eau ultra pure est remplacée avec la même masse d'une solution inerte qui est un mélange d'eau et d'éthanol à 50 % volumique. Une fois les deux cellules remplies, elles sont fermées et plongées dans le bain thermostaté à une température initiale de 285,15 K.

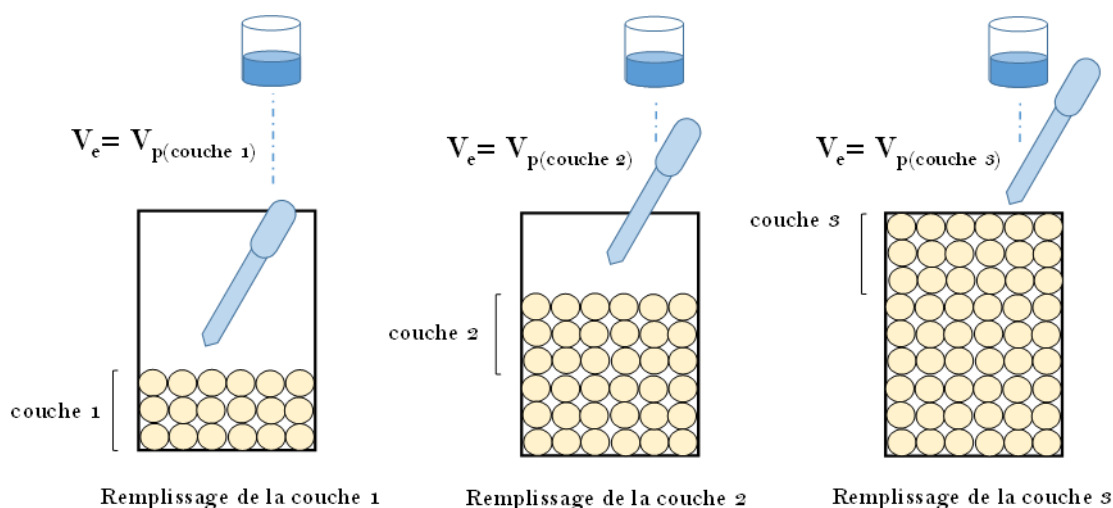


Figure 41 : Schéma explicatif de la méthode de remplissage de la cellule ATD (dispositif n°2) avec les billes de silice et saturation en eau en plusieurs couches

II.3.2.4 Etude de la distribution de l'eau dans le milieu poreux par tomographie à rayon X

Pour les expériences dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2), l'eau et le sable de silice sont mélangés, puis introduits dans la cellule ATD. Afin de vérifier la distribution de l'eau dans les échantillons de sable, une expérience de micro-tomographie par rayons X (DeskTom 130®, RX Solution, Chavanod, France) a été effectuée sur un échantillon de sable saturé en eau à 66 %. L'échantillon est préparé dans les mêmes conditions que pour la formation des hydrates, mais dans une cellule en résine transparente (Formlabs, Clear PhotoPolymer) qui a le même volume interne des cellules ATD (diamètre intérieur = 3 cm, hauteur = 6,4 cm). Cet échantillon est ensuite placé dans l'enceinte du dispositif de tomographie.

L'analyse est effectuée avec une tension de 124 μV , un courant de 61 μA , une puissance de tube de 7,6 W et une taille de voxel de 27,33 μm . Le logiciel XAct 2® (RX Solution, Chavanod, France) a ensuite été utilisé pour la reconstruction 3D à partir d'images brutes. Une visualisation 3D et les fractions volumiques des phases présentes dans l'échantillon (Sable, eau et air) ont été obtenues grâce au logiciel Avizo 2019.1® (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Etats-Unis).

La Figure 42 et la Figure 43 montrent les images obtenues après reconstruction et analyse sur le logiciel Avizo 2019.1®. En raison de la taille de l'échantillon, qui produit une

taille de fichier très grande, le traitement d'image a été effectué sur deux volumes (découpés) de l'échantillon situés dans la partie supérieure et inférieure de la cellule. Le but étant d'avoir une idée sur la distribution de l'eau dans toute la hauteur de l'échantillon. L'échantillon est constitué de trois phases ; le sable (jaune), l'eau (bleu) et l'air (gris foncé). Le Tableau 14 présente le volume total des deux parties découpées ainsi que les résultats de fraction volumique du sable, de l'eau et de l'air compris dans ce volume.

Tableau 14 : fractions volumiques des composants : sable de silice, air et eau dans les volumes analysés

	Materials	Fraction volumique	Volume total (cm³)
Partie supérieure	Air	0.10	0.529
	Eau	0.19	
	Sable	0.71	
Partie inférieure	Air	0.09	0.190
	Eau	0.19	
	Sable	0.71	

Ces résultats montrent une distribution assez homogène sur la hauteur de l'échantillon et nous permet de conclure que la méthode de remplissage utilisée dans la cellule ATD amène à une bonne dispersion de l'eau dans l'échantillon.

Un essai de tomographie à rayon X a également été effectué sur un échantillon de billes de silice à taille de pores de 100 nm. Cet échantillon est saturé en eau selon la méthode remplissage par couche comme montré dans la Figure 41. La quantité d'eau introduite correspond au volume des pores internes des billes de silice. Le résultat obtenu est présenté dans l'

Annexe 1 : Distribution de l'eau dans les billes de Silice à taille de pores de 100 nm par Tomographie à rayon X.

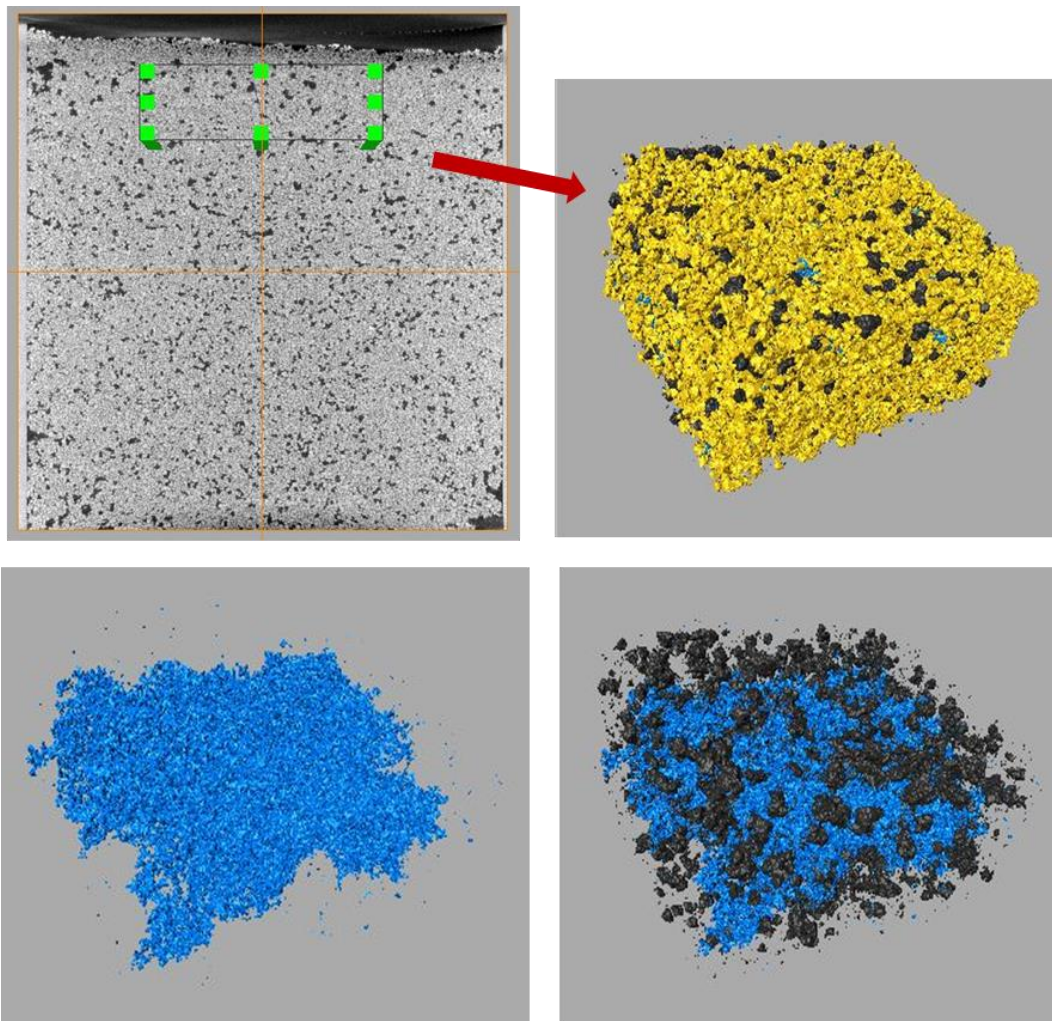


Figure 42 : Résultats d'analyse d'un volume découpé de la partie supérieure de l'échantillon de sable à un degré de saturation en eau de 66%. En utilisant le logiciel Avizo 2019.1® : sable de silice (Jaune), air (gris foncé) et eau (bleu).

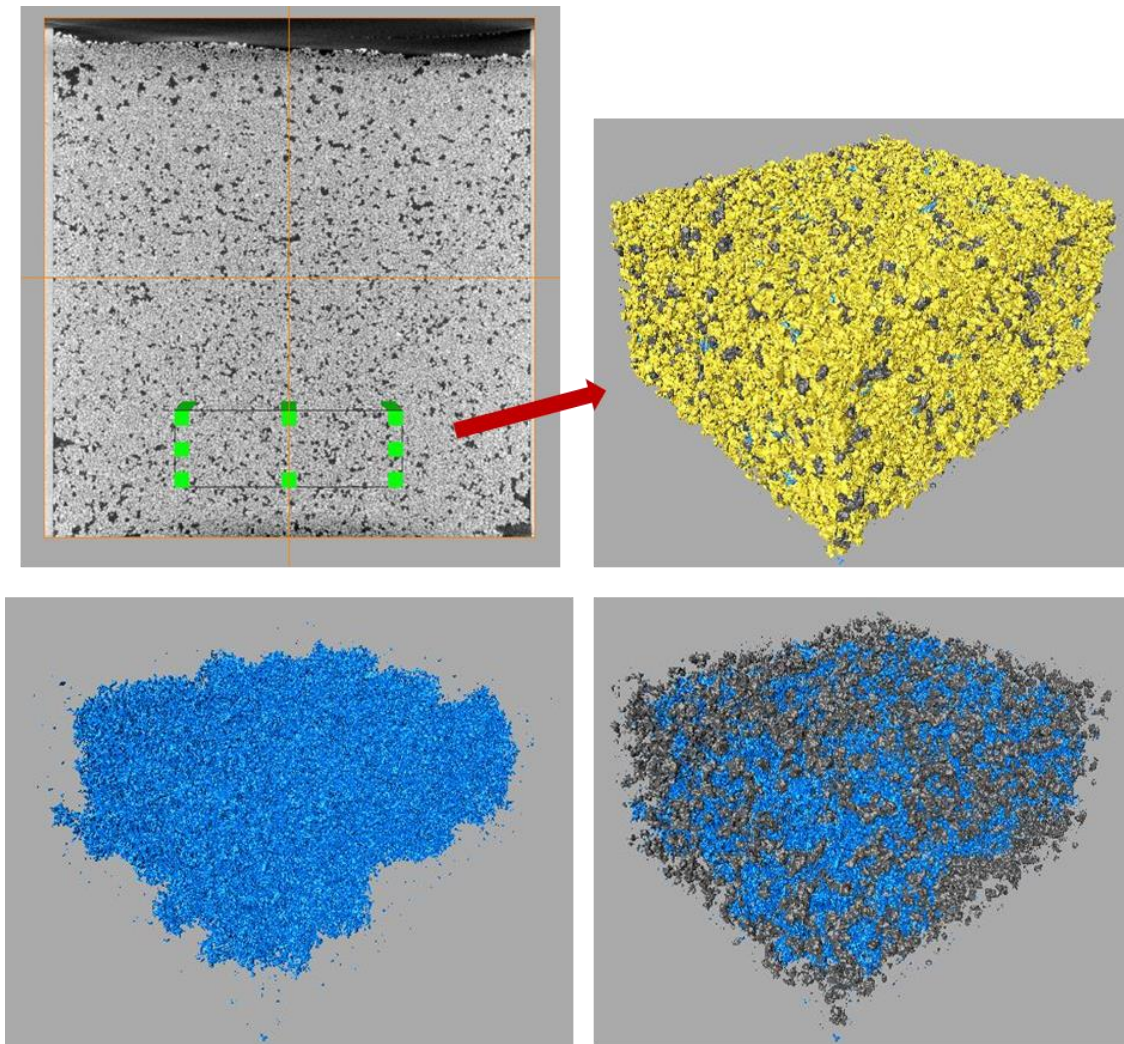


Figure 43 : Résultats d'analyse d'un volume découpé de la partie supérieure de l'échantillon de sable à un degré de saturation en eau de 66%. En utilisant le logiciel Avizo 2019.1® : sable de silice (Jaune), air (gris foncé) et eau (bleu).

II.3.2.5 Formation des hydrates de gaz en milieu poreux

Le protocole de formation des hydrates de gaz consiste tout d'abord à injecter le gaz dans le milieu poreux contenant l'eau à une température de 285,15 K (supérieure à la température de formation des hydrates). Une fois la température du système stable, le dioxyde de carbone est injecté dans la cellule suivant une méthode d'injection par détentes successives. La Figure 44 présente l'évolution des pressions de la cellule (courbe verte, Figure 44) et du circuit (courbe rouge, Figure 44) en fonction du temps durant l'étape d'injection du gaz :

- Le gaz est tout d'abord injecté dans le circuit en gardant la vanne 1 fermée. La bouteille d'échantillonnage est remplie, et la pression du circuit P_{inj} augmente instantanément comme montré sur la Figure 44. Après environ 1 min, la vanne 3 est fermée.
- Une fois la pression du circuit stable, la vanne 1 est ouverte pour permettre la détente du gaz dans la cellule. La pression du circuit P_{inj} diminue et celle de la cellule P_{cell} augmente jusqu'à ce que les deux pressions s'équilibrent. Au bout de quelques secondes (environ 10 s) la vanne 1 est fermée à nouveau.
- Lorsque la pression dans le circuit est stable à nouveau, la vanne 3 est ouverte pour permettre un deuxième remplissage du circuit ; suivi d'une deuxième détente vers la cellule.
- Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre les conditions expérimentales ciblées qui sont autour de 25 bar.

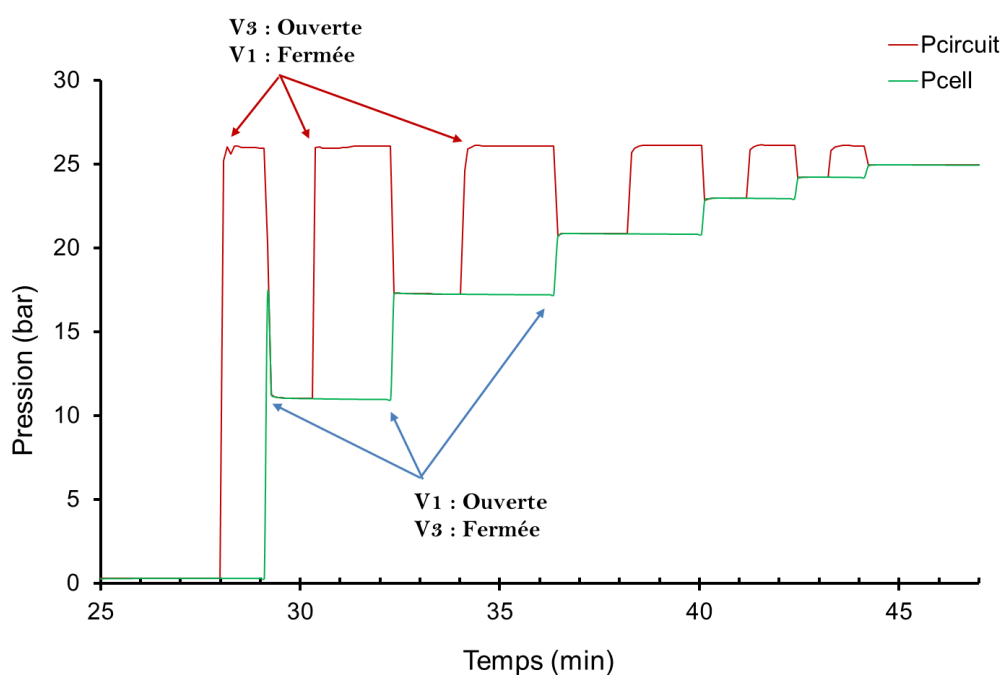


Figure 44 : Evolution des pressions dans la cellule et le circuit en fonction du temps durant l'étape d'injection du gaz

Cette méthode d'injection par détente permet de : (1) limiter le risque de surpression dans les cellules en verre et de (2) quantifier la quantité de dioxyde de carbone injectée. En effet, pour chaque détente du gaz vers la cellule « i », le nombre de moles de CO_2 injectées est calculé par différence entre le nombre de moles de CO_2 présentes dans le circuit avant et après

détente vers la cellule. A noter que les volumes de la cellule et du circuit ont été déterminés par des expériences de détente du CO₂ dans le système vide (sans milieu poreux et sans eau) :

$$n_{CO_2i_{avant}} = Rho_{i_{avant}} (P_{inj_{i_{avant}}}, T_{bain}) * V_{circuit} \quad (19)$$

$$n_{CO_2i_{après}} = Rho_{i_{après}} (P_{inj_{i_{après}}}, T_{bain}) * V_{circuit} \quad (20)$$

$$\Delta n_{CO_2i} = n_{CO_2i_{avant}} - n_{CO_2i_{après}} \quad (21)$$

La quantité totale de CO₂ injectée est donc la somme des quantités de CO₂ injectées durant chaque détente, « k » étant le nombre d'injections effectuées :

$$n_{CO_2_{totale}} = \sum_{i=1}^k \Delta n_{CO_2i} \quad (22)$$

A la fin de cette opération, la connaissance des conditions de pression et de température dans la cellule de mesure permet de quantifier le nombre de moles de dioxyde de carbone présentes dans la phase gazeuse $n_{CO_2_{gaz}}$, ainsi que le nombre de moles de CO₂ dissoutes dans la phase liquide $n_{CO_2_{dissout}}$:

$$n_{CO_2_{gaz}} = Rho_{cell}(P_{cell}, T_{cell}) * V_{gaz} \quad (23)$$

$$n_{CO_2_{dissout}} = n_{CO_2_{totale}} - n_{CO_2_{gaz}} \quad (24)$$

Avec, P_{cell} , T_{cell} la pression et la température dans la cellule à la fin de l'injection et après stabilisation, V_{gaz} le volume du ciel gazeux présent dans la cellule (qui tient compte du gonflement de la phase liquide en raison de l'injection de CO₂) connaissant le volume du vide et le volume de la phase liquide.

Une fois la pression stable dans la cellule de mesure, après injection du gaz, un refroidissement est effectué à l'aide du bain thermostaté jusqu'à la température de consigne fixée à 271,15 K. Selon le diagramme d'équilibre de phase, ce refroidissement permet la formation des hydrates, et évite la formation de glace. La Figure 45 et la Figure 46 illustrent

un exemple de formation et dissociation des hydrates de CO₂ dans une matrice sableuse saturée en eau à 33 %. La formation des hydrates est un phénomène exothermique qui est détecté avec un pic du signal ATD exprimant la différence du comportement thermique entre les deux cellules, et un pic de température donné par la mesure directe de la température de la cellule. La formation est aussi détectée avec une chute de pression liée à la consommation du gaz disponible.

La dissociation des hydrates se fait en augmentant progressivement la température du système avec une pente constante de 0,1 °C/min jusqu'à la température de l'état initial à 285,15 K. Cette opération se fait à l'aide d'une résistance chauffante placée entre les deux cellules, à distance égale. L'agitation dans le bain thermostaté permet d'assurer une homogénéité dans la distribution de la température. Elle est détectée avec un pic du signal ATD dans le sens inverse de la formation, lié au phénomène endothermique de la dissociation des hydrates.

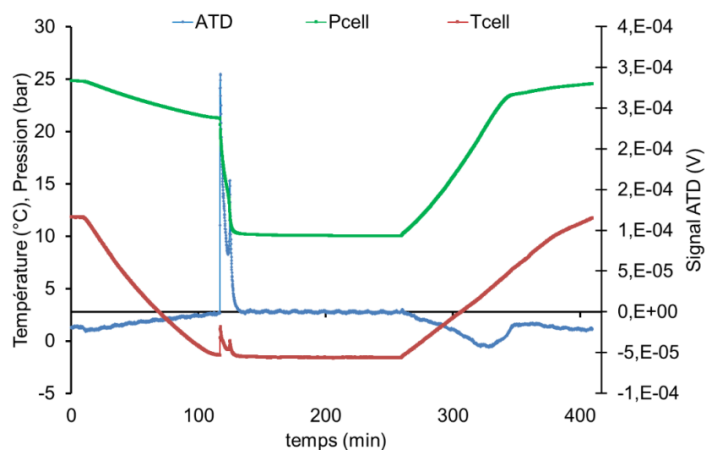


Figure 45 : Evolution de la pression, de la température et du signal ATD en fonction du temps lors d'une expérience de formation et dissociation des hydrates de gaz dans du sable de Fontainebleau saturé à 33 %.

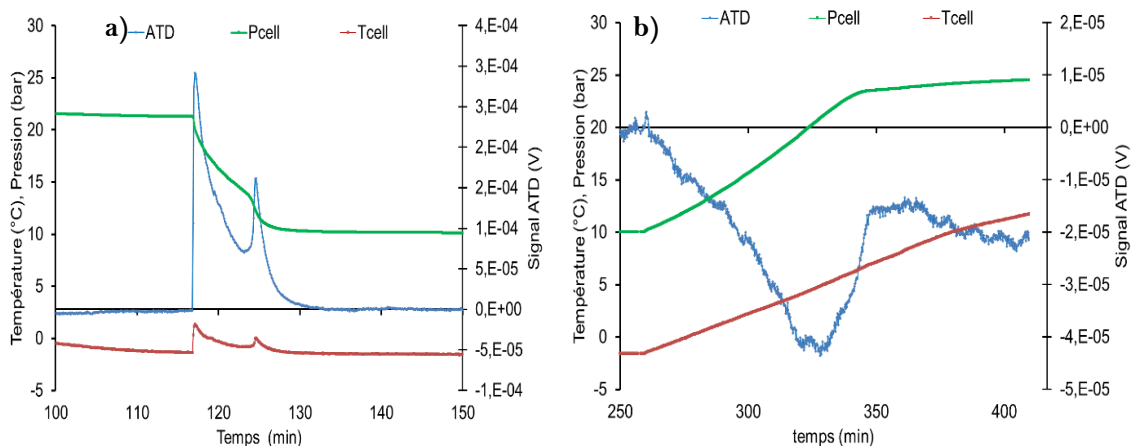


Figure 46 : Zoom de la Figure 45 des courbes de pression, température et signal ATD durant : (a) la formation et (b) la dissociation des hydrates

Une fois la dissociation terminée et que la température se stabilise dans la cellule autour de 285,15 K, l'expérience est arrêtée.

II.3.2.6 Méthodes de quantification des hydrates de gaz formés

La détermination de la quantité d'hydrates formée se fait à partir du pic de dissociation. En effet, les phénomènes de surfusion ne permettent pas d'exploiter facilement le pic de formation des hydrates. Les méthodes calorimétriques exploitent généralement les pics de fusion pour cette raison [374]. Comme montré sur la Figure 47, la discrétisation du pic de dissociation permet de déterminer l'énergie consommée lors de la dissociation des hydrates.

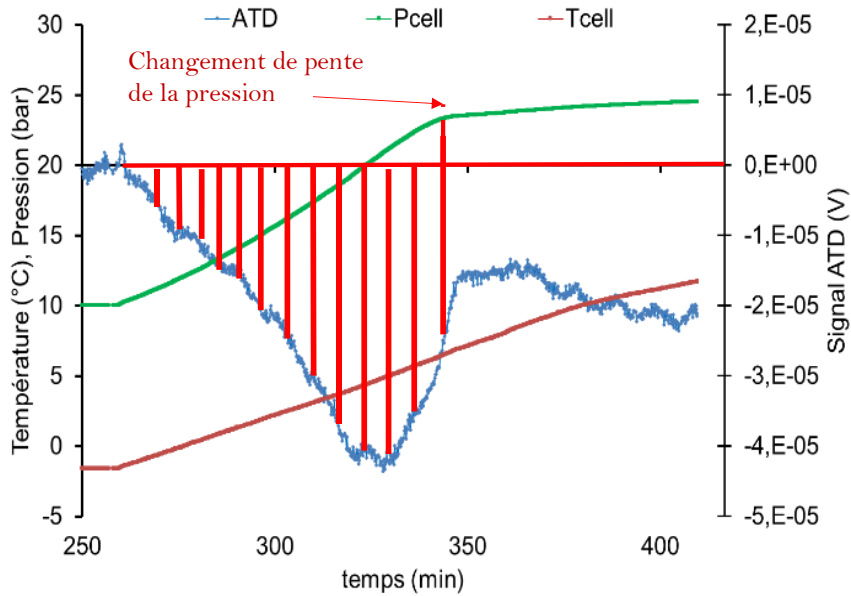


Figure 47 : Discrétisation du signal ATD de dissociation des hydrates de CO₂

Afin d'évaluer l'enthalpie de dissociation ou la fraction solide des hydrates, il est nécessaire de qualifier thermiquement le système. En effet, comme discuté précédemment (cf. section II.3.2.2), le principe de l'ATD permet de mettre en évidence des différences de comportement entre les deux cellules lors d'un changement d'état, et donc fournit des grandeurs relatives mais ne fournit pas directement des grandeurs absolues. Il devient ainsi nécessaire d'étalonner chaque nouvelle configuration (même milieu poreux, même saturation en eau, conditions de températures proches) avec de l'eau sans gaz (Figure 48).

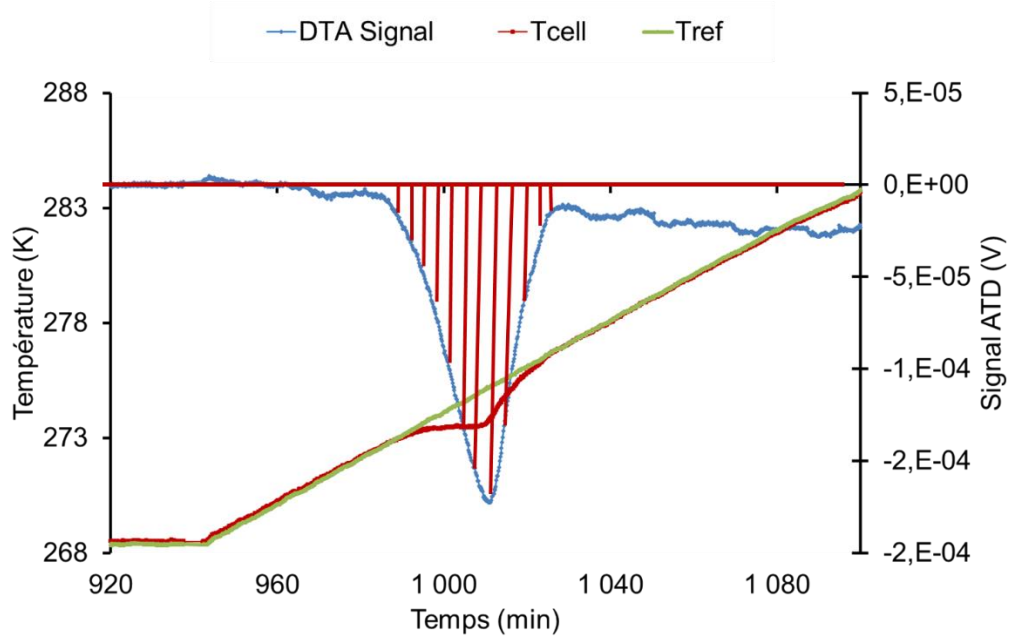


Figure 48 : Discretisation du signal ATD de dissociation de la glace

Cet étalonnage permet d'obtenir un coefficient d'étalonnage, qui dépend de la quantité d'eau mise en jeu dans le changement de phase et de sa distribution spatiale dans le milieu poreux. Cette dernière influence le transfert de chaleur dans le système du bain vers les cellules, d'où l'importance d'étalonner l'ATD avec les mêmes configurations (poreux, bulk...). L'énergie consommée par la dissociation des hydrates de gaz est donc calculée comme suit :

$$E_{exp}(hydrates) = |C_{glace} * A_{hydrates}| \quad (25)$$

$$C_{glace} = \left| \frac{m_{H_2O} * \Delta H_{fusion}(glace)}{A_{glace}} \right| \quad (26)$$

$$A_{hydrates} = \sum_{k=1}^n \frac{(ATD_{k+1} + ATD_k) * \Delta t}{2} \quad (27)$$

$$A_{glace} = \sum_{j=1}^n \frac{(ATD_{j+1} + ATD_j) * \Delta t}{2} \quad (28)$$

Avec C_{glace} , le coefficient d'étalonnage à la glace, A_{hydrates} l'intégrale du pic du signal ATD de dissociation des hydrates en kJ, A_{glace} l'intégrale du pic de fusion de la glace, ΔH_{fusion} (glace) l'enthalpie théorique de fusion de la glace qui est égale à 333 kJ/kg d'eau, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse totale d'eau introduite dans le système et $\Delta H_{\text{dissociation}}$ (hydrate) l'enthalpie théorique de l'hydrate, égale à 500 kJ/kg d'hydrates. Cette enthalpie expérimentale obtenue est rapportée à l'enthalpie théorique de l'hydrate afin d'obtenir la masse d'hydrates formée :

$$m_h = \frac{E_{\text{exp}}(\text{hydrates})}{\Delta H_{\text{dissociation}}(\text{hydrates})} \quad (29)$$

En remplaçant chaque terme par son expression dans l'équation (29), nous obtenons l'expression finale de la masse d'hydrates formée :

$$m_h = \frac{\left| \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} * \Delta H_{\text{fusion}}(\text{glace})}{\sum_{j=1}^n \frac{(ATD_{j+1} + ATD_j) * \Delta t}{2}} * \sum_{k=1}^n \frac{(ATD_{k+1} + ATD_k) * \Delta t}{2} \right|}{\Delta H_{\text{dissociation}}(\text{hydrates})} \quad (30)$$

La fraction d'hydrates formée dans la phase liquide s'écrit alors comme suit :

$$\phi_{\text{hyd}} = \frac{m_h}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CO}_2\text{liq}}} \quad (31)$$

$$m_{\text{CO}_2\text{liq}} = n_{\text{CO}_2\text{liq}} * M_{\text{CO}_2} \quad (32)$$

avec $m_{\text{CO}_2\text{liq}}$ la masse du dioxyde de carbone dissoute dans la phase liquide, M_{CO_2} la masse molaire du dioxyde de carbone et $n_{\text{CO}_2\text{liq}}$ le nombre de moles de dioxyde de carbone dissout.

Pour tenir compte de l'augmentation de volume résultant de la dissolution du gaz dans le liquide, on a utilisé la méthode décrite par Clain [373], qui se base sur un bilan de matière sur le système fermé. Cette méthode tient compte de la densité de l'eau contenant le gaz dissout. En effet, le dioxyde de carbone est injecté dans la cellule remplie avec le milieu

poreux saturé (Figure 49). Une quantité du gaz injectée est dissoute dans l'eau présente dans ce volume fermé, le reste occupe le ciel gazeux du volume du vide.

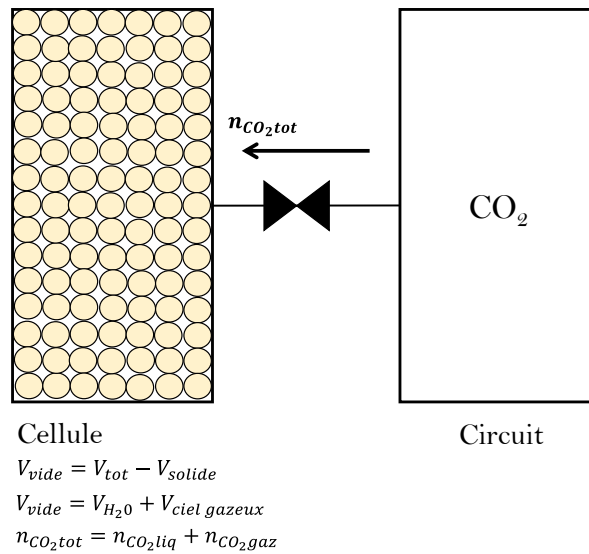


Figure 49 : Schéma explicatif du bilan de matière sur le dioxyde de carbone

Le bilan permet donc d'écrire :

$$n_{CO_2\ liq} = n_{CO_2\ tot} - \bar{\rho}_{CO_2} * V_{vapeur} \quad (33)$$

Avec $\bar{\rho}_{CO_2}$ la concentration molaire du dioxyde de carbone en phase gazeuse en mole.m⁻³, V_{vapeur} le volume de la phase vapeur et $n_{CO_2\ tot}$ est la quantité de gaz injectée dans la cellule. Cette quantité correspond à la différence des nombres de mole dans le circuit entre l'état initial (avant injection) et l'état final (après injection), elle peut s'écrire comme suit :

Avec $\bar{\rho}_{CO_2(i)}^{cir}$, $\bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cir}$ les concentrations molaires du dioxyde de carbone en phase gazeuse dans le volume du circuit V_{cir} avant et après injection dans la cellule respectivement.

La dissolution du gaz dans le liquide a pour conséquence directe d'augmenter le volume de liquide. Pour prendre en compte cette augmentation de volume, il faut tenir compte de la densité de l'eau contenant du gaz dissous, notée d_{liq, CO_2} . Le volume de la phase vapeur s'exprime alors :

$$V_{vapeur} = V_{H_2O} - \frac{m_{H_2O} + m_{CO_2\ liq}}{d_{liq, CO_2} * \rho_{H_2O}} \quad (34)$$

Après combinaison entre les équations (32), (33) et (34) et réarrangement, la quantité de gaz dissoute dans le liquide présent dans le volume du vide du milieu poreux s'exprime donc comme suit :

$$n_{CO_2liq} = \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cell} * M_{CO_2}}{d_{liq, CO_2} * \rho_{H_2O}}\right)^{-1} * \left[V_{cir} * (\bar{\rho}_{CO_2(i)}^{cir} - \bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cir}) - \bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cell} * \left(V_{tot} - \frac{m_{H_2O}}{d_{liq, CO_2} * \rho_{H_2O}} \right) \right] \quad (35)$$

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau X_{CO_2} en (%) selon l'équation suivante :

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2liq}}{n_{H_2O} + n_{CO_2liq}} * 100 \quad (36)$$

En remplaçant $n_{CO_2 liq}$ (35) dans l'équation (31), nous obtenons l'expression finale de la fraction d'hydrates formée :

$$\Phi_{hyd} = \frac{m_h}{m_{H_2O} + \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cell} * M_{CO_2}}{d_{liq, CO_2} * \rho_{H_2O}}\right)^{-1} * \left[V_{cir} * (\bar{\rho}_{CO_2(i)}^{cir} - \bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cir}) - \bar{\rho}_{CO_2(f)}^{cell} * \left(V_{tot} - \frac{m_{H_2O}}{d_{liq, CO_2} * \rho_{H_2O}} \right) \right] * M_{CO_2}} \quad (37)$$

Une étude de sensibilité a été effectuée afin de déterminer l'impact de la variation de certains paramètres (masse d'eau, air du pic ATD de dissociation des hydrates, la fraction massique du CO_2 dissout dans l'eau et le coefficient d'étalonnage à la glace) sur la fraction d'hydrates formée. Elle est présentée dans : Annexe 3 Etude de sensibilité

Chapitre III. Résultats et discussions de l'étude des hydrates de gaz en milieux poreux

Le chapitre III a pour objectif de présenter, en plusieurs sections, l'influence de paramètres clés comme la saturation en eau, la taille des particules du milieu poreux, le débit d'injection du gaz, ainsi que la nature et la géométrie du milieu poreux sur les propriétés cinétiques et thermodynamiques des hydrates de gaz. En effet, au regard de l'analyse des travaux de la littérature, ces paramètres semblent jouer un rôle important sur la formation et la dissociation des hydrates, mais leur influence n'est pas encore bien comprise, contrairement à la force motrice thermodynamique (sous-refroidissement ou surpression) qui a un rôle évident sur la nucléation et la croissance des hydrates. Les deux premières sections concernent l'influence du degré de saturation en eau et de la taille des particules. Ces deux paramètres ont été étudiés à la fois dans la cellule haute pression (dispositif n°1), et dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2). La troisième section présente l'influence du débit d'injection du gaz sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz. Ce paramètre est étudié uniquement dans la cellule haute pression, car elle permet de contrôler l'injection du gaz. Enfin, dans la dernière section, l'influence de la morphologie du milieu poreux (forme des particules, porosité interne et externe) sur les hydrates de gaz est examinée dans la cellule d'analyse thermique différentielle.

III.1 Influence du degré de saturation en eau

Comme discuté dans le chapitre II, la saturation en eau est un des facteurs clés dans l'étude des hydrates de gaz en milieu poreux. Cette section traite des résultats obtenus pour plusieurs conditions de saturation en eau d'une matrice sableuse. Ces résultats englobent :

- (1) L'évaluation du temps d'induction. Cette grandeur macroscopique est définie comme étant la période de temps qui s'écoule entre le moment où le système atteint la pression d'équilibre triphasique gaz- eau- liquide et le moment où la formation d'hydrates est effectivement détectée (pic de température et chute de pression). Le temps d'induction permet d'obtenir une information sur la nucléation effective des hydrates de gaz, conduisant à son accumulation. Un grand nombre d'analyses statistiques est nécessaire pour la compréhension du processus de nucléation des hydrates de gaz. Les études réalisées par Maeda *et al* [375-377] ont abordé de manière

approfondie des méthodes expérimentales pour la caractérisation du temps d'induction lié à la nucléation des hydrates de gaz en milieux aqueux. Dans ce travail, le temps d'induction est étudié comme étant un des paramètres visant à caractériser le processus de formation des hydrates de gaz tout en effectuant une analyse du système. Cette dernière permet d'identifier différents aspects de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz dans un milieu poreux, tout en prenant en compte les caractéristiques du système utilisé.

- (2) La capacité de stockage, qui est directement liée à la quantité d'hydrates formés. Cette grandeur peut être déterminée par le volume de gaz (méthane ou dioxyde de carbone) libéré par les hydrates, par le taux de conversion de l'eau en hydrates, ou bien par une mesure de la masse d'hydrates formés via la chaleur dégagée lors de la dissociation des hydrates. La méthode de quantification de la quantité d'hydrates formés dans chaque dispositif est présentée dans le chapitre II

III.1.1 Influence du degré de saturation en eau sur le temps d'induction

Une série d'expériences a été menée dans les mêmes conditions de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1) afin de tester la répétabilité du processus de formation et dissociation des hydrates de gaz. La matrice sableuse (80-450 μm) introduite dans la cellule est saturée avec de l'eau déminéralisée à un degré moyen de $54,6\% \pm 1,5$. Le débit d'injection du gaz est d'environ 58 mln.min^{-1} . Le Tableau 15 regroupe les conditions opératoires et les résultats obtenus pour cette série d'expériences. Les expériences sont numérotées de 5_1 à 5_5. Pour chaque expérience, le temps d'induction (min), le volume de méthane libéré par les hydrates (ln) et le taux de conversion de l'eau en hydrates (%) sont déterminés selon la méthode décrite dans le chapitre II. Le temps d'induction est également illustré plus tard dans la Figure 52.

Tableau 15 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de gaz dans une matrice sableuse pour les mêmes conditions de saturation en eau.

Exp.	Volume d'eau (ml)	Saturation en eau, Se (%)	Débit d'injection du gaz (mln/min)	Taille de particules(μm)	Temps d'induction (min)
5_1	116,5	53	57,5	80-450	82
5_2	116,1	54	58,8		57
5_3	117,3	54	57,2		55
5_4	117,8	55	57,9		51
5_5	124,8	57	57,5		47

La Figure 50 (a et b) illustre l'évolution de la pression de la cellule et de la température lors de la formation des hydrates dans cette série de cinq expériences. On peut constater que la pression de la cellule augmente progressivement, au fur et à mesure que le gaz est injecté à débit constant. Au moment de la nucléation effective des hydrates, une chute de pression est détectée due à la consommation du gaz par les hydrates. En parallèle, un pic de température est également noté comme le montre la Figure 50-b, dû au caractère exothermique du phénomène de formation des hydrates. Ensuite, la pression augmente à nouveau en raison de l'alimentation continue de la cellule en gaz jusqu'à atteindre la pression de la bouteille. La température quant à elle finit par s'équilibrer avec la température de consigne fixée à 276,65 K.

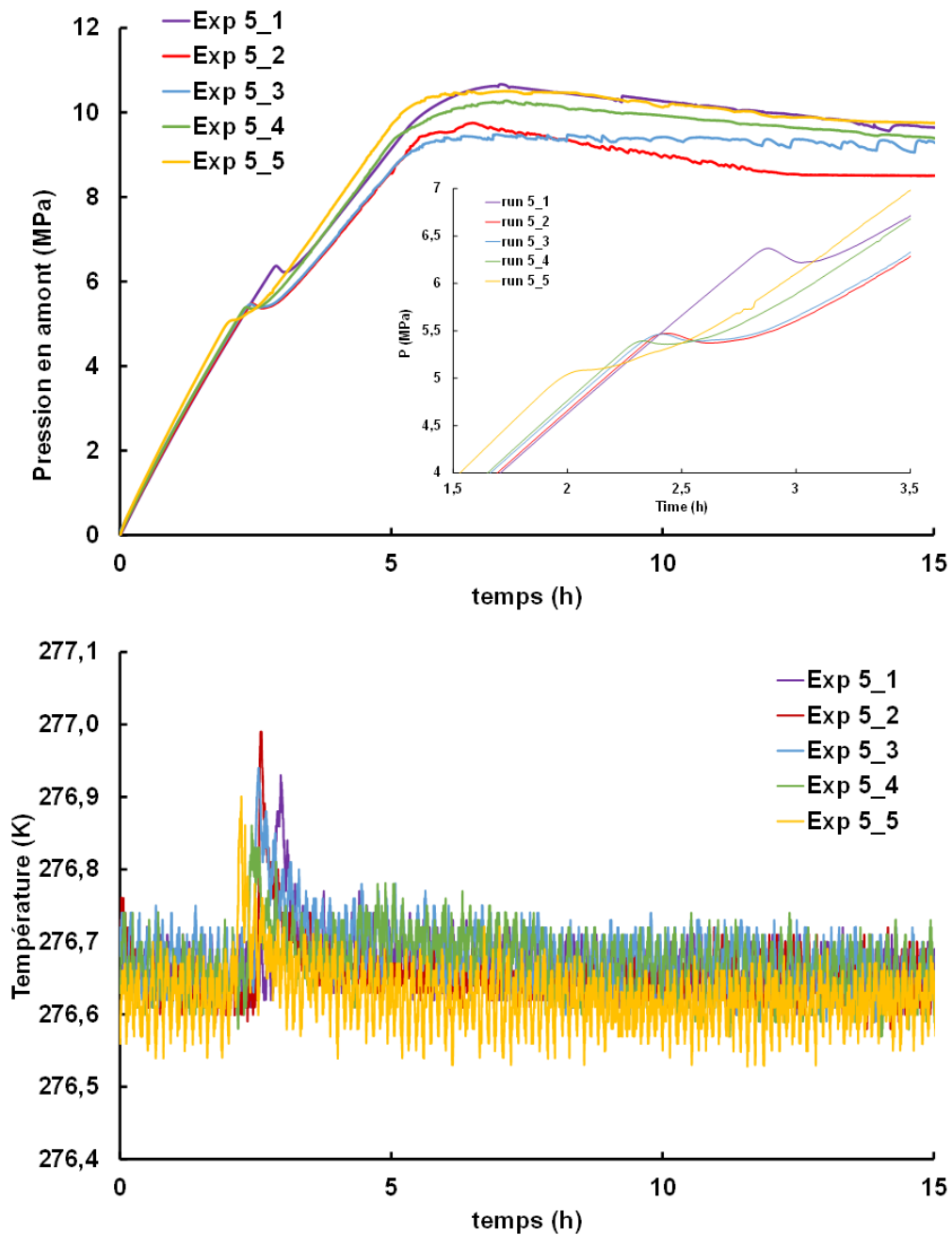


Figure 50 : Évolution de (a) la pression et de (b) la température durant la formation des hydrates de gaz pour les 5 expériences à conditions opératoires constantes

D'après les résultats présentés dans le Tableau 15 et la Figure 50, on obtient une valeur moyenne de temps d'induction de 58 ± 14 min, avec une dispersion significative entre les expériences. Le temps d'induction obtenu pour l'expérience 5_1 s'écarte de façon assez importante des autres expériences (5_2 à 5_5), où les valeurs sont plus homogènes et autour de 53 ± 5 min. Cet écart met en évidence le caractère stochastique de la formation des hydrates, montré également dans plusieurs travaux de littérature [2, 99, 104, 110, 147, 346, 378]. De plus, il est possible que l'échantillon de sable utilisé, présente une hétérogénéité qui

n'est pas répétable, et qui potentiellement affecte ce temps. Cette hétérogénéité peut résulter des différences dans la tortuosité du milieu, la forme des particules, ou encore la forme des pores et des espaces interstitiels. Ainsi ces différences peuvent affecter cette période d'induction et expliquer l'écart observé pour l'expérience 5_1.

Dans une étude antérieure avec le même dispositif expérimental, Ruffine [259] a noté des temps d'induction moyens de 89 ± 33 min pour le même débit d'injection de méthane et dans des conditions de saturation en eau constante de 40 %. Ce temps d'induction moyen est plus élevé que celui trouvé dans la série d'expériences présentée dans ce travail avec une saturation en eau autour de $54,6 \pm 1,5$ %. Ceci laisse penser que la saturation en eau peut jouer un rôle dans la cinétique de nucléation des hydrates de gaz en milieux poreux. Afin de vérifier cette hypothèse, une deuxième série d'expériences a été effectuée avec plusieurs degrés de saturation en eau. Le Tableau 16 regroupe les résultats de temps d'induction obtenus pour diverses conditions de saturation en eau. Six degrés de saturation ont été testés pour la formation et la dissociation des hydrates de gaz dans le sable (80-450 μm) avec un débit d'injection de gaz toujours autour de 58 mln.min⁻¹.

Tableau 16 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de gaz dans une matrice sableuse pour différents degrés de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1).

Exp.	Volume d'eau (ml)	Saturation en eau, Se (%)	Débit d'injection du gaz (mln/min)	Taille de particules (μm)	Temps d'induction (min)
1	23,3	11	56,1	80-450	53
2	46,6	22	58,5		65
3	72,4	33	58,4		148
4	92,7	44	57,6		63
5_1	116,5	53	57,5		82
5_2	116,1	54	58,8		57
5_3	117,3	54	57,2		55
5_4	117,8	55	57,9		51
5_5	124,8	57	57,5		47
6	144,9	66	58,2		69

La Figure 51 présente les valeurs de temps d'induction obtenues dans ce travail (cercles rouges) dans les expériences de 1 à 6 dans le Tableau 16. Elle présente également les valeurs de temps d'induction obtenues dans d'autres travaux de la littérature et qui sont résumées dans le Tableau 17. On remarque à partir des résultats du Tableau 16 et de la Figure 51 que les temps d'induction obtenus dans ce travail à plusieurs degrés de saturation en eau du milieu poreux sont très dispersés, entre 47 et 148 min et n'indiquent pas un lien clair entre ce paramètre et la propriété cinétique. Pour la majorité des expériences (80 %), les temps d'induction sont plutôt homogènes, et autour de $57,6 \pm 7,5$ min. A contrario, les expériences 3 et 5_1, présentent des temps d'induction très éloignés de cette moyenne (148 min et 82 min respectivement). Cette dispersion des valeurs des temps d'induction a également été observée par les auteurs Bagherzadeh *et al* [147] (carré vert dans la Figure 51) et Ge *et al.* [346] (losange orange dans la Figure 51). Ce résultat est en accord avec les travaux de Bagherzadeh *et al.* [147] et Ge *et al.* [346], mais en désaccord avec ceux de Wang *et al.* [266]. Ces derniers montrent un degré de saturation optimal de 70 % pour lequel le temps d'induction est minimal. Cette différence de tendance entre les résultats obtenus dans ce travail et dans d'autres travaux de la littérature réalisés avec du sable de silice d'une part, et les travaux de Wang *et al.* [266] réalisés avec des billes de verre d'autre part, peut être due à la différence dans la nature et la morphologie du milieu poreux. En effet, les billes de verre présentent une morphologie sphérique qui peut donner lieu à un réseau poreux plus régulier. Cette forme des pores est différente de celle trouvée entre des particules de morphologie plus irrégulière comme celle résultant du sable de silice. Cette différence dans la forme des particules peut

induire une dispersion de l'eau sur la surface des grains et ainsi un contact gaz-liquide différent. Cependant, il est difficile de conclure sur l'effet de la morphologie des particules sur le temps d'induction en se basant seulement sur les résultats présentés dans la Figure 51. L'influence de la morphologie des particules du milieu poreux sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz sera étudiée dans une section ultérieure du manuscrit.

Tableau 17 : Conditions initiales et résultats des temps d'induction rapportés dans des travaux de la littérature et présentés sur la Figure 51 : Évolution des temps d'induction en fonction des degrés de saturation en eau du milieu poreux: a) pleine échelle, b) zoom dans la région 0 - 400 min.

Référence	Milieu poreux	P_{exp} (MPa)	T_{exp} (K)	Taille de particules (µm)	S_e (%)	t_{ind} (min)
Bagherzadeh <i>et al.</i> , [147]	Sable de silice	8	274,15	210-297	(25 -100)	Dispersés entre 110 et 810
Wang <i>et al.</i> , [266]	Bille de verre	6	275,65	105-125	(30-90)	Entre 45 et 190
Ge <i>et al.</i> , [346]	Sable de silice	8	277,15	180-250	(50-90)	Dispersés entre 192 et 4200
Ruffine [259]	Sable de silice	10	274,15	180-500	40	Dispersés entre 52 et 138

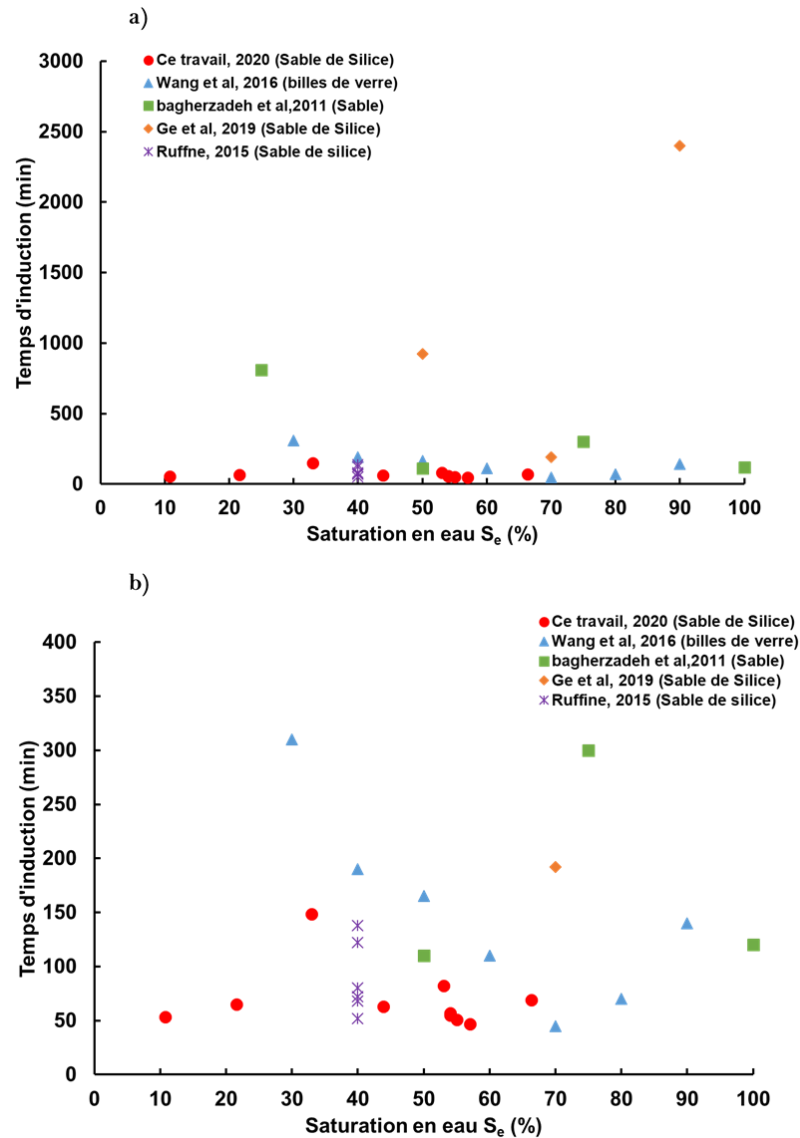


Figure 51 : Évolution des temps d'induction en fonction des degrés de saturation en eau du milieu poreux: a) pleine échelle, b) zoom dans la région 0 - 400 min.

De la même manière, l'effet du degré de saturation en eau sur le temps d'induction de la formation des hydrates de dioxyde de carbone a été étudié en utilisant la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2). La Figure 52 représente l'évolution du signal ATD pour plusieurs degrés de saturation en eau. Sur la Figure 52, l'origine des abscisses correspond au moment où le système atteint les conditions d'équilibre triphasique des hydrates de dioxyde de carbone. Le temps d'induction est déduit par la différence entre ce moment, et le moment de formation effective des hydrates.

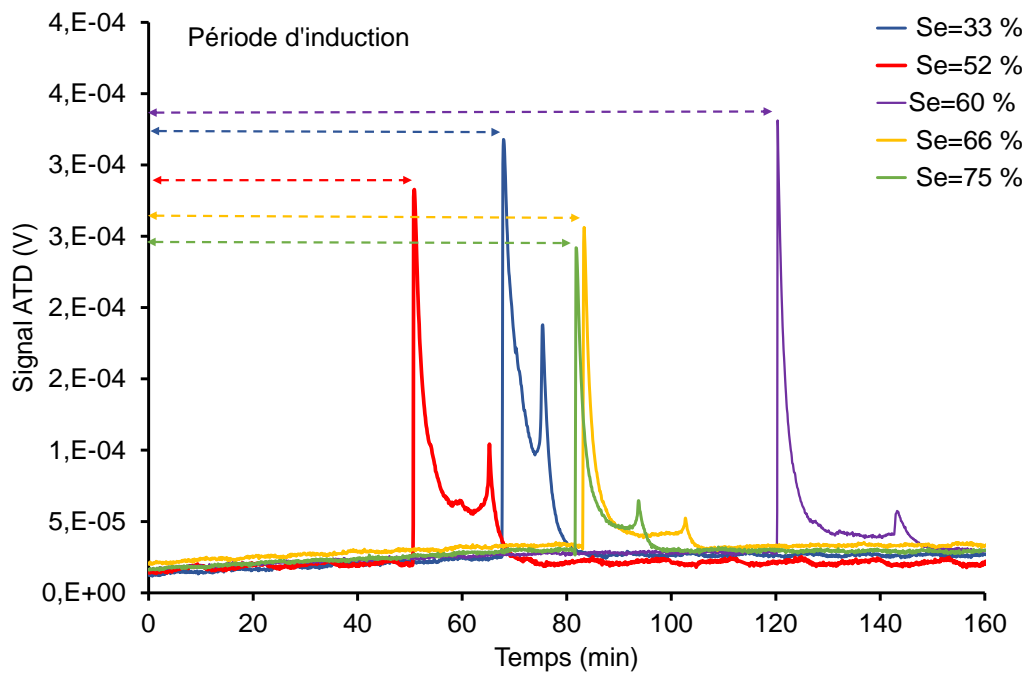


Figure 52 : Évolution du signal ATD des expériences de formation d'hydrates de dioxyde de carbone pour plusieurs conditions de saturation en eau du sable dans la cellule d'analyse thermique différentielle.

Le sable de Fontainebleau est utilisé avec des degrés de saturation en eau autour de 33 %, 52 %, 60 %, 64 %, et 75 %. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 18. Les degrés de saturation plus élevés que ceux réalisés dans le cas du méthane (75 et 100 %) sont étudiés pour apprécier le comportement des hydrates dans des milieux fortement saturés en eau. De la même façon que pour les hydrates de méthane, les temps d'induction pour les hydrates de CO₂ avec des degrés de saturation en eau entre 33 % et 75 % ne montrent pas une tendance claire. Leur formation reste relativement aléatoire.

Tableau 18 : Résultats de temps d'induction pour plusieurs degrés de saturation en eau dans la cellule ATD (dispositif n°2)

Exp	Masse d'eau (g)	Saturation en eau (%)	Taille de particules (µm)	Temps d'induction (min)
1	5,8	33	80-450	68
2	9,0	52,0		51
3	11,1	59,9		120
4	11,3	63,7		83
5	13,1	75,2		81

Pour le dernier essai où le sable est totalement saturé en eau ($Se = 100\%$), le signal ATD représentatif d'une formation d'hydrates n'a pas été détecté, et aucune chute de pression n'a été constatée lors de la dissociation. Cela nous pousse à conclure que la formation des hydrates n'a pas eu lieu durant cette expérience. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en saturation totale du milieu poreux, l'eau occupe la totalité du volume du vide. Par conséquent, le gaz rencontre la phase liquide seulement à l'extrémité du milieu poreux du côté de l'injection du gaz. L'interface gaz-liquide par laquelle le gaz diffuse dans la phase liquide pour former des hydrates est donc réduite. Ceci peut défavoriser la formation des hydrates. De plus, le système étant fermé, la quantité de gaz injectée initialement pour atteindre les mêmes conditions de pression de départ est réduite. Ceci est dû au faible volume gazeux disponible dans la cellule remplie avec un milieu poreux totalement saturé.

La Figure 53 illustre l'ensemble des résultats de temps d'induction obtenus pour les séries d'expériences effectuées dans les deux cellules ; la cellule haute pression (dispositif n°1, hydrates de méthane) et la cellule ATD (dispositif n°2, hydrates de CO_2) en fonction des degrés de saturation en eau. Pour les résultats en cellule ATD, on remarque que les temps d'induction sont dispersés. Les valeurs sont comprises entre 51 et 120 min et ne traduisent pas une tendance claire en fonction du degré de saturation en eau. On constate également que les résultats de temps d'induction sont cohérents entre les deux dispositifs. Les valeurs de temps d'induction sont comprises pour la majorité des expériences entre 47 et 83 min (zone bleu clair dans la Figure 53). Ainsi, malgré les différences entre les dispositifs expérimentaux en termes de (1) volume du milieu poreux, de (2) distribution de l'eau dans le milieu, de (3) gaz utilisé pour la formation des hydrates (méthane ou dioxyde de carbone) ou bien de (4) protocole expérimental de formation des hydrates, ces résultats montrent que l'augmentation du degré de saturation en eau du milieu poreux présente un effet très faible, voire nul, sur le temps d'induction pour la nucléation des hydrates.

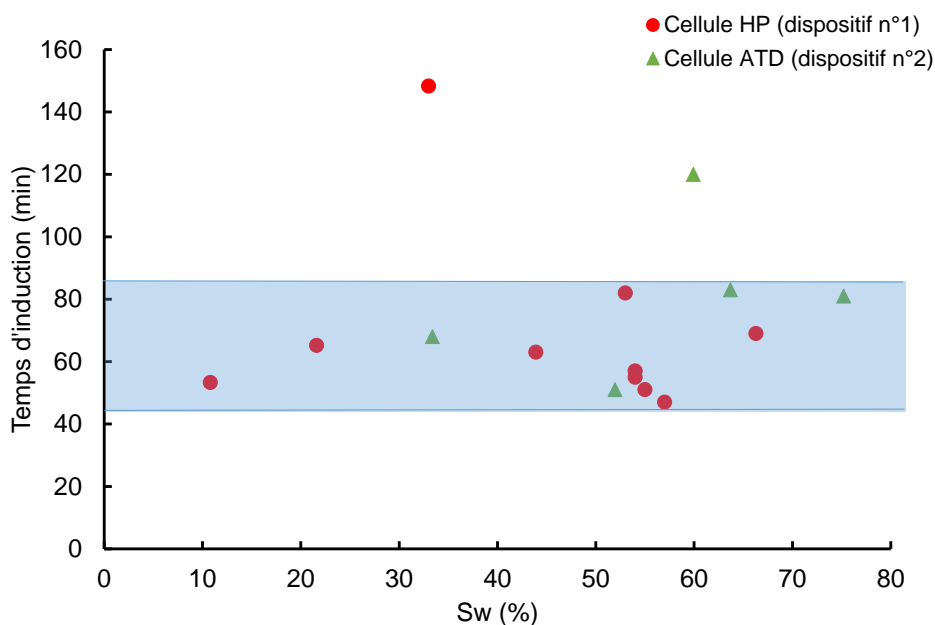


Figure 53 : Évolution des temps d'induction en fonction du degré de saturation en eau du milieu poreux, pour les deux dispositifs expérimentaux, cellule haute pression (dispositif n°1) et cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

III.1.2 Influence du degré de saturation en eau sur la connectivité hydraulique

L'influence du degré de saturation sur la formation des hydrates a également été étudiée via la caractérisation de la connectivité hydraulique du milieu poreux. A partir de la série d'expériences effectuée dans la cellule haute pression (Tableau 15), l'évolution des pressions en amont et en aval du milieu poreux a pu être observée pour des degrés de saturation en eau allant de 10,8 à 66,3 %. La Figure 54 (a, b, c, d, e et f) présente cette évolution en fonction du temps avec un débit d'injection du méthane d'environ 58 mln.min⁻¹. On peut constater que pour un degré de saturation inférieur ou égal à 33 % (Figure 54 a, b et c), les pressions en amont et en aval sont superposées durant toute l'expérience de formation et de dissociation des hydrates de méthane. Cela indique une connectivité hydraulique dans le milieu poreux tout au long de l'expérience. En augmentant le degré de saturation de 33 à 66,3 % (Figure 54 d, e et f), les deux pressions amont et aval suivent des trajectoires différentes durant la phase de dissociation. Cet écart entre les deux pressions des deux extrémités du milieu poreux indique une déconnection hydraulique dans le milieu poreux causée probablement par la formation de bouchons d'hydrates qui s'accumulent dans les pores et empêchent ainsi la migration du gaz à travers le milieu poreux. Les deux pressions se rejoignent à l'approche de la pression d'équilibre des hydrates. En effet, l'évacuation du gaz libre présent dans le milieu poreux favorise la dissociation des hydrates, les bouchons

initialement présents peuvent alors se dissoudre. Des chemins peuvent alors se créer et permettent au système de retrouver sa connectivité hydraulique initiale. Le gaz initialement piégé peut se libérer et le système s'équilibrer, entraînant des chutes brutales de pression en amont ou de la pression en aval à certains moments durant la dissociation.

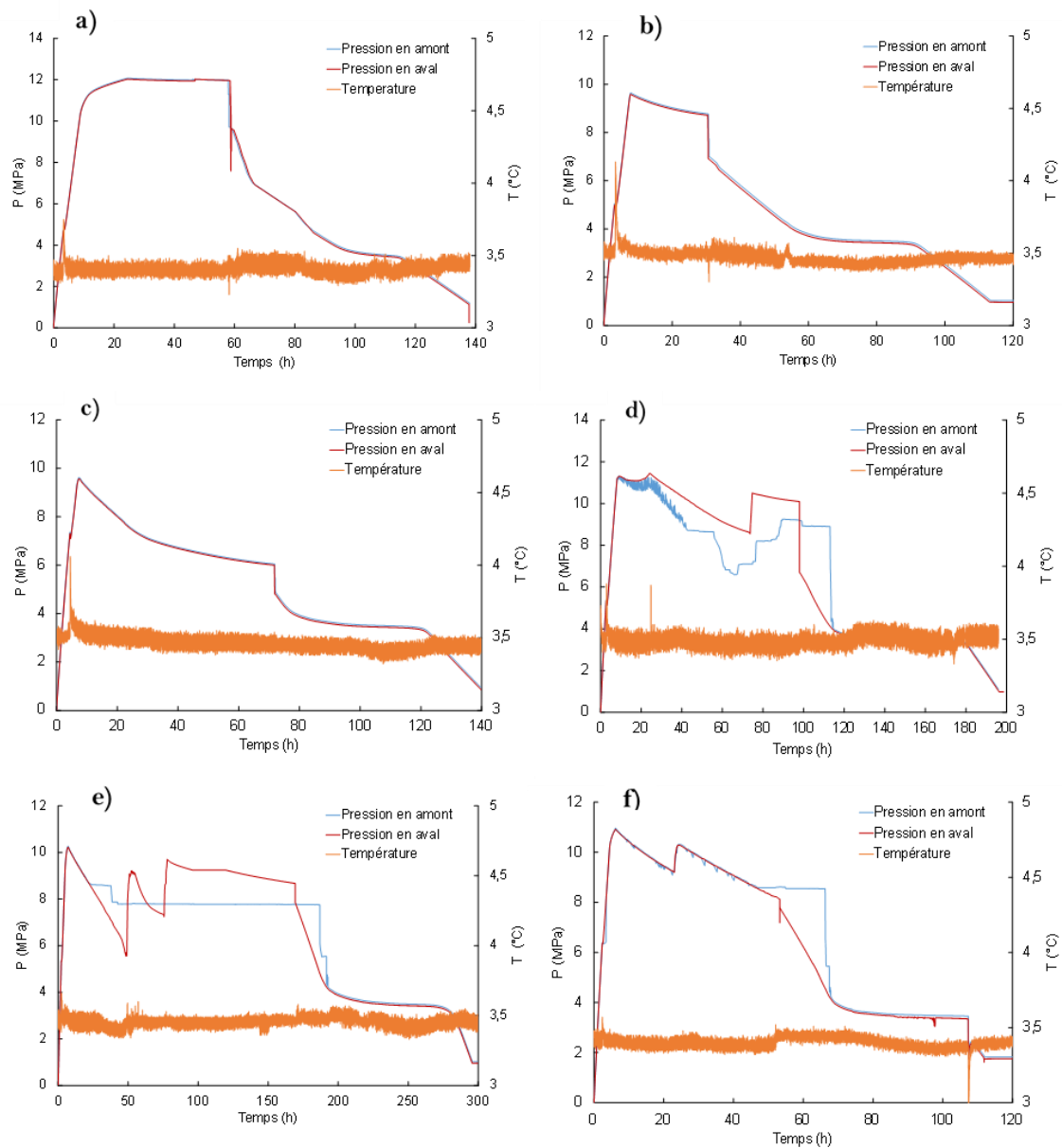


Figure 54 : Profils des pressions en amont et en aval et de la température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) pour les expériences à plusieurs degrés de saturation en eau Se: (a) Se = 10.8 %; (b) Se = 21.6 %; (c) Se = 33 %; (d) Se = 44 %; (e) Se = 55 %; (f) Se = 66 %

La distribution spatiale des hydrates de méthane formés dans le volume disponible du milieu poreux est probablement liée à la distribution initiale des phases liquide et gaz. En effet, les hydrates se forment dans les zones du milieu poreux où l'eau et le gaz sont

suffisamment disponibles. Il semble donc important de connaître cette distribution afin d'identifier les risques de formation de bouchons d'hydrates qui peuvent affecter le transfert de matière dans le milieu poreux. De plus, durant la formation des hydrates, l'eau peut se déplacer dans la matrice poreuse par des effets de succion. Elle peut donc s'accumuler dans des zones particulières, ce qui augmente le risque de formation de bouchon dans ces zones.

Pour les expériences dans la cellule haute pression (dispositif n°1), l'eau est injectée dans la cellule remplie préalablement de sable de silice sec. L'eau va donc se distribuer dans le milieu par gravité et éventuellement par capillarité. Pour connaître cette distribution de l'eau dans le milieu poreux, une série d'expériences de tomographie par rayons X « Computed Tomography scan ou CT scan » a été effectuée selon le protocole décrit dans la section II.2.2.3 du chapitre II. La Figure 55 montre les images obtenues après reconstruction pour des échantillons de sable avec différents degrés de saturation en eau : 10, 30, 50 et 75 %. Les différents composants de la cellule du test en tomographie ainsi que les échantillons testés sont cités dans la légende de la Figure 55. Les images ne permettent pas d'avoir des informations détaillées et de conclure sur la distribution de l'eau dans les échantillons. Cependant, elles permettent de souligner deux observations intéressantes :

- 1) L'eau injectée dans le milieu est distribuée de manière hétérogène pour les échantillons à 10 et 30 %. On remarque un front (D sur Figure 55) qui délimite les zones humides et les zones sèches. Ce front d'eau semble se déplacer vers le bas de la cellule lorsque la saturation augmente. Dans ces deux cas, la quantité d'eau n'est pas suffisante pour atteindre le fond de la cellule. En effet, à 10 % de saturation en eau, l'eau atteint une profondeur comprise entre 4 et 6 cm. Pour 30 % de saturation en eau, le front se situe à une profondeur comprise entre 8 et 10 cm.
- 2) Pour les échantillons à degrés de saturation plus élevés, 50 et 75 %, la quantité d'eau injectée est suffisante pour atteindre, grâce aux forces gravitationnelles, le fond de la cellule ; ce qui explique l'absence de front d'eau visible pour ces deux échantillons. Cependant, il est difficile de conclure sur la distribution spatiale de l'eau, des zones de sable pouvant rester sèches en raison de l'hétérogénéité du milieu lui-même. En effet, la porosité et la perméabilité du milieu peuvent engendrer le passage de l'eau à travers des chemins préférentiels vers le fond de la cellule.

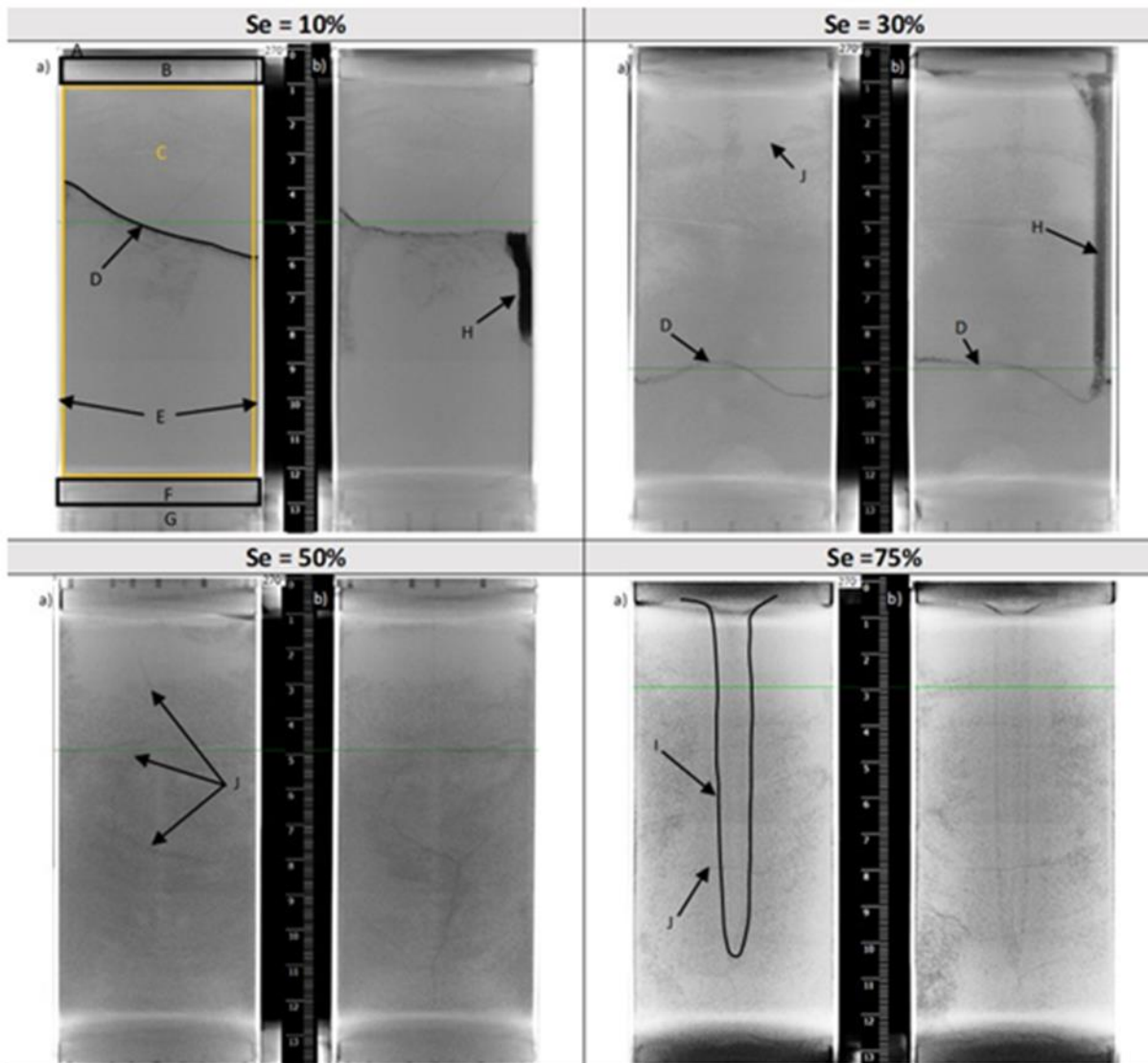


Figure 55 : (a) et (b) images de tomographie à rayon X assisté (CT Scan) correspondant aux vues orthogonales pour des échantillons de sables à différents degrés de saturation en eau : (1) 10 , (2) 30, (3) 50 et (4) 75 %. (À, E, G) les parois des cellules en aluminium, (B, F) pierres poreuses en bauxite, (D) front d'eau séparant les zones humides des zones sèches, (H) espace laissé suite à l'introduction d'un thermomètre, (I) zones à forte concentration d'eau, (J) des fractures causées par l'introduction des échantillons dans l'azote liquide avant l'analyse. Les lignes vertes correspondent à des indications de la hauteur à laquelle l'échantillon est analysé dans le logiciel à un moment précis.

Ces résultats d'analyse CT scan montrent que pour des degrés de saturation supérieurs à 30 %, l'eau pénètre de plus en plus vers le fond de la cellule et est disponible pour la formation des hydrates dans les zones proches de la partie inférieure de la cellule. Par ailleurs, une discontinuité a déjà été observée entre les pressions en amont et en aval pour les degrés de saturation en eau supérieurs à 33 % (cf. Figure 55). On a donc constaté une cohérence entre la connectivité hydraulique et la visualisation de la distribution de l'eau dans le milieu poreux, ce qui nous a permis de supposer qu'il existe un lien entre la distribution de l'eau sur la

hauteur de l'échantillon (liée à la saturation en eau initiale) et la formation de bouchons qui peuvent entraver la connectivité hydraulique du milieu poreux. En effet, lorsque la saturation en eau dépasse 30 %, le risque de formation de bouchons d'hydrate dans les zones proches de la partie inférieure de la cellule augmente. Par conséquent, la connectivité hydraulique de l'échantillon est affectée. À l'inverse, à plus faible saturation, l'eau ne pénétrant pas profondément dans la cellule laisserait des zones « sèches » qui permettraient le passage du gaz et assureraient ainsi la connectivité hydraulique. Une autre hypothèse concernant la discontinuité hydraulique consisterait à considérer la formation d'hydrates au niveau de la pierre poreuse inférieure, ou dans le tube d'injection du gaz. Les expérimentations montrent que les forces capillaires dominaient les forces gravitaires. Ainsi, l'eau ne se retrouve pas complètement en bas de la cellule ou dans la pierre poreuse. De plus, les pierres poreuses ont été « salées » pour inhiber la formation d'hydrates. Ainsi, tout a été fait pour éviter cette formation dans les pierres et le tube. Toutefois, on ne peut pas définitivement écarter cette hypothèse.

III.1.3 Influence du degré de saturation en eau sur la quantité d'hydrates

Par la suite, la quantité d'hydrates formée pour les expériences à différents degrés de saturation a été analysée plus en détails. Les résultats obtenus dans la cellule haute pression (dispositif n°1, hydrates de méthane) sont présentés dans le Tableau 19. La Figure 56 présente les résultats de volume de méthane libéré par les hydrates lors de la dissociation, et du taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du degré de saturation en eau.

Tableau 19 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de méthane dans une matrice sableuse pour différents degrés de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1)

Exp.	Volume d'eau (ml)	Saturation en eau, Se (%)	Débit d'injection du gaz (mln/min)	Taille de particules (µm)	Volume de CH4 libéré par les hydrates (ln)	Conversion de l'eau (% vol)
1	23,3	11	56,1	80-450	4,94	97,8
2	46,6	22	58,5		8,27	82,0
3	72,4	33	58,4		10,50	67,0
4	92,7	44	57,6		15,82	78,9
5_1	116,5	53	57,5		15,48	61,4
5_2	116,1	54	58,8		12,44	49,5
5_3	117,3	54	57,2		14,77	58,2
5_4	117,8	55	57,9		20,94	82,1
5_5	124,8	57	57,5		20,43	75,6
6	144,9	66	58,2		25,43	82,7

On peut constater que le volume de méthane libéré par les hydrates augmente de 4,94 ln à 25,43 ln lorsque le degré de saturation en eau passe de 11 à 66 %. Cela implique donc que la quantité d'hydrates formée augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau qui sature le milieu poreux. Les expériences dans des conditions de saturation similaires (5_1 à 5_5) montrent des divergences sur le volume de méthane estimé. Elle est probablement due à l'hétérogénéité dans la distribution de l'eau et du gaz dans le milieu poreux. Cette augmentation du volume de méthane libéré par les hydrates peut être expliquée par l'augmentation de la quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates, et par le fait que les expériences se déroulent en système semi-ouvert, c'est-à-dire avec une alimentation en continu du gaz lors de la formation des hydrates dans la cellule. On verra plus loin que les expériences en système fermé (dispositif n°2) présentent des tendances inverses, qui s'expliquent par les propriétés d'équilibre de phase.

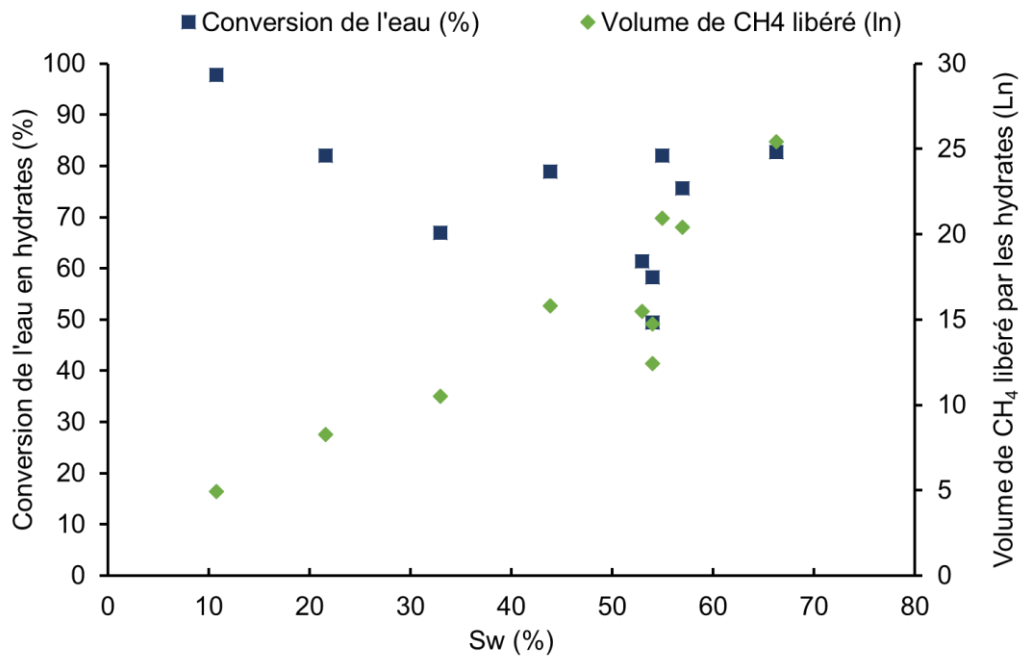


Figure 56 : Volume de méthane libéré par les hydrates et taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1)

Cependant, le taux de conversion de l'eau en hydrate (exprimée en pourcentage) ne semble pas suivre la même tendance. En effet, pour le plus faible degré de saturation (10,8 %), l'eau est presque totalement convertie en hydrates (97,8 %). Pour des degrés de saturation en eau les plus élevés, le taux de conversion de l'eau en hydrates semble tendre vers une valeur autour de 80 %. Cette diminution du taux de conversion de l'eau en hydrates peut être expliquée par la diminution du degré de contact entre l'eau et le méthane lorsque la quantité d'eau qui occupe le volume du vide est suffisamment importante. De plus, d'après la section précédente, le risque de formation de bouchons d'hydrates augmente avec l'augmentation de la saturation en eau. Cela permet de suggérer qu'une quantité d'eau peut être isolée dans les hydrates formés, et est donc inaccessible au méthane. Par conséquent, l'eau n'est pas totalement convertie en hydrates. Néanmoins, si on exprime la conversion en hydrate en valeur absolue, comme montré dans la Figure 57, on constate que l'augmentation de la saturation en eau s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'hydrates formée, ce qui semble cohérent avec l'augmentation de la quantité de gaz libérée par la dissociation des hydrates. Ainsi, selon que l'on exprime la conversion des hydrates en pourcentage ou en valeur absolue, les tendances en fonction de la saturation en eau sont opposées, ce qui peut s'expliquer de façon logique.

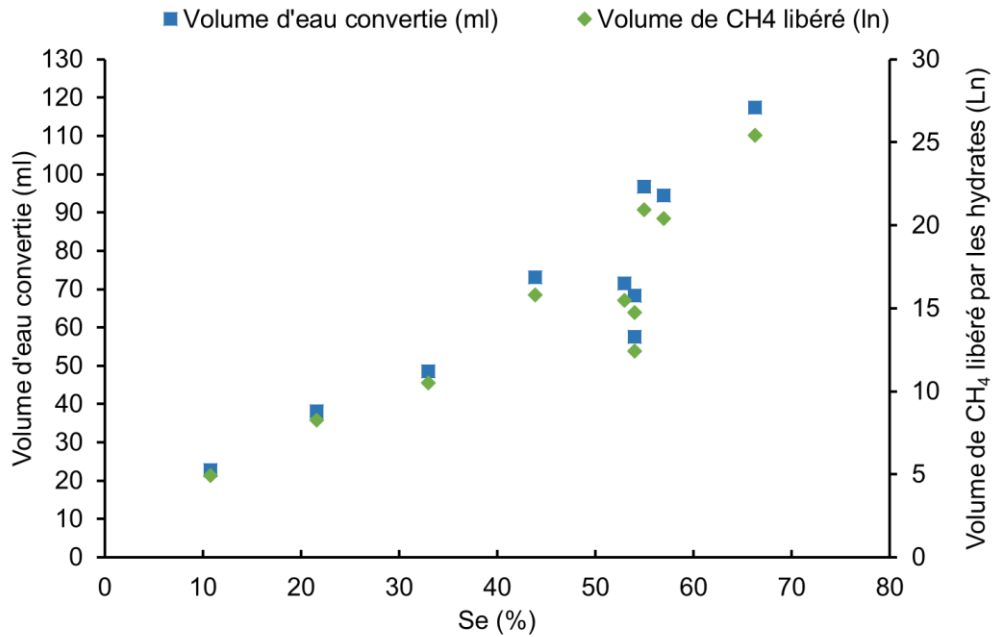


Figure 57 : Volume de méthane libéré par les hydrates et volume d'eau convertie en hydrates en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule haute pression (dispositif n°1)

La Figure 58 compare l'évolution du taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du degré de saturation en eau du sable de silice dans ce travail avec les données la littérature [147, 267, 346]. On remarque que les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec ceux obtenus dans l'étude de Bagherzadeh *et al.* [147], qui ont noté des taux de conversion en eau compris entre 77,5 et 91,1 % pour des degrés de saturation allant de 25 à 100 %. Linga *et al.* [267] ont obtenu des taux de conversion de l'eau en hydrates proches ($76,7 \pm 1,9$ %) pour une saturation totale du sable de silice (100 %). Ge *et al.* [346] ont obtenu un taux de conversion plus faible, autour de $69,7 \pm 1,2$ % pour les degrés de saturation de 50 et 70 %. Par contre, pour une saturation en eau de 90 %, ces mêmes auteurs ont noté un taux de conversion en eau beaucoup plus faible autour de 30 %, ce qui est très éloigné des données de Linga *et al.* [267], Bagherzadeh *et al.* [147] et ce travail.

Les résultats obtenus dans ce travail et certains travaux de la littérature montrent que l'effet de la saturation sur le taux de conversion de l'eau en hydrates est faible. Lorsque la saturation en eau du milieu poreux augmente, d'autres phénomènes peuvent avoir une influence significative, conduisant à une conversion incomplète de l'eau. Ces phénomènes sont probablement liés à l'hétérogénéité du milieu et à la distribution des phases dans le volume du vide, qui peut conduire à la formation de bouchons d'hydrates. Ces phénomènes sont montrés par l'analyse des images de tomographie de la distribution de l'eau (Figure 55)

et l'analyse de la connectivité hydraulique en fonction du degré de saturation en eau (Figure 54).

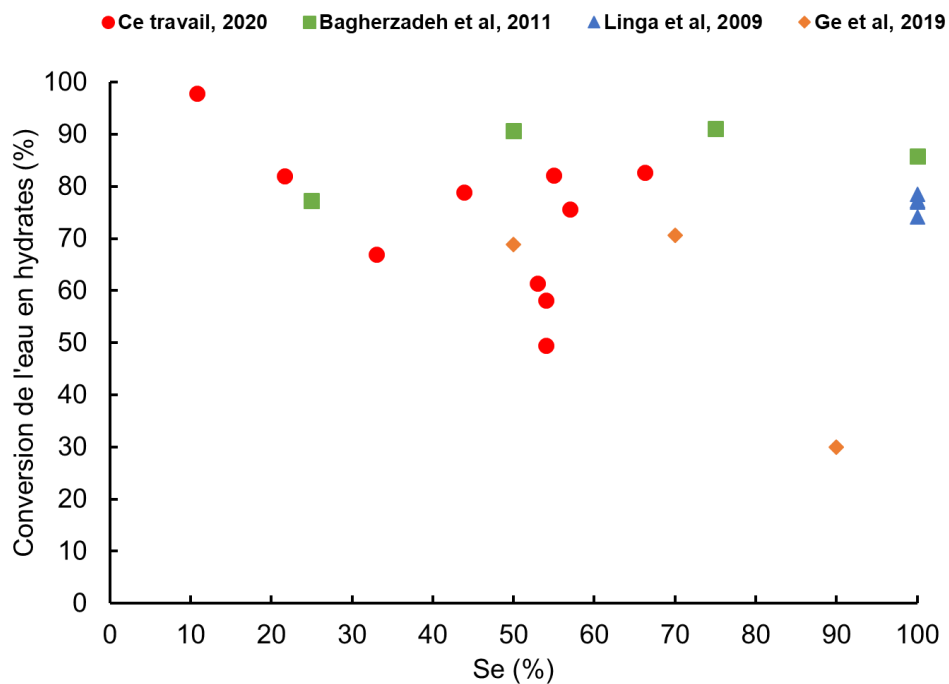


Figure 58 : Évolution des taux de conversion de l'eau en hydrates de méthane en fonction des degrés de saturation du milieu poreux

L'effet du degré de saturation en eau sur la quantité d'hydrates de dioxyde de carbone formée a également été étudié en utilisant la cellule ATD en système fermé (dispositif n°2). Les résultats obtenus pour différentes conditions de saturation en eau sont regroupés dans le Tableau 20. Le coefficient d'étalonnage à la glace, C_{glace} , la masse d'hydrates formée (g), la fraction d'hydrates dans la phase liquide (%), le taux de conversion de l'eau en hydrates (%), et le volume de gaz libéré par les hydrates (ml) sont rapportés (méthode de calcul présentée dans la section 3.2.6 du chapitre II)

Tableau 20 : Résultats de formation et dissociation des hydrates de CO₂ dans une matrice sableuse pour plusieurs degrés de saturation en eau dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

Exp	Masse d'eau (g)	Saturation en eau (%)	Taille de particules (µm)	C _{glace}	Masse d'hydrates formés (g)	Fraction d'hydrates formés (%)	Volume de CO ₂ libéré par les hydrates (ml)	Conversion de l'eau (%)
1	5,78	33,4	80-450	10,36	2,38	37,8	306,1	30,8
2	9,00	52,0		10,08	2,53	26,2	325,4	21,0
3	11,05	59,9		12,06	1,40	11,9	180,1	9,5
4	11,32	63,7		12,06	1,41	11,8	181,4	9,3
5	11,32	63,7		12,06	1,69	14,3	217,4	11,2
6	13,10	75,2		14,23	1,61	12,2	207,1	9,2
7	17,45	99,1		/	Formation non détectée			

La Figure 59 illustre les résultats de masse d'hydrates formés et du taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du degré de saturation du milieu poreux. On peut constater que la masse d'hydrates formée présente des valeurs plus faibles pour les degrés de saturation les plus élevés ; autour de 64 et 75 %. Mécaniquement, les taux de conversion de l'eau en hydrates diminuent également avec l'augmentation du degré de saturation en eau.

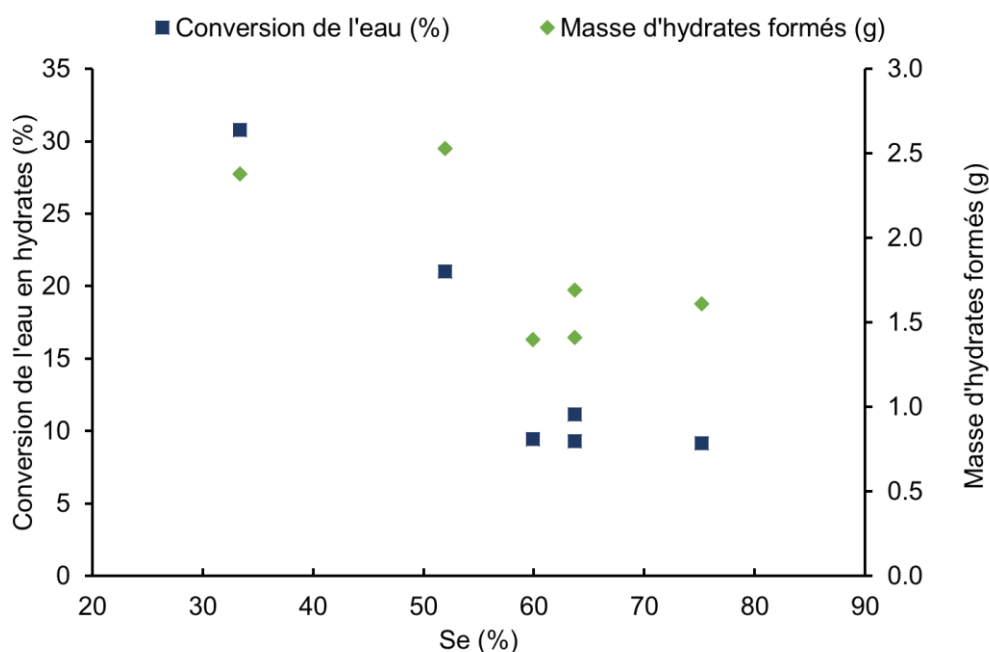


Figure 59 : Masse d'hydrates formée et conversion de l'eau en hydrates de CO₂ en fonction du degré de saturation en eau dans la cellule ATD (dispositif n°2).

La diminution de la quantité d'hydrates formée dans le milieu poreux peut être due à la diminution de la quantité de dioxyde de carbone injectée initialement puisque, le volume (mol) de gaz disponible pour la formation des hydrates (une fois l'eau saturée en gaz pour des conditions p et T données) diminue lorsque le volume d'eau dans le système fermé augmente (illustration dans la Figure 60). Donc, très probablement, on n'aura pas des conditions d'excès de gaz suffisantes pour convertir le maximum d'eau en hydrates et la quantité d'hydrates formée sera conditionnée par la quantité de CO₂ disponible. D'autre part, étant donné que notre système est peu agité, le gaz va se dissoudre dans l'eau principalement par diffusion. Ainsi, dans un système avec un petit volume d'eau, l'eau sera plus facilement saturée en gaz que dans un système avec un grand volume d'eau. Dans ce dernier cas, la partie la plus éloignée de l'interface gaz-eau peut ne pas contenir suffisamment de gaz dissous pour former des hydrates. Ainsi, ce phénomène explique également la diminution du taux de conversion en hydrates, étant donné que ce dernier est lié à la quantité d'hydrates formée.

A contrario, dans la cellule HP, la formation des hydrates se fait en système ouvert, ou le gaz alimente constamment l'échantillon poreux. Ce processus pousse à convertir le maximum d'eau en hydrates. Ceci explique les faibles taux de conversion notés dans la cellule ATD (< 31 %) comparés à ceux notés dans la cellule HP (≈ 49-98 %).

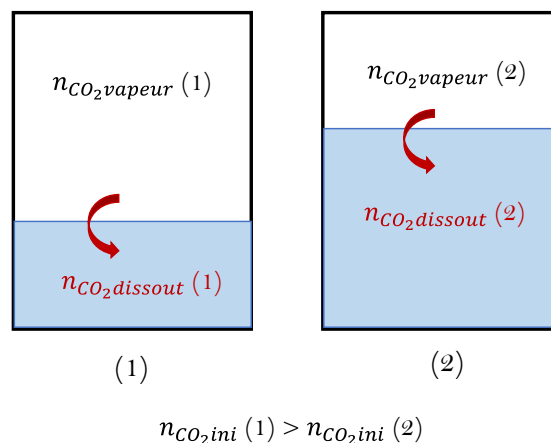


Figure 60 : Schéma explicatif de la diminution de la quantité de gaz disponible pour la formation des hydrates avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le système

La Figure 61 présente l'évolution du volume de gaz libéré par les hydrates pour les expériences dans la cellule haute pression (dispositif n°1), et la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2). Cette figure nous permet d'apprécier la différence de comportement de formation des hydrates de gaz entre les deux cellules. Le volume de méthane libéré par les hydrates dans la cellule haute pression (dispositif n°1) augmente avec

l'augmentation du degré de saturation en eau. Cependant, dans la cellule ATD, le volume de dioxyde de carbone présente une tendance inverse traduisant une diminution de la quantité d'hydrates comme expliqué auparavant. Cela confirme que la configuration du système expérimental et les conditions opératoires de formation des hydrates jouent un rôle important dans la quantité d'hydrates formée dans le milieu poreux, comme montré dans des études antérieures [140]. En effet, la cellule haute pression (dispositif n°1) correspond à un système semi-ouvert, à flux continu (où le gaz est injecté en continu avec un débit constant durant toute la période de formation des hydrates). Les conditions d'excès de gaz dans ce cas impliquent une formation des hydrates limitée par la quantité d'eau initialement injectée. Par conséquent, lorsque cette quantité d'eau augmente, la quantité d'hydrates formée augmente également. A contrario, dans la cellule d'analyse thermique différentielle, la formation des hydrates se fait dans un système fermé, avec une injection discontinue. Une quantité de gaz est injectée tout d'abord dans la cellule dans des conditions de température en dehors de la zone de stabilité des hydrates. Le système est, par la suite, amené vers les conditions de formation des hydrates. Lorsque la quantité d'eau augmente dans le volume du vide, la quantité finale de gaz injectée pour les mêmes conditions thermodynamiques de départ est réduite, ce qui diminue également la quantité d'hydrates formée.

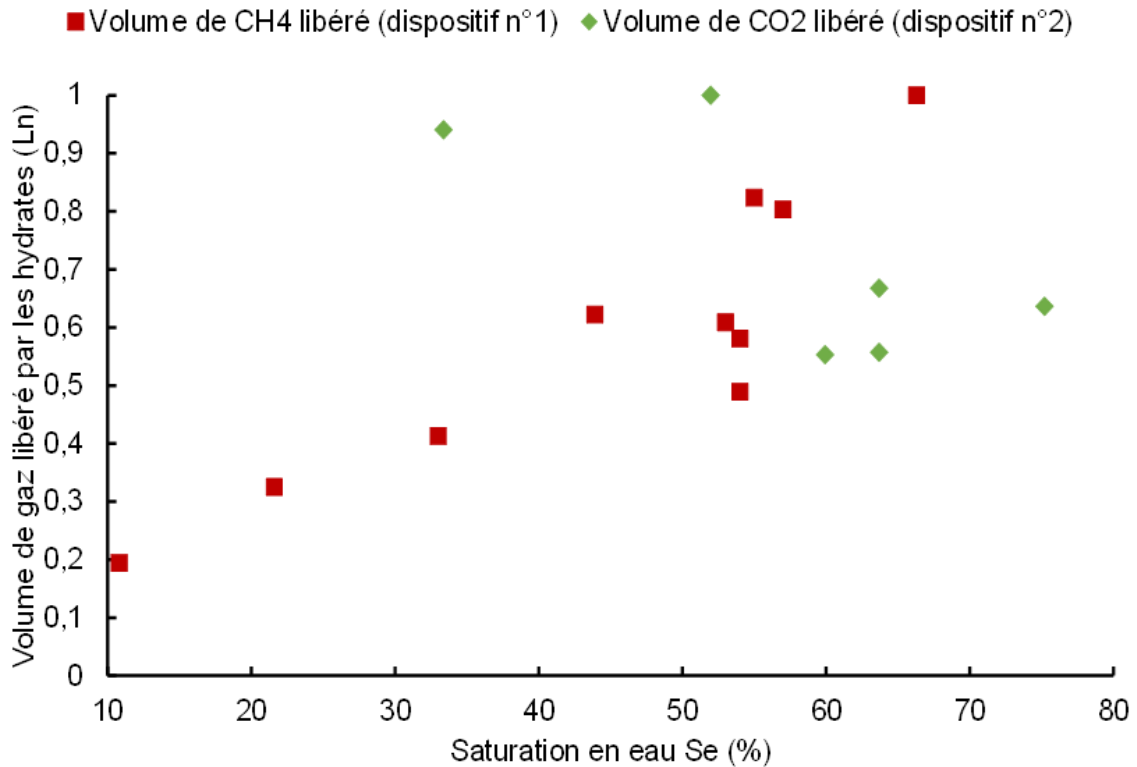


Figure 61 : Volume de gaz libéré par les hydrates en fonction du degré de saturation en eau pour les deux dispositifs ; la cellule haute pression (dispositif n°1) et la cellule ATD (dispositif n°2).

III.2 Influence de la taille de particules du milieu poreux

Pour étudier l'effet de la taille des particules du milieu poreux sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz, plusieurs expériences ont été réalisées pour différentes distributions de tailles de particules. On rappelle que le sable a été tamisé en 3 classes. Pour les expériences dans la cellule haute pression (dispositif n°1), en plus du sable non tamisé, deux autres classes ont été utilisées. Les distributions des tailles de particules des différentes classes sont rapportées dans la Figure 32 de la section 2.2.1 du chapitre II. Pour des raisons de clarté, nous rappelons les caractéristiques des classes de particules du sable de Fontainebleau utilisées dans ces expériences dans le Tableau 21 ;

Tableau 21 : Caractéristiques des classes de tailles de particules du sable de Fontainebleau utilisées dans les expériences dans la cellule haute pression (dispositif n°1).

Classe de particules	Sable non tamisé	PS01	PS03
Taille de particule par tamisage (mailles des tamis) (μm)	80-450	80-140	315-450
Taille de particule par	80-450	80-200	200-550

diffraction laser (μm)			
Proportion massique (g)	100	5,8	4,2

Le Tableau 22 regroupe les conditions opératoires et les résultats des expériences réalisées sur les 3 classes de tailles de particules mentionnées ci-dessus. Les échantillons sont saturés en eau à des valeurs comprises entre 51 et 55 %. L'effet de la taille des particules a été examiné pour différentes conditions de débit d'injection du méthane. L'influence de ce dernier paramètre est discutée plus tard dans cette thèse. Pour chaque expérience, les valeurs de temps d'induction, le volume de méthane libéré par les hydrates lors de la dissociation et le taux de conversion sont rapportés (méthode de calcul présentée dans la section 2.2.4 du chapitre II).

Tableau 22 : Conditions opératoires et résultats obtenus pour les expériences de formation et de dissociation d'hydrates de méthane dans la cellule haute pression (dispositif n°1) pour plusieurs classes de tailles de particules et plusieurs débits d'injection du méthane.

Débit du gaz (mLn.min ⁻¹)	Volume d'eau (mL)	Saturation en eau Se (%)	Classe de taille de particules (µm)	Temps d'induction (min)	Volume de CH ₄ libéré (Ln)	Conversion de l'eau (%)
56,8	129,0	54,3	PS01	83,0	23,91	86,0
57,9	117,8	55,0	Sable non tamisé	51,0	20,94	82,1
58,0	117,2	54,6	PS03	52,0	21,83	86,1
28,9 ^a	125,9	53,7	PS01	129,5	22,74	83,5
29,0 ^a	115,7	54,2	Sable non tamisé	85,0	21,59	84,0
28,8 ^a	111,3	50,9	PS03	109,0	17,81	74,0
86,5 ^b	125,7	53,3	PS01	40,3	17,05	62,7
87,6 ^b	115,9	53,9	PS03	30,3	21,29	84,9

**a : corresponds aux expériences présentées dans la Figure 62*

** b : corresponds aux expériences présentées dans la figure A-1 (Annexe 2 : Effet de la taille des particules sur la formation des hydrates de méthane en milieu poreux avec un débit d'injection du méthane de 87 mLn.min⁻¹ et 50 mLn.min⁻¹).*

La Figure 62 illustre l'évolution de la pression et de la température dans la cellule haute pression durant les premières heures des expériences pour plusieurs classes de tailles de particules. Le débit d'injection du méthane est autour 29 mLn.min⁻¹.

De la Figure 62, a, on peut constater que pour l'expérience à plus faible taille de particules (PS01), la chute de pression liée à la consommation du méthane lors de la formation des hydrates est plus importante en amplitude et dure plus longtemps. L'amplitude de la chute de pression semble diminuer lorsque la taille de particules augmente. En parallèle, le comportement de la température sur la Figure 62, b montre deux pics successifs très prononcés pour l'expérience avec les tailles de particules les plus faibles (PS01). Ce résultat est également observé, mais est moins prononcé, pour les expériences de formation et dissociation des hydrates de méthane pour les deux classes de particules PS01 et PS03 à d'autres conditions de débit d'injection de gaz, soit 50 mLn.min⁻¹ et 87 mLn.min⁻¹ (voir Annexe 2 : Effet de la taille des particules sur la formation des hydrates de méthane en milieu poreux avec un débit d'injection du méthane de 87 mLn.min⁻¹ et 50 mLn.min⁻¹).

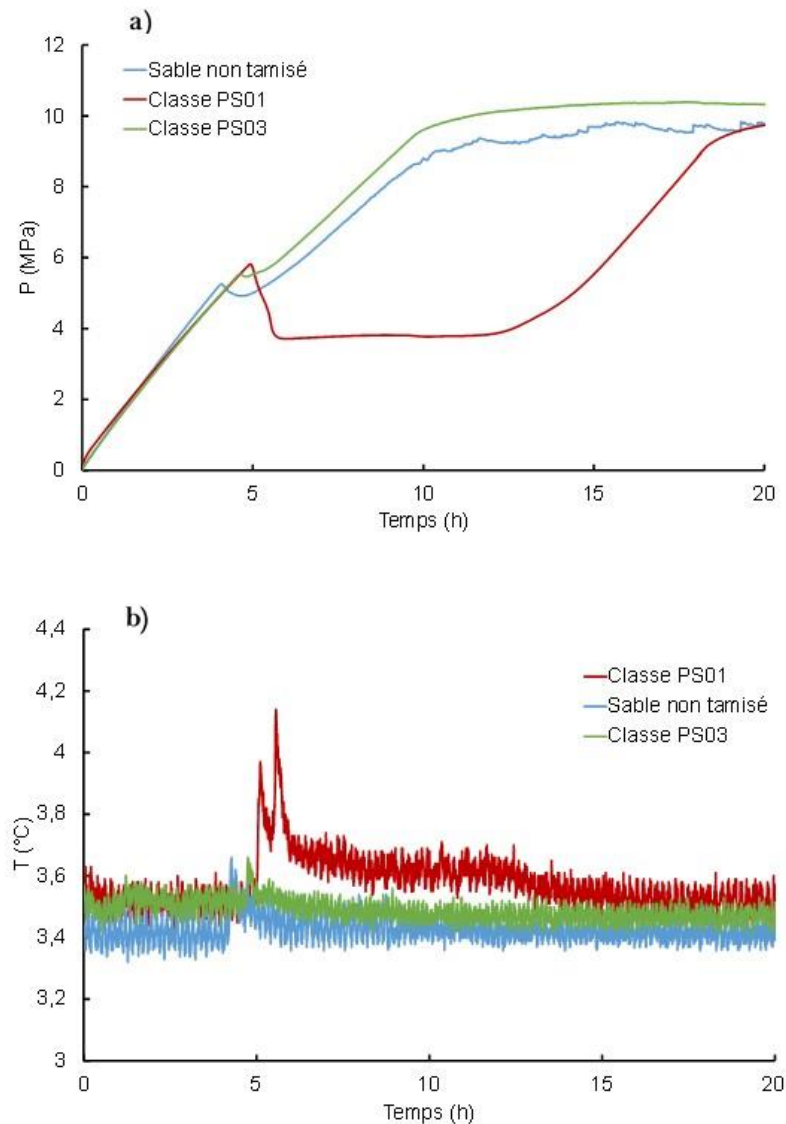


Figure 62 : Évolution de la (a) pression et de la (b) température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) en fonction du temps durant la formation d'hydrates pour différentes classes de taille de particules ; le débit d'injection de méthane est autour de 29 mLn.min^{-1} .

Ce comportement de la pression et de la température dans le cas des plus petites tailles de particules traduit un phénomène de nucléations multiples dans le milieu poreux. Ces multiples nucléations peuvent engendrer une consommation plus importante et plus rapide du gaz, ce qui peut expliquer la chute importante de pression observée pour les expériences de classe PS01. La présence des deux pics de température dans la Figure 62, b dans le cas de la classe PS01 peut aussi traduire deux périodes de nucléation d'hydrates avec un laps de temps entre les deux phases. Une explication du phénomène observé dans le cas des plus petites tailles de particules PS01 est liée à la surface spécifique du milieu, plus importante que pour les autres classes de taille. Cela pourrait permettre à l'eau de se distribuer sur une surface plus

grande, améliorant ainsi le contact entre les deux phases liquide et gaz et favorisant les phénomènes de nucléations multiples simultanées ou successives.

III.2.1 Influence de la taille de particules sur le temps d'induction

La Figure 63 montre les résultats de temps d'induction pour plusieurs classes de tailles de particules et pour différentes conditions de débit d'injection du méthane. On peut constater que les valeurs de temps d'induction sont dispersées et qu'il est difficile d'identifier une tendance claire entre le temps d'induction et la taille des particules. Nous avons également vu que les résultats de temps d'induction ne sont pas répétables pour les expériences réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Par conséquent, il est difficile de conclure au regard de ce résultat sur l'existence d'un lien évident entre la cinétique de nucléation des hydrates et la taille des particules.

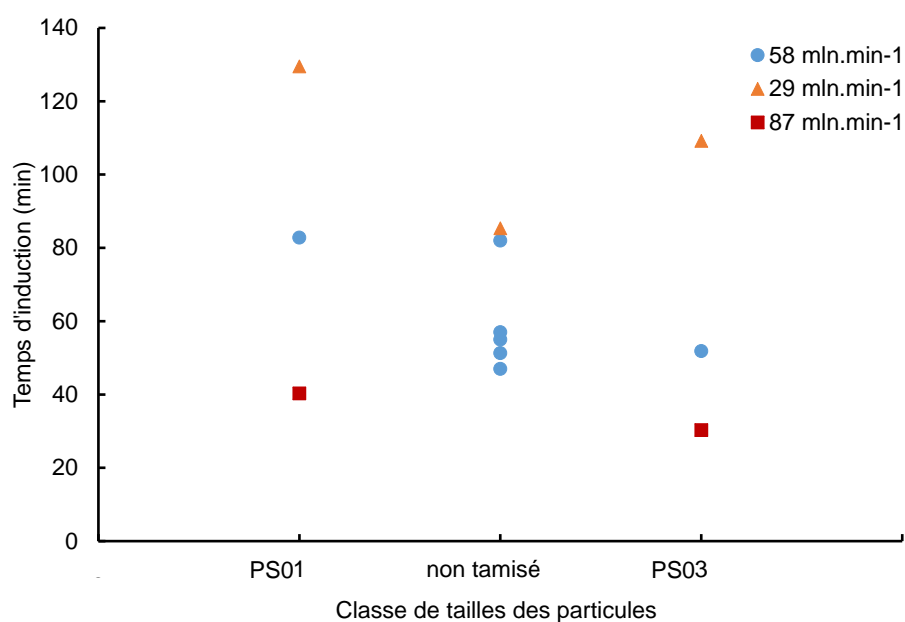


Figure 63 : Évolution du temps d'induction en fonction de la taille des particules pour des conditions différentes de débit d'injection du méthane

L'effet de la taille des particules du sable de Fontainebleau sur la formation et la dissociation des hydrates de CO₂ a aussi été examiné en appliquant une méthode calorimétrique dans l'une des cellules ATD (dispositif n°2). Le sable de Fontainebleau dont les tailles de particules sont comprises initialement entre 80 et 450 µm a été tamisé à sec et divisé en 3 classes de tailles distinctes. Le Tableau 23 présente l'intervalle de tailles de particules de chaque classe.

Tableau 23 : Taille de particules des différentes classes utilisées pour l'étude de la formation et dissociation des hydrates de gaz dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

Classe de particules	Sable non tamisé	PS01'	PS02'	PS03'
Taille de particule par tamisage (µm)	80-450	80-160	160-315	315-450
Proportion massique (g)	100,1	18,6	80,4	1,1

La Figure 64 a, b présente l'évolution du signal ATD et de la pression dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2) pour différentes tailles de particules (PS01', PS02' et PS03'). On constate la présence de deux pics du signal ATD, pour toutes les expériences avec différentes tailles de particules. De plus, on constate aussi, pour chaque essai, deux chutes de pression, qui se produisent au même moment que les deux pics ATD. Ce comportement peut traduire un phénomène de nucléations multiples pour les expériences effectuées dans la cellule ATD (dispositif n°2).

La Figure 64 illustre l'évolution du temps d'induction en fonction de la classe de tailles des particules dans les expériences effectuées dans la cellule d'analyse thermique différentielle. Par souci de comparaison, les résultats obtenus pour plusieurs classes de particules à différentes conditions de débit de gaz dans la cellule haute pression (dispositif n°1) sont également illustrés dans la Figure 64 en reprenant les mêmes conditions de saturation en eau, soit autour de 53 %. On peut constater que les temps d'induction obtenus pour les 3 classes PS01', PS02' et PS03' dans la cellule ATD sont relativement homogènes avec une valeur moyenne de 87 ± 5 min. Le temps d'induction obtenu pour le sable non tamisé présente un écart d'environ 36 min par rapport à la moyenne des temps d'induction dans les différentes classes de sable tamisé.

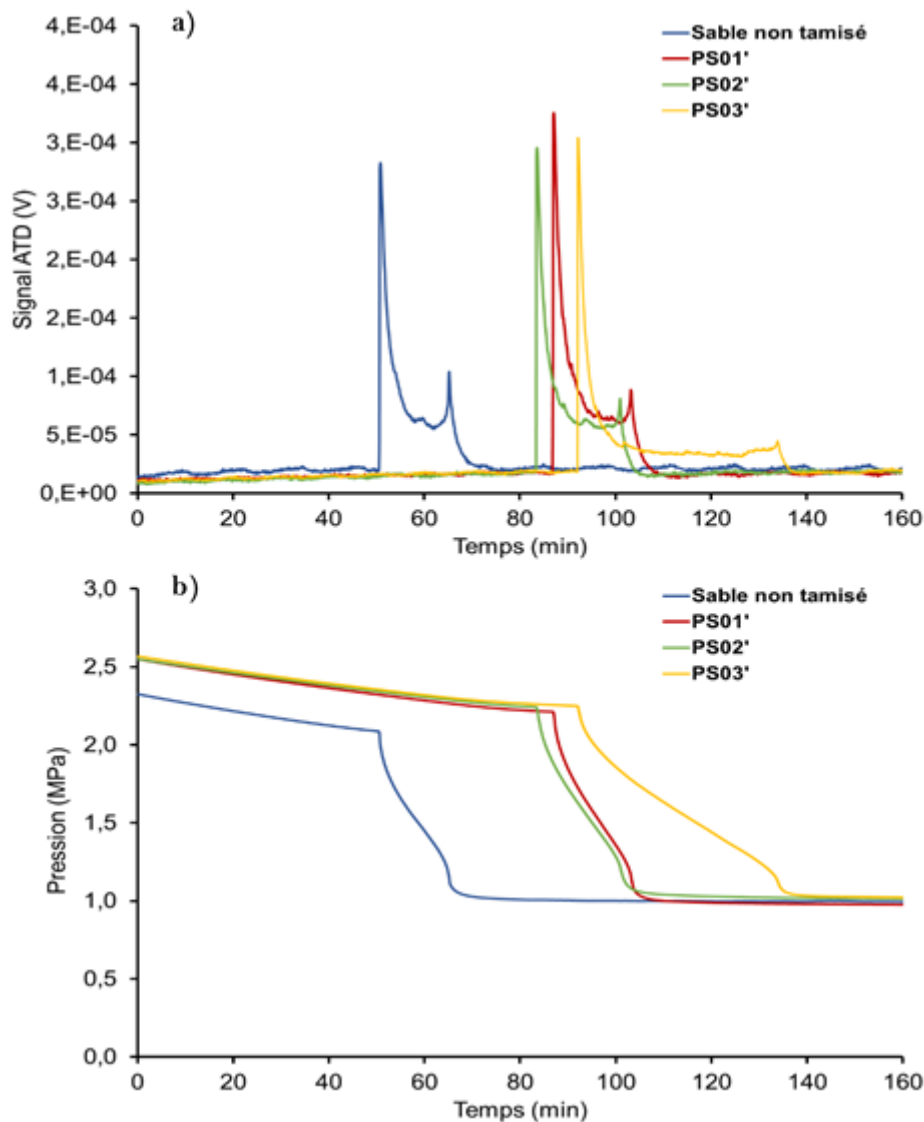


Figure 64 : Évolution du (a) signal ATD et de la (b) pression dans la cellule ATD (dispositif n°2) en fonction du temps durant la formation d'hydrates de CO₂ pour différentes classes de taille de particules.

L'évolution des temps d'induction en fonction des classes de particules utilisées est présentée dans la Figure 65. Il est à noter que les tamis utilisés pour les expériences dans la cellule ATD pour le tamisage du sable sont pratiquement les mêmes, à l'exception du tamis utilisé pour obtenir la PS01'. Ce dernier présente une taille de maille (160 μm) différente de celle utilisée pour la cellule HP (140 μm). Par conséquent, les classes PS01 et PS01' sont différentes. Pour des raisons de clarté, la PS01' est présentée sur l'axe des abscisses entre les deux classes PS01 et PS02'.

Les résultats de temps d'induction obtenus dans les mêmes conditions opératoires dans la cellule haute pression pour le sable non tamisé (Figure 65) montrent également une dispersion des temps d'induction, et dans certains cas des valeurs proches de celles obtenues

dans la cellule ATD. De plus, il est difficile de distinguer une tendance claire d'une classe à une autre. Cela signifie que, dans nos conditions expérimentales, les tailles de particules testées ne jouent pas un rôle dans la cinétique de nucléation des hydrates de gaz dans le sable de Fontainebleau.

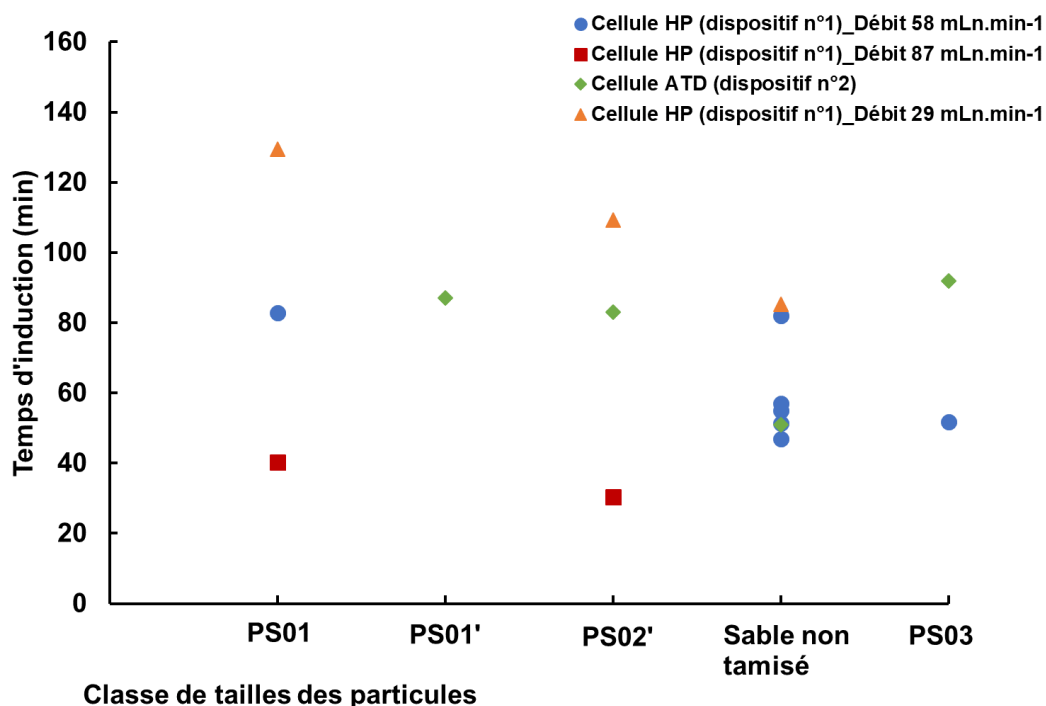


Figure 65 : Résultats de temps d'induction dans plusieurs conditions de tailles de particules dans la cellule haute pression (dispositif n° 1) et dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

III.2.2 Influence de la taille de particules sur la quantité d'hydrates

De même, l'évolution du volume de méthane libéré par les hydrates et du taux de conversion de l'eau en hydrates pour plusieurs classes de tailles de particules a été analysée. Les résultats des expériences effectuées dans la cellule haute pression (dispositif n°1) sont illustrés sur les Figure 66 et Figure 67 ;

À partir de ces figures, il est difficile d'établir un lien clair entre la taille des particules et la quantité d'hydrates formée. Les volumes de gaz libéré pour l'ensemble des expériences (Tableau 22) sont compris entre 17,05 et 23,91 ln. En parallèle, les taux de conversion en hydrates sont compris entre 62,7 et 86,1 %. Ainsi ces résultats suggèrent qu'il n'y ait pas d'influence de la taille des particules du milieu poreux sur la quantité d'hydrates formée pour les tailles de particules étudiées.

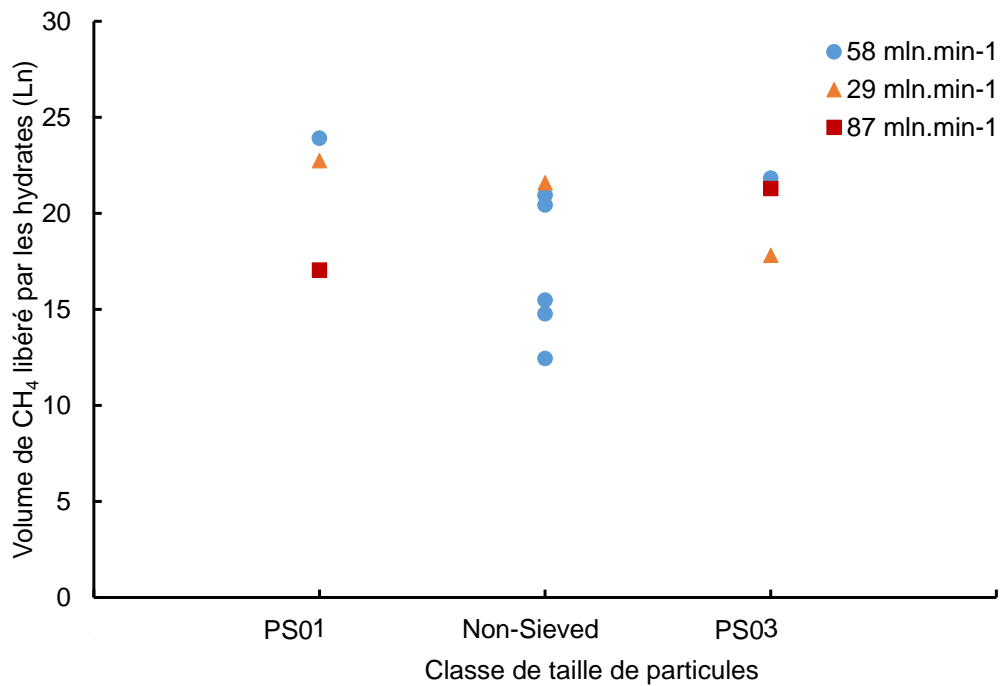


Figure 66 : Volume de méthane libéré par les hydrates en fonction de la classe de tailles de particules, et pour différents débits d'injection

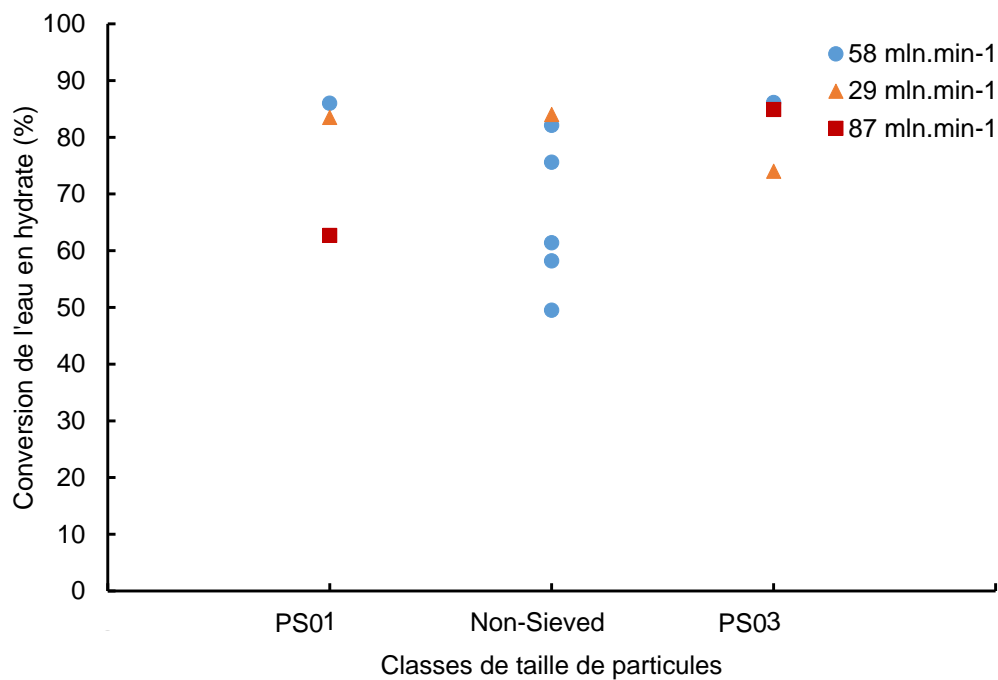


Figure 67 : Taux de conversion de l'eau en hydrates pour plusieurs classes de tailles de particules et pour différents débits d'injection du gaz dans la cellule haute pression (dispositif n°1)

Le Tableau 24 regroupe les conditions opératoires et les résultats des expériences dans la cellule ATD (dispositif n°2) réalisée sur les 3 classes de tailles de particules (en plus du

sable non tamisé) mentionnées dans le Tableau 23. Les échantillons sont saturés en eau à des valeurs comprises entre 51,5 et 53,4 %.

Tableau 24 : Résultats de formation et de dissociation des hydrates de CO₂ dans une matrice sableuse pour différentes tailles de particules dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

Masse d'eau (g)	S _e (%)	Classe de tailles de particules	C _{glace}	Masse d'hydrates formée (g)	Fraction d'hydrates formée (%)	Volume de CO ₂ libéré (ml)	Conversion de l'eau (%)
10,34	53,4	PS01'	11,19	3,31	30,0	425,8	23,9
9,37	51,5	PS02'	11,75	2,69	27,0	346,0	21,5
9,20	51,8	PS03'	10,23	2,36	24,0	303,6	19,2
9,00	52,0	Sable non tamisé	10,08	2,53	26,2	325,4	21,0

La Figure 68 présente les résultats de masse d'hydrates formée et de la fraction d'hydrates dans la phase liquide obtenus pour des expériences effectuées dans le dispositif d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2) pour plusieurs classes de tailles de particules.

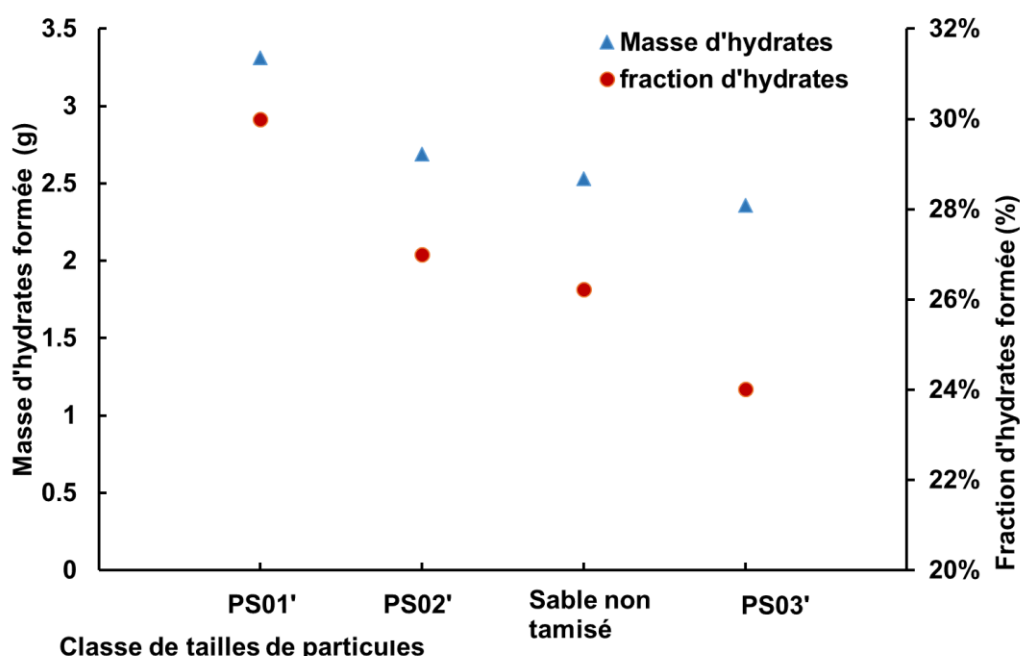


Figure 68 : Évolution de la masse d'hydrates de CO₂ formés ainsi que la fraction d'hydrates dans la phase liquide pour plusieurs classes de tailles de particules saturées en eau à 53 % dans la cellule d'analyse thermique différentielle (dispositif n°2)

On peut constater que la masse d'hydrates formée diminue avec l'augmentation des tailles de particules dans la cellule d'analyse thermique différentielle. Pour le sable non tamisé, la masse d'hydrates obtenue se rapproche de celle obtenue avec la classe PS02'. De plus, on remarque, que cette classe a une proportion massique de 80 % du sable non tamisé (Tableau 22). On peut ainsi émettre l'hypothèse que, pour ce qui concerne la formation d'hydrates, la classe médiane PS02' est représentative du sable non tamisé. La tendance décroissante observée sur la Figure 68 peut être due à la diminution de la surface spécifique du milieu poreux lorsque la taille des particules augmente. En effet, pour une surface spécifique relativement grande (petites tailles de particules), la fraction de l'eau adsorbée sur la surface des grains augmente, ce qui favorise le contact entre les deux phases gaz et liquide.

Toutefois dans la cellule HP (Figure 66 et Figure 67), en système ouvert, la diffusion du gaz dans la matrice poreuse ainsi que le contact gaz-liquide agissent significativement sur la formation des hydrates. Ces deux phénomènes dépendent de la taille des particules. En effet, la diffusion du gaz peut être facilitée par un volume interstitiel plus important. Ce dernier est assuré par des tailles de particules plus grande. Par ailleurs, le contact gaz liquide est favorisé dans le cas d'une surface spécifique importante qui est assurée par des tailles de particules plus petite. Par conséquent, il est difficile de déterminer le phénomène dominant qui influence le plus la quantité d'hydrates formée en se basant sur les résultats présentés dans la Figure 66 et la Figure 67. Dans la cellule ATD, la formation des hydrates se fait en système fermée. Dans ce cas, l'effet de la diffusion du gaz dans la matrice poreuse saturé en eau est moins important. On peut donc suggérer que seul le phénomène lié à une taille de particule plus petite pourrait favoriser le contact gaz –liquide en offrant une surface spécifique plus importante.

La Figure 69 regroupe les résultats de volume normalisé de gaz libéré par la dissociation des hydrates normalisés et les taux de conversion de l'eau en hydrates dans les deux dispositifs expérimentaux en fonction de la classe de taille de particules du sable de Fontainebleau. Ces résultats montrent des volumes de gaz dispersé qui ne suivent pas de tendance claire en fonction de la gamme de tailles de particules dans le dispositif n°1. On peut par ailleurs constater que les volumes de gaz libérés par les hydrates dans le cas des expériences dans la cellule ATD suivent une tendance faiblement décroissante, si on ne considère que les classes de tailles tamisées PS01', PS02' et PS03' (la classe de taille PS02' étant représentative de la classe non tamisée). Il en est de même dans le dispositif n°2, pour

les taux de conversion de l'eau en hydrates qui diminuent légèrement en passant de 24 % dans le cas de la classe PS01 à 19 % pour la classe PS03. Ce résultat est cohérent avec la masse d'hydrates formée (Figure 68). Il est intéressant de remarquer également que les taux de conversion obtenus dans la cellule ATD sont plus faibles que ceux obtenus dans l'ensemble des expériences présentées Figure 67 dans la cellule haute pression. Comme mentionné précédemment, ceci est dû à la différence entre les deux protocoles expérimentaux employés.

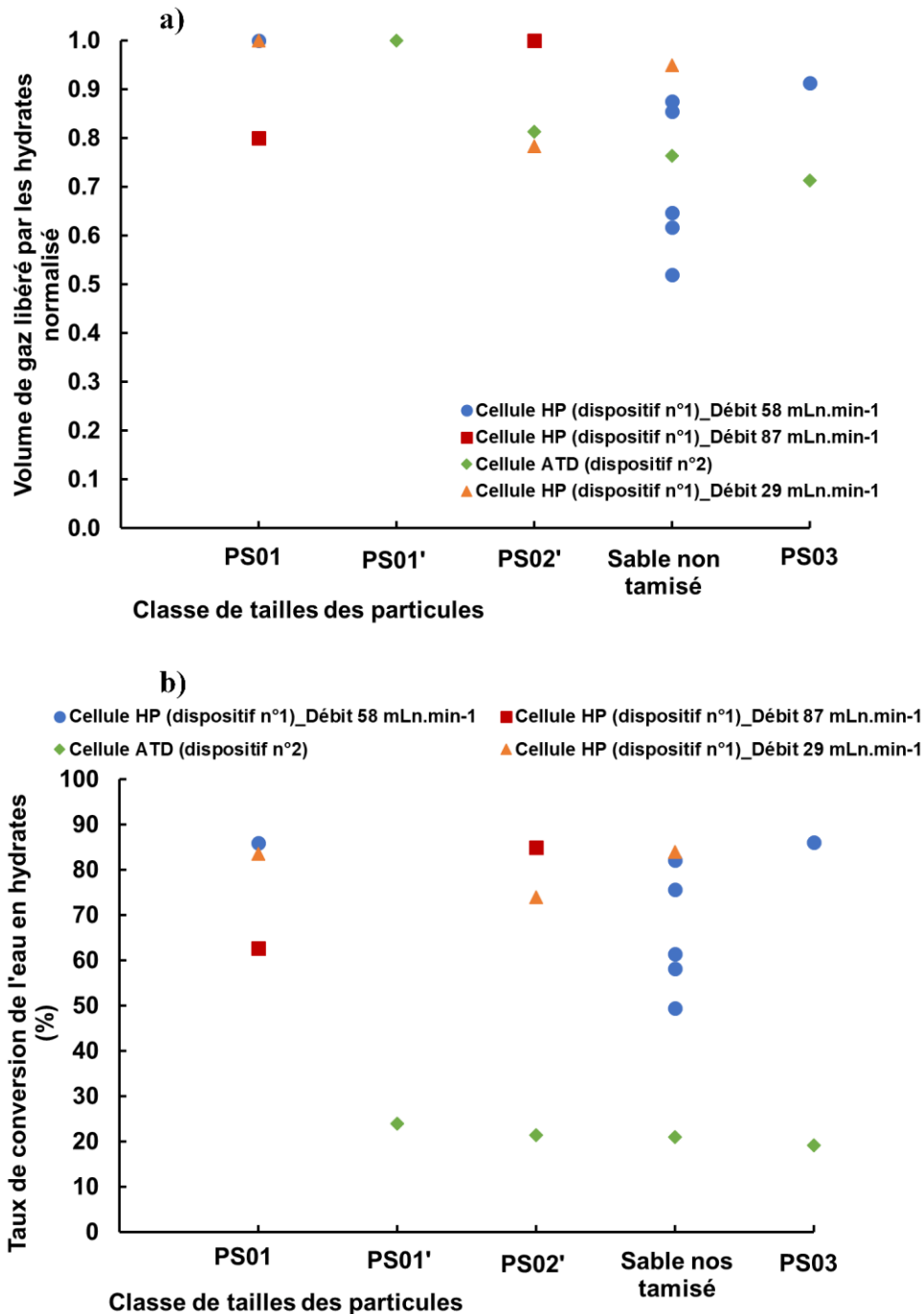


Figure 69 : Variation du (a) volume de gaz normalisé libéré par les hydrates et du (b) taux de conversion de l'eau en hydrates pour plusieurs classes de tailles de particules dans les deux dispositifs expérimentaux.

III.3 Influence du débit d'injection du gaz

La cellule haute pression (dispositif n°1) a permis d'examiner l'effet du débit d'injection du gaz sur la cinétique de formation des hydrates de gaz en milieu poreux. En effet, l'injection de gaz dans la cellule est réalisée dans des conditions de température

favorables à la formation et à la stabilité des hydrates. Cette opération se fait avec un débit fixé et contrôlé grâce à un régulateur de débit. Les conditions opératoires et les résultats des expériences à plusieurs débits d'injection de gaz sont regroupés dans le Tableau 22.

III.3.1 Influence du débit d'injection de gaz sur le temps d'induction

La Figure 70 illustre la variation des valeurs de temps d'induction obtenus à 29 mLn.min⁻¹, 58 mLn.min⁻¹ et 87 mLn.min⁻¹ et pour plusieurs granulométries.

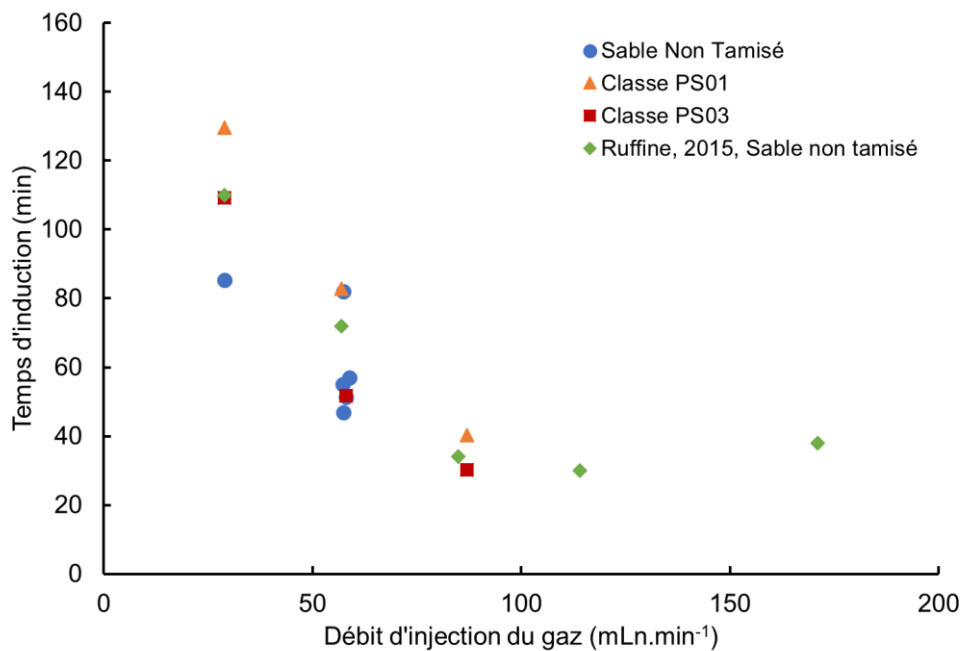


Figure 70 : Évolution du temps d'induction en fonction du débit d'injection du méthane (dispositif n°1)

Ces résultats montrent que le temps d'induction diminue considérablement avec l'augmentation du débit de gaz. En effet, pour les expériences effectuées avec la classe de tailles de particules PS01, le temps d'induction diminue d'environ 89 min en passant de 29 à 87 mLn.min⁻¹. Cette diminution du temps d'induction est observée pour toutes les classes de particules étudiées. Elle est en accord avec les résultats obtenus par Ruffine [259] à la suite d'une série d'expériences de formation et de dissociation des hydrates de gaz dans du sable saturé en eau à 40 %. Ces expériences ont été effectuées avec le même dispositif expérimental. Les résultats sont également rapportés sur la Figure 70. L'auteur a aussi montré une diminution significative du temps d'induction de 100 à 34 min lorsque le débit d'injection de gaz passe de 29 à 85 mLn.min⁻¹. Pour des débits plus importants (114 et 171 mLn.min⁻¹),

le temps d'induction ne suit plus cette tendance et semble tendre vers une valeur moyenne de 30 min.

La diminution du temps d'induction avec l'augmentation du débit d'injection de gaz est un résultat cohérent. En effet, lorsque le débit d'injection du gaz dans le milieu poreux augmente, ce dernier est alimenté et saturé plus rapidement. Cela revient à augmenter la force motrice de formation des hydrates, qui explique logiquement la diminution du temps d'induction. Il est intéressant de noter ici le lien entre l'augmentation du débit d'injection de gaz et celle de la force motrice, qui se traduit dans le cas des hydrates de gaz par une surpression (à température constante) ou un sous-refroidissement (à pression constante) par rapport à la courbe d'équilibre triphasique Lw-H-V. De plus, l'augmentation du débit de gaz augmente la turbulence dans le réacteur, ce qui peut augmenter le contact gaz-liquide et favoriser la formation des hydrates. Toutefois, un débit relativement élevé peut provoquer un entrainement de l'eau, ce qui peut défavoriser la formation d'hydrates.

III.3.2 Influence du débit d'injection de gaz sur la quantité d'hydrates

La Figure 71 présente l'évolution du volume de gaz libéré suite à la dissociation des hydrates et le taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du débit d'injection du gaz. Contrairement à la cinétique de nucléation qui suit une tendance claire en fonction du débit de gaz dans le milieu poreux, le volume de gaz libéré par dissociation et le taux de conversion de l'eau en hydrate ne montre pas de lien clair avec le débit d'injection de gaz. Les volumes de gaz libéré par dissociation des hydrates (Figure 71, a) sont compris entre 17,05 et 23,91 Ln. Pour les expériences réalisées par Ruffine [259], les valeurs du volume de gaz libéré par les hydrates sont dispersées autour d'une valeur moyenne de $18,1 \pm 1,0$ Ln. Globalement, on peut constater sur la Figure 71 a, que les volumes de gaz libéré sont plus faibles que la majorité des volumes obtenus dans la série d'expériences actuelle. Cela peut être dû au taux de saturation du milieu en eau qui est plus important ($53,7 \pm 1,3$ %) dans les expériences présentées dans ce travail, comparé à un taux de saturation en eau de 40 % utilisé dans les expériences de Ruffine [259]. En effet, l'augmentation du taux de saturation conduit à une augmentation du volume de gaz piégé dans les hydrates. Quant aux taux de conversion de l'eau en hydrate pour l'ensemble des essais (Figure 71, b), les valeurs sont dispersées autour d'une valeur moyenne de $80,4 \pm 8,1$ %.

Ces résultats montrent que la quantité d'hydrates formée ne dépend pas clairement du débit d'injection du gaz dans le système. Cependant, ce dernier joue un rôle important dans la cinétique de nucléation des hydrates. De plus, les résultats observés dans cette étude viennent appuyer les résultats notés dans une étude antérieure sur le même milieu poreux et utilisant le même dispositif et le même protocole expérimentaux [259].

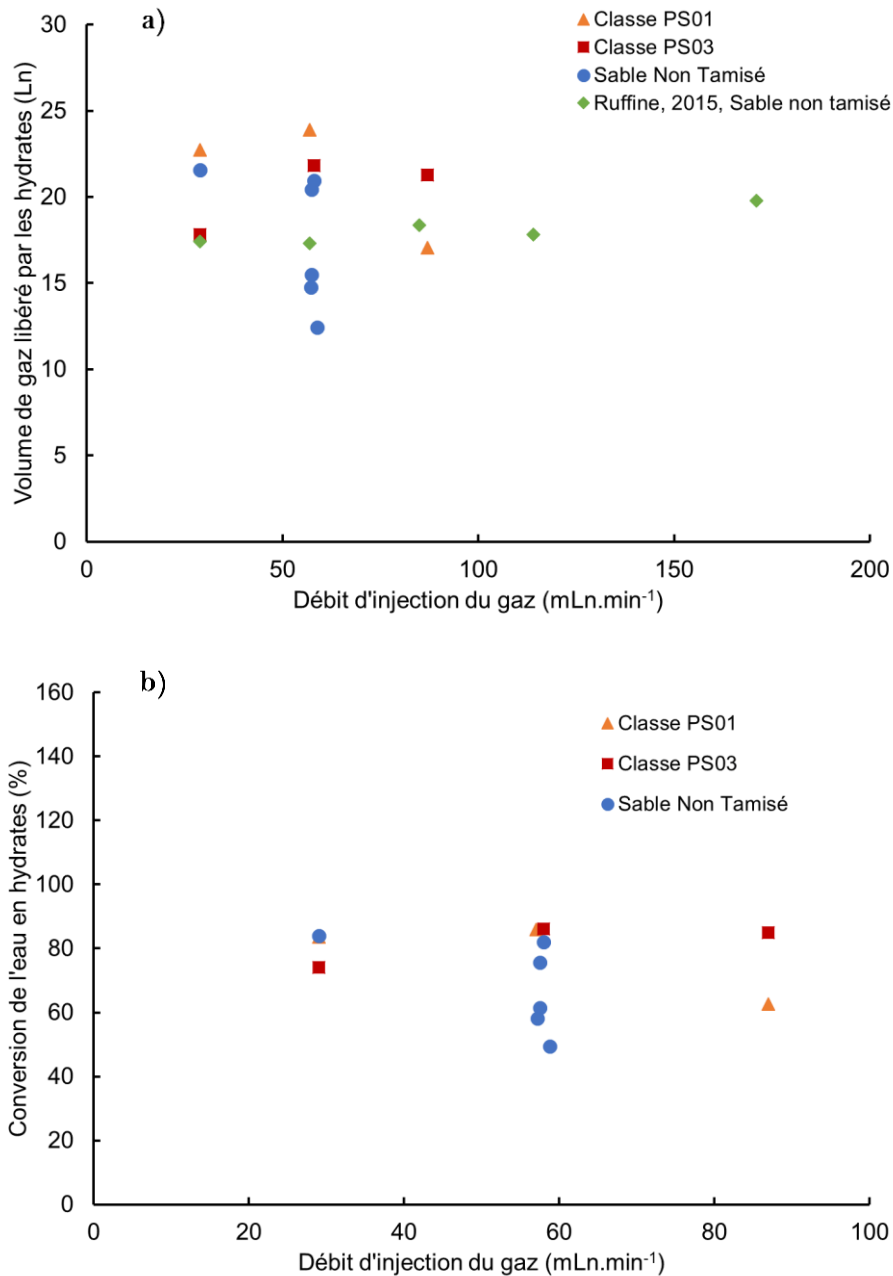


Figure 71 : Évolution du volume de gaz libéré par les hydrates et du taux de conversion de l'eau en hydrates en fonction du débit d'injection du gaz (dispositif n°1)

III.4 Influence de la morphologie de la matrice poreuse

Afin d'identifier et de mieux comprendre les interactions entre les hydrates de gaz et le milieu dans lequel ils se forment, il semble nécessaire d'analyser le comportement des hydrates dans plusieurs milieux avec différentes morphologies ; le sable dont les résultats ont été présentés dans les sections précédentes et les billes de silice. Le Tableau 25 regroupe les compositions chimiques des deux milieux poreux utilisés. On peut constater que les deux milieux présentent une composition chimique similaire. L'élément principal est le dioxyde de silicium, avec de très faibles proportions d'autres oxydes présents dans le sable de Fontainebleau.

Tableau 25 : Composition chimique du sable de Fontainebleau et des billes de silice utilisés pour l'étude de l'influence de la morphologie du milieu poreux sur la formation des hydrates de CO₂ dans la cellule ATD (dispositif n°2)

Matériau \ Composition chimique	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
Sable de Fontainebleau	99,7 %	0,030 %	0,150 %	0,033 %	0,040 %	0,035 %
Billes de silice	100 %	-	-	-	-	-

Dans ce contexte, cette section présente une synthèse et une analyse des résultats obtenus suite à une étude comparative de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz dans les deux milieux susmentionnés, qui présentent des morphologies différentes. La Figure 72 présente une image sous microscope des billes de silice synthétique (Siliasphere PC Spherical Silica Gel).

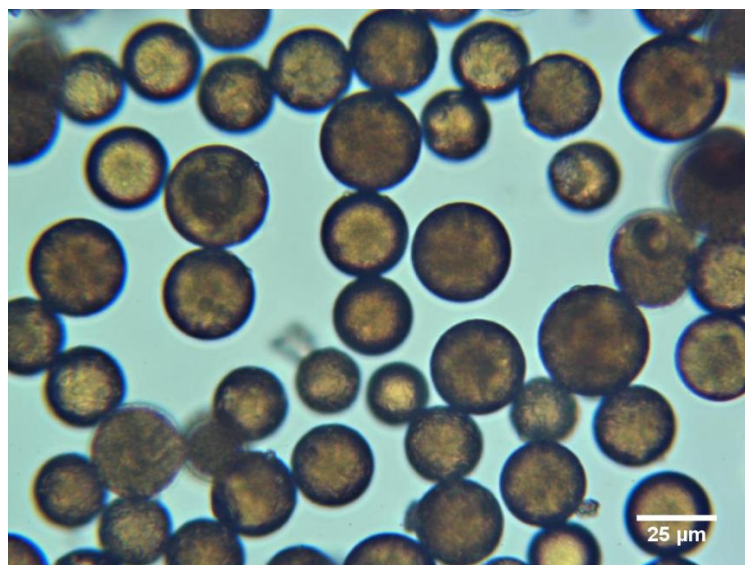


Figure 72 : Billes de silice sphériques observées sous microscope

Comme le montre la Figure 72, les billes de silice sont conçues pour avoir une forme sphérique régulière (les spécificités de ces billes ont été présentées dans la section 3.2.1 du chapitre II). Ces billes de silice possèdent un volume interne poreux grâce à la présence de nano-pores qui augmentent la surface spécifique des particules. Ces dernières sont donc perméables, contrairement aux grains de sable de Fontainebleau. Dicharry *et al.* [152] ont vérifié que la distribution de la taille des pores internes des billes de silice ne change pas lors de la formation et la dissociation des hydrates. Leur méthode de formation des hydrates a été suivie afin de garantir qu’aucune variation de la taille des pores ne se produise pendant les expériences.

Le Tableau 26 regroupe les conditions opératoires utilisées pour la formation et la dissociation des hydrates de CO₂ dans les billes de silice, en utilisant la cellule ATD. Deux tailles de nano-pores ont été examinées ; 30 nm et 100 nm (Tableau 13, section 3.2.1, chapitre II). De plus, les échantillons de billes ont été saturés en eau selon une des trois configurations suivantes :

- (1) La quantité d’eau injectée est inférieure au volume des nano-pores $V_e < V_p$ (expériences 1 et 2);
- (2) L’eau occupe seulement le volume poreux interne $V_e = V_p$ (expériences 3, 4 et 6) ;
- (3) La quantité d’eau injectée est supérieure au volume des nano-pores $V_e > V_p$ (expériences 5, 7 et 8); dans ce cas, on suppose que l’eau occupe la totalité du volume poreux interne, mais aussi une fraction du volume poreux externe entre les billes de silice.

Tableau 26 : Conditions opératoires des expériences de formation et dissociation d’hydrates de dioxyde de carbone dans une matrice de billes de silice dans la cellule ATD (dispositif n°2)

Exp	Taille des nano-pores (nm)	Masse d’eau (g)	Saturation en eau interne (%)	Saturation en eau externe (%)	Taille de particules (µm)
1	100	5,93	53	0	20-45
2		9,01	78	0	
3		11,35	100	0	
4		11,01	100	0	
5		17,98	100	32	
6	30	14,10	100	0	
7		19,47	100	30	
8		21,83	100	43	

L'influence de la morphologie des billes de silice sur le temps d'induction, les conditions de dissociation des hydrates de gaz dans les pores/nano-pores et la quantité d'hydrates formée a été examinée. L'ensemble des résultats obtenus sont analysés et comparés avec les résultats de formation et de dissociation des hydrates de gaz obtenus dans le sable de Fontainebleau.

III.4.1 Influence de la morphologie du milieu poreux sur le temps d'induction

La Figure 73 illustre l'évolution des conditions de pression et température et du signal ATD en fonction du temps lors de la formation et de la dissociation des hydrates de CO₂ dans les billes de silice à taille de pore interne de 100 nm (expérience 3, Tableau 26). Le volume des pores internes a été totalement saturé en eau. Comme on a vu précédemment avec les expériences effectuées dans le sable, on peut constater sur la Figure 73 les pics du signal ATD, et de la température, accompagnés d'une chute de pression, indiquant ainsi la formation des hydrates. La dissociation est détectée par un pic du signal ATD dans le sens inverse du pic correspondant à la formation.

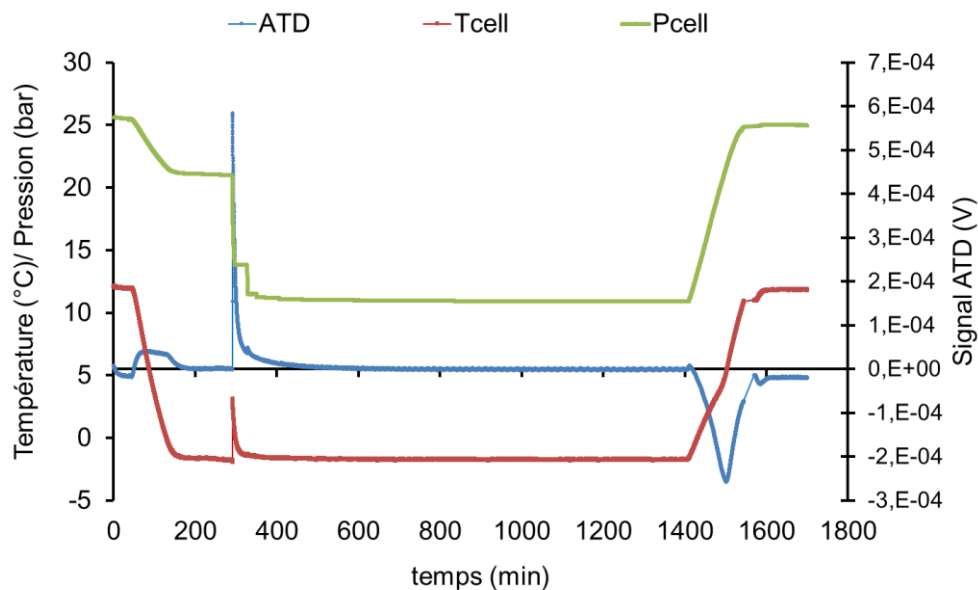


Figure 73 : Évolution de la pression, température et signal ATD dans la cellule ATD en fonction du temps pour un échantillon de billes de silice (100 nm) dont le volume poreux interne est totalement saturé (expérience 3, Tableau 26)

La variation du temps d'induction lié à la formation d'hydrates a tout d'abord été examinée en fonction de différentes conditions opératoires (taille des nano-pores, degré de saturation du lit de billes de silice en eau...). Les résultats obtenus sont regroupés dans le

Tableau 27. La Figure 74 présente les temps d'induction obtenus dans cette série d'expériences dans les billes de silice, et ceux obtenus dans la série d'expériences dans le sable de Fontainebleau en fonction de la masse d'eau initiale présente dans le système.

On peut constater que les valeurs de temps d'induction pour les expériences effectuées dans les billes de silice sont assez dispersées. En effet, pour les expériences 3 et 4 où une masse équivalente d'eau sature le milieu poreux, les valeurs de temps d'induction présentent un écart d'environ 101 min. La méthode de préparation des échantillons de billes de silice saturées ; soit par un remplissage en plusieurs couches, ou bien en mélangeant l'eau et les billes préalablement, peut jouer un rôle dans cet écart de temps d'induction observé. Toutefois, il est difficile de conclure sur la relation entre la méthode de préparation des échantillons et le temps d'induction en se basant seulement sur ces deux expériences.

Tableau 27 : Résultats de temps d'induction à différentes conditions de saturation en eau des billes de silice à taille de particule entre 20 et 45 μm dans la cellule ATD (dispositif n°2)

Exp	Taille des nano-pores (nm)	Masse d'eau (g)	Méthode de préparation (eau + billes)	S_e interne (%)	S_e externe (%)	Temps d'induction (min)
1	100	5,93	Par couche	53	0	Pas de formation
2		9,01	Par couche	78	0	165
3		11,35	Par couche	100	0	203
4		11,01	Préalablement mélangé	100	0	102
5		17,98	Par couche	100	32	82
6	30	14,10	Par couche	100	0	100
7		19,47	Par couche	100	30	740
8		21,83	Par couche	100	43	253

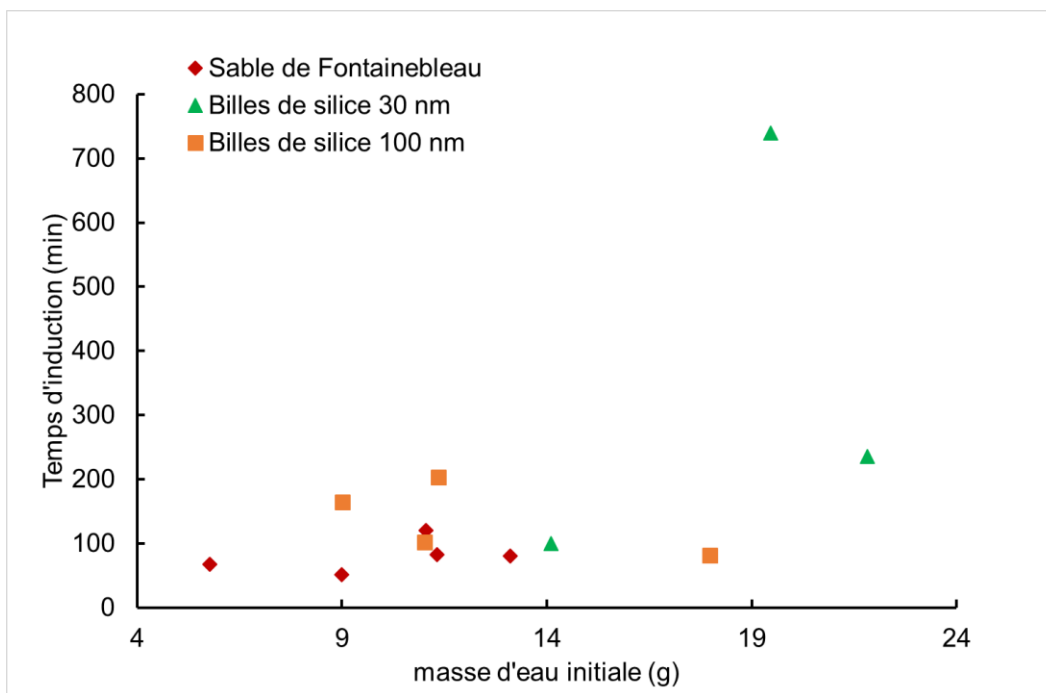


Figure 74 : Résultats de temps d'induction liés à la formation d'hydrates de CO₂ en fonction de la masse d'eau initiale qui sature les échantillons de billes de silice à différentes tailles de pores (30 et 100 nm) et les échantillons de sable de Fontainebleau

On peut également constater que pour les expériences où l'eau sature uniquement le volume des pores internes des billes de silice (expérience 4 et 6 respectivement), les temps d'induction sont très proches de ceux obtenus dans les expériences de formation des hydrates dans du sable de Fontainebleau, autour de 100 min.

Dans le cas des billes de silice avec une taille de pores internes de 100 nm, les temps d'induction sont dispersés entre 82 à 203 min, pour les masses d'eau initiale entre 9,01 à 17,98 g. Il est important de noter que ces valeurs de temps d'induction sont le résultat d'expériences primaires, et des expériences de répétabilité sont nécessaires en raison de la nature stochastique de la nucléation des hydrates.

Lorsque la quantité d'eau augmente et occupe le volume externe, la valeur de temps d'induction présente un écart significatif (écart de 640 min pour l'expérience 6 et de 153 min pour l'expérience 7). Cette dispersion significative des temps d'induction peut être liée à la nature stochastique de la nucléation des hydrates. Finalement, une saturation totale du volume des seuls pores internes (absence d'eau dans le volume externe) semble être optimale vis-à-vis du temps d'induction pour les billes de silice avec une taille de pore interne de 30 nm.

Pour l'expérience 1 où le volume poreux interne des billes de silice est partiellement saturé à hauteur de 53 %, ce qui correspond à une masse d'eau d'environ 6 g, la formation des

hydrates ne s'est pas produite. Cela peut être dû à la quantité d'eau introduite dans le volume poreux qui n'est pas suffisante pour à la fois s'adsorber sur la surface des pores internes des billes de silice et être disponible pour la formation des hydrates.

La Figure 75 illustre l'évolution des conditions de pression et température et du signal ATD en fonction du temps dans le cas de l'expérience 2 où le volume poreux interne des billes de silice est partiellement saturé à hauteur de 78 % (correspond à une masse d'eau d'environ 9 g). Un pic brutal du signal ATD décrivant un phénomène endothermique est observé avant la formation des hydrates comme montré dans la Figure 75. Ce phénomène endothermique pourrait être lié à une désorption brusque du gaz de la surface des billes de silice. Il s'accompagne d'une baisse brutale de température. Il est à noter que la formation et la dissociation d'hydrates sont détectées par le signal ATD, mais n'est pas facilement détectable par la seule courbe de température. Par ailleurs, la chute de pression montre une consommation du gaz lors de la formation des hydrates, ce qui est habituellement observé.

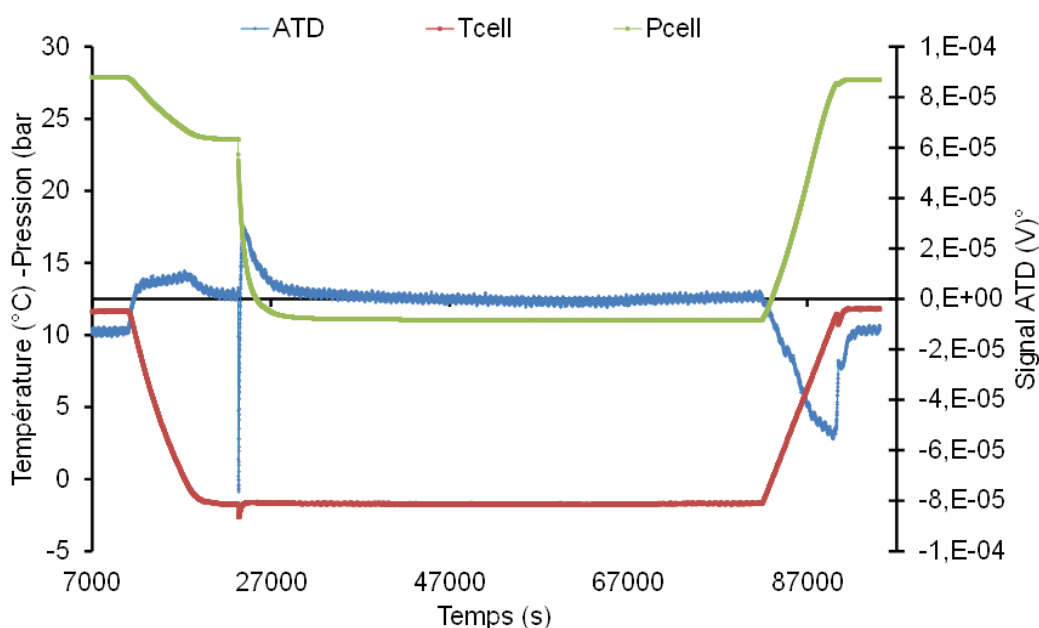


Figure 75 : Évolution de la pression, température et signal ATD dans la cellule d'analyse thermique différentielle en fonction du temps pour un échantillon de billes de silice dont le volume poreux interne est partiellement saturé avec une masse d'eau de 6 g

III.4.2 Conditions d'équilibre des hydrates de CO₂ en milieux poreux

L'influence de la présence de nanopores dans les billes de silice sur le comportement thermodynamique des hydrates de dioxyde de carbone a été observée. La Figure 76 illustre

l'évolution des conditions de pression et de température durant l'expérience de formation et de dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans des billes de silice à taille de pore interne de 100 nm. On peut constater qu'il existe un décalage entre la courbe d'équilibre des hydrates de dioxyde de carbone et celle obtenue à partir des billes de silice à taille de pore interne nominal de 100 nm. À titre d'exemple, pour une pression de 1,46 MPa, les deux températures à l'équilibre présentent un décalage de 0,7 °C par rapport à la courbe d'équilibre vers des conditions de température plus faibles et des conditions de pression plus élevées.

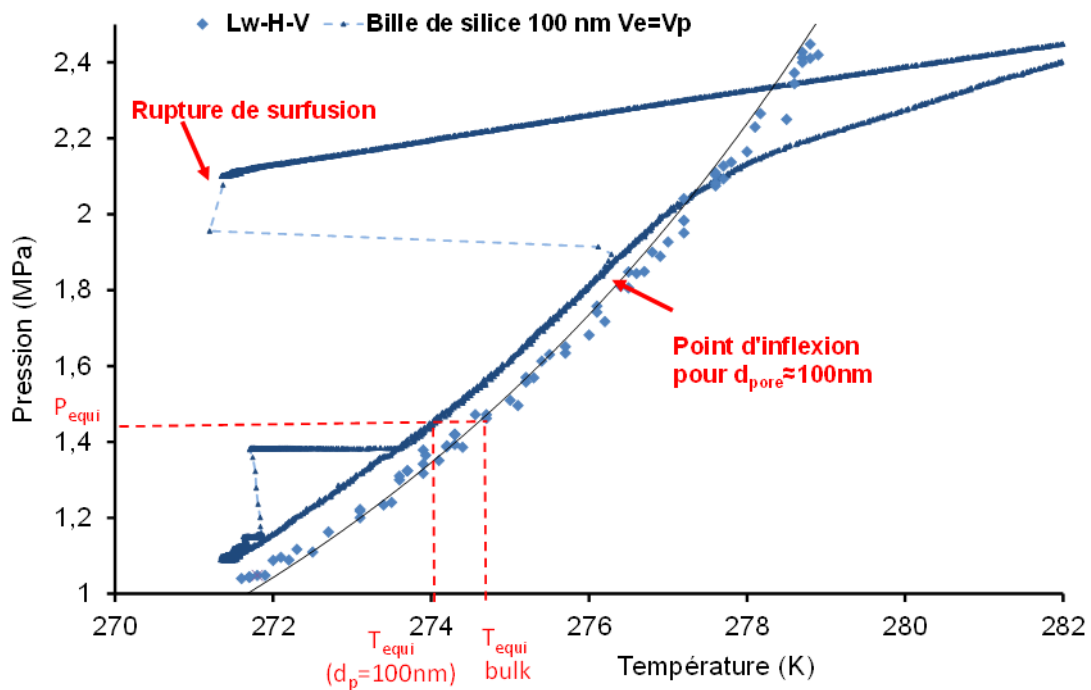


Figure 76 : Evolution des conditions de pression et de température expérimentales lors de la formation et de dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans des billes de silice avec une taille de pores internes nominale de 100 (ligne bleu) et courbe d'équilibre des hydrates de CO₂ (losanges)

Cet écart a également été observé dans d'autres travaux de la littérature [153, 154, 156, 310, 324, 379]. Les résultats de certains de ces travaux et les résultats obtenus dans ce travail pour les billes de silice avec une taille de pores internes nominale de 100 nm sont illustrés dans la Figure 77. Comme montré sur la Figure 77, tous les points d'équilibre triphasique des hydrates de dioxyde de carbone dans des billes de silices avec des tailles de pores internes variables présentent un écart avec la courbe d'équilibre des hydrates de CO₂. Ce décalage varie selon la taille de pores internes. En effet, avec la diminution de la taille des pores internes (en passant de 100, à 30 puis à 15 nm), l'écart par rapport à la courbe d'équilibre augmente.

Globalement, on constate que la présence de pores internes (dans les particules du milieu poreux) de l'échelle de la dizaine à la centaine de nanomètres, engendre un effet inhibiteur pour la formation des hydrates dans ces milieux. Ceci peut être expliqué par l'effet du confinement de l'eau dans les pores qui peut avoir une influence sur ses propriétés thermophysiques, et ainsi engendrer une force capillaire importante. Par conséquent, une énergie plus importante doit être fournie au système pour vaincre ces forces capillaires. De plus, l'interaction moléculaire entre la surface suffisamment hydrophile des pores et l'eau provoque une diminution de l'activité de l'eau dans le milieu poreux. Par conséquent, les conditions de formation des hydrates sont déplacées vers des pressions plus élevées à température constante, ou des températures plus faibles à pression constante. Plusieurs travaux de la littérature ont constaté un effet similaire sur les hydrates d'autres gaz comme le méthane et le propane [153, 154, 156, 310, 324, 379, 380]. Cet effet inhibiteur, dépendant de la taille des pores internes du milieu poreux, doit donc être pris en considération lorsque les hydrates sont étudiés pour des applications en géosciences, pour comprendre la migration et la réactivité des fluides dans les sédiments, ainsi que les phénomènes de surpression, de formation de fractures, etc. ; ou d'autres applications industrielles comme le stockage du froid qui fait l'objet de cette étude.

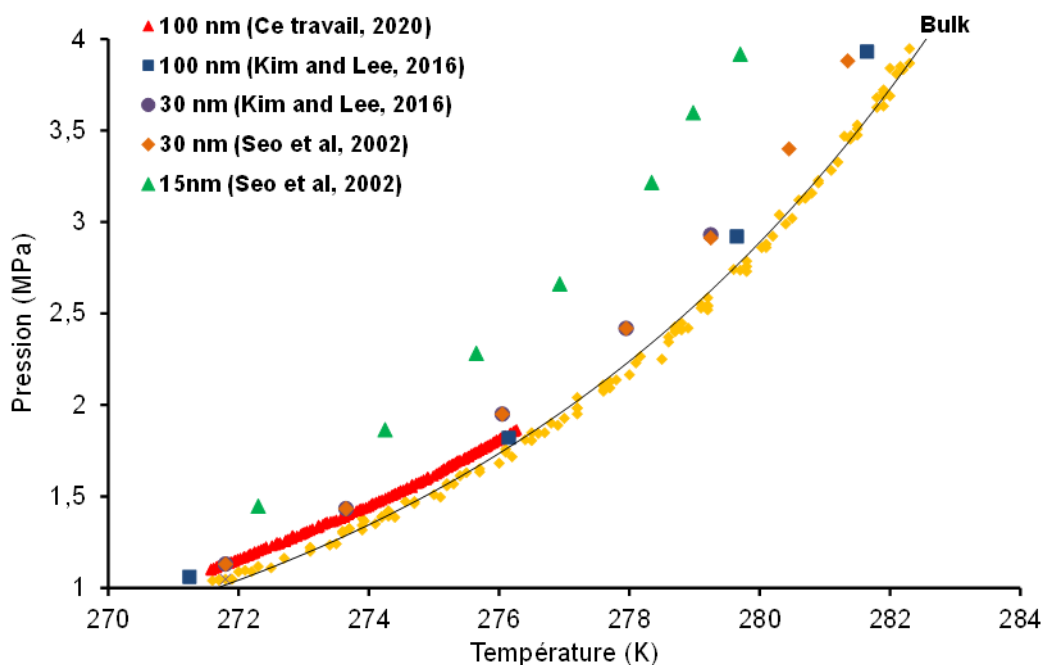


Figure 77 : Evolution des conditions de température et de pression des hydrates de CO₂ dans des milieux poreux à plusieurs tailles de pores internes. Résultats obtenus dans ce travail et dans d'autres travaux de la littérature [310, 379]

III.4.3 Influence de la morphologie du milieu poreux sur la quantité d'hydrates formée

La quantité d'hydrates formée dans plusieurs conditions de saturation des billes de silice, et dans les deux tailles de pores internes distinctes a été examinée. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 28. La quantité d'hydrates formée est exprimée en masse (g) et la fraction d'hydrate en pourcentage massique (%). Pour chaque essai de formation des hydrates, un essai de formation et de fusion de la glace permet un étalonnage du signal ATD dans les mêmes conditions, comme expliqué dans le chapitre II du manuscrit. Le coefficient d'étalonnage obtenu est utilisé pour le calcul de la masse d'hydrates formée à partir du pic de dissociation. Il est intéressant de constater l'augmentation de ce coefficient d'étalonnage avec l'augmentation de la quantité d'eau initiale introduite dans le système. En effet, ce coefficient d'étalonnage dépend, de la quantité d'eau introduite dans le système et également de sa distribution spatiale dans le milieu poreux. La présence d'eau a un effet sur le transfert de chaleur à travers le milieu poreux. L'évolution du coefficient d'étalonnage avec la quantité d'eau est donc prévisible pour ces expériences en cellule ATD et requiert donc un étalonnage pour chaque condition opératoire (changement de milieu poreux).

Tableau 28 : Conditions opératoires et résultats obtenus dans les expériences de formation et de dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans les billes de silice.

Exp	Taille des nano-pores (nm)	Masse d'eau (g)	Taille de particules (μm)	C_{glace}	Masse d'hydrates formée (g)	Fraction d'hydrates formée (%)	Conversion de l'eau en hydrates (%)
1	100	5,93	20-45	8,11	Pas de formation d'hydrates		
2		9,01		6,64	3,46	38,7	28,7
3		11,35		1,67	3,51	29,6	23,1
4		11,01		1,82	3,61	31,2	24,5
5		17,98		2,68	2,00	10,5	8,3
6	30	14,10		2,50	3,38	22,5	17,9
7		19,47		4,34	3,75	18,2	14,4
8		21,83		4,88	1,83	10,2	6,3

La Figure 78 présente l'évolution du signal ATD à partir du moment où le système atteint les conditions d'équilibre triphasique pour les expériences dans les billes de silice, avec les deux tailles de pores internes, 30 et 100 nm et dans deux configurations de saturation en eau différentes.

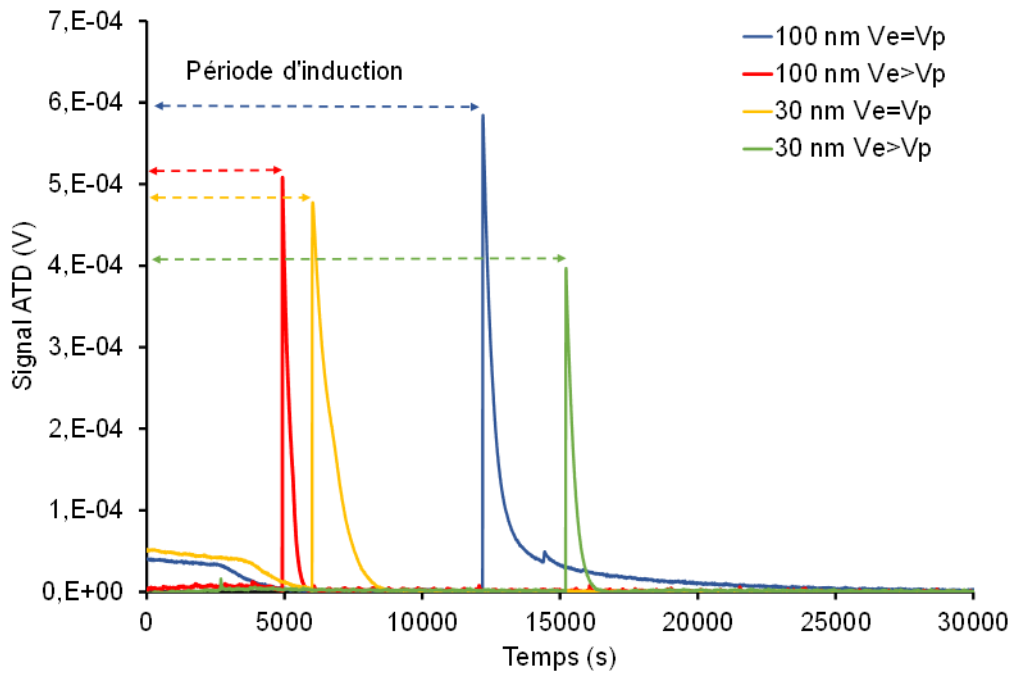


Figure 78 : Évolution du signal ATD pour des expériences de formation des hydrates de dioxyde de carbone dans plusieurs conditions de saturation en eau et de taille des pores des billes de silice dans la cellule d'analyse thermique différentielle : V_e correspond au volume d'eau introduit initialement, et V_p est le volume poreux interne des billes de silice.

En comparant, les signaux ATD obtenus dans les billes de silice présentés dans la Figure 78, avec les signaux obtenus dans le sable de Fontainebleau présenté dans la Figure 52 (Section III.1.1, Chapitre III), on constate une intensité du pic de formation plus élevée dans l'ensemble des essais de formation des hydrates de CO_2 effectués dans les billes de silice que dans les expériences dans le sable de Fontainebleau, quelle que soit la quantité d'eau initialement présente dans le système. De plus, les signaux ATD enregistrés dans les expériences de formation des hydrates de gaz dans le sable de Fontainebleau présentés dans la Figure 52 (Section III.1.1, Chapitre III), ont la particularité d'avoir un second pic de formation d'intensité plus faible. Cela semble indiquer un phénomène de nucléation multiple. Dans les expériences de formation des hydrates de gaz dans les billes de silice, la majorité des signaux ATD présentent au contraire un seul pic de formation à l'exception de l'expérience 4 (100 nm $V_e = V_p$) où on observe un second pic de très faible intensité.

Ces observations peuvent traduire une nucléation et une croissance des hydrates plus uniforme dans les billes de silice comparée au sable de Fontainebleau. Une hypothèse expliquant cette différence pourrait être liée à la forme des particules. En effet, les billes de silice présentent une forme sphérique comparée aux particules de sable qui ont plutôt des formes hétérogènes. Cela peut créer plus d'hétérogénéités dans la morphologie du volume de

vide. Cette hétérogénéité pourrait agir sur le transfert des phases fluides dans le milieu poreux, et aussi sur le transfert de chaleur à travers le milieu vers l'environnement extérieur. Ceci peut engendrer une nucléation multiple à différents endroits et à des instants décalés.

La quantité d'hydrates formée dans les billes de silice dans différentes conditions de saturation en eau et de tailles de pores internes a ensuite été examinée. Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans les échantillons de sable de Fontainebleau, les résultats de masse d'hydrates formée et de la fraction d'hydrates dans la phase liquide en fonction de la masse initiale d'eau sont illustrés dans les Figure 79 et Figure 80 respectivement.

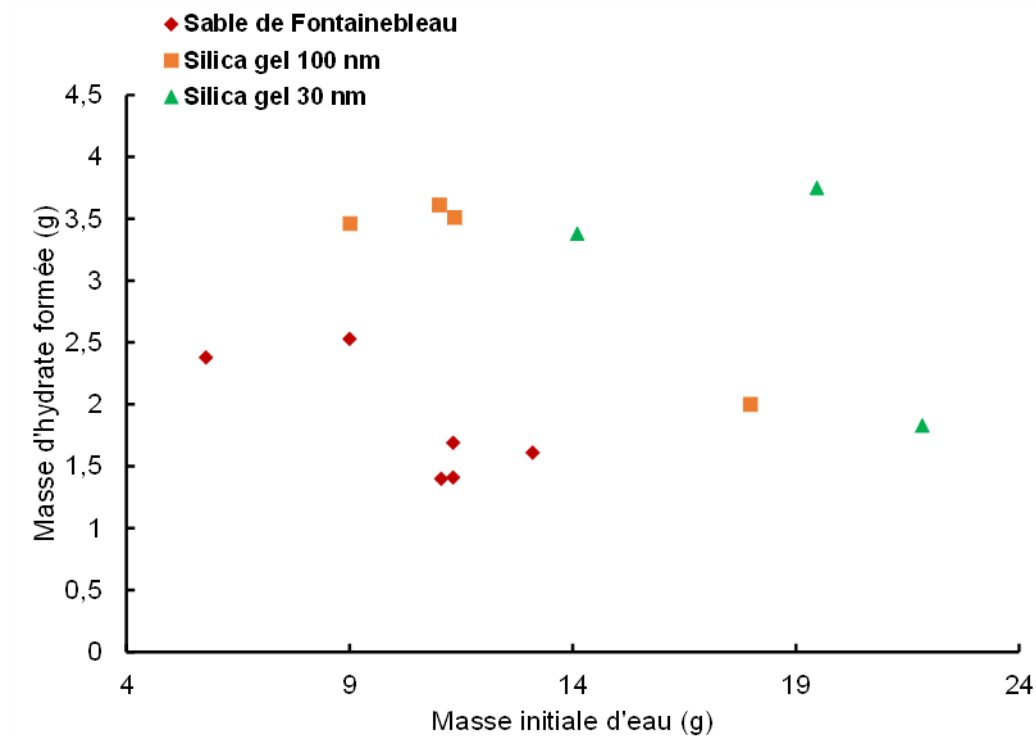


Figure 79 : Masse d'hydrates formée en fonction de la masse d'eau initiale dans le sable de Fontainebleau et dans les billes de silice avec des tailles de particules de 30 et 100 nm

On peut constater dans la Figure 79 et la Figure 80 que :

- (1) Les masses d'hydrates formées dans les billes de silice sont plus élevées que celle obtenue dans le sable de Fontainebleau pour la même quantité d'eau initiale.
- (2) Dans le cas où l'eau sature seulement le volume interne des billes (partiellement ou totalement) avec une taille de pores de 100 nm (carrés orange), la masse d'hydrates formée est similaire pour une masse initiale d'eau de 9 et de 11 g.
- (3) Pour les expériences effectuées dans les billes de silice avec une taille de pores de 100 nm (carrés orange), la masse d'hydrates formée diminue lorsqu'une masse d'eau plus importante est introduite et occupe une partie du volume du vide externe entre les

billes de silice. Ce résultat est également observé pour l'expérience effectuée dans les billes de silice avec une taille de pore interne de 30 nm (triangles verts), mais seulement à une saturation du volume du vide externe de 43 % (expérience 8). En ce qui concerne l'expérience 7, où l'eau occupe 30 % du volume du vide externe (en plus du volume interne des billes), la masse d'hydrates formée est plus importante.

- (4) La fraction d'hydrates formée rapportée à la phase liquide (l'eau) diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le système. Cette tendance est observée à la fois pour les expériences dans du sable de Fontainebleau, et les expériences dans les billes de silice pour les deux tailles de pores internes.

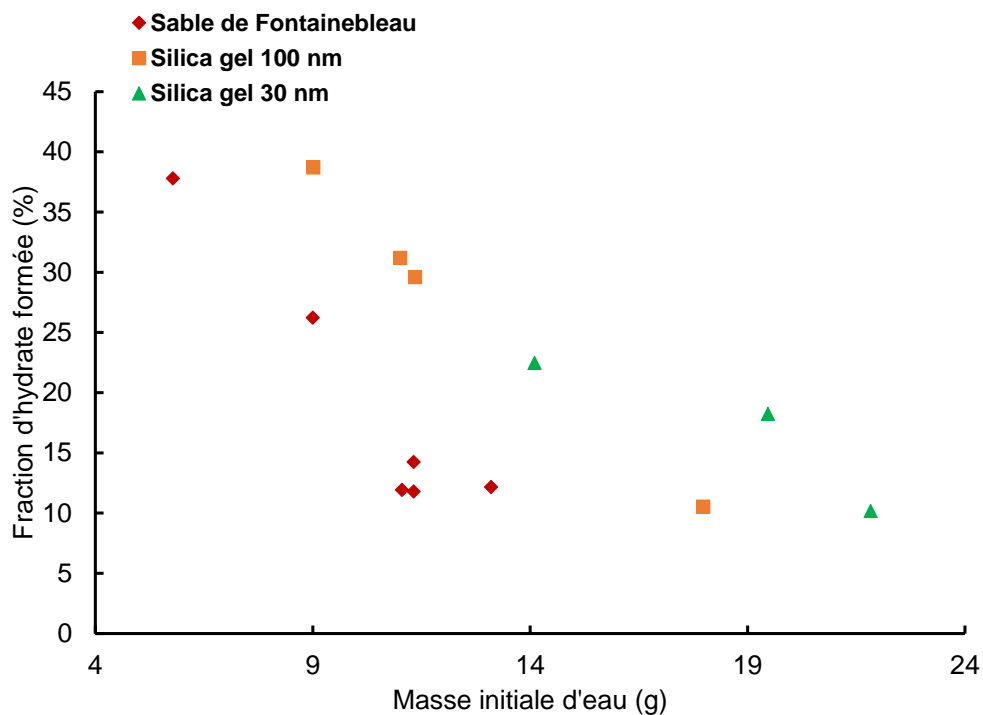


Figure 80 : Fraction d'hydrates formée dans la phase liquide en fonction de la masse d'eau initiale dans le sable de Fontainebleau et dans les billes de silice avec des tailles de particules de 30 et 100 nm

Ces résultats montrent des performances plus élevées en termes de quantité d'hydrates stockée dans des billes de silice comparée au sable de Fontainebleau pour les mêmes conditions de masse d'eau initiale (inférieure ou égale à 14 g). Les billes de silice présentent une saturation optimale pour laquelle la masse d'hydrates formée est maximale. Cette saturation correspond à une saturation totale du volume poreux interne des billes uniquement [152]. Ce résultat peut être lié à la distribution de l'eau dans le système. En effet, lorsque l'eau ne sature que le volume interne des billes de silice, le gaz peut occuper la totalité du

volume du vide externe et donc accéder à tous les nanopores, ce qui favorise le contact gaz-liquide et ainsi la formation des hydrates.

La diminution de la fraction d'hydrates avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le système est due, comme expliquée auparavant, à la diminution de la quantité de gaz injectée initialement dans la cellule. De plus, dans le cas où le volume externe est saturé, l'eau occupe, en plus du volume interne, une fraction du volume externe entre les billes de silice. L'eau suit donc une distribution qui est relativement hétérogène, ce qui ramène le système à une configuration similaire à celle du sable où le contact gaz-liquide est contrôlé par la distribution spatiale des deux phases fluides, ce qui peut défavoriser la formation des hydrates.

On peut ainsi conclure à partir des résultats obtenus dans les deux milieux poreux que la formation et la dissociation des hydrates de gaz sont affectées par la morphologie de l'environnement où ils se forment. La présence de nanopores dans les particules du milieu poreux joue un rôle important dans l'optimisation de la surface de contact entre les phases liquide et vapeur. En effet, dans des milieux où les particules ne sont pas poreuses comme le sable de Fontainebleau, l'eau suit une distribution aléatoire contrôlée à la fois par des forces capillaires et gravitationnelles. Cette distribution aléatoire peut constituer une contrainte au contact entre le gaz et l'eau, ce dernier étant très important pour l'optimisation de la quantité d'hydrates formée dans un volume de milieu poreux.

Pour les billes de silice et dans des conditions de saturation optimales (saturation du volume interne seulement), les nanopores présents sur la surface des billes de silice permettent d'absorber l'eau en raison de l'interaction moléculaire avec la surface des pores et des forces capillaires relativement importantes. Ceci permet d'obtenir une configuration favorable pour le contact gaz-eau. Néanmoins, ces phénomènes (capillarité et interaction moléculaire avec la surface hydrophile des pores des billes de silice) à l'échelle des nanopores jouent un rôle inhibiteur vis-à-vis de la formation des hydrates.

III.5 Conclusions sur le chapitre

L'étude de l'influence de facteurs clés sur la formation et la dissociation des hydrates de CH_4 et de CO_2 en milieux poreux a été menée en utilisant deux approches et méthodologies expérimentales. Les milieux poreux étudiés sont le sable de Fontainebleau et

des billes de silice à volume poreux interne. Les résultats de temps d'induction et de quantité d'hydrates formée ont été présentés en fonction des facteurs suivants : la saturation en eau du milieu poreux, la taille des particules, le débit d'injection du gaz et la morphologie du milieu poreux (présence de pores internes).

Dans un premier temps, l'effet de la saturation en eau a été examiné. Les résultats ont montré que la saturation en eau a un effet très faible, voire nul, sur le temps d'induction. Cet effet semble être plus important sur la quantité d'hydrates formée. De plus, d'autres facteurs qui peuvent jouer un rôle important sur la quantité d'hydrates formée, comme l'hétérogénéité dans la morphologie du milieu poreux et dans la distribution des phases (montré par des essais CT scan), ou encore l'étape de pressurisation de la cellule, en système ouvert ou fermé, ont été identifiés. Ces facteurs peuvent être limitants dans la mesure où ils peuvent, plus ou moins, favoriser la formation de bouchons d'hydrates. Il semble donc important d'examiner l'effet d'autres paramètres opératoires liés à la structure du milieu poreux. Dans ce contexte, l'influence de la taille de particules du milieu poreux a également été étudiée. Les résultats ont montré une faible influence de la taille des particules sur le temps d'induction et sur la quantité d'hydrates formée, avec des valeurs dispersées dans la cellule HP. Pour les temps d'induction, il est important de noter que la nature stochastique de la nucléation des hydrates joue également un rôle important dans cette dispersion. En vue de ces résultats, il demeure difficile de conclure sur l'existence d'un lien entre la taille des particules du milieu poreux et la cinétique de nucléation des hydrates, ainsi que leur capacité de stockage. Toutefois, les résultats dans la cellule ATD montrent une tendance décroissante de la masse d'hydrates formée avec l'augmentation de la taille des particules. Ce résultat est probablement lié à la diminution de la surface spécifique, qui peut défavoriser le contact gaz-liquide. Ce dernier est important pour la formation des hydrates. Il est intéressant de noter que la différence du comportement de la quantité d'hydrates formée en fonction de la taille des particules dans les deux cellules expérimentales (HP et ATD) est fortement liée à : (1) la caractéristique des deux dispositifs (échelle, système ouvert ou fermé..., etc.), (2) la méthode de préparation des échantillons de sable saturé en eau, (2) les deux gaz utilisés pour former les hydrates, et qui présentent des solubilités différentes, et (3) les méthodes de formation et dissociation suivies dans chaque approche expérimentale.

En ce qui concerne le débit d'injection du gaz, ce dernier a une influence significative sur le temps d'induction de la formation des hydrates. En effet, une augmentation du débit

d'injection du gaz conduit à une saturation en gaz plus rapide du système. Cependant, à travers cette étude, il n'a pas été constaté d'influence du débit d'injection sur la quantité d'hydrates formée.

Enfin, l'étude des billes de silice possédant un volume poreux interne a montré une quantité d'hydrates formée plus importante que celle obtenue dans le sable de Fontainebleau. De plus, les résultats montrent qu'une saturation des méso-pores seulement conduit à une quantité d'hydrates formée maximale. Ce résultat peut être dû à la distribution de l'eau dans le volume interne, qui peut favoriser la diffusion du gaz à travers le milieu poreux, et ainsi augmenter le contact gaz-liquide. Cependant, le confinement de l'eau dans ces pores internes peut affecter son activité, ce qui rend la stabilité des hydrates plus difficile d'un point de vue thermodynamique.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce projet doctoral était d'étudier les mécanismes de formation et de dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des systèmes Sédiments-Eau-Gaz-Hydrates de gaz. Une étude expérimentale de l'influence de facteurs clés sur la dynamique des hydrates de gaz en milieu poreux a été réalisée, afin d'examiner de plus près l'interaction hydrates-sédiments. Les hydrates étudiés dans ce projet sont les hydrates de méthane, qu'on retrouve majoritairement dans les réservoirs d'hydrates sédimentaires naturels, et les hydrates de dioxyde de carbone, particulièrement intéressants pour des procédés industriels comme le stockage de l'énergie thermique. L'ambition de ce projet était de croiser les connaissances et les méthodologies employées dans les deux disciplines ; les géosciences pour l'étude des hydrates naturels dans les sédiments marins et le génie des procédés pour le stockage de l'énergie thermique au moyen d'hydrates de gaz. La démarche employée dans ce projet se distingue ainsi dans le sens où elle réunit deux méthodes expérimentales dans deux dispositifs expérimentaux distincts. Cela permet de traiter la question de l'interaction des hydrates avec le milieu poreux de manière plus élargie et pluridisciplinaire.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été menée et a permis de passer en revue les aspects structuraux, les propriétés physiques des hydrates de gaz, ainsi que leurs mécanismes de nucléation et de croissance en milieu aqueux (bulk) et poreux. Les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone ont également été présentées et discutées. À travers cette première étude, certains facteurs clés ont été identifiés comme la taille des pores du milieu poreux qui affecte les conditions de stabilité des hydrates de gaz. Il a également été constaté que les milieux poreux dont la surface est modérément hydrophile favorisent le plus la formation des hydrates, puisqu'elle permet d'avoir en présence l'eau et la molécule invitée. De plus, il a été constaté à travers plusieurs travaux de la littérature que le mode de formation des hydrates dans les pores, ainsi que leur morphologie dépendent de la nature du milieu poreux et de ses caractéristiques comme la porosité et la perméabilité, liées elles-mêmes à la taille des particules du milieu poreux. La disponibilité et la distribution de l'eau et du gaz impactent également la formation des hydrates dans les pores. Globalement, l'étude bibliographique a permis d'avoir une idée sur l'interaction des hydrates avec le milieu poreux et d'identifier certains facteurs qui peuvent

avoir une influence importante sur les mécanismes de formation et dissociation des hydrates en milieu poreux. Enfin, les deux applications pour lesquelles l'étude des hydrates de gaz en milieu poreux fait l'objet de ce projet ont été décrites en détail. Le but étant de préciser le contexte scientifique de l'étude.

Par la suite, une synthèse bibliographique sur les méthodes expérimentales utilisées dans la littérature pour l'étude des hydrates de gaz a été réalisée. Il s'agit de présenter les différentes approches expérimentales incluant les méthodes de formation, de dissociation et les moyens d'identification et d'analyse des hydrates de gaz en milieu poreux. Le but est de mettre en perspective les deux approches expérimentales utilisées dans ce travail par rapport aux travaux expérimentaux rapportés dans la littérature.

La première approche de caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux a été réalisée, au moyen d'une cellule haute pression (HP) connectée à des circuits d'injection d'eau et de gaz, et des circuits de dépressurisation. Elle permet de suivre en temps réel les conditions de pression et de température dans un milieu poreux lors du processus de formation et de dissociation des hydrates de gaz. Pour cette première approche, le gaz utilisé, le méthane, est injecté avec un débit constant dans une matrice sableuse saturée en eau dans les conditions de température expérimentale pour la formation des hydrates. La dissociation des hydrates se fait par dépressurisation progressive de la cellule avec un débit constant. Cette méthode permet également la quantification de la quantité d'hydrates formée.

La seconde approche de caractérisation des hydrates de gaz en milieu poreux consiste en une étude calorimétrique des hydrates de gaz au moyen d'un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD). Ce dispositif est composé de deux cellules en verre, l'une étant une cellule de mesure qui contient le milieu poreux où se produit la formation des hydrates, la seconde étant une cellule de référence qui contient le même milieu, mais saturé en solution inerte. Le gaz utilisé pour cette approche est le dioxyde de carbone. Il est injecté dans la cellule de mesure aux conditions de pression et température expérimentales de formation des hydrates de gaz. Le principe est de mesurer la différence du comportement thermique entre les deux cellules lors de la formation et la dissociation des hydrates de gaz. Le signal d'analyse thermique différentielle obtenu lors de la dissociation des hydrates permet de quantifier la quantité d'hydrates formée dans le milieu poreux.

Les deux approches expérimentales ont permis d'examiner l'influence de facteurs clés, notamment, la saturation en eau, la taille des particules, le débit d'injection du gaz et la morphologie du milieu poreux (présence de nano-pores internes, taille des nano-pores), sur le temps d'induction de la nucléation des hydrates de gaz, et sur la quantité d'hydrates formée exprimée par le volume de méthane libéré par les hydrates, la conversion de l'eau en hydrates, ou encore la masse d'hydrates formés par mesure de la chaleur dégagée lors de la dissociation selon la deuxième approche.

En ce qui concerne l'étude de l'influence du degré de saturation en eau, on a pu montrer avec des degrés de saturation en eau allant de 11 à 75 %, que les valeurs de temps d'induction étaient assez homogènes entre les deux dispositifs expérimentaux. Il a été confirmé que le degré de saturation en eau du milieu poreux a une influence très faible, voire nulle, sur le temps d'induction lié à la nucléation des hydrates de gaz. Cependant, la saturation en eau semble jouer un rôle important dans la quantité d'hydrates formée. Ces résultats ont confirmé que la configuration du système expérimental et les conditions opératoires de formation des hydrates jouent également un rôle important dans la quantité d'hydrate formée dans le milieu poreux. En effet, en système ouvert (ce qui est le cas pour la première approche), la quantité d'hydrates formée augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau qui sature le milieu poreux. Cependant, cette dernière ne montre pas une influence significative sur le taux de conversion de l'eau en hydrates (autour de 80 % pour la majorité des expériences). En système fermé (le cas de la seconde approche), la quantité d'hydrates formée dépend fortement de la quantité de gaz injectée dans la cellule. Cette dernière diminue avec l'augmentation du degré de saturation en eau. Une quantité d'eau plus importante conduit à une saturation en gaz de la phase liquide plus faible, ce qui peut expliquer la diminution de la quantité d'hydrates formée. De plus, on a montré des taux de conversion de l'eau en hydrates plus faibles comparés au système ouvert (première approche) allant de 9 à 31 %. Enfin, on a identifié d'autres facteurs, comme l'hétérogénéité dans la morphologie du milieu poreux et la distribution de l'eau, qui jouent un rôle important dans la conversion de l'eau en hydrates.

Les résultats de l'influence de la taille des particules du milieu poreux obtenues en utilisant les deux approches ont montré que la taille des particules ne joue pas un rôle dans la période d'induction. Toutefois, on a distingué dans la cellule HP (dispositif 1) des phénomènes de nucléations multiples dans le milieu poreux avec les tailles de particules les

plus petites. Ces phénomènes sont dus à une surface spécifique plus grande, qui améliore la surface de contact gaz-liquide. En ce qui concerne la quantité d'hydrates formée, on a noté une faible influence de la taille des particules dans le cas des expériences effectuées dans la cellule HP. Toutefois, une tendance décroissante a été observée en augmentant la taille des particules dans le cas des expériences réalisées dans la cellule ATD. On peut conclure qu'il existe un optimum de tailles de particules pour lesquelles le contact gaz-liquide est amélioré, grâce à une surface spécifique importante, et un flux du gaz plus facile dans le milieu poreux. Cette analyse a permis de montrer, une seconde fois, le rôle que joue la configuration du dispositif expérimental et des conditions opératoires sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux.

La cellule haute pression HP (dispositif 1) a permis l'étude de l'influence du débit d'injection du gaz. Les résultats montrent une période d'induction accélérée avec l'augmentation du débit d'injection du gaz en raison d'une saturation en gaz plus rapide du système.

Enfin, l'étude de l'influence de la morphologie du milieu poreux a également été menée dans la cellule ATD. Cette fois, des billes de silice possédant un volume de pore interne ont été utilisées. Deux tailles de pores internes ont été testées. On a pu montrer des performances plus élevées, en termes de quantité d'hydrates stockée, dans les billes de silice comparées à celles observées dans le sable de Fontainebleau. On a pu montrer également qu'une saturation du volume interne des billes seulement présente une configuration optimale qui permet d'améliorer le contact gaz-liquide. En effet, grâce à l'adsorption de l'eau sur la surface des pores internes en raison des forces capillaires, le volume interstitiel des billes est laissé libre pour une diffusion plus facile du gaz à travers le milieu poreux. Toutefois, on a également constaté que la taille des nano-pores joue un rôle important dans les conditions de formation des hydrates. En effet, l'analyse des conditions thermodynamique de dissociation des hydrates de gaz dans les billes de silice a confirmé l'effet inhibiteur des nanopores sur les conditions de formation des hydrates de gaz. Cet effet a largement été observé dans la littérature, il est plus prononcé lorsque la taille des pores diminue.

Globalement, les travaux réalisés dans cette thèse contribuent à la continuité des efforts expérimentaux pour la compréhension des mécanismes de formation et dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux, et la détermination des facteurs clés influençant ces mécanismes. En perspective de ce travail, la poursuite de l'étude de l'influence d'autres

caractéristiques géométriques des milieux poreux, comme la porosité et la perméabilité, sur les aspects cinétiques des hydrates de gaz et leur capacité de stockage semble intéressante et complémentaire. Il s'agit d'effectuer des essais supplémentaires en faisant varier les tailles de particules du milieu poreux tout en mesurant la porosité et la perméabilité absolue des échantillons testés. Le but étant de mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz, et aussi sur leur distribution dans le milieu poreux. De plus, l'étude de degrés de saturations en eau plus élevés (> 66%) dans la cellule HP (dispositif n°1) permettrait de compléter les résultats obtenus dans ce travail. Ajouté à cela, des essais de répétabilité conclure sur l'influence du degré de saturation en eau sur la formation et la dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux.

L'approche employée dans ce projet doctoral a pour objectif d'étudier les paramètres liés aux processus de formation et dissociation des hydrates de gaz en milieu poreux, et qui incluent le temps d'induction, mais également la quantité d'hydrates formée. Ce dernier étant un paramètre important pour l'étude des hydrates sédimentaires et des systèmes de stockage du froid. Cette approche peut représenter un point initial vers une étude plus approfondie du processus de nucléation en particulier. Il s'agirait alors de réaliser une série d'expérience complémentaire visant à identifier l'effet des facteurs étudié dans ce travail, mais également de les associer à d'autres facteurs importants comme la force motrice (sous-refroidissement/surpression) selon les conditions opératoires (système ouvert ou système fermé). Ce dernier joue un rôle très important dans le processus de nucléation et dans la détermination du temps d'induction comme montré par plusieurs études de la littérature. Il s'agit également de réaliser des expériences de répétabilité dans les différentes conditions opératoires employées afin d'effectuer une analyse statistique des résultats obtenus.

L'étude de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz dans d'autres milieux poreux, dont la composition chimique et minéralogique est différente de celle du sable et des billes de silice représente également une perspective intéressante. En effet, il s'agit d'identifier l'influence de l'interaction entre les phases fluides (gaz et eau) et la surface du milieu poreux. Cette interaction est un paramètre important qui peut contrôler le contact gaz-liquide, et ainsi, affecter les processus de formation et de dissociation des hydrates de gaz.

Il semble également intéressant de poursuivre l'analyse des échantillons sédimentaires au moyen de méthode d'imagerie comme la tomographie à rayon X, en examinant des

échantillons de milieu poreux (de sable ou de billes de silice) contenant des hydrates de gaz formés dans différentes conditions opératoires.

La compréhension des aspects cinétiques et thermodynamiques des hydrates de gaz en milieu poreux est une étape incontournable dans le processus de conception et d'optimisation des systèmes de stockage de l'énergie thermique. En continuité avec les travaux expérimentaux réalisés dans ce travail, il semble nécessaire d'effectuer une étude comparative de la formation et de la dissociation des hydrates de gaz en milieu aqueux (bulk) et en milieu poreux pour un volume de stockage identique. Il s'agit en particulier d'identifier les performances des deux milieux en terme de densité d'énergie stockée.

A la suite de ses essais complémentaires, il serait intéressant d'effectuer une analyse multicritère afin de mieux comprendre l'influence des facteurs étudiés dans ce travail, et d'autres facteurs qui peuvent jouer un rôle dans le processus de formation et de dissociation des hydrates de gaz. Il serait également intéressant d'observer les effets croisés de différents paramètres opératoires et des caractéristiques du milieu poreux.

De plus, l'étude de l'évolution en temps réel du taux de formation des hydrates, en plus du temps d'induction, permettrait d'avoir une vision plus détaillée sur la cinétique de formation des hydrates en milieu poreux. Ces études permettront la réalisation d'un modèle cinétiques des hydrates de gaz en milieu poreux.

Valorisation

Articles publiés dans des journaux à comité de lecture

Benmesbah, F., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fandino, O., Fournaison, L., Delahaye, A. (2020) “*Methane Hydrates Formation and Dissociation in Sand Media: Effect of Water Saturation, Gas Flowrate and Particle Size*” Energies, 13(19), 5200.

Communication dans des congrès internationaux

Benmesbah, F., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fournaison, L., Delahaye, A. (2018) “*Experimental study of methane-hydrate formation and dissociation in sand: kinetics and gas storage capacity*” AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, 10-14 December 2018-Washington DC- USA. (Présentation orale)

Clain, P., Boufares, A., Benmesbah, F., Zennoune, A., Osswald, V., Hoang H. M., Dalmazzone, D., Delahaye, A., Fournaison, L. (2019) “*Improvement of CO₂ Hydrates Slurry Transportation in Flow Loop: Effect of Anti-agglomerant additive on Rheological Properties*” ICR 2019, Montréal, Canada, 24-30 august 2019. (Présentation orale)

Communication dans des séminaires nationaux

Benmesbah, F., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fournaison, L., Delahaye, A. (2018) “*Kinetic and Thermodynamic Study on the formation and dissociation of gas hydrates in bulk and porous media*” GDR HYDRATES 2026, 21-23 Novembre 2018, Bordeaux, France. (Présentation orale)

Benmesbah, F., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fandino, O., Fournaison, L., Delahaye, A. (2018) “*Kinetic and Thermodynamic Study of gas hydrates in porous media: Applications to hydrates-bearing sediments and cold storage processes*” GDR HYDRATES 2026, 09-11 Septembre 2019, Brest, France. (Présentation orale)

Benmesbah, F., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fandino, O., Fournaison, L., Delahaye, A. (2020) “*Calorimetric approach applied to the study of the formation and dissociation of gas hydrate in porous media*” GDR HYDRATES 2026, 22-24 Octobre 2020. (Présentation orale)

Bibliographie

- [1] Loveday, Nelmes. High-pressure gas hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008;10(7):937-50.
- [2] Sloan DE, Koh CA. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, third ed.; 2008.
- [3] Oyama H, Shimada W, Ebinuma T, Kamata Y, Takeya S, Uchida T, et al. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. *Fluid Phase Equilibria* 2005;234(1):131-5.
- [4] Burns JA, Verrall RE. Thermodynamics of tetraalkyl- and bis- tetraalkylammonium bromides: II. Heat capacities of solid state from 273 to 373 K. *Thermochimica Acta* 1974;9(3):277-88.
- [5] Shimada W, Shiro M, Kondo H, Takeya S, Oyama H, Ebinuma T, et al. Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallographica Section C* 2005;61(2):o65-o6.
- [6] Mohammadi AH, Eslamimanesh A, Belandria V, Richon D. Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrates of CO₂, N₂, CH₄, or H₂ + Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2011;56(10):3855-65.
- [7] Nakajima M, Ohmura R, Mori YH. Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008;47(22):8933-9.
- [8] Hester KC, Strobel TA, Sloan DE, Koh CA, Huq A, Schultz AJ. Molecular hydrogen occupancy in binary THF-H₂ clathrate hydrates by high resolution neutron diffraction. *J Phys Chem B* 2006;110(29):14024-7.
- [9] Strobel TA, Koh CA, Sloan DE. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials. *Fluid Phase Equilibria* 2007;261(1):382-9.
- [10] Zhang Y, Sheng S, Shen X, Zhou X, Wu W, Wu X, et al. Phase Equilibrium of Cyclopentane + Carbon Dioxide Binary Hydrates in Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2017;62(8):2461-5.
- [11] Kang SP, Lee H, Lee CS, Sung WM. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria* 2001;185(1):101-9.
- [12] Hammerschmidt EG. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry* 1934;26(8):851-5.
- [13] Deaton WM, Frost J, E. M. Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines. ; Bureau of Mines, Amarillo, TX (USA). Helium Research Center; 1946:Medium: X; Size: Pages: 105.
- [14] Kobayashi R. Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions. 1951.
- [15] Bond DC, Russell NB. Effect of Antifreeze Agents on the Formation of Hydrogen Sulphide Hydrate. *SPE-949192-G* 1949;179(01):192-8.
- [16] Makogon. Hydrates of hydrocarbons. Tulsa, Okla.: PennWell Books; 1997.
- [17] Demirbas A. Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates. *Energy Conversion and Management* 2010;51(7):1562-71.
- [18] Demirbas A, Rehan M, Al-Sasi BO, Nizami A. Evaluation of natural gas hydrates as a future methane source. *Petroleum Science and Technology* 2016;34(13):1204-10.
- [19] Goel N, Wiggins M, Shah S. Analytical modeling of gas recovery from in situ hydrates dissociation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2001;29(2):115-27.

- [20] Paull CK, Dillon WP. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Geophysical Monograph Series; American Geophysical Union: Washington DC, USA 2001;Volume 124.
- [21] Makogon., Cieslewicz. Hydrates of natural gas. 1981.
- [22] Pohlman JW, Kaneko M, Heuer VB, Coffin RB, Whiticar M. Methane sources and production in the northern Cascadia margin gas hydrate system. *Earth and Planetary Science Letters* 2009;287(3):504-12.
- [23] Cranganu C. In-situ thermal stimulation of gas hydrates. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2009;65:76–80.
- [24] Liu Y, Strumendo M, Arastoopour H. Simulation of Methane Production from Hydrates by Depressurization and Thermal Stimulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009;48(5):2451-64.
- [25] Cui Y, Lu C, Wu M, Peng Y, Yao Y, Luo W. Review of exploration and production technology of natural gas hydrate. *ADVANCES IN GEO-ENERGY RESEARCH* 2018;2:53-62.
- [26] Collett TS. Energy Resource Potential of Natural Gas Hydrates. *AAPG Bulletin* 2002;86(11):1971-92.
- [27] Sharma GD, Kamath VA, Patil SL. Natural Gas Hydrate Resources Of The Alaskan Arctic And Their Recovery Potential. *The Second International Offshore and Polar Engineering Conference*. All Days. 1992.
- [28] Moridis GJ, Collett TS, Boswell R, Kurihara M, Reagan MT, Koh CA, et al. Toward Production From Gas Hydrates: Current Status, Assessment of Resources, and Simulation-Based Evaluation of Technology and Potential. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 2009;12(05):745-71.
- [29] Kvenvolden KA. Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chemical Geology* 1988;71(1-3):41-51.
- [30] Kvenvolden KA. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry* 1995;23(11):997-1008.
- [31] Matveeva TV, Mazurenko LL, Soloviev VA, Klerkx J, Kaulio VV, Prasolov EM. Gas hydrate accumulation in the subsurface sediments of Lake Baikal (Eastern Siberia). *Geo-Marine Letters* 2003;23(3-4):289-99.
- [32] Kida M, Khlystov O, Zemskaya T, Takahashi N, Minami H, Sakagami H, et al. Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. 2006.
- [33] Hachikubo A, Khlystov O, Krylov A, Sakagami H, Minami H, Nunokawa Y, et al. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal. *Geo-Marine Letters* 2010;30(3-4):321-9.
- [34] Khlystov O, De Batist M, Shoji H, Hachikubo A, Nishio S, Naudts L, et al. Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *Journal of Asian Earth Sciences* 2013;62:162-6.
- [35] Shipley TH, Didyk B. Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico (DSDP). 1982.
- [36] Kvenvolden KA, Ginsburg GD, Soloviev VA. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates. *Geo-Marine Letters* 1993;13(1):32-40.
- [37] Rastogi A, Deka B, Budhiraja I, Agarwal C. Possibility of Large Deposits of Gas Hydrates in Deeper Waters of India. *Marine Georesources & Geotechnology* 1999;17(1):49-63.
- [38] Ruppel CD. Gas hydrate in nature. *Fact Sheet*. Reston, VA; 2018.

- [39] Milkov AV, Sassen R. Preliminary assessment of resources and economic potential of individual gas hydrate accumulations in the Gulf of Mexico continental slope. *Marine and Petroleum Geology* 2003;20(2):111-28.
- [40] Milkov AV. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? *Earth-Science Reviews* 2004;66(3):183-97.
- [41] Hassanpouryouzband A, Joonaki E, Vasheghani FM, Takeya S, Ruppel C, Yang J, et al. Gas hydrates in sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews* 2020;49(15):5225-309.
- [42] Ruppel CD, Waite WF. Timescales and Processes of Methane Hydrate Formation and Breakdown, With Application to Geologic Systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2020;125(8):e2018JB016459.
- [43] Kvenvolden KA, Lorenson TD. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. 2001.
- [44] Giavarini C, Hester K. *Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Springer; 2011.
- [45] Max MD. *Natural Gas Hydrate: In Oceanic and Permafrost Environments*. 2003.
- [46] Max MD, Johnson AH, Dillon WP. *Economic geology of natural gas hydrate*. Springer: Dordrecht, The Netherlands; 2006.
- [47] Sloan DE. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* 2003;426:353.
- [48] Li G, Hwang Y, Radermacher R. Review of cold storage materials for air conditioning application. *International Journal of Refrigeration* 2012;35(8):2053-77.
- [49] Udachin KA, Ratcliffe CI, Ripmeester JA. Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO₂ Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001;105(19):4200-4.
- [50] Sum AK, Burruss RC, Sloan DE. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997;101(38):7371-7.
- [51] Ikeda T, Mae S, Uchida T. Effect of guest–host interaction on Raman spectrum of a CO₂ clathrate hydrate single crystal. *The Journal of Chemical Physics* 1998;108(4):1352-9.
- [52] von Stackelberg M, Müller RH. *On the Structure of Gas Hydrates*. 1951.
- [53] Pauling L, Marsh RE. The Structure of Chlorine Hydrate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 1952;38(2):112-8.
- [54] Claussen WF. A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates. *Journal of Chemical Physics* 1951;19:1425-6.
- [55] McMullan RK, Jeffrey GA. Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 1965;42(8):2725-32.
- [56] Mak TCW, McMullan RK. Polyhedral Clathrate Hydrates. X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide. *The Journal of Chemical Physics* 1965;42(8):2732-7.
- [57] Sloan DE. Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy & Fuels* 1998;12(2):191-6.
- [58] Handa YP. A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates. *Industrial & engineering chemistry research* 1988;27(5):872-4.
- [59] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, Narita H, Gohara K, Mae S, et al. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. *AICHe journal* 1999;45(12):2641-5.
- [60] Ripmeester J, Lu H, Moudrakovski I, Dutrisac R, Wilson LD, Wright F, et al. Structure and composition of gas hydrate in sediment recovered from the JAPEx/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well,

determined by X-ray diffraction and Raman and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. Bull Geol Surv Can 2005;585.

- [61] Kim D, Uhm T, Lee H, Lee Y, Ryu BJ, Kim J. Compositional and structural identification of natural gas hydrates collected at site 1249 on ocean drilling program leg 204. Korean Journal of Chemical Engineering 2005;22(4):569-72.
- [62] Lu H, Moudrakovski I, Riedel M, Spence GD, Dutrisac R, Ripmeester J, et al. Occurrence and structural characterization of gas hydrates associated with a cold vent field, offshore Vancouver Island. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 2005;110(B10).
- [63] Udachin KA, Lu H, Enright G, Ratcliffe CI, Ripmeester J, Chapman R, et al. Single Crystals of Naturally Occurring Gas Hydrates: The Structures of Methane and Mixed Hydrocarbon Hydrates. Angewandte Chemie (International ed in English) 2007;46:8220-2.
- [64] Larson SD. Phase Studies of the Two Component Carbon Dioxide-water System Involving the Carbon Dioxide Hydrate. University of Illinois, Urbana; 1955.
- [65] Yoon JH, Yamamoto Y, Komai T, Haneda H, Kawamura T. Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of Dissociation of Gas Hydrates. Industrial & Engineering Chemistry Research 2003;42(5):1111-4.
- [66] Anderson GK. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation. The Journal of Chemical Thermodynamics 2003;35(7):1171-83.
- [67] Uchida T. Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. Waste Management 1998;17(5):343-52.
- [68] Kang SP, Lee H, Ryu BJ. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide+ nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen+ tetrahydrofuran). The Journal of Chemical Thermodynamics 2001;33(5):513-21.
- [69] van der Waals, Platteeuw. Clathrate Solutions. Advances in Chemical Physics. 1959
- [70] Ripmeester J, Ratcliffe CI. Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning carbon-13 NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydration number. The Journal of Physical Chemistry 1988;92:337-9.
- [71] Seo Y, Kang SP, Jang W. Structure and Composition Analysis of Natural Gas Hydrates: ¹³C NMR Spectroscopic and Gas Uptake Measurements of Mixed Gas Hydrates. The Journal of Physical Chemistry A 2009;113(35):9641-9.
- [72] Kida M, Sakagami H, Watanabe M, Jin Y, Takahashi N, Nagao J. Structural properties of methane and butane mixed-gas hydrates. Chemical Engineering Science 2016;140:10-5.
- [73] Seo Y, Lee H, Ryu BJ. Hydration number and two-phase equilibria of CH₄ hydrate in the deep ocean sediments. Geophysical Research Letters 2002;29(8):85-1--4.
- [74] Kida M, Hachikubo A, Sakagami H, Minami H, Krylov A, Yamashita S, et al. Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 2009;10(5).
- [75] Handa YP, Cook JG. Thermal conductivity of xenon hydrate. The Journal of Physical Chemistry 1987;91(25):6327-8.
- [76] Sloan DE. Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change. Geological Society, London, Special Publications 1998;137(1):31-50.

- [77] Mayoufi N, Dalmazzone D, Fürst W, Delahaye A, Fournaison L. CO₂ Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2010;55(3):1271-5.
- [78] Carroll J. *Natural Gas Hydrates : A Guide for Engineers*. Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA 2009.
- [79] Sloan ED, Fleyfel F. Hydrate dissociation enthalpy and guest size. *Fluid Phase Equilibria* 1992;76:123-40.
- [80] Skovborg P, Rasmussen P. Comments on: hydrate dissociation enthalpy and guest size. *Fluid Phase Equilibria* 1994;96:223-31.
- [81] Rueff RM, Sloan DE, Yesavage VF. Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates. *AIChE Journal* 1988;34(9):1468-76.
- [82] Gupta A, Lachance J, Sloan DE, Koh CA. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry. *Chemical Engineering Science* 2008;63(24):5848-53.
- [83] Lee S, Lee Y, Lee J, Lee H, Seo Y. Experimental Verification of Methane–Carbon Dioxide Replacement in Natural Gas Hydrates Using a Differential Scanning Calorimeter. *Environmental Science & Technology* 2013;47(22):13184-90.
- [84] Lievois JS, Perkins R, Martin RJ, Kobayashi R. Development of an automated, high pressure heat flux calorimeter and its application to measure the heat of dissociation and hydrate numbers of methane hydrate. *Fluid Phase Equilibria* 1990;59(1):73-97.
- [85] Dalmazzone D, Hamed N, Dalmazzone C. DSC measurements and modelling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Chemical Engineering Science* 2009;64(9):2020-6.
- [86] Waite WF, Stern LA, Kirby SH, Winters WJ, Mason DH. Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sI methane hydrate. *Geophysical Journal International* 2007;169(2):767-74.
- [87] Krivchikov AI, Gorodilov BY, Korolyuk OA, Manzhelii VG, Conrad H, Press W. Thermal Conductivity of Methane-Hydrate. *Journal of Low Temperature Physics* 2005;139(5):693-702.
- [88] Waite WF, deMartin BJ, Kirby SH, Pinkston J, Ruppel CD. Thermal Conductivity Measurements in Porous Mixtures of Methane Hydrate and Quartz Sand. *Geophysical Research Letters* 2002;29(24):82-1--4.
- [89] Rosenbaum EJ, English NJ, Johnson JK, Shaw DW, Warzinski RP. Thermal Conductivity of Methane Hydrate from Experiment and Molecular Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B* 2007;111(46):13194-205.
- [90] Huang D, Fan S. Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2005;110(B1).
- [91] Handa YP. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1986;18(10):915-21.
- [92] Anderson GK. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2004;36(12):1119-27.
- [93] Glew DN. Aqueous nonelectrolyte solutions. Part XVIII. Equilibrium pressures of two methane hydrates with water. Formulae and dissociation thermodynamic functions for the structures I and II methane hydrates. *Canadian Journal of Chemistry* 2002;80(4):418-39.

- [94] Vlahakis JG. The Growth Rate of Ice Crystals : The Properties of carbon dioxide hydrate ; a review of properties of 51 gas hydrates. *Research and development progress report*. 830. 1972:14.
- [95] Moon C, Hawtin RW, Rodger PM. Nucleation and control of clathrate hydrates: insights from simulation. *Faraday Discussions* 2007;136(0):367-82.
- [96] Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science* 1994;49(8):1131-43.
- [97] Ke W, Svartaas TM, Chen D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2019;61:169-96.
- [98] Kashchiev D, Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates. *Journal of Crystal Growth* 2002;243(3):476-89.
- [99] Natarajan V, Bishnoi PR, Kalogerakis N. Induction phenomena in gas hydrate nucleation. *Chemical Engineering Science* 1994;49(13):2075-87.
- [100] Volmer M, Weber A. Nucleus formation in supersaturated systems. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1926;119U(1):277-301.
- [101] Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai PD, Bishnoi PR. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science* 1987;42(11):2647-58.
- [102] Sloan DE, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *AIChE Journal* 1991;37(9):1281-92.
- [103] Christiansen RL, Sloan DE. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1994;715(1):283-305.
- [104] Bishnoi PR, Natarajan V. Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Phase Equilibria* 1996;117(1):168-77.
- [105] Knott BC, Molinero V, Doherty MF, Peters B. Homogeneous Nucleation of Methane Hydrates: Unrealistic under Realistic Conditions. *Journal of the American Chemical Society* 2012;134(48):19544-7.
- [106] Schicks JM. Gas Hydrates: Formation, Structures, and Properties. In: Wilkes H, editor *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 1-15.
- [107] Radhakrishnan R, Trout BL. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO₂ hydrate clathrates. *The Journal of Chemical Physics* 2002;117(4):1786-96.
- [108] Kane SG, Evans TW, Brian PLT, Sarofim AF. Determination of the kinetics of secondary nucleation in batch crystallizers. *AIChE Journal* 1974;20(5):855-62.
- [109] Narita H, Uchida T. Studies on formation/dissociation rates of methane hydrates. *NGH 96: 2nd international conference on natural gaz hydrates (Toulouse, June 2-6, 1996)*. 1996:191-7.
- [110] Lee K, Lee S, Lee W. Stochastic nature of carbon dioxide hydrate induction times in Na-montmorillonite and marine sediment suspensions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013;14:15-24.
- [111] Herri JM, Pic JS, Gruy F, Cournil M. Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing. *AIChE Journal* 1999;45(3):590-602.
- [112] Skovborg P, Ng HJ, Rasmussen P, Mohn U. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science* 1993;48(3):445-53.
- [113] Liu W, Wang S, Yang M, Song YC, Wang S, Zhao JF. Investigation of the induction time for THF hydrate formation in porous media. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2015;24:357-64.

- [114] Vysniauskas A, Bishnoi PR. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science* 1983;38(7):1061-72.
- [115] Lv XF, Shi BH, Wang Y, Tang YX, Wang LY, Gong J. Experimental Study on Hydrate Induction Time of Gas-Saturated Water-in-Oil Emulsion using a High-Pressure Flow Loop. *Oil Gas Sci Technol – Rev IFP Energies nouvelles* 2015;70(6):1111-24.
- [116] Kashchiev D, Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates. *Journal of Crystal Growth* 2003;250(3):499-515.
- [117] Kelland MA, Svartaas TM, Øvsthus J, Namba T. A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor. *Annals of the New York Academy of Sciences* 2000;912(1):281-93.
- [118] Sloan DE. *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker; 1998.
- [119] Karamoddin M, Varaminian F. Performance of hydrate inhibitors in tetrahydrofuran hydrate formation by using measurement of electrical conductivity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014;20(5):3815-20.
- [120] Koh CA, Westacott RE, Zhang W, Hirachand K, Creek JL, Soper AK. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilibria* 2002;194-197:143-51.
- [121] Kalogerakis N, Jamaluddin A, Dholabhai PD, Bishnoi PR. Effect of surfactants on hydrate formation kinetics. *SPE international symposium on oilfield chemistry*. Society of Petroleum Engineers; 1993.
- [122] Zhong Y, Rogers RE. Surfactant effects on gas hydrate formation. *Chemical Engineering Science* 2000;55(19):4175-87.
- [123] Link DD, Ladner EP, Elsen HA, Taylor CE. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates. *Fluid Phase Equilibria* 2003;211(1):1-10.
- [124] Baek S, Ahn Y, Zhang JS, Min J, Lee H, Lee JW. Enhanced methane hydrate formation with cyclopentane hydrate seeds. *Applied Energy* 2017;202:32-41.
- [125] Wang F, Song Y, Liu G, Guo G, Luo S, Guo R. Rapid methane hydrate formation promoted by Ag&SDS-coated nanospheres for energy storage. *Applied Energy* 2018;213:227-34.
- [126] Long F, Fan S, Wang Y, Lang X. Promoting effect of super absorbent polymer on hydrate formation. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2010;19(3):251-4.
- [127] Youssef Z, Barreau A, Mougin P, Jose J, Mokbel I. Measurements of Hydrate Dissociation Temperature of Methane, Ethane, and CO₂ in the Absence of Any Aqueous Phase and Prediction with the Cubic Plus Association Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009;48(8):4045-50.
- [128] Fandino O, Ruffine L. Methane hydrate nucleation and growth from the bulk phase: Further insights into their mechanisms. *Fuel* 2014;117:442-9.
- [129] Zhang Y. *Geochemical kinetics*. Princeton University Press; 2008.
- [130] Chaouachi M, Neher SH, Falenty A, Kuhs WF. Time Resolved Coarsening of Clathrate Crystals: The Case of Gas Hydrates. *Crystal Growth & Design* 2017;17(5):2458-72.
- [131] Chen X, Espinoza DN. Ostwald ripening changes the pore habit and spatial variability of clathrate hydrate. *Fuel* 2018;214:614-22.
- [132] Dai S, Santamarina JC, Waite WF, Kneafsey TJ. Hydrate morphology: Physical properties of sands with patchy hydrate saturation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2012;117(B11).
- [133] Chaouachi M, Falenty A, Sell K, Enzmann F, Kersten M, Haberthür D, et al. Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2015;16(6):1711-22.

- [134] Priest JA, Rees EVL, Clayton CRI. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2009;114(B11).
- [135] Kingston E, Clayton C, Priest J. Gas hydrate growth morphologies and their effect on the stiffness and damping of a hydrate bearing sand. 2008.
- [136] Klapp SA, Klein H, Kuhs WF. First determination of gas hydrate crystallite size distributions using high-energy synchrotron radiation. *Geophysical Research Letters* 2007;34(13).
- [137] Jung JW, Santamarina JC. Hydrate formation and growth in pores. *Journal of Crystal Growth* 2012;345(1):61-8.
- [138] Cha SB, Ouar H, Wildeman TR, Sloan ED. A third-surface effect on hydrate formation. *The Journal of Physical Chemistry* 1988;92(23):6492-4.
- [139] Linga P, Daraboina N, Ripmeester JA, Englezos P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel. *Chemical Engineering Science* 2012;68(1):617-23.
- [140] Linga P, Clarke MA. A Review of Reactor Designs and Materials Employed for Increasing the Rate of Gas Hydrate Formation. *Energy & Fuels* 2017;31(1):1-13.
- [141] Nguyen NN, Galib M, Nguyen AV. Critical Review on Gas Hydrate Formation at Solid Surfaces and in Confined Spaces—Why and How Does Interfacial Regime Matter? *Energy & Fuels* 2020;34(6):6751-60.
- [142] Farhang F, Nguyen AV, Sewell KB. Fundamental Investigation of the Effects of Hydrophobic Fumed Silica on the Formation of Carbon Dioxide Gas Hydrates. *Energy & Fuels* 2014;28(11):7025-37.
- [143] Fitzgerald GC, Castaldi MJ, Schicks JM. Methane Hydrate Formation and Thermal Based Dissociation Behavior in Silica Glass Bead Porous Media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53(16):6840-54.
- [144] Chong ZR, Yang M, Khoo BC, Linga P. Size Effect of Porous Media on Methane Hydrate Formation and Dissociation in an Excess Gas Environment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016;55(29):7981-91.
- [145] Li Z, Yoon R. Thermodynamics of hydrophobic interaction between silica surfaces coated with octadecyltrichlorosilane. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013;392:369-75.
- [146] Clennell MB, Hovland M, Booth JS, Henry P, Winters WJ. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 1999;104(B10):22985-3003.
- [147] Bagherzadeh SA, Moudrakovski IL, Ripmeester JA, Englezos P. Magnetic Resonance Imaging of Gas Hydrate Formation in a Bed of Silica Sand Particles. *Energy & Fuels* 2011;25(7):3083-92.
- [148] Prasad PSR, Chari VD, Sharma DVSGK, Murthy SR. Effect of silica particles on the stability of methane hydrates. *Fluid Phase Equilibria* 2012;318:110-4.
- [149] Mekala P, Busch M, Mech D, Patel RS, Sangwai JS. Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO₂ hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO₂ sequestration. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2014;122:1-9.
- [150] Zhang X, li J, Wu Q, Wang C, Nan J. Experimental Study on the Characteristics of CO₂ Hydrate Formation in Porous Media below Freezing Point. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 2015;17:32-8.

- [151] Bhattacharjee G, Kumar A, Sakpal T, Kumar R. Carbon Dioxide Sequestration: Influence of Porous Media on Hydrate Formation Kinetics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2015;3(6):1205-14.
- [152] Dicharry C, Duchateau C, Asbaï H, Broseta D, Torr  J. Carbon dioxide gas hydrate crystallization in porous silica gel particles partially saturated with a surfactant solution. *Chemical Engineering Science* 2013;98:88-97.
- [153] Uchida T, Ebinuma T, Takeya S, Nagao J, Narita H. Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002;106(4):820-6.
- [154] Handa YP, Stupin DY. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *The Journal of Physical Chemistry* 1992;96(21):8599-603.
- [155] Liang S, Kusalik PG. The nucleation of gas hydrates near silica surfaces. *Canadian Journal of Chemistry* 2015;93(8):791-8.
- [156] Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, Burgass RW. Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003;107(15):3507-14.
- [157] Malagar BRC, Lijith KP, Singh DN. Formation & dissociation of methane gas hydrates in sediments: A critical review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2019;65:168-84.
- [158] Yang SO, Yang IM, Kim YS, Lee CS. Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilibria* 2000;175(1):75-89.
- [159] Wu W, Guan J, Shen X, Shi L, Long Z, Zhou X, et al. Phase Equilibrium Data of Methane Hydrate in the Aqueous Solutions of Additive Mixtures (THF + TBAC). *Journal of Chemical & Engineering Data* 2016;61(10):3498-503.
- [160] Clarke MA, Pooladi-Darvish M, Bishnoi PR. A Method To Predict Equilibrium Conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999;38(6):2485-90.
- [161] Park T, Kwon T. Effect of Electric Field on Gas Hydrate Nucleation Kinetics: Evidence for the Enhanced Kinetics of Hydrate Nucleation by Negatively Charged Clay Surfaces. *Environmental Science & Technology* 2018;52(5):3267-74.
- [162] Østergaard KK, Anderson R, Llamedo M, Tohidi B. Hydrate phase equilibria in porous media: effect of pore size and salinity. *Terra Nova* 2002;14(5):307-12.
- [163] Yang M, Song YC, Ruan X, Liu Y, Zhao JF, Li Q. Characteristics of CO₂ Hydrate Formation and Dissociation in Glass Beads and Silica Gel. *Energies* 2012;5:1-13.
- [164] Smith DH, Wilder JW, Seshadri K. Thermodynamics of Carbon Dioxide Hydrate Formation in Media with Broad Pore-Size Distributions. *Environmental Science & Technology* 2002;36(23):5192-8.
- [165] Turner DJ, Cherry RS, Sloan DE. Sensitivity of methane hydrate phase equilibria to sediment pore size. *Fluid Phase Equilibria* 2005;228-229:505-10.
- [166] Deaton W, Frost E. Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines. American Gas Association; 1949.
- [167] Jung JW, Espinoza DN, Santamarina JC. Properties and phenomena relevant to CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2010;115(B10).
- [168] Waite WF, Santamarina JC, Cortes DD, Dugan B, Espinoza DN, Germaine J, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Reviews of Geophysics* 2009;47(4).

- [169] Phan A, Cole DR, Striolo A. Aqueous Methane in Slit-Shaped Silica Nanopores: High Solubility and Traces of Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014;118(9):4860-8.
- [170] Spangenberg E, Priegnitz M, Heeschen K, Schicks JM. Are Laboratory-Formed Hydrate-Bearing Systems Analogous to Those in Nature? *Journal of Chemical & Engineering Data* 2015;60(2):258-68.
- [171] Hu G, Ye Y, Zhang JS, Diao S. Relationship Between Acoustic Properties and Hydrate Saturation. In: Ye Y, Liu C, editors. *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013, p. 89-125.
- [172] Zhao J, Yang L, Liu Y, Song Y. Microstructural characteristics of natural gas hydrates hosted in various sand sediments. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 2015;17.
- [173] Dvorkin J, Helgerud M, Waite WF, Kirby SH, Nur A. Introduction to Physical Properties and Elasticity Models. 2003, p. 245-60.
- [174] Kleinberg RL, Flaum C, Griffin DD, Brewer PG, Malby GE, Peltzer ET, et al. Deep sea NMR: Methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2003;108(B10).
- [175] Waite WF, Winters WJ, Mason DH. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand. *American Mineralogist* 2004;89(8-9):1202-7.
- [176] Holland M, Schultheiss P, Roberts J, Druce M. Observed gas hydrate morphologies in marine sediments. 2008.
- [177] Weinberger JL, Brown KM, Long PE. Painting a picture of gas hydrate distribution with thermal images. *Geophysical Research Letters* 2005;32(4).
- [178] Wei J, Pape T, Sultan N, Colliat JL, Himmler T, Ruffine L, et al. Gas hydrate distributions in sediments of pockmarks from the Nigerian margin – Results and interpretation from shallow drilling. *Marine and Petroleum Geology* 2015;59:359-70.
- [179] Schoell M. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology* 1988;71:1-10.
- [180] Whiticar MJ. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 1999;161(1):291-314.
- [181] Whiticar MJ, Magoon LB, Dow WG. Correlation of Natural Gases with Their Sources. *The Petroleum System—From Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists; 1994, p. 0.
- [182] Milkov AV, Etiope G. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry* 2018;125:109-20.
- [183] Etiope G. *Natural Gas Seepage : The Earth's Hydrocarbon Degassing*. 1 ed.: Springer International Publishing; 2015.
- [184] Milkov AV, Claypool GE, Lee Y, Sassen R. Molecular and isotopic properties of gases from ODP Holes of ODP Leg 204. *Supplement to: Milkov, AV et al. (2005): Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(4), 1007-1026, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.021>. PANGAEA; 2005.*
- [185] Whiticar MJ, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1986;50(5):693-709.
- [186] Ruffine L, Donval J, Croguennec C, Bignon L, Birot D, Battani A, et al. Gas Seepage along the Edge of the Aquitaine Shelf (France): Origin and Local Fluxes. *Geofluids* 2017;2017:4240818.

- [187] Kvenvolden KA, Lorenson TD. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. 2013.
- [188] Boswell R, Collett TS. Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy & Environmental Science* 2011;4(4):1206-15.
- [189] Bourry C, Chazallon B, Charlou JL, Pierre DJ, Ruffine L, Henry P, et al. Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey: Chemical and structural characterization. *Chemical Geology* 2009;264(1):197-206.
- [190] Sassen R, Joye S, Sweet ST, DeFreitas DA, Milkov AV, MacDonald IR. Thermogenic gas hydrates and hydrocarbon gases in complex chemosynthetic communities, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry* 1999;30(7):485-97.
- [191] Pohlman JW, Canuel EA, Chapman NR, Spence GD, Whiticar MJ, Coffin RB. The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Organic Geochemistry* 2005;36(5):703-16.
- [192] Ruffine L, Fandino Torres O, Etoubleau J, Cheron S, Donval J, Germain Y, et al. Geochemical Dynamics of the Natural-Gas Hydrate System in the Sea of Marmara, Offshore Turkey. InTech; 2012.
- [193] Lu H, Seo Y, Lee J, Moudrakovski I, Ripmeester JA, Chapman NR, et al. Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature* 2007;445(7125):303-6.
- [194] Bjorlykke K. *Sedimentology and Petroleum Geology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1989.
- [195] Bohrmann G, Torres ME. Marine Gas Hydrates. In: Harff J, Meschede M, Petersen S, Thiede J, editors. *Encyclopedia of Marine Geosciences*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2013, p. 1-7.
- [196] Lerche I, Bagirov E. Guide to gas hydrate stability in various geological settings. *Marine and Petroleum Geology* 1998;15(5):427-37.
- [197] Goel N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2006;51(3):169-84.
- [198] Hennings J, Huenges E, Burkhardt H. In situ thermal conductivity of gas-hydrate-bearing sediments of the Mallik 5L-38 well. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2005;110(B11).
- [199] Chuvilin EM, Bukhanov B. The effect of freezing and melting on the thermal conductivity of gas hydrate saturated sediments. 2014.
- [200] Cortes DD, Martin AI, Yun TS, Francisca FM, Santamarina JC, Ruppel C. Thermal conductivity of hydrate-bearing sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2009;114(B11).
- [201] Tang LG, Xiao R, Huang C, Feng ZP, Fan SS. Experimental Investigation of Production Behavior of Gas Hydrate under Thermal Stimulation in Unconsolidated Sediment. *Energy & Fuels* 2005;19(6):2402-7.
- [202] Kawamura T, Ohga K, Higuchi K, Yoon JH, Yamamoto Y, Komai T, et al. Dissociation Behavior of Pellet-Shaped Methane–Ethane Mixed Gas Hydrate Samples. *Energy & Fuels* 2003;17(3):614-8.
- [203] Kamata Y, Ebinuma T, Omura R, Minagawa H, Narita H, Masuda Y, et al. Decomposition experiment of methane hydrate sediment by thermal recovery method. Tapir forlag, Trondheim (Norway);; 2005.
- [204] Pang WX, Xu WY, Sun CY, Zhang CL, Chen GJ. Methane hydrate dissociation experiment in a middle-sized quiescent reactor using thermal method. *Fuel* 2009;88(3):497-503.

- [205] Nakoryakov V, Misyura S, Elistratov S, Manakov A, Shubnikov A. Combustion of methane hydrates. *Journal of Engineering Thermophysics* 2013;22.
- [206] Misyura SY. Effect of heat transfer on the kinetics of methane hydrate dissociation. *Chemical Physics Letters* 2013;583:34-7.
- [207] Fitzgerald GC, Castaldi MJ. Thermal Stimulation Based Methane Production from Hydrate Bearing Quartz Sediment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013;52(19):6571-81.
- [208] Zhao JF, Cheng C, Song YC, Liu W, Liu Y, Xue K, et al. Heat Transfer Analysis of Methane Hydrate Sediment Dissociation in a Closed Reactor by a Thermal Method. *Energies* 2012;5:1292-308.
- [209] Islam MR. A new recovery technique for gas production from Alaskan gas hydrates. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1994;11(4):267-81.
- [210] Schicks JM, Spangenberg E, Giese R, Steinhauer B, Klump J, Luzi M. New Approaches for the Production of Hydrocarbons from Hydrate Bearing Sediments. *Energies* 2011;4(1):151-72.
- [211] Schicks JM, Haeckel M, Janicki G, Spangenberg E, Thaler J, Giese R, et al. Development, test, and evaluation of exploitation technologies for the application of gas production from natural gas hydrate reservoirs and their potential application in the Danube Delta, Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 2020;120:104488.
- [212] Nair VC, Prasad SK, Kumar R, Sangwai JS. Energy recovery from simulated clayey gas hydrate reservoir using depressurization by constant rate gas release, thermal stimulation and their combinations. *Applied Energy* 2018;225:755-68.
- [213] Wang Y, Li X, Li G, Huang N, Feng J. Experimental study on the hydrate dissociation in porous media by five-spot thermal huff and puff method. *Fuel* 2014;117:688-96.
- [214] Fan S, Zhang Y, Tian G, Liang D, Li D. Natural Gas Hydrate Dissociation by Presence of Ethylene Glycol. *Energy & Fuels* 2006;20(1):324-6.
- [215] Sung W, Kang H. Experimental Investigation of Production Behaviors of Methane Hydrate Saturated in Porous Rock. *Energy Sources* 2003;25(8):845-56.
- [216] Yuan Q, Sun C, Yang X, Ma P, Ma Z, Li Q, et al. Gas Production from Methane-Hydrate-Bearing Sands by Ethylene Glycol Injection Using a Three-Dimensional Reactor. *Energy & Fuels* 2011;25.
- [217] Zhang L, Kuang Y, Zhang X, Song Y, Liu Y, Zhao J. Analyzing the Process of Gas Production from Methane Hydrate via Nitrogen Injection. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017;56(26):7585-92.
- [218] Okwananke A, Yang J, Tohidi B, Chuvilin EM, Istomin V, Bukhanov B, et al. Enhanced depressurisation for methane recovery from gas hydrate reservoirs by injection of compressed air and nitrogen. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2018;117:138-46.
- [219] Merey S, Al-Raoush RI, Jung J, Alshibli KA. Comprehensive literature review on CH₄-CO₂ replacement in microscale porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2018;171:48-62.
- [220] Ruppel C, Kessler JD. The interaction of climate change and methane hydrates. *Reviews of Geophysics* 2017;55(1):126-68.
- [221] Westbrook GK, Thatcher KE, Rohling EJ, Piotrowski AM, Pälke H, Osborne AH, et al. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophysical Research Letters* 2009;36(15).
- [222] Minshull TA, Westbrook GK, Weitemeyer KA, Sinha MC, Goswami BK, Marsset B. Leaking methane reservoirs offshore Svalbard. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 2012;93(42):413-4.

- [223] Marín-Moreno H, Minshull TA, Westbrook GK, Sinha B, Sarkar S. The response of methane hydrate beneath the seabed offshore Svalbard to ocean warming during the next three centuries. *Geophysical Research Letters* 2013;40(19):5159-63.
- [224] Riboulot V, Ker S, Sultan N, Thomas Y, Marsset B, Scalabrin C, et al. Freshwater lake to salt-water sea causing widespread hydrate dissociation in the Black Sea. *Nature Communications* 2018;9(1):117.
- [225] Skarke A, Ruppel C, Kodis M, Brothers D, Lobecker E. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin. *Nature Geoscience* 2014;7(9):657-61.
- [226] Greinert J, McGinnis DF, Naudts L, Linke P, De Batist M. Atmospheric methane flux from bubbling seeps: Spatially extrapolated quantification from a Black Sea shelf area. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 2010;115(C1).
- [227] de Garidel-Thoron T, Beaufort L, Bassinot F, Henry P. Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas-hydrate dissociation during the last glacial episode. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2004;101(25):9187-92.
- [228] Kennett JP, Cannariato KG, Hendy IL, Behl RJ. Methane hydrates in Quaternary climate change: The clathrate gun hypothesis. *American Geophysical Union*; 2003.
- [229] Dickens GR, Castillo MM, Walker JCG. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology* 1997;25(3):259-62.
- [230] Carpenter LJ, Archer SD, Beale R. Ocean-atmosphere trace gas exchange. *Chemical Society Reviews* 2012;41(19):6473-506.
- [231] Mau S, Römer M, Torres ME, Bussmann I, Pape T, Damm E, et al. Widespread methane seepage along the continental margin off Svalbard - from Bjørnøya to Kongsfjorden. *Scientific Reports* 2017;7:42997.
- [232] Schmale O, Haeckel M, McGinnis DF. Response of the Black Sea methane budget to massive short-term submarine inputs of methane. *Biogeosciences* 2011;8.
- [233] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert CJ, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 2000;407(6804):623-6.
- [234] Biastoch A, Treude T, Rüpke LH, Riebesell U, Roth C, Burwicz EB, et al. Rising Arctic Ocean temperatures cause gas hydrate destabilization and ocean acidification. *Geophysical Research Letters* 2011;38(8).
- [235] Boudreau BP, Luo YT, Meysman FJR, Middelburg JJ, Dickens GR. Gas hydrate dissociation prolongs acidification of the Anthropocene oceans. *Geophysical Research Letters* 2015;42(21):9337-44A.
- [236] Doney SC, Fabry VJ, Feely RA, Kleypas JA. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science* 2009;1(1):169-92.
- [237] Sultan N, Cochonat P, Foucher JP, Mienert J. Effect of gas hydrate melting on seafloor slope stability. *Mar Geol* 2004;213:379-401.
- [238] Nixon MF, Grozic J. Submarine slope failure due to gas hydrate dissociation: a preliminary quantification. *Canadian Geotechnical Journal* 2007;44(3):314-25.
- [239] Sultan N, Marsset B, Ker S, Marsset T, Voisset M, Vernant AM, et al. Hydrate dissolution as a potential mechanism for pockmark formation in the Niger delta. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2010;115(B8).
- [240] Sultan N, Bohrmann G, Ruffine L, Pape T, Riboulot V, Colliat JL, et al. Pockmark formation and evolution in deep water Nigeria: Rapid hydrate growth versus slow hydrate dissolution. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2014;119(4):2679-94.

- [241] Maslin M, Owen M, Betts R, Day S, Jones DT, Ridgwell A. Gas hydrates: past and future geohazard? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2010;368(1919):2369-93.
- [242] Talling P, Clare M, Urlaub M, Pope E, Hunt J, Watt S. Large Submarine Landslides on Continental Slopes: Geohazards, Methane Release, and Climate Change. *Oceanography* 2014;27:32-45.
- [243] Lapham LL, Chanton JP, Chapman R, Martens CS. Methane under-saturated fluids in deep-sea sediments: Implications for gas hydrate stability and rates of dissolution. *Earth and Planetary Science Letters* 2010;298(3):275-85.
- [244] Zhang Y, Xu Z. Kinetics of convective crystal dissolution and melting, with applications to methane hydrate dissolution and dissociation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 2003;213(1):133-48.
- [245] Nihous GC, Masutani SM. Notes on the dissolution rate of gas hydrates in undersaturated water. *Chemical Engineering Science* 2006;61(23):7827-30.
- [246] Rehder G, Kirby SH, Durham WB, Stern LA, Peltzer ET, Pinkston J, et al. Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2004;68(2):285-92.
- [247] Fournaison L, Delahaye A, Chatti I, Petitet J. CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43(20):6521-6.
- [248] Delahaye A, Fournaison L, Dalmazzone D. Use of Hydrates for Cold Storage and Distribution in Refrigeration and Air-Conditioning Applications. 2018, p. 315-58.
- [249] Wang Z, Li F, Fan T, Xiong W, Yang B. Research on the Application of Gas Hydrate in Cool Storage Air Conditioning. *Procedia Engineering* 2015;121:1118-25.
- [250] Hasnain SM. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part II: cool thermal storage. *Energy Conversion and Management* 1998;39(11):1139-53.
- [251] Cheng C, Wang F, Tian Y, Wu X, Zheng J, Zhang JS, et al. Review and prospects of hydrate cold storage technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020;117:109492.
- [252] Marinhas S, Delahaye A, Fournaison L, Dalmazzone D, Fürst W, Petitet JP. Modelling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration. *Chemical Engineering and Processing* 2006;45(3):184-92.
- [253] Buffett BA, Zatsepina OY. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media. *Mar Geol* 2000;164(1):69-77.
- [254] Zatsepina OY, Buffett BA. Experimental study of the stability of CO₂-hydrate in a porous medium. *Fluid Phase Equilibria* 2001;192(1):85-102.
- [255] Katsuki D, Ohmura R, Ebinuma T, Narita H. Formation, growth and ageing of clathrate hydrate crystals in a porous medium. *Philosophical Magazine* 2006;86(12):1753-61.
- [256] Katsuki D, Ohmura R, Ebinuma T, Narita H. Methane hydrate crystal growth in a porous medium filled with methane-saturated liquid water. *Philosophical Magazine* 2007;87(7):1057-69.
- [257] Kneafsey TJ, Tomutsa L, Moridis GJ, Seol Y, Freifeld BM, Taylor CE, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2007;56(1):108-26.
- [258] Zhang Y, Li X, Chen Z, Xia Z, Wang Y, Li G. Experimental and modeling study on controlling factor of methane hydrate formation in silica gels. *Applied Energy* 2018;225:827-34.

- [259] Ruffine L. Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology. *Fuel* 2015;141:173-84.
- [260] Zhang B, Zheng J, Yin Z, Liu C, Wu Q, Wu Q, et al. Methane hydrate formation in mixed-size porous media with gas circulation: Effects of sediment properties on gas consumption, hydrate saturation and rate constant. *Fuel* 2018;233:94-102.
- [261] Zhang Y, Li X, Chen Z, Xia Z, Wang Y, Li G. Formation Behavior and Controlling Factor of Methane Hydrate in Porous Media. *Energy Procedia* 2017;142:4044-9.
- [262] Wang P, Wang S, Song Y, Yang M. Methane Hydrate Formation and Decomposition Properties During Gas Migration in Porous Medium. *Energy Procedia* 2017;105:4668-73.
- [263] Yousif MH, Sloan DE. Experimental Investigation of Hydrate Formation and Dissociation in Consolidated Porous Media. *SPE-20172-PA* 1991;6(04):452-8.
- [264] Zang X, Liang D, Wu N. Gas hydrate formation in fine sand. *Science China Earth Sciences* 2013;56(4):549-56.
- [265] Song Y, Wang P, Jiang L, Zhao Y, Yang M. Methane hydrate formation/reformation in three experimental modes: A preliminary investigation of blockage prevention during exploitation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2015;27:1814-20.
- [266] Wang S, Yang M, Liu W, Zhao J, Song Y. Investigation on the induction time of methane hydrate formation in porous media under quiescent conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2016;145:565-72.
- [267] Linga P, Haligva C, Nam SC, Ripmeester JA, Englezos P. Gas Hydrate Formation in a Variable Volume Bed of Silica Sand Particles. *Energy & Fuels* 2009;23(11):5496-507.
- [268] Mekala P, Babu P, Sangwai JS, Linga P. Formation and Dissociation Kinetics of Methane Hydrates in Seawater and Silica Sand. *Energy & Fuels* 2014;28(4):2708-16.
- [269] Sun Q, Du M, Li X, Guo XQ, Liu A, Chen GJ, et al. Study on ethane hydrate formation/dissociation in a sub-millimeter sized capillary. *Chemical Engineering Science* 2019;206:1-9.
- [270] Vysniauskas A, Bishnoi PR. Kinetics of ethane hydrate formation. *Chemical Engineering Science* 1985;40(2):299-303.
- [271] Morita K, Nakano S, Ohgaki K. Structure and stability of ethane hydrate crystal. *Fluid Phase Equilibria* 2000;169(2):167-75.
- [272] Zhang W, Wilder JW, Smith DH. Interpretation of ethane hydrate equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria. *AIChE Journal* 2002;48(10):2324-31.
- [273] Rahmati-Abkenar M, Manteghian M, Pahlavanzadeh H. Nucleation of ethane hydrate in water containing silver nanoparticles. *Materials & Design* 2017;126:190-6.
- [274] Mandal A, Laik S. Effect of the Promoter on Gas Hydrate Formation and Dissociation. *Energy & Fuels* 2008;22(4):2527-32.
- [275] Seshadri K, Wilder JW, Smith DH. Measurements of Equilibrium Pressures and Temperatures for Propane Hydrate in Silica Gels with Different Pore-Size Distributions. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001;105(13):2627-31.
- [276] Jensen L, Thomsen K, von Solms N. Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation. *Chemical Engineering Science* 2008;63(12):3069-80.
- [277] Bishnoi PR, Dholabhai PD. Experimental study on propane hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria* 1993;83:455-62.
- [278] Bergeron S, Servio P. Reaction rate constant of propane hydrate formation. *Fluid Phase Equilibria* 2008;265(1):30-6.
- [279] Ohno H, Strobel TA, Dec SF, Sloan DE, Koh CA. Raman Studies of Methane–Ethane Hydrate Metastability. *The Journal of Physical Chemistry A* 2009;113(9):1711-6.

- [280] Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai PD, Bishnoi PR. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science* 1987;42(11):2659-66.
- [281] Lee JD, Susilo R, Englezos P. Methane–ethane and methane–propane hydrate formation and decomposition on water droplets. *Chemical Engineering Science* 2005;60(15):4203-12.
- [282] Uchida T, Moriwaki M, Takeya S, Ikeda IY, Ohmura R, Nagao J, et al. Two-step formation of methane–propane mixed gas hydrates in a batch-type reactor. *AIChE Journal* 2004;50(2):518-23.
- [283] Ruffine L, Donval JP, Charlou JL, Cremière A, Zehnder BH. Experimental study of gas hydrate formation and destabilisation using a novel high-pressure apparatus. *Marine and Petroleum Geology* 2010;27(6):1157-65.
- [284] Lee J, Kim D, Lee H. Phase behavior and structure transition of the mixed methane and nitrogen hydrates. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2006;23(2):299-302.
- [285] Waite WF, Spangenberg E. Gas hydrate formation rates from dissolved-phase methane in porous laboratory specimens. *Geophysical Research Letters* 2013;40(16):4310-5.
- [286] Chuvilin EM, Yakushev VS, Perlova EV. Experimental study of gas hydrate formation in porous media. *Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1999:431-40.
- [287] Meyer D, Flemings PB, DiCarlo D, You K, Phillips SC, Kneafsey TJ. Experimental Investigation of Gas Flow and Hydrate Formation Within the Hydrate Stability Zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2018;123(7):5350-71.
- [288] Lei L, Santamarina JC. Laboratory Strategies for Hydrate Formation in Fine-Grained Sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2018;123(4):2583-96.
- [289] You K, Flemings PB. Methane Hydrate Formation in Thick Sandstones by Free Gas Flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2018;123(6):4582-600.
- [290] Sun C, Li W, Yang X, Li F, Yuan Q, Mu L, et al. Progress in Research of Gas Hydrate. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2011;19(1):151-62.
- [291] Babu P, Linga P, Kumar R, Englezos P. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. *Energy* 2015;85:261-79.
- [292] Song YC, Wang X, Yang M, Jiang L, Liu Y, Dou B, et al. Study of Selected Factors Affecting Hydrate-Based Carbon Dioxide Separation from Simulated Fuel Gas in Porous Media. *Energy & Fuels* 2013;27(6):3341-8.
- [293] Jung JW, Santamarina JC. CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2010;11(12).
- [294] Mork M, Gudmundsson J. Hydrate Formation Rate in a Continuous Stirred Tank Reactor: Experimental Results and Bubble-to-Crystal Model. *4th International Conference on Gas Hydrates* Yokohama, Japan; 2002.
- [295] Bergeron S, Servio P. CO₂ and CH₄ mole fraction measurements during hydrate growth in a semi-batch stirred tank reactor and its significance to kinetic modeling. *Fluid Phase Equilibria* 2009;276(2):150-5.
- [296] Clarke MA, Bishnoi PR. Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2001;79(1):143-7.
- [297] Kumar A, Maini B, Bishnoi PR, Clarke MA, Zatsepina OY, Srinivasan S. Experimental determination of permeability in the presence of hydrates and its effect on the dissociation characteristics of gas hydrates in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2010;70(1):114-22.

- [298] Lang X, Fan S, Wang Y. Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2010;19(3):203-9.
- [299] Hao W, Wang J, Fan S, Hao W. Study on methane hydration process in a semi-continuous stirred tank reactor. *Energy Conversion and Management* 2007;48(3):954-60.
- [300] Zhou Y, Castaldi MJ, Yegulalp TM. Experimental Investigation of Methane Gas Production from Methane Hydrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009;48(6):3142-9.
- [301] Jerbi S, Oignet J, Clain P, Delahaye A, Fournaison L. Termal study of CO₂ hydrate slurry in a secondary refrigeration loop. *Congrès français de thermique*. Gerardmer, France; 2013:133-4.
- [302] Zhou S, Yan H, Su D, Navaneethakannan S, Chi Y. Investigation on the kinetics of carbon dioxide hydrate formation using flow loop testing. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2018;49:385-92.
- [303] Ohmura R, Kashiwazaki S, Shiota S, Tsuji H, Mori YH. Structure-I and Structure-H Hydrate Formation Using Water Spraying. *Energy & Fuels* 2002;16(5):1141-7.
- [304] Matsuda S, Tsuda H, Mori YH. Hydrate formation using water spraying onto a cooled solid surface in a guest gas. *AIChE Journal* 2006;52(8):2978-87.
- [305] Tsuji H, Kobayashi T, Ohmura R, Mori YH. Hydrate Formation by Water Spraying in a Methane + Ethane + Propane Gas Mixture: An Attempt at Promoting Hydrate Formation Utilizing Large-Molecule Guest Substances for Structure-H Hydrates. *Energy & Fuels* 2005;19(3):869-76.
- [306] Luo YT, Zhu JH, Fan SS, Chen GJ. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column. *Chemical Engineering Science* 2007;62(4):1000-9.
- [307] Kumar A, Sakpal T, Linga P, Kumar R. Influence of contact medium and surfactants on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics. *Fuel* 2013;105:664-71.
- [308] Li B, Li X, Li G. Kinetic studies of methane hydrate formation in porous media based on experiments in a pilot-scale hydrate simulator and a new model. *Chemical Engineering Science* 2014;105:220-30.
- [309] Yang M, Song YC, Jiang L, Wang X, Liu W, Zhao Y, et al. Dynamic measurements of hydrate based gas separation in cooled silica gel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014;20(1):322-30.
- [310] Seo Y, Lee H, Uchida T. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling. *Langmuir* 2002;18(24):9164-70.
- [311] Smith DH, Wilder JW, Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions. *AIChE Journal* 2002;48(2):393-400.
- [312] Wilder JW, Seshadri K, Smith DH. Modeling Hydrate Formation in Media with Broad Pore Size Distributions. *Langmuir* 2001;17(21):6729-35.
- [313] Saha D, Deng S. Accelerated Formation of THF-H₂ Clathrate Hydrate in Porous Media. *Langmuir* 2010;26(11):8414-8.
- [314] Kang SP, Lee J, Seo Y. Pre-combustion capture of CO₂ by gas hydrate formation in silica gel pore structure. *Chemical Engineering Journal* 2013;218:126-32.
- [315] Kang SP, Lee J. Formation Characteristics of Synthesized Natural Gas Hydrates in Meso- and Macroporous Silica Gels. *The Journal of Physical Chemistry B* 2010;114(20):6973-8.
- [316] Kang SP, Lee J. Kinetic behaviors of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics. *Chemical Engineering Science* 2010;65(5):1840-5.

- [317] Seo Y, Moudrakovski IL, Ripmeester JA, Lee JD, Lee H. Efficient Recovery of CO₂ from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels. *Environmental Science & Technology* 2005;39(7):2315-9.
- [318] Adeyemo A, Kumar R, Linga P, Ripmeester J, Englezos P. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010;4(3):478-85.
- [319] Kono HO, Narasimhan S, Song F, Smith DH. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing. *Powder Technology* 2002;122(2):239-46.
- [320] Spangenberg E, Kulenkampff J, Naumann R, Erzinger J. Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water. *Geophysical Research Letters* 2005;32(24).
- [321] Kumar A, Sakpal T, Linga P, Kumar R. Enhanced carbon dioxide hydrate formation kinetics in a fixed bed reactor filled with metallic packing. *Chemical Engineering Science* 2015;122:78-85.
- [322] Fan S, Yang L, Lang X, Wang Y, Xie D. Kinetics and thermal analysis of methane hydrate formation in aluminum foam. *Chemical Engineering Science* 2012;82:185-93.
- [323] Yang L, Fan S, Wang Y, Lang X, Xie D. Accelerated Formation of Methane Hydrate in Aluminum Foam. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011;50(20):11563-9.
- [324] Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass. *Journal of Physical Chemistry B* 1999;103(18):3659-62.
- [325] Babu P, Kumar R, Linga P. A new porous material to enhance the kinetics of clathrate process: application to precombustion carbon dioxide capture. *Environmental Science & Technology* 2013;47(22):13191-8.
- [326] Chong ZR, Yin Z, Tan JHC, Linga P. Experimental investigations on energy recovery from water-saturated hydrate bearing sediments via depressurization approach. *Applied Energy* 2017;204:1513-25.
- [327] Falser S, Palmer AC, Cheong K, Soon TT. Temperature Increase during the Depressurization of Partially Hydrate-Saturated Formations within the Stability Region. *Energy & Fuels* 2013;27(2):796-803.
- [328] Loh M, Too JL, Falser S, Linga P, Khoo BC, Palmer AC. Gas Production from Methane Hydrates in a Dual Wellbore System. *Energy & Fuels* 2015;29(1):35-42.
- [329] Best AI, Priest JA, Clayton CRI, Rees EVL. The effect of methane hydrate morphology and water saturation on seismic wave attenuation in sand under shallow sub-seafloor conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 2013;368:78-87.
- [330] Kneafsey TJ. Examination of hydrate formation methods: trying to create representative samples. 2011.
- [331] Meyer D, Flemings PB, Dicarolo D. Effect of Gas Flow Rate on Hydrate Formation Within the Hydrate Stability Zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2018;123.
- [332] Tohidi B, Anderson R, Clennell MB, Burgass RW, Biderkab AB. Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels. *Geology* 2001;29(9):867-70.
- [333] Henning RW, Schnitz AJ, Thieu V, Halpern Y. Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: formation from deuterated ice. *Journal of Physical Chemistry A* 2000;104(21):5066-71.
- [334] Wang X, Schultz AJ, Halpern Y. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice. *Journal of Physical Chemistry A* 2002;106(32):7304-9.

- [335] Stern LA, Kirby SH, Circone S, Durham WB. Scanning Electron Microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates. *American Mineralogist* 2004;89(8-9):1162-75.
- [336] Stern LA, Kirby SH, Durham WB. Peculiarities of Methane Clathrate Hydrate Formation and Solid-State Deformation, Including Possible Superheating of Water Ice. *Science* 1996;273(5283):1843-8.
- [337] Wang J, Zhao J, Zhang Y, Wang D, Li Y, Song Y. Analysis of the effect of particle size on permeability in hydrate-bearing porous media using pore network models combined with CT. *Fuel* 2016;163:34-40.
- [338] Seol Y, Kneafsey TJ. Methane hydrate induced permeability modification for multiphase flow in unsaturated porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2011;116(B8).
- [339] Seol Y, Kneafsey TJ, Tomutsa L, Moridis GJ. Preliminary relative permeability estimates of methane hydrate-bearing sand. 2006.
- [340] Kneafsey TJ, Seol Y, Gupta A, Tomutsa L. Permeability of Laboratory-Formed Methane-Hydrate-Bearing Sand: Measurements and Observations Using X-Ray Computed Tomography. *SPE-139525-PA* 2011;16(01):78-94.
- [341] Dai S, Seol Y. Water permeability in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study. *Geophysical Research Letters* 2014;41(12):4176-84.
- [342] Lu H, Kawasaki T, Ukita T, Moudrakovski I, Fujii T, Noguchi S, et al. Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments – Constrained from experimental results. *Marine and Petroleum Geology* 2011;28(10):1801-5.
- [343] Heeschen KU, Schicks JM, Oeltzschner G. The promoting effect of natural sand on methane hydrate formation: Grain sizes and mineral composition. *Fuel* 2016;181:139-47.
- [344] Zhan L, Wang Y, Li X. Experimental study on characteristics of methane hydrate formation and dissociation in porous medium with different particle sizes using depressurization. *Fuel* 2018;230:37-44.
- [345] Zhang Y, Li X, Chen Z, Li G, Wang Y. Effects of particle and pore sizes on the formation behaviors of methane hydrate in porous silica gels. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2016;35:1463-71.
- [346] Ge B, Zhong D, Lu Y. Influence of water saturation and particle size on methane hydrate formation and dissociation in a fixed bed of silica sand. *Energy Procedia* 2019;158:5402-7.
- [347] Stevens J, Baldwin B, Graue A, Ersland G, Husebø J, Howard J. Measurements of hydrate formation in sandstone. *Petrophysics* 2008;49.
- [348] Rees EVL, Kneafsey TJ, Seol Y. Methane hydrate distribution from prolonged and repeated formation in natural and compacted sand samples: X-ray CT observations. *Journal of Geological Research* 2010;2011.
- [349] Vadla ER. An experimental study of methane hydrate growth and dissociation in porous media. The University of Bergen; 2015.
- [350] Babu P, Kumar R, Linga P. Medium pressure hydrate based gas separation (HBGS) process for pre-combustion capture of carbon dioxide employing a novel fixed bed reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013;17:206-14.
- [351] Kumar A, Sakpal T, Roy S, Kumar R. Methane hydrate formation in a test sediment of sand and clay at various levels of water saturation. *Canadian Journal of Chemistry* 2015;93(8):874-81.
- [352] Pan Z, Liu Z, Zhang Z, Shang L, Ma S. Effect of silica sand size and saturation on methane hydrate formation in the presence of SDS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2018;56:266-80.

- [353] Scholtès L. Modélisation micromécanique des milieux granulaires partiellement saturés. 2009.
- [354] Husebø J, Ersland G, Graue A, Kvamme B. Effects of salinity on hydrate stability and implications for storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs. *Energy Procedia* 2009;1(1):3731-8.
- [355] Edmonds B, Moorwood RAS, Szczepanski R. A Practical Model for the Effect of Salinity on Gas Hydrate Formation. *European Production Operations Conference and Exhibition*. Stavanger, Norway: Society of Petroleum Engineers; 1996:8.
- [356] Ruppel C, Dickens GR, Castellini DG, Gilhooly W, Lizarralde D. Heat and salt inhibition of gas hydrate formation in the northern Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters* 2005;32(4).
- [357] Yang M, Song YC, Liu Y, Chen Y, Li Q. Influence of Pore Size, Salinity and Gas Composition upon the Hydrate Formation Conditions. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2010;18(2):292-6.
- [358] Zatsepina OY, Buffett BA. Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 1998;103(B10):24127-39.
- [359] Englezos P, Bishnoi PR. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *AIChE Journal* 1988;34(10):1718-21.
- [360] De Roo JL, Peters CJ, Lichtenthaler RN, Diepen GAM. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE Journal* 1983;29(4):651-7.
- [361] Dholabhai PD, Englezos P, Kalogerakis N, Bishnoi PR. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1991;69(3):800-5.
- [362] Tohidi B, Chapoy A, Smellie J, Puigdomenech I. The potential for methane hydrate formation in deep repositories of spent nuclear fuel in granitic rocks. Sweden; 2010:26.
- [363] Holzammer C, Finckenstein A, Will S, Braeuer AS. How Sodium Chloride Salt Inhibits the Formation of CO₂ Gas Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B* 2016;120(9):2452-9.
- [364] Crutchley GJ, Fraser DRA, Pecher IA, Gorman AR, Maslen G, Henrys SA. Gas migration into gas hydrate-bearing sediments on the southern Hikurangi margin of New Zealand. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2015;120(2):725-43.
- [365] Liu X, Flemings PB. Passing gas through the hydrate stability zone at southern Hydrate Ridge, offshore Oregon. *Earth and Planetary Science Letters* 2006;241:211-26.
- [366] Bünz S, Mienert J. Acoustic imaging of gas hydrate and free gas at the Storegga Slide. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2004;109(B4).
- [367] Ginsburg GD, Soloviev VA. Methane migration within the submarine gas-hydrate stability zone under deep-water conditions. *Mar Geol* 1997;137(1):49-57.
- [368] Tréhu AM, Stakes DS, Bartlett CD, Chevallier J, Duncan RA, Goffredi SK, et al. Seismic and seafloor evidence for free gas, gas hydrates, and fluid seeps on the transform margin offshore Cape Mendocino. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 2003;108(B5).
- [369] Milkov AV, Dickens GR, Claypool GE, Lee Y, Borowski WS, Torres ME, et al. Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core. *Earth and Planetary Science Letters* 2004;222(3):829-43.

- [370] England WA, Mackenzie AS, Mann DM, Quigley TM. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society* 1987;144(2):327-47.
- [371] Circone S, Kirby SH, Stern LA. Direct Measurement of Methane Hydrate Composition along the Hydrate Equilibrium Boundary. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005;109(19):9468-75.
- [372] Glew DN. Aqueous solubility and the gas-hydrates. The methane-water system1. *The Journal of Physical Chemistry* 1962;66(4):605-9.
- [373] Clain P. Couplage entre le stockage et distribution de froid par coulis d'hydrates. 2014.
- [374] Lin W, Dalmazzone D, Fürst W, Delahaye A, Fournaison L, Clain P. Thermodynamic properties of semiclathrate hydrates formed from the TBAB+TBPB+water and CO₂+TBAB+TBPB+water systems. *Fluid Phase Equilibria* 2014;372:63-8.
- [375] Maeda N, Shen X-d. Scaling laws for nucleation rates of gas hydrate. *Fuel* 2019;253:1597-604.
- [376] Maeda N. Nucleation Curve of Carbon Dioxide Hydrate from a Linear Cooling Ramp Method. *The Journal of Physical Chemistry A* 2019;123(37):7911-9.
- [377] Maeda N. *Nucleation of Gas Hydrates*. 1 ed.: Springer International Publishing; 2020.
- [378] Dai S, Lee J, Santamarina JC. Hydrate nucleation in quiescent and dynamic conditions. *Fluid Phase Equilibria* 2014;378:107-12.
- [379] Kim D, Lee H. Phase behavior of gas hydrates in nanoporous materials: Review. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2016;33(7):1977-88.
- [380] Seo Y, Lee H. Hydrate phase equilibria of the ternary CH₄ + NaCl + Water, CO₂ + NaCl + water and CH₄ + CO₂ + water mixtures in silica Gel pores. *Journal of Physical Chemistry B* 2003;107(3):889-94.

Annexe 1 : Distribution de l'eau dans les billes de Silice à taille de pores de 100 nm par Tomographie à rayon X

Dans le cas des billes de Silice, une expérience de micro-tomographie par rayons X a été effectuée sur un échantillon de billes de silice à taille de pore de 100 nm avec la première méthode de remplissage. La cellule en résine transparente a été remplie en trois couches de billes saturées avec le volume d'eau correspondant au volume des pores internes. L'analyse est effectuée avec une tension de 50 μV , un courant de 61 μA , et une taille de voxel de 45,87 μm . La Figure A-1 montre le résultat obtenu dans les plans « xz » et « yz » après reconstruction des images brutes. Le résultat obtenu présenté dans la figure X ne permet pas de distinguer la distribution de l'eau dans le volume interne des billes ou bien dans l'espace interstitiel en raison de la taille des billes relativement petite (entre 20 et 45 μm) par rapport à la taille de voxel utilisée (45,87 μm), mais aussi de la taille des pores interne qui est de l'ordre du nanomètre.

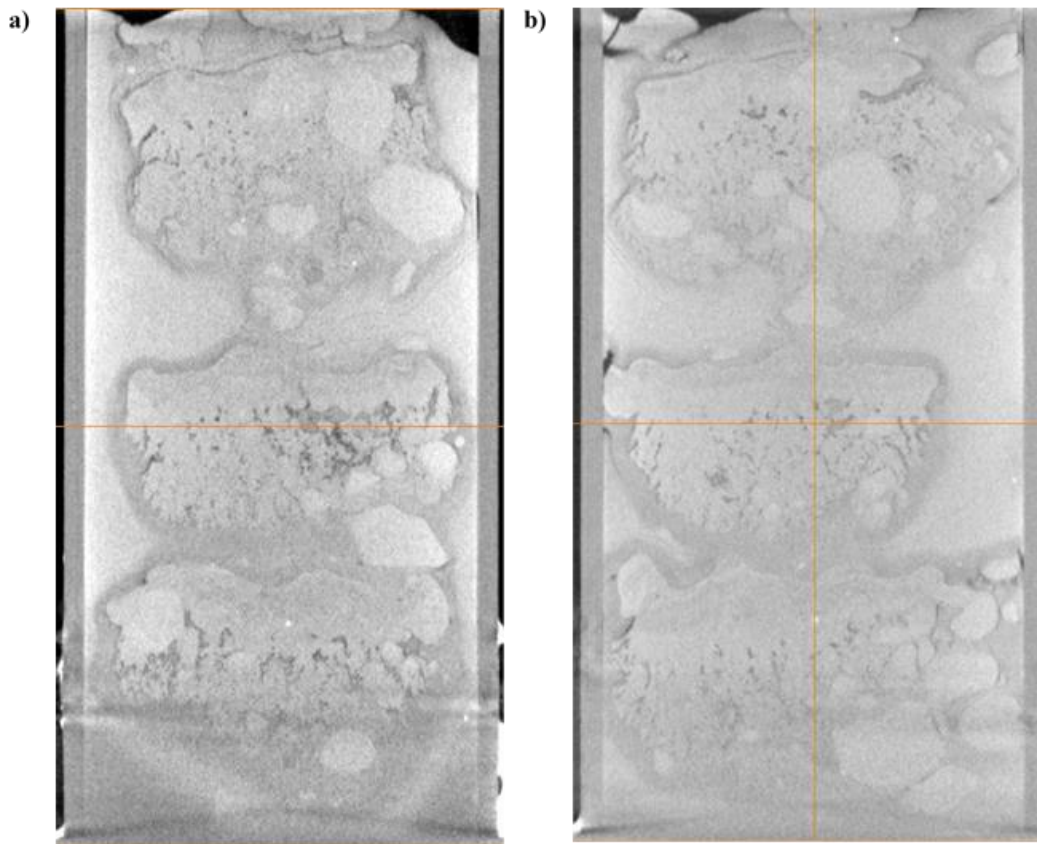


Figure A-1 : Résultats d'analyse tomographique dans les plans (a) « xz » et (b) « yz » d'un échantillon de billes de silice à taille de pores de 100 nm avec une saturation en eau qui correspond au volume des pores interne (remplissage par couche).

A partir de la Figure A-1, il est difficile de distinguer les zones mouillées, des zones sèches. Cependant, on peut constater de manière globale une distribution de l'eau hétérogène tout au long de l'échantillon de billes de silice. Des essais supplémentaires sont nécessaires afin de mieux distinguer la distribution de l'eau dans l'espace interstitiel et dans le volume poreux interne des billes. Il s'agit de réaliser des essais en faisant varier les paramètres d'entrée (le courant, le voxel size...) afin de mieux distinguer les différentes phases (billes, eau, air).

Annexe 2 : Effet de la taille des particules sur la formation des hydrates de méthane en milieu poreux avec un débit d'injection du méthane de 87 mLn.min^{-1} et 50 mLn.min^{-1}

La Figure A-2 et la Figure A-3 illustrent l'évolution de la pression et de la température dans la cellule haute pression durant les premières heures des expériences pour plusieurs classes de tailles de particules avec des débits d'injection du méthane autour de 87 mLn.min^{-1} et 50 mLn.min^{-1} respectivement.

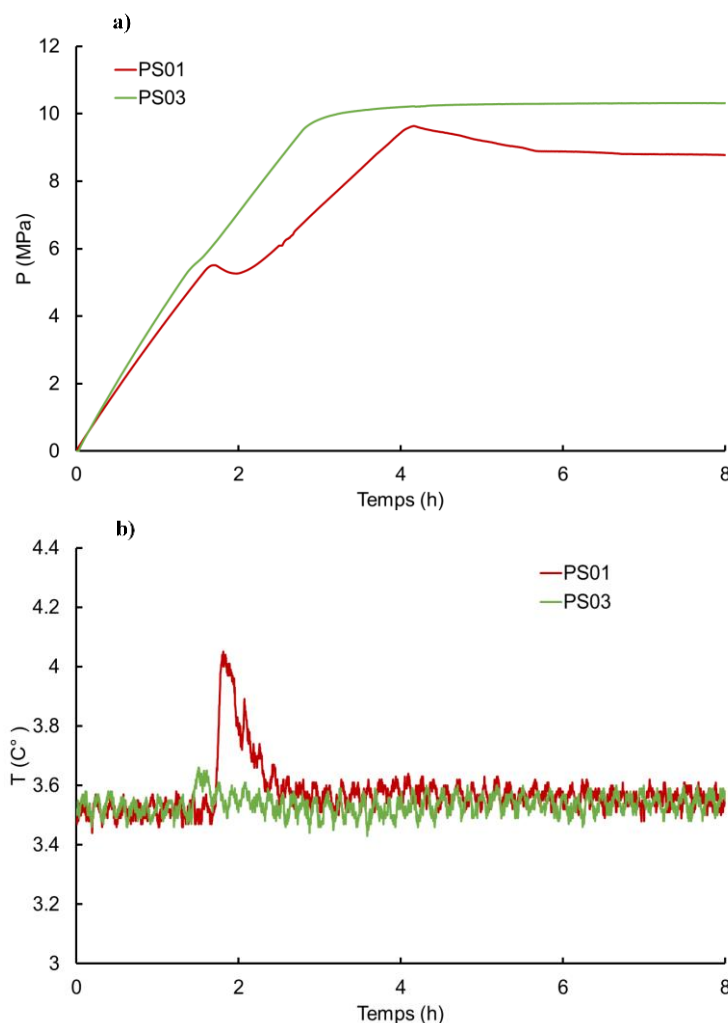


Figure A-2 : Évolution de la (a) pression et de la (b) température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) en fonction du temps durant la formation d'hydrates pour différentes classes de taille de particules ; le débit d'injection de méthane est autour de 87 mLn.min^{-1}

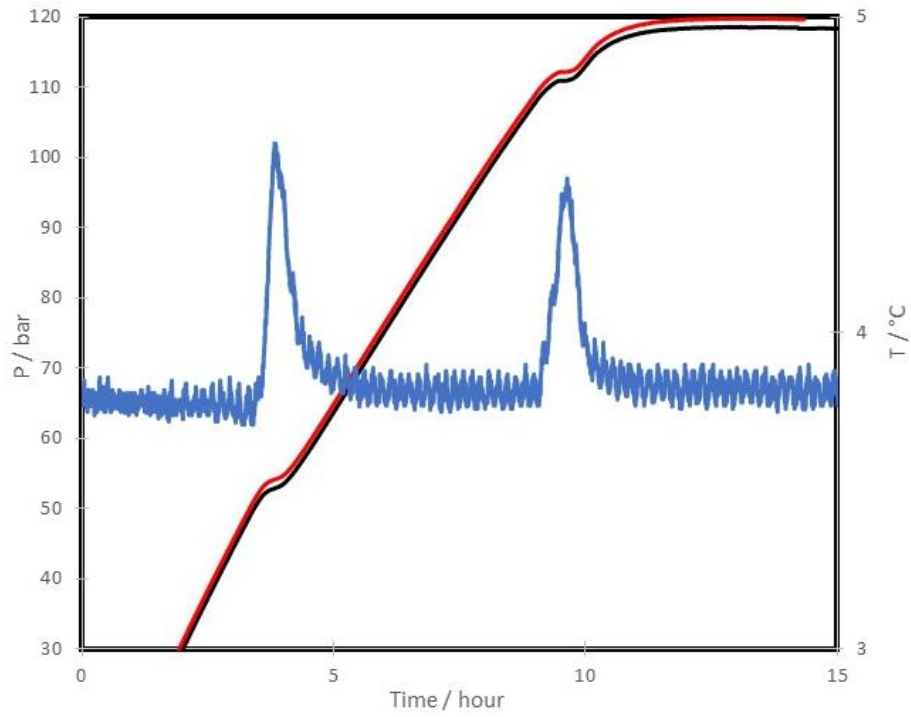


Figure A-3 : Évolution de la (a) pression et de la (b) température dans la cellule haute pression (dispositif n°1) en fonction du temps durant la formation d'hydrates pour différentes classes de taille de particules ; le débit d'injection de méthane est autour de 50 mL.n.min^{-1}

Annexe 3 Etude de sensibilité

- Etude de sensibilité sur le taux de conversion en eau dans la cellule HP (dispositif n 1)

Afin d'estimer l'écart relatif résultant du changement de la valeur de certaines variables (masse initiale d'eau, le Δt correspondant à la période de dissociation des hydrates, le débit de dépressurisation appliqué et le nombre d'hydratation utilisé dans cette étude (5,75)) sur le volume de méthane libéré et sur le taux de conversion en eau en hydrates, nous avons effectué une analyse de sensibilité en appliquant un pourcentage de variation pour chaque variable dans un intervalle de -10 % à 10 %. La Figure A-4 présente un exemple de calcul de sensibilité sur le taux de conversion de l'eau en hydrates dans du sable de Fontainebleau (80-450 μm) saturé en eau à 33%. Cette Figure A-3 montre un effet similaire des variables susmentionnées sur le taux de conversion de l'eau en hydrates. Une variation de $\pm 10\%$ sur les variables d'entrée induit un écart de $\pm 10\%$ sur le taux de conversion de l'eau en hydrates.

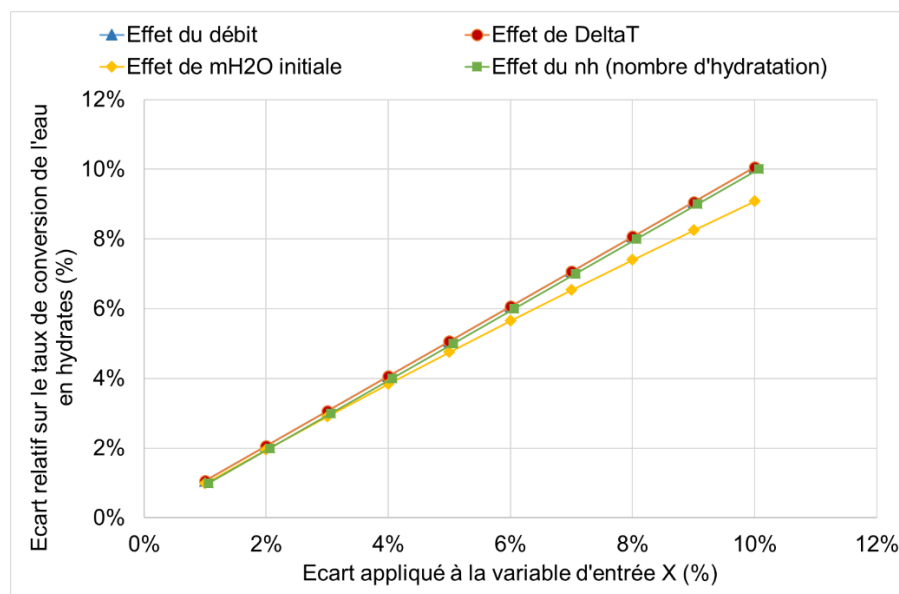


Figure A-4 : Analyse de sensibilité sur le taux de conversion de l'eau en hydrates pour un essai de formation et dissociation des hydrates de méthane dans du sable de fontainebleau saturé en eau à 33% dans la cellule HP

- Etude de sensibilité sur la fraction d'hydrates formés dans la cellule ATD (dispositif n 2)

Afin d'évaluer l'impact qu'aurait le changement de la valeur de certaines variables (Coefficient d'étalonnage, l'aire sous le pic ATD lors de la dissociation des hydrates, la masse d'eau initiale et la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau) sur la fraction d'hydrates formée, nous avons effectué une analyse de sensibilité en appliquant un pourcentage de variation pour chaque variable dans un intervalle de -10 % à 10 %. La Figure A-5 présente un exemple de calcul de sensibilité de la fraction d'hydrates formée dans du sable de Fontainebleau (80-450 μm) saturé en eau à 33%.

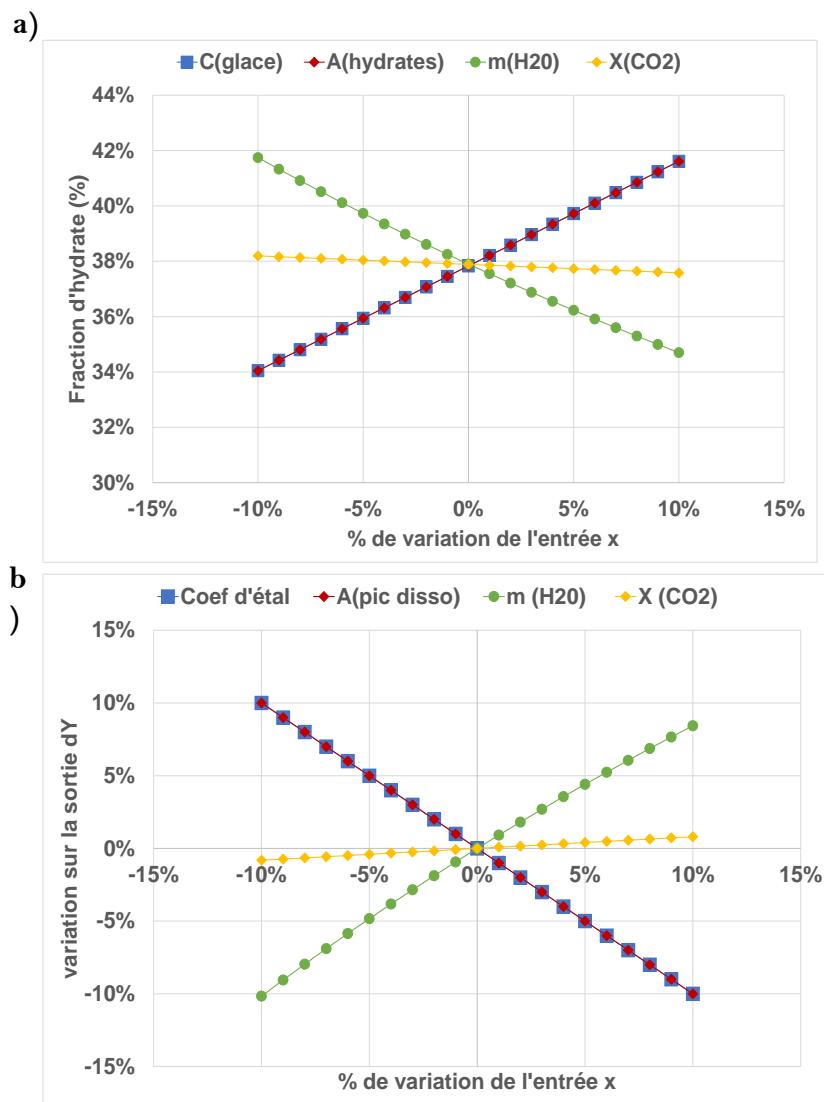


Figure A-5 : Analyse de sensibilité de la fraction d'hydrates formée pour un essai de formation et dissociation des hydrates de dioxyde de carbone dans du sable de fontainebleau saturé en eau à 33% dans le dispositif d'analyse thermique différentielle

D'après la Figure A-5, les résultats montrent un effet similaire du coefficient d'étalonnage et de l'aire sous le pic ATD de dissociation sur la fraction finale d'hydrates formée dans le milieu poreux. Dans un intervalle de variation de ces deux paramètres allant de -10 à +10 %, la fraction d'hydrates varie de ± 10 %. A contrario, les résultats montrent un très faible effet de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau sur la fraction d'hydrates formée. Lorsque la solubilité varie de -10 à +10 %, la fraction d'hydrates varie de ± 1 %.

