



HAL
open science

Impact des analogues sédimentaires et de la stœchiométrie sur la métastabilité structurale, la cinétique de formation et la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz : une étude physico-chimique combinant diffraction neutronique, spectroscopie Raman et calculs quantiques
Cyrielle Metais

► **To cite this version:**

Cyrielle Metais. Impact des analogues sédimentaires et de la stœchiométrie sur la métastabilité structurale, la cinétique de formation et la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz : une étude physico-chimique combinant diffraction neutronique, spectroscopie Raman et calculs quantiques. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD071 . tel-04620037

HAL Id: tel-04620037

<https://theses.hal.science/tel-04620037>

Submitted on 21 Jun 2024

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

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



Thèse de Doctorat de L'Université Bourgogne Franche-Comté
préparée à l'Institut UTINAM UMR CNRS 6213,
à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) CNRS UMR 5255
et à l'Institut Laue-Langevin (ILL)

École doctorale Carnot-Pasteur
Spécialité : Chimie-Physique

Par
Cyrielle MÉTAIS

**Impact des analogues sédimentaires et de la stœchiométrie
sur la métastabilité structurale, la cinétique de formation
et la sélectivité moléculaire des hydrates gaz : une étude
physico-chimique combinant diffusion neutronique,
spectroscopie Raman et calculs quantiques.**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 12 octobre 2021

Composition du Jury :

M. MICHOT Laurent	Directeur de recherche	PHENIX UPMC	Rapporteur
M. COASNE Benoît	Directeur de recherche	LiPhy	Rapporteur
M. JOUBERT Pierre	Professeur	UTINAM	Examinateur
Mme BOVE Livia	Professeur	UMPMC – La Sapienza	Examinatrice
Mme SIMON Aude	Chargé de recherche	LCPQ	Examinatrice
M. DESMEDT Arnaud	Directeur de recherche	ISM	Directeur de thèse
M. MARTIN-GONDRE Ludovic	Maître de conférence	UTINAM	Codirecteur de thèse
M. OLLIVIER Jacques	Chercheur	ILL	Codirecteur de thèse

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE 1 : LES HYDRATES DE GAZ

Introduction

- I. Structure, formation et propriétés des hydrates de gaz
 - a. Structure
 - b. Stabilité thermodynamique et métastabilité
 - c. Mécanisme et cinétique de formation
 - d. Interactions hôte-invité
 - e. Sélectivité moléculaire et occupation des cages
 - f. Diffusion moléculaire

- II. Les hydrates de gaz : occurrence naturelle
 - a. Les hydrates de gaz naturels terrestres
 - b. Les hydrates de gaz extraterrestres
 - c. Les sédiments naturels
 - d. Distribution des hydrates de gaz dans les sédiments

- III. Les analogues sédimentaires et leur influence sur les propriétés des hydrates de gaz : synthèse d'hydrates au laboratoire
 - a. Formation des hydrates en présence d'analogues sédimentaires
 - b. Équilibre thermodynamique des hydrates en milieu poreux
 - c. Influence du substrat sur la cinétique de formation des hydrates de gaz
 - d. Impact du substrat sur la sélectivité moléculaire

- IV. Démarche scientifique
 - a. Objectifs et contexte du travail de recherche
 - b. Systèmes d'intérêt
 - i. Analogues sédimentaires
 - ii. Hydrates de gaz

Conclusion

CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

- I. Approche expérimentale
 - a. Spectroscopie Raman
 - b. Diffraction des neutrons
 - c. Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

- II. Méthode de simulation

- a. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
 - b. Systèmes étudiés
 - c. Relaxation structurale
- III. Préparation des échantillons
- a. Description des montages expérimentaux
 - i. Formation des échantillons ex-situ
 - ii. Caractérisation par spectroscopie Raman
 - iii. Caractérisation par diffraction des neutrons
 - iv. Caractérisation par DNPA
 - b. Caractérisation des analogues sédimentaires
 - i. Synthèse des nanoparticules de silice
 - ii. Caractéristiques des billes de verre
 - iii. Porosimétrie à intrusion de mercure et saturation en eau
 - c. Protocoles expérimentaux
 - i. Échantillons pour les études ex-situ en Raman
 - ii. Échantillons pour les études in-situ en Raman
 - iii. Échantillons pour les études in-situ en diffraction des neutrons
 - iv. Échantillons pour les études in-situ en DNPA

CHAPITRE 3 : ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STABILITÉ STRUCTURALE DES HYDRATES PURS DE CO₂ ET N₂

- I. Introduction
- II. Études théoriques des hydrates de CO₂ et N₂ : résultats de la littérature
 - a. L'hydrate de CO₂
 - b. L'hydrate de N₂
 - c. L'utilisation de la DFT
- III. L'hydrate de CO₂
 - a. Propriétés structurales déterminées par DFT
 - b. Analyse de l'énergie potentielle et stabilité structurale
- IV. L'hydrate de N₂
 - a. Propriétés structurales déterminées par DFT
 - b. Analyse de l'énergie potentielle et stabilité structurale
- V. Conclusion

CHAPITRE 4 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES SÉDIMENTS SUR LA CINÉTIQUE DE FORMATION D'HYDRATES PURS ET MIXTES

- I. Introduction
- II. Cinétique de formation des hydrates purs de CO₂ et CH₄ et des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ avec et sans sédiments
 - a. Cinétique de formation des hydrates en absence de sédiments

- b. Cinétique de formation des hydrates en présence de sédiments
- III. Analyse qualitative
- a. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons
 - b. Évolution temporelle des structures
 - c. Cinétique de formation des hydrates
 - i. Effet de la taille des sédiments
 - ii. Influence du gaz ou mélange de gaz « invité »
 - iii. Effet de la pression
- IV. Caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles
- V. Modélisation des données de cinétique
- a. Description des modèles
 - i. Le « shrinking-core model » (SCM)
 - ii. Le modèle d'Avrami
 - iii. Le “boundary nucleation and growth model” (BNG)
 - b. Ajustement des données de cinétiques avec les différents modèles
 - c. Modification du modèle BNG et analyse des données
- VI. Conclusion

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA SÉLECTIVITÉ MOLÉCULAIRE DANS LES HYDRATES MIXTES CO₂-CH₄ ET CO₂-N₂ EN PRÉSENCE D'ANALOGUES SÉDIMENTAIRES

- I. Introduction
- II. Structure et sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes CO₂-CH₄ et CO₂-N₂
- a. L'hydrate mixte CO₂-CH₄
 - b. L'hydrate mixte CO₂-N₂
 - c. Influence des sédiments sur la sélectivité de ces deux hydrates mixtes
- III. Mesure de la sélectivité par spectroscopie Raman
- a. Sélectivité moléculaire
 - b. Signatures Raman des espèces étudiées
 - c. Valeurs de références des mélanges gazeux
- IV. Influence des analogues sédimentaires sur la sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄
- V. Conclusion

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

La première observation de clathrates hydrates de gaz date de 1934, lorsque Hammerschmidt a découvert que ces matériaux composés de glace et de gaz étaient à l'origine de l'obturation de conduits pétroliers [HAM 34]. Dès lors, l'étude de ces matériaux est devenue primordiale d'un point de vue industriel et les recherches sur les hydrates ont connu un grand essor. Notamment, des travaux datant du milieu du 20^{ème} siècle ont permis de résoudre leur structure [VON 49]. Ainsi, les hydrates de gaz sont des composés cristallins constitués à 85 % de molécules d'eau arrangées sous forme de cages dans lesquelles sont piégées des molécules de gaz. Plus tard, la découverte de gisements d'hydrates de gaz naturels sur Terre a contribué au développement des recherches fondamentales et appliquées du fait du nombre grandissant des applications potentielles de ces matériaux, en particulier dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Aujourd'hui, les hydrates de gaz constituent un domaine de recherche actif et étendu.

Les hydrates de gaz sont naturellement présents sur Terre. Outre leur formation non-souhaitée dans les conduits pétroliers, ils sont localisés dans le pergélisol et dans les sédiments des marges continentales, et sont dispersés à travers toute la surface de notre planète [KVE 01]. Bien que la quasi-totalité du pergélisol contienne des hydrates de gaz, 97 % des réservoirs d'hydrates de gaz naturels sont contenus dans les sédiments marins [YAN 19]. Les quantités importantes de méthane piégé dans ces gisements naturels confèrent aux hydrates un immense potentiel en tant que ressource d'énergie. À l'origine, les recherches menées sur les hydrates de gaz étaient concentrées sur la récupération du méthane piégé dans les gisements naturels [KOH 12, MAK 10, CHO 16, XU 15] ou sur les technologies de dissociation ou d'inhibition de la formation d'hydrates de gaz dans les pipelines pétroliers [HAM 39, SLO 08, KOH 11]. Au cours des cinquante dernières années, de nombreuses propositions ont été faites en vue d'utiliser les hydrates de gaz pour d'autres applications. Afin de répondre à la problématique environnementale liée aux émissions de gaz à effet de serre, il a été suggéré d'utiliser ces matériaux comme moyen de capture et de séquestration du CO₂ [BAB 15, DAS 15]. Il a aussi été proposé d'utiliser les gisements d'hydrates naturels pour récupérer le méthane tout en le remplaçant par du CO₂, piégeant de ce fait le CO₂ au fond des océans [YOO 04, GOE 06, KVA 15]. Des techniques de dessalement de l'eau ont également vu le jour [JAV 03, PAR 11, KAN 14]. Leur principe est simple : un réfrigérant est injecté dans l'eau salée, entraînant ainsi la formation d'hydrates de gaz. L'hydrate n'encapsulant pas les sels, les cristaux d'hydrates sont ensuite séparés de l'eau salée concentrée et l'eau pure est récupérée par fonte des hydrates. D'autres technologies basées sur l'utilisation des clathrates hydrates ont été développées en vue de technologies liées aux les systèmes de réfrigération [FOU 04, LI 10, DOU 13, SHI 13], à la séparation de gaz [LIN 07, CHA 10, ZHO 12, ZHO 13], au stockage et au transport de gaz tels que le méthane et l'hydrogène [MOR 03, THO 03, SUN 03, LEE 05, VEL 14, VEL 16a, VEL 16b], ou encore à l'industrie alimentaire [TAK 16]. C'est la capacité des hydrates de gaz à piéger sélectivement les gaz et à les comprimer qui a suscité l'intérêt pour leur utilisation dans les applications mentionnées ci-dessus.

Les hydrates de gaz présentent également un intérêt d'un point de vue astrophysique. En effet, les conditions thermodynamiques présentes dans de nombreux corps du Système solaire suggèrent que les hydrates pourraient exister ailleurs que sur Terre. Leur présence à la surface ou à l'intérieur de ces corps célestes pourrait permettre d'expliquer les différences d'abondances relatives mesurées de l'eau par rapport aux gaz ou des différents gaz. Ils joueraient ainsi un rôle dans les processus physico-chimiques et thermodynamiques à l'origine des atmosphères et des compositions internes de planètes et lunes comme Mars [PRI 06, THO 09, HER 11, MOU 13] et Titan [NIE 05, TOB 06, THO 08, MOU 11], de satellites glacés comme Encelade (lune de Saturne) [KIE 06, CHO 13] ou Europe (lune de Jupiter) [PRI 05, HAN 06], ou bien encore de comètes comme 67P/Churyumov-Gerasimenko [MOU 18]. Les clathrates hydrates - en particulier leur dissociation - pourraient également être à l'origine de plusieurs phénomènes géologiques observés à la surface de certains corps célestes, comme le terrain chaotique visible dans certaines régions à la surface de Mars [MAX 01, MOU 13] ou d'Europe [PRI 05, HAN 06], semblable à la formation des 'pockmarks' (phénomène d'expulsion et d'effondrement du fond des océans) observés sur Terre. De façon générale, les hydrates de gaz ont probablement participé à la formation d'une grande partie des planétésimaux dans le système solaire, lors du refroidissement de la nébuleuse. Ainsi, la formation d'hydrates de gaz constitue un des scénarios probables de formation des planètes et comètes, comme pour 67P/Churyumov-Gerasimenko [MAR 10, MAR 12, LEC 15, LUS 16].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet MI²C (« *Multiscale Investigations of the impact of Mineral Impurities on gas trapping within Clathrate Hydrates* ») financé par l'Agence Nationale de la Recherche. L'objectif de ce projet est d'étudier l'influence des sédiments sur les propriétés des hydrates de gaz, telles que la cinétique de formation, la stabilité structurale ou la sélectivité moléculaire. En effet, une observation commune aux hydrates de gaz terrestres et extraterrestres est qu'ils sont formés de manière prédominante, et naturelle, en présence de milieux glacés poreux (sous forme de poudre), éventuellement enrichis en minéraux, sels hydratés et/ou sédiments. Ainsi, ces impuretés minérales peuvent impacter de nombreuses propriétés des hydrates (cinétique, stabilité, capacité de stockage, sélectivité). Quelques travaux reportés dans la littérature ont déjà pu mettre en évidence des effets de différents substrats sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates [HEE 16, LEM 19] ou sur leur capacité de stockage [ZAN 12]. L'utilisation de milieu siliceux poreux a permis à Zanjani *et al.* [ZAN 12] d'augmenter la capacité de stockage et la sélectivité en méthane dans un hydrate mixte méthane-éthane-propane. Par ailleurs, en présence de sable naturel, majoritairement composé de silice, la cinétique de formation des hydrates est « accélérée » lorsque la taille des grains de sable est inférieure à 125 µm [HEE 16]. Ainsi, ces études montrent que la présence de particules sédimentaires influence les propriétés des hydrates de gaz. Cependant, de nombreux paramètres entrent en jeu dans l'étude de l'impact des sédiments sur la formation des hydrates. Les

sables naturels sont constitués de grains irréguliers pour lesquels la distribution en taille est très polydisperse. En sus de la morphologie, la granulométrie et la minéralogie peuvent jouer un rôle important. Toute étude physico-chimique des paramètres influençant la formation des hydrates de gaz est ainsi rendue difficile. Il est important de définir des systèmes modèles permettant de réduire les corrélations possibles entre les différents facteurs (morphologie, granulométrie et minéralogie par exemple) rentrant en jeu dans la formation des « hydrates sédimentaires ».

Pendant ce travail de thèse, plusieurs problématiques seront abordées. Tout d'abord, l'impact des sédiments va être limité à l'influence de la granulométrie et de la saturation initiale en eau sur la cinétique de formation des hydrates de gaz et la sélectivité moléculaires. Pour ce faire, les hydrates de gaz seront synthétisés en présence de particules de silice (composant majoritaire des sédiments naturel) sphériques et de tailles bien calibrées et monodisperses. Ces analogues permettent ainsi de s'affranchir des effets possibles dus à la morphologie et à la minéralogie des environnements naturels dans lesquels les hydrates sont formés. Les hydrates étudiés dans ce travail sont les hydrates purs de CO_2 et CH_4 , et les hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Les conditions thermodynamiques (P-T) de formation de ces quatre hydrates sont relativement proches, ce qui permet de s'affranchir des effets thermodynamiques dans cette étude. De plus, ils présentent un double intérêt. Le premier concerne les problématiques astrophysiques ou géophysiques du fait de l'abondance de ces différents gaz à la surface de nombreuses comètes et planètes. Le second intérêt concerne les technologies de capture/séquestration du CO_2 dans les fonds marins avec récupération du méthane, ou les technologies de séparation de gaz. Enfin, les molécules de CH_4 et N_2 sont toutes deux peu solubles dans l'eau contrairement au CO_2 qui est très soluble dans l'eau [KAY 86]. Afin de s'affranchir des effets de solubilité des gaz dans l'eau, les hydrates étudiés ont tous été formés à partir de la glace, ce qui a pour avantage d'éviter aussi les problèmes de reproductibilité des cinétiques de formation observées à partir de l'eau liquide [KOH 11]. Enfin, la dernière problématique abordée concerne la stabilité structurale des hydrates. Récemment, la problématique de la métastabilité structurale des hydrates de gaz a été mise en évidence. Des travaux ont montré qu'un hydrate peut subir une transition structurale dans le temps, passant ainsi d'une structure cinétiquement favorisée à une structure thermodynamiquement stable en l'espace de quelques heures à plusieurs mois suivant la molécule encapsulée [PET 18a, PET 19, ZHU 14]. Notamment, ces études ont permis de corrélérer le taux de remplissage des cages avec le type de structure formé. Comprendre la stabilité structurale est primordiale. Le rapport eau/gaz et le taux de remplissage en molécules gazeuses des cages d'un hydrate vont présenter d'importantes variations selon le type de structure clathrate formé. Ces variations sont à prendre en compte dans la capacité de stockage d'un gaz au sein d'un hydrate que ce soit pour les applications technologiques de capture/séparation ou pour la détermination de l'abondance naturelle d'une espèce gazeuse en milieu naturel extraterrestre.

Ce manuscrit se décompose ainsi en trois grandes parties. Les chapitres 1 et 2 exposent l'état de l'art et la méthodologie, respectivement, utilisés pendant ce travail de thèse. Les résultats de l'étude théorique de la stabilité structurale des hydrates sont présentés dans le chapitre 3. Les résultats des études expérimentales de la cinétique de formation des hydrates et de la sélectivité moléculaire sont présentés dans les chapitres 4 et 5, respectivement.

Le premier chapitre de résultats (chapitre 3) est dédié à l'étude théorique de la stabilité structurale des hydrates purs de CO_2 et N_2 . Le cas de l'hydrate de CO_2 est à priori simple. En effet, aucune métastabilité n'a été observée expérimentalement pour ce système et celui-ci conserve une même structure quel que soit le taux de remplissage des différents types de cages formant l'hydrate. Ce système représente un cas simple pour mettre en place la stratégie de calculs. Le cas de l'hydrate de N_2 est différent, et plus complexe. En effet, une métastabilité structurale de l'hydrate de N_2 a récemment été mise en évidence [PET 18a]. Celui-ci subit donc une transition structurale d'un type de structure clathrate (dit sI) vers un autre type de structure clathrate (dit sII) en à peine quelques jours. De plus, le faible encombrement stérique de la molécule de N_2 rend possible l'occupation multiple de certaines cages de l'hydrate. Pour rappel, l'occupation des cages joue un rôle important dans le type de structure formé [PET 18a, PET 19, ZHU 14]. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier, d'un point de vue théorique, la stabilité structurale de ces deux hydrates en fonction du taux de remplissage de l'hydrate en molécule gazeuse, afin d'aider à l'interprétation des observations expérimentales.

Le deuxième chapitre de résultats (chapitre 4) est dédié à l'étude de la cinétique de formation des hydrates de CO_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ en présence de nano- et microparticules de silice de différentes tailles allant de 70 nm à 210 μm . À ce jour, très peu d'études sur la cinétique de formation de ces différents hydrates de gaz à partir de la glace en présence de sédiments sont disponibles dans la littérature. Seules quelques études de la cinétique de formation des hydrates purs de CO_2 et CH_4 à partir de particules de glace sphériques, sans sédiments, sont disponibles [HEN 00, WAN 02, KUH 06, FAL 11, FAL 13]. L'utilisation de la diffraction des neutrons sur poudre permet de suivre la formation in-situ des différents systèmes étudiés. Une étude approfondie de la cinétique de formation de ces quatre hydrates de gaz à partir de la glace en présence de sédiments a été effectuée. De plus, l'influence de particules de silice submicrométriques a pu être sondée pour la première fois.

Enfin, le dernier chapitre de résultats (chapitre 5), est consacré à l'étude de la sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formé en présence de particules de silice. L'occupation des cages et la sélectivité moléculaire de ces deux hydrates formés sans sédiments ont fait l'objet de plusieurs études dans la littérature [BEL 18, EVE 15, YOO 06, PET 18c, CHA 18]. Les résultats montrent globalement que le CO_2 est préférentiellement encapsulé au sein de ces deux hydrates

mixtes et qu'il occupe majoritairement un type de cage de l'hydrate. Cependant, peu de données sont disponibles concernant ces hydrates en présence de particules sédimentaires. Des travaux récents ont mis en évidence que la minéralogie du sédiment impacte fortement la sélectivité dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-N₂ par rapport au même hydrate formé sans sédiments [LEM 19]. Ces résultats montrent toutefois que le CO₂ reste préférentiellement encapsulé au sein de l'hydrate. Ainsi, la sélectivité moléculaire dans ces deux hydrates mixtes en présence de sédiments constitue un champ de recherche encore peu exploré. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la saturation en eau, pour une taille de particules de silice donnée, sur la sélectivité moléculaire et de comparer les résultats à ceux de la littérature obtenus sans sédiments.

CHAPITRE 1 :

LES HYDRATES DE GAZ

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 1 : LES HYDRATES DE GAZ

Introduction

- V. Structure, formation et propriétés des hydrates de gaz
 - a. Structure
 - b. Stabilité thermodynamique et métastabilité
 - c. Mécanisme et cinétique de formation
 - d. Interactions hôte-invité
 - e. Sélectivité moléculaire et occupation des cages
 - f. Diffusion moléculaire

- VI. Les hydrates de gaz : occurrence naturelle
 - a. Les hydrates de gaz naturels terrestres
 - b. Les hydrates de gaz extraterrestres
 - c. Les sédiments naturels
 - d. Distribution des hydrates de gaz dans les sédiments

- VII. Les analogues sédimentaires et leur influence sur les propriétés des hydrates de gaz : synthèse au laboratoire
 - a. Formation des hydrates de gaz en milieu poreux
 - b. Équilibre thermodynamique des hydrates en milieu poreux
 - c. Influence du substrat sur la cinétique de formation des hydrates
 - d. Impact du substrat sur la sélectivité moléculaire
 - e. Granulométrie

- VIII. Démarche scientifique
 - a. Objectifs et contexte du travail de recherche
 - b. Systèmes d'intérêt
 - i. Analogues sédimentaires
 - ii. Hydrates de gaz

Conclusion

Introduction

Il existe une forme solide de l'eau qui en apparence est semblable à de la glace mais dont certaines propriétés structurales et physico-chimiques diffèrent : il s'agit des clathrates hydrates de gaz. Le terme « clathrate », qui tire son origine du grec ancien et signifie « fermeture », désigne un composé d'inclusion dans lequel une molécule dite « invitée » est enfermée dans une cage formée par un réseau de molécules dites « hôtes ». Dans le cas d'un clathrate hydrate, ce sont des molécules d'eau - liées entre elles via des liaisons hydrogène - qui forment les cages au sein desquelles sont piégées des petites molécules de gaz (fig. 1). Le terme « clathrate hydrate de gaz » est le nom correct qui devrait être utilisé pour désigner ce type de matériau, mais en pratique, il est plus communément appelé « hydrate de gaz » ou « clathrate hydrate » ou encore plus simplement « hydrate ». Dans la suite du manuscrit, chacun de ces termes pourra être utilisé pour nommer ce composé.

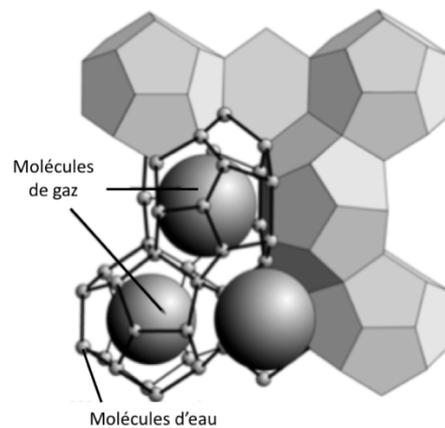


Figure 1: Représentation de la structure d'un clathrate hydrate de type I montrant l'inclusion de molécules de gaz (grosses sphères) dans des cages formées par les molécules d'eau (petites sphères). Les molécules d'eau sont liées entre elles via des liaisons hydrogène. [MAS 10]

Afin de permettre au lecteur de mieux appréhender les différentes caractéristiques de ces hydrates de gaz, ce premier chapitre a pour but d'établir une base bibliographique qui lui permettra d'avoir en main toutes les clés pour comprendre les enjeux et objectifs de ce travail de thèse. Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée aux généralités sur les hydrates de gaz et donnera un aperçu des différentes propriétés structurales et physico-chimiques qui leurs sont propres. La deuxième partie sera dédiée à l'étude des hydrates, naturels ou synthétiques, en milieu poreux. Enfin, la dernière partie de ce chapitre aura pour but de positionner mon travail de thèse parmi les travaux de la littérature, en détaillant le contexte de la présente étude, les systèmes envisagés et ses objectifs.

I. Structure, formation et propriétés des hydrates de gaz

Depuis la découverte de l'hydrate de chlore en 1811 par Sir Humphry Davy [DAV 11], ces composés formés d'eau et de gaz ont piqué la curiosité de quelques scientifiques qui ont alors voulu

savoir quelles autres espèces chimiques étaient capables de former de tels composés, une fois associées à de l'eau. Leurs travaux, au cours du XIX^{ème} siècle, ont permis de dresser une liste conséquente de molécules capables de former des hydrates : des espèces inorganiques comme le Cl₂, Br₂ ou SO₂, mais aussi des espèces organiques telles que CH₄, C₂H₆ et C₃H₈, et bien d'autres encore (PH₃, H₂S, Ar, etc...). Ces premières recherches sur les hydrates avaient pour intérêt d'en déterminer la composition et les propriétés. Ce n'est qu'après la découverte en 1934 par Hammerschmidt que les hydrates de gaz sont responsables des bouchons obstruant les lignes de transmission de gaz naturel [HAM 34] que les recherches sur ces matériaux ont connu un grand essor, du fait de leur nouvel intérêt dans le domaine industriel. Toutes les études menées sur ces matériaux permettent aujourd'hui d'avoir une vision d'ensemble sur les propriétés structurales et caractéristiques physico-chimique des hydrates de gaz. Cette première partie a donc pour but d'établir un état de l'art général sur les propriétés des clathrate hydrates.

a. Structure

Les clathrate hydrates, ou hydrates de gaz, sont des solides cristallins nanoporeux constitués majoritairement de molécules d'eau (85%). L'eau est arrangée sous forme de cages via un réseau de liaisons hydrogène. À l'intérieur de ces cages, diverses espèces moléculaires, dont les molécules de gaz telles que le méthane (CH₄) ou le dioxyde de carbone (CO₂), peuvent être piégées. Dans un tel composé, on parle de réseau *hôte* pour désigner la sous-structure aqueuse et de molécules *invitées* pour désigner les espèces piégées dans les cages. Les interactions entre molécules hôtes et invitées sont de type van der Waals, et ce sont elles qui assurent la stabilité du système [HAS 06]. On peut trouver différents types de molécules invitées au sein d'une même structure hydrate, on parle alors d'*hydrate mixte*.

Les deux structures d'hydrates de gaz les plus communes ont été identifiées grâce à des expériences de diffraction des rayons X au milieu du XX^{ème} siècle [VON 49]. Ces deux structures cristallines sont appelées type I (noté sI) et type II (noté sII) et sont représentées sur la [figure 2](#).

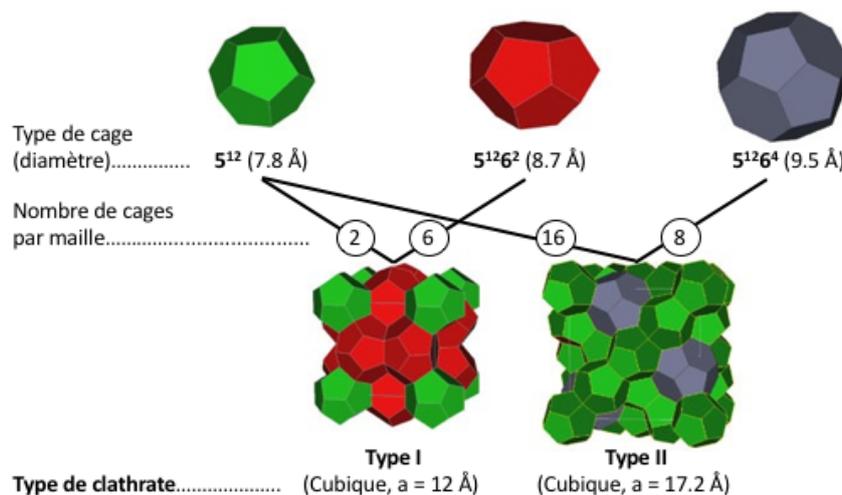


Figure 2: Représentation schématique des deux principales structures d'hydrates de gaz : sI et sII. Les sommets des cages correspondent aux atomes d'oxygène et les arêtes aux atomes d'hydrogène. (Adapté de [DES 12]).

La structure de type I est une maille cristalline cubique de paramètre de maille $a = 12 \text{ \AA}$. La maille élémentaire est constituée de 46 molécules d'eau formant 8 cages. Ces cages sont formées par assemblage de différents polygones plans formés par les molécules d'eau et leurs liaisons hydrogène [SLO 08]. Une structure de type I comporte deux types de cages : la cage dodécaédrique 5^{12} , nommée ainsi car elle est formée par 12 pentagones, et la cage tétradécaédrique $5^{12}6^2$, formée par l'association de 12 pentagones et 2 hexagones. Une maille élémentaire de type I est constituée de deux petites cages 5^{12} et six grandes cages $5^{12}6^2$. La structure de type II est une maille cristalline cubique face centrée de paramètre de maille $a = 17,2 \text{ \AA}$. Elle est constituée de 136 molécules d'eau formant 24 cages : 16 petites cages 5^{12} et 8 grandes cages hexadécaédriques $5^{12}6^4$, formées par 12 pentagones et 4 hexagones. Pour simplifier l'écriture et la désignation de ces cages, par la suite les petites cages 5^{12} seront notées *SC* (pour « *Small Cage* ») et les grandes cages $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ seront notées *LC* (pour « *Large Cage* »). Il existe une troisième structure hydrate assez commune, la structure H, qui est une maille hexagonale. Cependant, cette structure n'ayant pas fait l'objet d'études pendant cette thèse, elle ne sera pas considérée dans ce manuscrit. Les propriétés structurales des hydrates de type I (sI) et II (sII), et la constitution de leurs cages, sont récapitulées dans le [tableau 1](#).

De nombreuses molécules de gaz sont connues pour former des hydrates de gaz. Il y a notamment des hydrocarbures légers tels que le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6) ou le propane (C_3H_8) qui présentent un intérêt pratique pour l'industrie pétrolière mais également le dioxyde de carbone (CO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) concernés par les technologies de séparation et/ou de stockage de gaz, ou encore d'autres molécules telles que le diazote (N_2) et le monoxyde de carbone (CO) qui présentent davantage d'intérêt d'un point de vue astrophysique. La structure d'un matériau peut être identifiée au moyen de la diffraction (neutron et/ou rayon X).

Type de structure	sI		sII	
Type de cage	SC	LC	SC	LC
Structure cristalline	Cubique		Cubique face centrée	
Paramètres de maille	a = 12 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		a = 17,2 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Nombre H ₂ O/maille	46		136	
Remplissage idéal ^a	X:5,75H ₂ O		X:5,66H ₂ O	
Description de la cage	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
Nombre de cages/maille	2	6	16	8
Rayon moyen ^b (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73
Variation du rayon ^c (%)	3,4	14,4	5,5	1,73
Nombre H ₂ O/cage	20	24	20	28

Tableau 1: Propriétés structurales des hydrates de type I (sI) et II (sII) et de leurs cages [SLO 08]. ^a Ce remplissage correspond à un remplissage simple de toutes les cages de la maille. ^b Le rayon moyen de la cage varie en fonction de la température, de la pression et de la nature de la molécule invitée. ^c La variation du rayon correspond à la variation de distance entre les atomes d'oxygène et le centre de la cage. Une petite variation indique une plus grande symétrie sphérique.

De nombreuses expériences de diffraction ont été menées sur les hydrates afin d'identifier le type de structure formé par chaque molécule invitée. Elles ont montré que la nature de la molécule invitée, ainsi que les conditions thermodynamiques de formation (pression et température) influent sur le type de structure formé (sI ou sII) [SLO 08, BRO 17]. Tout d'abord, la forme et la taille de la molécule invitée vont avoir une influence sur le type de cage occupé et ainsi sur la structure qui sera formée. Par exemple, il a été montré que les petites molécules comme Ar, Kr ou N₂ ont tendance à former un hydrate de type II car elles stabilisent mieux les SC qui sont beaucoup plus nombreuses dans la structure sII que dans la structure sI [DAV 84]. Cependant, des études plus récentes tendent à montrer que le paramètre pilotant le type de structure formé est associé au remplissage des grandes cages [PET 19, MET 21]. En effet, dans le cas des petites molécules comme Ar, Kr ou N₂ les grandes cages de la structure sII peuvent être doublement occupées. De plus, une molécule comme le propane formera également un hydrate de type II du fait de sa taille relativement importante qui ne lui permet de remplir que les LC de la sII [SLO 08]. De manière générale, des molécules dont la taille est comprise entre 3,8 Å (argon) et 6,5 Å (cyclobutane) pourront former soit la sI, soit la sII [DAV 71]. La pression et la température de formation de l'hydrate vont aussi influencer sur le type d'hydrate formé et sur le volume de la maille. Certains gaz sont capables de former les deux types de structures, mais celles-ci sont stables dans des conditions différentes de pression et température. De plus, des variations de température peuvent engendrer des

variations du volume des cages, et donc par extension du volume de la maille. Ces points seront abordés plus en détail par la suite.

b. Stabilité thermodynamique et métastabilité

Contrairement aux aspects cinétiques de la formation des clathrate hydrates, les aspects thermodynamiques sont mieux connus. Comprendre les propriétés thermodynamiques des hydrates de gaz est indispensable pour n'importe quelle application industrielle, comme par exemple pour éviter la formation de bouchons d'hydrates dans des pipelines en s'assurant de rester hors de la zone de stabilité de l'hydrate, ou au contraire pour être en mesure de contrôler sa dissociation, mais aussi plus simplement pour synthétiser un hydrate de gaz au laboratoire. Pour qu'un clathrate hydrate se forme, il faut les quatre ingrédients suivants : des molécules de gaz en quantité suffisante, de l'eau (à l'état solide, liquide ou gazeux), une température relativement basse (<323 K) et une haute pression (de 2 à 1000 MPa typiquement). En effet, les hydrates de gaz sont des composés qui se forment dans des conditions particulières de pression et température [SLO 08]. Beaucoup d'études ont été menées sur l'équilibre thermodynamique des hydrates de gaz et ont permis d'établir les courbes d'équilibre de tous les hydrates connus aujourd'hui [MAR 64, SEO 01, SUG 02, GOE 06, SLO 08, KHA 16].

La [figure 3](#) montre un exemple de courbe d'équilibre thermodynamique pour des hydrates purs de méthane (en rouge) et propane (en bleu). Ce diagramme montre que les conditions thermodynamiques de formation d'un hydrate de propane sont plus douces que pour un hydrate de méthane, puisque l'hydrate de propane se forme à plus basse pression que l'hydrate de méthane pour une température donnée. Cependant, bien que la stabilité d'un hydrate soit dépendante de la température et de la pression, elle dépend également de la composition de la phase gazeuse. En effet, en ajoutant ne serait-ce qu'une petite quantité d'un autre gaz dans la phase gazeuse, cela va avoir pour effet de déplacer la courbe d'équilibre de l'hydrate pur. Cet effet peut être promoteur, c'est-à-dire que la zone de stabilité de l'hydrate s'agrandit et celui-ci peut être formé dans des conditions plus douces de pression et température.

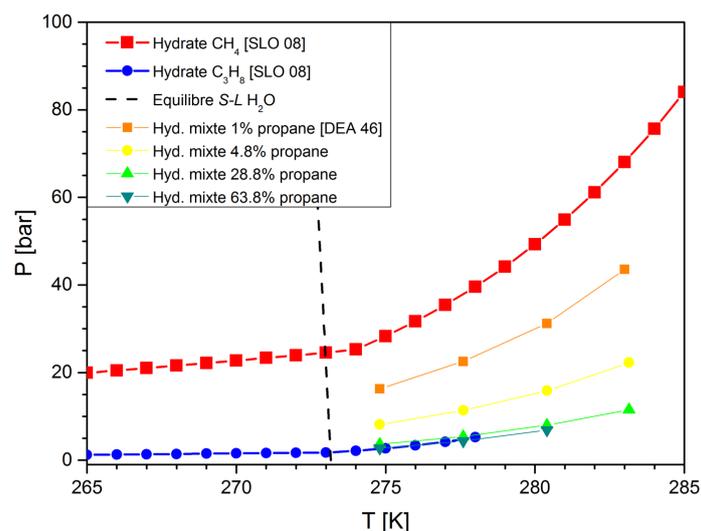


Figure 3 : Courbes d'équilibre P-T des hydrates purs de méthane (en rouge) et propane (en bleu) [SLO 08] et d'un hydrate mixte méthane-propane à différentes compositions de la phase gazeuse [DEA 46]. Le trait noir en pointillés représente la courbe d'équilibre solide-liquide de l'eau.

Cela s'illustre par un décalage vers les basses pressions et les hautes températures de la courbe d'équilibre. Au contraire, l'effet peut être inhibiteur et dans ce cas, la zone de stabilité de l'hydrate est réduite et la courbe est décalée vers les hautes pressions et basses températures. Les courbes d'équilibre d'un hydrate mixte méthane-propane obtenues pour différentes compositions de la phase gazeuse sont également représentées sur la figure 3. D'après ces courbes, on observe bien l'effet promoteur du propane sur l'hydrate de méthane [KOH 11]. Plus la quantité de propane ajoutée dans la phase gazeuse augmente, plus la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte se rapproche de celle du propane. De plus, on voit bien que l'ajout d'une petite quantité (<30%) de propane est suffisante pour augmenter la zone de stabilité de l'hydrate. D'autres espèces comme CO₂, H₂S ou C₂H₆ ont également cet effet promoteur sur la stabilité de l'hydrate de méthane et peuvent servir à augmenter sa zone de stabilité [KOH 11, SLO 08]. Certains mélanges peuvent aussi entraîner un changement de structure de l'hydrate. C'est le cas dans l'exemple de l'hydrate mixte méthane-propane. En effet, l'ajout de propane va entraîner une transition de la structure sI vers la sII car les molécules de propane ne peuvent occuper que les LC de la structure sII [DEA 46]. Cependant, dans le cas d'un mélange CH₄-CO₂ dont les hydrates purs forment tous deux la structure sI, l'hydrate mixte se forme lui aussi en structure sI [UCH 05, EVE 15]. La composition de la phase aqueuse peut également être modifiée par l'ajout de sels ou de méthanol par exemple, pour inhiber la formation de l'hydrate (déplacement de la courbe à plus haute pression et plus basse température) [HAM 39, DEA 46, BON 49]. Ainsi, l'ajout de certaines espèces en phase gazeuse ou en phase condensée peut permettre de contrôler et d'ajuster la zone de stabilité de l'hydrate considéré, en fonction du but recherché : inhiber ou promouvoir la formation de l'hydrate.

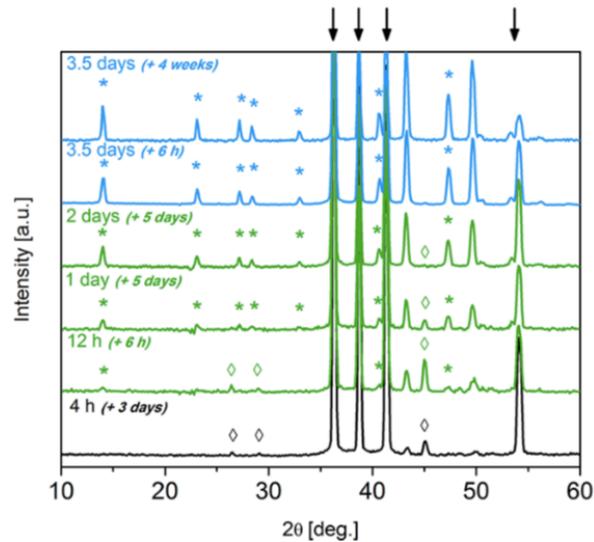


Figure 4 : Évolution dans le temps de la structure d'un hydrate de N_2 formé à partir d'une poudre de glace (D_2O) à 260 K pressurisée à 200 bar. Le temps de pressurisation (et de stockage dans de l'azote liquide) est indiqué sur chaque diffractogramme. Les pics de Bragg marqués par des losanges, des astérisques et des flèches sont représentatifs de la sI, de la sII et de la glace hexagonale, respectivement. [PET 18a]

Il est nécessaire d'évoquer un point important qui concerne la métastabilité de la structure d'un hydrate. En effet, on observe chez quelques hydrates une tendance à subir une transition structurale de la sI vers la sII [HAF 69, ZHU 14, PET 18a, PET 19]. Cette transition peut être due à des variations de la composition de la phase gazeuse comme dans l'exemple ci-dessus de l'hydrate mixte méthane-propane, ou à des changements de conditions thermodynamiques de formation, comme dans le cas des hydrates purs d'oxyde de triméthylène ou de cyclopropane [HAF 69]. Ces cas correspondent à une transition structurale « standard ». Elle peut tout aussi bien être liée au mécanisme de formation de l'hydrate, auquel cas la structure évolue simplement dans le temps d'une structure sI à une structure sII. C'est le cas par exemple de l'hydrate de CO : la structure sI est cinétiquement favorisée et commence à se transformer au bout de 5 semaines (dans les mêmes conditions thermodynamiques, à savoir à pression et température constantes) en structure sII – forme thermodynamiquement stable de l'hydrate. Cette transformation est totale après 17 semaines [ZHU 14, PET 19]. Le même type de comportement est également observé dans le cas de l'hydrate de N_2 , pour lequel la transition sI-sII a lieu en à peine quelques jours, comme le montre la figure 4 [PET 18a]. Cette transition structurale sI-sII dans le cas de molécules comme CO et N_2 s'explique par le taux d'occupation des cages. En effet, comme précisé ci-dessus, les petites molécules ont tendance à mieux stabiliser les SC que les LC [DAV 84] qui sont plus nombreuses dans la structure sII (16 SC) comparé à la structure sI (2 SC). Cependant, elles ont aussi la capacité d'occuper doublement les LC [PET 19]. Cette double occupation stabilise davantage les LC de la structure sII qui sont plus grandes que celles de la structure sI [PET 19, MET 21].

c. Mécanisme et cinétique de formation

Comprendre les aspects cinétiques de la formation d'un hydrate représente un grand challenge dont le but ultime est d'élucider leur mécanisme de formation. Étudier le comportement cinétique de la formation d'un hydrate de gaz est complexe et sa compréhension à l'échelle moléculaire reste encore un champ de recherche important. La formation d'un hydrate de gaz à partir d'un mélange gaz - eau liquide est un processus de cristallisation pouvant être décrit en deux étapes : la *nucléation* d'hydrates et la *croissance* de ces noyaux d'hydrates. Pour illustrer l'idée de la formation d'un hydrate de gaz de manière plus intuitive, la [figure 5](#) montre une courbe typique de consommation de gaz pendant le processus de formation de l'hydrate à partir de l'eau liquide, où le taux de consommation de gaz représente le taux de formation de l'hydrate [[YIN 18](#)]. La première phase correspond à la période de nucléation de l'hydrate. Elle est caractérisée par un temps d'induction qui varie en fonction de l'expérience réalisée. Les étapes 2, 3 et 4 correspondent à différentes phases du processus de croissance de l'hydrate. Dans la région 2, une croissance très rapide de l'hydrate se produit, pendant laquelle une grande quantité de gaz est incorporée au sein de l'hydrate. Au fur et à mesure que l'hydrate se forme, les molécules d'eau et de gaz sont consommées, ainsi le taux de formation de l'hydrate diminue progressivement avec le temps pour finalement s'aplatir à la fin du processus de formation, qui correspond à la région 3. L'état stable atteint dans la région 4 peut être dû à la consommation complète de l'un ou l'autre des réactifs (c'est-à-dire l'eau ou le gaz) à l'intérieur de l'enceinte où a lieu la formation de l'hydrate, ou bien à la limitation du transfert de masse des espèces moléculaires (eau ou gaz) vers l'interface de formation de l'hydrate, qui se traduit par de faibles forces motrices et un taux de formation d'hydrate faible.

Au fil des ans, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées dans le but d'élucider ces mécanismes de nucléation et croissance des hydrates de gaz et tenter de comprendre les aspects cinétiques de la formation des hydrates [[BIS 96](#), [ENG 87a](#), [ENG 87b](#), [YIN 18](#), [KHU 17](#), [KE 19](#)]. Un bref aperçu des travaux réalisés est proposé dans la suite de ce manuscrit.

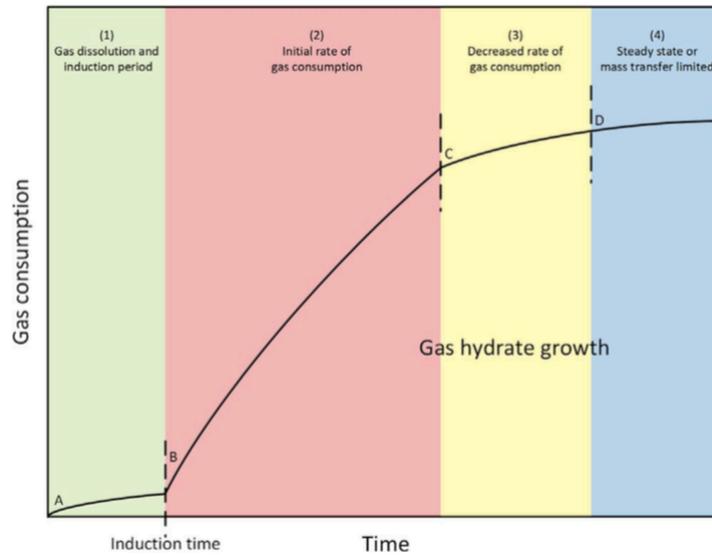


Figure 5 : Schéma typique de la consommation de gaz pendant la formation d'un hydrate de gaz. La phase 1 correspond à la nucléation de l'hydrate, les phases 2, 3 et 4 correspondent à différentes étapes du processus de croissance de l'hydrate. [YIN 18]

La première étape de la formation d'un hydrate est la nucléation. Il s'agit d'un processus au cours duquel des petits clusters d'eau et de gaz se développent et se dispersent jusqu'à obtenir une taille critique qui leur permettra de croître de manière continue. Cette étape de nucléation est un phénomène stochastique - difficile à prévoir. La nucléation est caractérisée par un temps d'induction qui correspond au temps à partir duquel la croissance de l'hydrate se fait de manière spontanée. En pratique, il est associé à des observables expérimentales : baisse de pression, consommation de gaz, hausse de température, voire observation visuelle de cristaux d'hydrates. Ce temps d'induction varie en fonction des conditions expérimentales (forces motrices plus ou moins élevées, formation après une dissociation : « effet dit mémoire ») et est difficilement reproductible. Pour une même expérience répétée plusieurs fois au laboratoire, ce temps d'induction peut varier de quelques minutes à plusieurs heures, voire plusieurs jours [KOH 11]. De plus, la nucléation se produit à une échelle microscopique (impliquant des dizaines de milliers de molécules) [MUL 93]. Les échelles de temps et d'espace qui caractérisent ce processus sont trop petites, rendant difficile son observation expérimentale. La simulation moléculaire devient alors un outil indispensable pour établir les différents modèles établis de nucléation et ainsi aider à mieux comprendre ce phénomène [KHU 17, KE 19]. Malgré la difficulté d'observer ce phénomène expérimentalement, de simples observations macroscopiques de la formation des hydrates de gaz permettent d'extraire des paramètres essentiels caractérisant ce phénomène et utilisés comme base pour valider les simulations moléculaires. Bien que le temps d'induction ne soit ni reproductible, ni prédictible, dans chaque cas la formation de l'hydrate a été observée à l'interface eau-gaz. Plusieurs études, que ce soit dans le cas de l'hydrate de CO₂ [KIM 93, FUJ 94, HIR 95, MOR 98] ou de l'hydrate de méthane [HUO 01, ØST 01, TAY 07] ont confirmé cette observation. Outre le fait qu'à l'interface l'énergie libre de Gibbs diminue, elle présente également de très fortes concentrations de molécules

hôtes et invitées requises pour la formation de l'hydrate. Puisque la nucléation des hydrates de gaz semble se produire à l'interface eau-gaz, les simulations de dynamique moléculaire se sont concentrées sur cette interface et à ce jour, différents modèles de nucléation des hydrates ont pu être établis. La première image conceptuelle de la nucléation d'un hydrate est le mécanisme de l'*agrégat labile* (« labile model ») [SLO 91, CHR 94]. Ce modèle repose sur l'hypothèse qu'il existe déjà dans l'eau liquide pure des structures en forme d'anneau. La dissolution du gaz dans l'eau va entraîner le réarrangement de ces anneaux autour des molécules de gaz de façon à former des cages – approximant des cages de type 5¹². Ces cages vont ensuite s'agglomérer jusqu'à atteindre une taille critique et permettre ainsi la nucléation. Le deuxième modèle, l'*hypothèse de nucléation à l'interface* [LON 94, KVA 96], est une variation du modèle de l'agrégat labile. D'après cette hypothèse, les molécules de gaz sont transportées vers l'interface où elles s'adsorbent à la surface de l'eau et cette adsorption peut se produire dans une cavité partiellement formée. Puis les cages d'eau vont se former complètement autour des espèces adsorbées et se développer du côté vapeur de l'interface et finir par s'agréger entre elles petit à petit. De plus récentes simulations réalisées à l'interface eau-hydrocarbure ont permis d'étayer une nouvelle hypothèse dite de *structuration locale* (« local structuring ») [RAD 02, MOO 03] dans laquelle des fluctuations thermiques sont à l'origine d'une organisation locale des molécules invitées qui induit la structuration des molécules d'eau autour de ces dernières. Lorsque le nombre de molécules invitées ordonnées est suffisamment grand, les clusters hôte-invitée vont se réarranger et déclencher la cristallisation de l'hydrate. Le modèle le plus récent est le mécanisme de *formation de « blob »* (figure 6) [JAC 10a, JAC 10b]. Un blob est un précurseur amorphe riche en gaz au sein duquel des cages amorphes d'hydrate se forment et se dissolvent continuellement jusqu'à ce qu'un cluster de cages atteigne une taille critique. Il s'agit donc d'un mécanisme de nucléation en deux temps, allant de la formation de noyaux amorphes métastables à la cristallisation de l'hydrate. Dans ces modèles de nucléation, considérer la solubilité de la molécule invitée a son importance. En effet, Jacobson *et al.* [JAC 10b] ont montré que la formation de blob en présence de molécule hydrophobe est un événement rare, ce qui limite le taux de nucléation comparée à une molécule hydrophile. Cependant, leur temps de vie est plus long que pour les blobs avec des molécules hydrophiles.

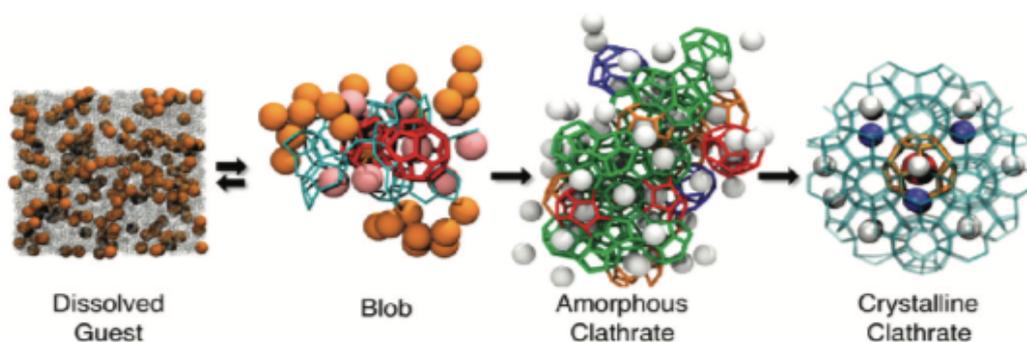


Figure 6 : Schématisation du mécanisme de formation de « blob » proposé par Jacobson *et al.* [JAC 10b].

Quelques simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées afin d'étudier la nucléation en milieu poreux ou au contact d'une surface [CHA 88, BAI 11, YAN 16a]. Généralement, la formation d'hydrates en présence d'une surface solide ou d'un milieu poreux est plus rapide qu'en solution seule [CHA 88]. En effet, l'utilisation d'un milieu poreux permet d'augmenter la surface spécifique de réaction, d'améliorer les propriétés de transport de masse et d'obtenir de meilleurs taux de conversion en hydrate. Deux études de la formation d'un hydrate de CO₂ sur une surface de silice hydroxylée [BAI 11] et de la formation d'un hydrate de méthane dans une solution liquide en contact avec une couche d'argile [YAN 16a] ont montré que la nucléation avait tendance à se produire à la surface de la couche de silice ou d'argile, qui ont un effet stabilisant. Les molécules de gaz diffusent vers la surface de la silice ou de l'argile, qui favorisent la formation de semi-cages qui vont ensuite croître dans la région de la solution. Yan *et al.* [YAN 16a] auraient également observé la formation de l'hydrate de méthane dans les nanopores de l'argile. L'ensemble de ces études sur la nucléation d'un hydrate soulève la complexité d'un tel phénomène stochastique.

Immédiatement après l'étape de nucléation, le processus de croissance commence. Cette étape consiste en une incorporation importante de gaz dans la phase hydrate et l'agglomération des particules en pleine croissance. La croissance des hydrates de gaz est considérée comme un phénomène interfacial complexe, qui implique une distribution multi-composante (eau, gaz et hydrate) dans plusieurs phases (aqueuse, gazeuse et hydrate) à plusieurs niveaux (échelle moléculaire et échelle macroscopique) [BIS 96]. À l'échelle macroscopique, le taux de croissance des hydrates de gaz a été quantifié à partir de mesures de pression et température qui ont permis de calculer le taux de consommation du gaz, ainsi que par d'autres techniques de visualisation directe de l'épaisseur et de la morphologie de la couche d'hydrate. Comme pour la nucléation, de nombreux modèles de croissance d'hydrates ont été développés à l'échelle microscopique [YIN 18, KE 19]. Ils sont basés sur trois facteurs principaux : a) la cinétique de croissance intrinsèque, c'est-à-dire la cinétique de réaction, à la surface des hydrates [ENG 87a, ENG87b], b) le transfert de masse de l'eau et des molécules invitées vers la surface de croissance [SKO 94, MOH 12, HER 99, TUR 09], et c) le transfert de chaleur liée à la formation de l'hydrate (réaction exothermique) loin de la surface de croissance [UCH 99, FRE 01, MOR 01, MOC 06, MEI 15]. Les modèles développés dépendent souvent des conditions expérimentales de formation de l'hydrate (type d'hydrate, type de réacteur, type de technique de formation), de la technique utilisée pour quantifier le taux d'hydrate formé (mesure de P ou T, saturation, épaisseur de la couche d'hydrate, etc...) et du type de modèle de croissance choisi (thermodynamique, phénomène de surface, diffusion moléculaire, etc...) [YIN 18]. Ainsi, il n'existe pas de modèle uniforme et les modèles développés sont beaucoup trop nombreux pour être tous détaillés dans ce manuscrit. La majorité de ces modèles considère une croissance d'hydrate à partir de l'eau liquide.

Comme nous le verrons par la suite, les échantillons d'hydrates étudiés au cours de mes travaux de thèse ont été formés à partir de la glace. Au cours de ces deux dernières décennies, plusieurs études ont été menées sur la formation d'hydrate à partir de la glace, et plus précisément à partir de poudres ou de particules de glace [HEN 00, WAN 02, STA 03, GEN 04, KUH 06, FAL 11, FAL 13, ZHA 20]. Former un hydrate de gaz à partir de la glace présente quelques avantages. Tout d'abord, la surface de la glace peut être plus facilement quantifiée que l'interface eau-gaz dans un modèle. De plus, la formation de l'hydrate à partir de la glace est « facilitée » du fait de la plus grande stabilité des liaisons hydrogène en comparaison avec l'eau liquide ; cela conduit à des cinétiques différentes de celles obtenues à partir de l'eau liquide [SLO 91]. De plus, il est admis de manière générale qu'à des températures proches du point de fusion de la glace, on trouve une couche d'eau quasi-liquide (« Quasi-liquid layer », notée QLL) à la surface de la glace [FLE 62], rendant possible l'adsorption de molécules comme l'azote [ADA 67] ou des alcanes [ORE 69] similaire à celle qui se produit à la surface de l'eau liquide. Dans le cas de la formation d'hydrate de gaz à partir de la glace, les modèles développés sont basés sur une combinaison de transfert de masse et de réactivité chimique. Plus précisément, c'est le modèle de noyau rétrécissant (« shrinking-core model », noté SCM) à caractère cinétique limité par la diffusion, qui a été le plus largement adopté pour établir une corrélation avec les données expérimentales. La [figure 7](#) illustre la formation d'un hydrate à partir de particules de glace. La réaction de clathration a lieu à la surface de la particule de glace qui est en contact avec le gaz. Des patches d'hydrate se forment sur la surface de la particule de glace et grandissent jusqu'à la recouvrir entièrement. Puis la formation de l'hydrate se poursuit grâce à la diffusion des molécules de gaz vers l'interface glace-hydrate au cœur des particules, ou par la diffusion des molécules d'eau vers l'interface gaz-hydrate. En effet, Zhao *et al.* [ZHA 20] ont montré que la croissance de la coquille d'hydrate qui se forme autour de la particule de glace a bien lieu au niveau des deux interfaces, bien que la croissance interne soit plus rapide que la croissance externe.

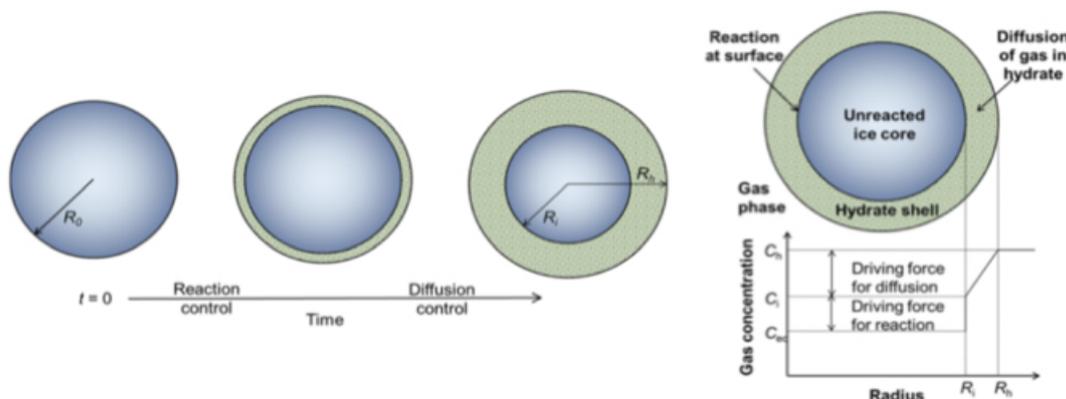


Figure 7 : Schéma illustrant la formation d'un hydrate à partir d'une particule de glace. Plus la coquille d'hydrate s'épaissit, plus la formation de l'hydrate passe d'un mécanisme contrôlé par la réaction à un mécanisme contrôlé par la diffusion. [ZHA 20]

Henning *et al.* [HEN 00] et Wang *et al.* [WAN 02] ont étudié la cinétique de formation d'un hydrate de CO₂ et de méthane, respectivement, à la surface de grains de glace. Leurs travaux ont permis de développer un modèle qui permet de mesurer quantitativement le taux d'hydrate formé et qui est bien adapté quand le phénomène de diffusion est limitant. Un autre modèle, tenant compte du fait que la cinétique pouvait être contrôlée soit par la diffusion des espèces moléculaires à travers la couche d'hydrate, soit par la cinétique de la réaction de clathration, en fonction des étapes de formation correspondantes, a été développé par Staykova *et al.* [STA 03]. Kuhs *et al.* [KUH 06] ont étendu le travail de Staykova *et al.* [STA 03] et présenté un modèle amélioré de croissance d'hydrate en étudiant la cinétique de formation d'un hydrate de méthane à partir de particules de glace sphériques polydisperses. Ce modèle tient compte de la taille des particules, ce qui peut résulter en différent taux de conversion de la glace en hydrates. Ils ont montré que le processus de diffusion ne devenait limitant qu'au-delà de 263 K, et qu'en dessous de cette température, la réaction de clathration peut tout aussi bien dominer la formation de l'hydrate que la diffusion [KUH 06]. D'autres travaux ont également contribué à améliorer ce modèle pour considérer les deux phénomènes potentiellement limitant [FAL 11, FAL 13]. Enfin, Susilo *et al.* [SUS 07] ont utilisé une stratégie différente pour étudier la cinétique de formation d'un hydrate de méthane à partir de la glace. Dans leurs travaux, ils ont utilisé les équations d'Avrami [AVR 39, AVR 40] pour ajuster les données correspondant à la phase de croissance rapide de l'hydrate et le SCM développé par Henning *et al.* [HEN 00] pour la phase de croissance contrôlée par la diffusion. Toutes ces études ont permis de confirmer l'applicabilité d'un SCM pour décrire le taux de croissance des hydrates de gaz sous un régime contrôlé par le transfert de masse. La cinétique de formation des hydrates à partir de la glace est une problématique étudiée pendant ma thèse. Ces modèles seront ultérieurement détaillés dans le manuscrit.

d. Interactions hôte-invitée

Un clathrate hydrate est une structure spécifique de la glace qui ne peut exister qu'en présence de molécules de gaz capables de combler les cavités de la structure aqueuse. En effet, c'est bien la présence de ces molécules invitées qui permet de stabiliser l'ensemble de la structure. Cependant, la stabilisation de l'hydrate n'est pas due à des liaisons covalentes entre les molécules invitées et les molécules d'eau formant le réseau hôte. Les molécules invitées sont libres de se mouvoir à l'intérieur des cages, et ce sont les forces de dispersions de van der Waals entre ces molécules invitées et les molécules d'eau formant les cages qui sont responsables de la stabilisation de la structure hydrate.

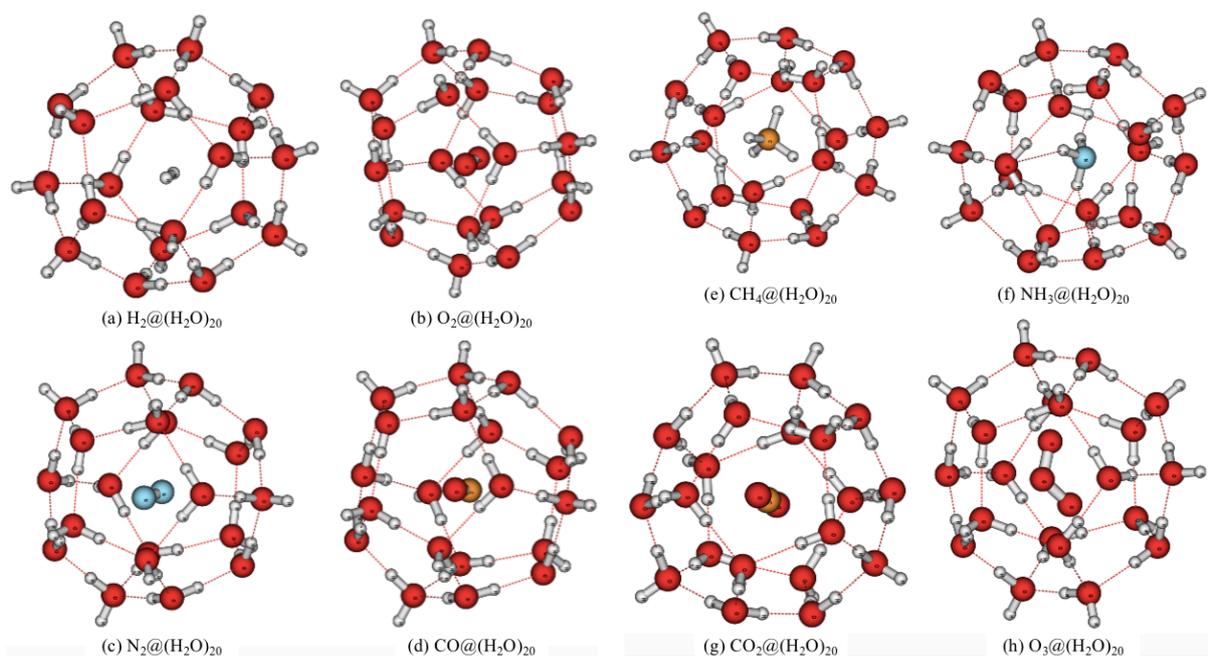


Figure 8 : Représentation schématique de la géométrie des complexes obtenus à partir des différentes molécules invitées étudiées et la petite cage 5^{12} constituée de 20 molécules d'eau ($(\text{H}_2\text{O})_{20}$). Adapté de [KUM 14].

La force de ces interactions intermoléculaires attractives varie d'une molécule invitée à une autre. En effet, des calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité (notée DFT pour « *density functional theory* ») ont été réalisés dans le but d'étudier les interactions hôte-invité entre une petite cage 5^{12} et la molécule piégée à l'intérieur [KUM 14]. Diverses espèces invitées ont été considérées, telles que H_2 , O_2 , CO , N_2 , CO_2 , CH_4 , O_3 ou encore NH_3 . La figure 8 offre une représentation de la géométrie de chacun des complexes 'petite cage 5^{12} - molécule invitée' considérés. Les énergies d'interactions intermoléculaires hôte-invité ont été calculées et les résultats montrent que la molécule de CO_2 forme le complexe hôte-invité le plus stable ($E_{\text{int}} = -7,16$ kcal/mol) tandis que la molécule de H_2 constitue le complexe le moins stable ($E_{\text{int}} = -1,28$ kcal/mol). De même, l'énergie d'interaction entre une molécule de CO_2 et les molécules d'eau constituant la cage est plus importante que l'interaction entre CH_4 et H_2O [KUM 11, KUM 14].

Les calculs par DFT sont adaptés pour étudier les interactions moléculaires caractéristiques des hydrates de gaz [BUR 12]. Cependant, le plus gros enjeu est la capacité de la DFT à bien représenter les forces de dispersion de type van der Waals [COX 14, ENG 15]. À ce jour, de nombreuses méthodes ont été développées pour tenter de comprendre et reproduire au mieux ces interactions [KLI 12, KUM 14, ROM 10]. Beaucoup de travaux sont menés afin d'évaluer plusieurs fonctionnelles sur le calcul des énergies d'interactions intermoléculaires hôte-invité [COX 14, KUM 14, PET 19, MET 21]. Par ailleurs, Ikeda *et al.* [IKE 00] se sont intéressés à l'effet du désordre dynamique des molécules invitées sur la structure du réseau hôte en étudiant des hydrates de CO_2 et Xe par diffraction des neutrons. Leurs résultats montrent que la maille cristalline d'hydrate subit une déformation plus importante lorsque les

cages sont occupées par les molécules de CO₂. En effet, le paramètre de maille de l'hydrate de CO₂ est inférieur à celui de l'hydrate de xénon pour des températures comprises entre 5 K et 225 K, et devient supérieur au-delà de cette température. Le CO₂ possède un diamètre de van der Waals légèrement supérieur à celui du xénon (4,7 et 4,4 Å respectivement). Cependant, cette différence de taille n'explique pas le fait que la maille d'hydrate de CO₂ soit plus petite que celle de l'hydrate de xénon à basse température. Les auteurs ont expliqué les différences observées grâce au mouvement de rotation (isotrope à basse T ou anisotrope à haute T) des molécules de CO₂ au sein des cages. Ainsi, la plus grande expansion thermique observée dans le cas de l'hydrate de CO₂ est attribuée aux plus fortes interactions entre la sous-structure hôte et les molécules de CO₂ [IKE 00]. Co-inclure plusieurs espèces au sein de l'hydrate peut également avoir un effet sur sa structure, comme l'ont montré les travaux de Desmedt *et al.* [DES 15] dans lesquels l'inclusion de molécules d'acide perchlorique dans un hydrate de tétrahydrofurane (THF) de structure II a entraîné un rétrécissement de la maille comparée à celle d'un hydrate pur de THF. Cette contraction est due à l'insertion des anions perchlorate dans les LC, dont le volume de van der Waals est inférieur à celui de la molécule de THF. Une analyse de la stabilité énergétique par DFT a également montré que l'hydrate mixte était davantage stabilisé du fait des interactions électrostatiques [DES 15]. Ainsi, toutes ces études montrent bien l'influence de la nature de la molécule invitée sur les interactions moléculaires impliquées dans un clathrate hydrate.

Cette différence d'interaction hôte-invité qui varie d'une molécule invitée à une autre peut se traduire dans la position et/ou l'orientation de cette dernière au sein des cages [IGA 10, PEF 17]. En effet, l'association de la dynamique moléculaire (notée MD) à la diffusion quasi-élastique des neutrons (notée QENS) a permis d'étudier la dynamique des molécules de THF au sein des cages d'un hydrate de type II et ont mis en évidence une orientation préférentielle de la molécule de THF associée à l'existence de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et la molécule invitée [PEF 17]. Des expériences de diffraction des neutrons réalisées à basse température (de 10 à 200 K) ont permis d'étudier le mouvement de la molécule de CO₂ au sein des cages d'un hydrate de type I. Les résultats ont montré que, bien que l'atome de carbone de l'espèce invitée reste localisé au centre de la cage, quel que soit le type de cage considéré, la rotation des atomes d'oxygène autour de ce dernier est différente en fonction du type de cage. Ainsi, dans une SC, la rotation des atomes d'oxygène autour de l'atome de carbone s'effectue librement, tandis que dans une LC, elle est clairement orientée et s'effectue le long du plan parallèle aux facettes hexagonales de la cage [IGA 10]. Hiratsuka *et al.* [HIR 12] ont utilisé la dynamique moléculaire *ab initio* afin de calculer les spectres vibrationnels des molécules de méthane confinées dans les cages d'un hydrate de type I en simulant une maille complète avec toutes ses cages occupées. Les résultats ont révélé une séparation distincte des fréquences de vibrations des modes d'élongation C-H symétrique et antisymétrique des molécules de méthane dans les SC et les LC [HIR 12]. Ces fréquences d'élongation observées sont liées à la position du méthane dans les cages et aux modifications de la distribution des longueurs des liaisons C-H résultant des interactions avec les

molécules d'eau. Ainsi, les fréquences de vibrations des espèces invitées reflètent leur environnement moléculaire. Expérimentalement, l'enclathration des molécules invitées à l'intérieur des cages de l'hydrate se traduit par un décalage vers les basses fréquences de leurs fréquences vibrationnelles comparées à leurs signatures en phase gazeuse [SUM 97] (figure 10). Ainsi, étudier les signatures spectroscopiques des molécules piégées dans un hydrate fournit des informations sur les interactions hôte-invitée, mais aussi sur l'occupation des cages. En effet, puisque l'environnement moléculaire d'une espèce invitée varie en fonction du type de cage qu'elle occupe (LC ou SC), la signature spectroscopique associée à l'occupation de ces cages sera différente. Cette différence est liée à l'effet de confinement de la molécule dans la cage qui influe sur la distance entre espèce invitée et cage hôte ainsi que sur la distance de liaison entre les atomes qui constituent la molécule encapsulée [HIR 12]. La force de l'interaction hôte-invitée varie d'une SC à une LC ce qui engendre différentes fréquences de vibrations de la molécule piégée.

Ainsi, il existe diverses techniques, à la fois théoriques (DFT, MD), et expérimentales (QENS, spectroscopie Raman ou Infra-Rouge), qui permettent d'étudier les interactions hôte-invitée caractéristiques des hydrates de gaz. Toutes les études évoquées ci-dessus montrent bien la complémentarité de ces différents outils quant à l'étude et la compréhension des interactions moléculaires existant dans les clathrate hydrates.

e. Sélectivité moléculaire et occupation des cages

Les hydrates de gaz sont des composés non-stœchiométriques qui peuvent être stables en ayant certaines cages vacantes. Cependant, pour que l'hydrate soit stabilisé, un nombre suffisant de ses cages doit être occupé. Ainsi, la composition d'un hydrate n'est jamais vraiment fixe. En effet, le rapport des molécules hôtes/invitées varie d'une molécule invitée à une autre, mais aussi en fonction des conditions de formation (P-T) de l'hydrate. Dans l'étude de l'occupation des cages d'un hydrate, qu'il soit pur ou mixte, on définit ce qu'on appelle la *sélectivité moléculaire*. Ce terme désigne l'encapsulation préférentielle dans un type de cage par rapport à un autre (SC vs LC) ou d'une espèce moléculaire par rapport à une autre (hydrates mixtes). Cette sélectivité est un paramètre clé quand on considère des hydrates mixtes et la comprendre est essentiel pour rendre plus efficaces les processus de séparations de mélanges de gaz, ou de piégeage sélectif. Tout comme l'occupation directe des cages, elle dépend des conditions de formation et de la nature de la molécule invitée (encombrement stérique et solubilité) [ROE 07]. L'occupation des cages et la sélectivité moléculaire constituent ainsi deux enjeux importants dans la compréhension de la formation et de la stabilité des hydrates de gaz, comme évoqué précédemment.

Tout d'abord, l'encombrement stérique est un facteur qui influe sur l'occupation d'un type de cage. En effet, certaines molécules possédant une taille relativement importante, comme le tétrahydrofurane (THF) ou le propane (C_3H_8) ne pourront occuper que les LC de la structure sII [DEA 46, SLO 08]. Dans le cas des petites molécules comme Ar, N_2 , O_2 ou encore CO, leur taille favorise la stabilisation des SC [DAV 84], mais leur permet également d'occuper doublement les LC de la structure sII [ITO 01, VAN 01a, VAN 01b, CHA 02, PET 19]. La figure 9 montre le lien entre la taille de la molécule invitée et le type de cage qu'elle occupe, et indique également la structure préférentiellement adoptée pour chaque espèce moléculaire. D'après la figure 9, des molécules de taille moyenne, c'est-à-dire des molécules dont la taille est comprise entre environ 4 et 6 Å auront plutôt tendance à former une structure de type I, bien qu'elles puissent aussi former la sII car elles peuvent occuper tous les types de cages [DAV 71]. Il faut également noter que si une espèce chimique peut occuper plusieurs types de cages, cela ne signifie pas forcément que toutes les cages d'un même type seront remplies. Par exemple, des études expérimentales ont montré que le CO_2 occupe la totalité des LC de la sI mais seulement une partie des SC [FLE 88, SUM 97, IKE 99, UDA 01]. Cependant, il ne peut y avoir d'hydrate dont seules les SC seraient occupées : une molécule capable d'occuper les SC pourra également s'insérer dans les LC [SLO 08]. Par contre, il est possible de remplir un type de cage avant l'autre. Des calculs Monte-Carlo ont été réalisés sur des hydrates purs de CO et N_2 à différentes températures comprises entre 50 et 150K et ont montré que les SC étaient toujours remplies en premier, avant les LC, indépendamment de l'espèce invitée et de la température [PAT 18]. Expérimentalement, cela a aussi été montré par spectroscopie Infra-Rouge dans le cas d'un hydrate de méthane [DAR 10].

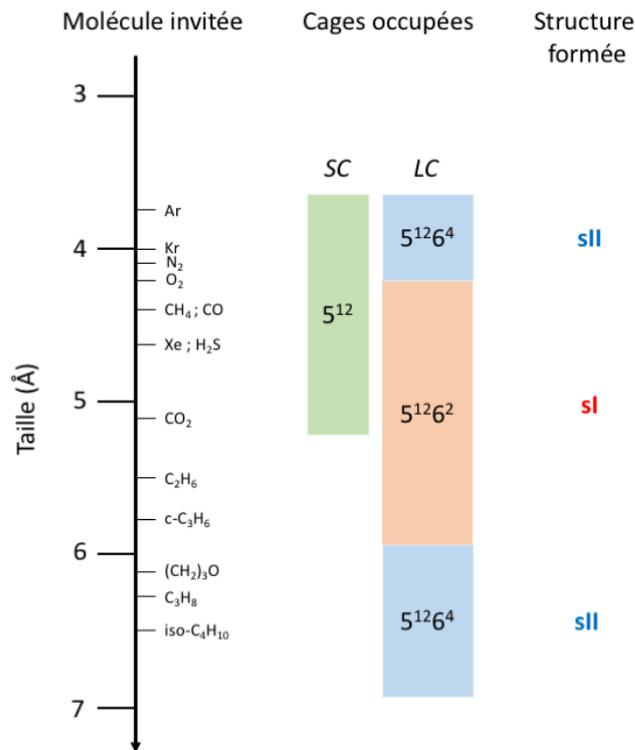


Figure 9 : Diagramme reliant la taille de la molécule invitée avec le type de cage qu'elle occupe. Considérant des hydrates purs, la structure préférentielle formée pour chaque espèce est indiquée à droite. (Adapté de [SLO 08]).

Lors de la formation d'un hydrate à partir de l'eau liquide, il faut également prendre en compte la solubilité en phase aqueuse de l'espèce moléculaire invitée. En effet, la formation d'un hydrate sera favorisée dans le cas d'une molécule très soluble dans l'eau. C'est notamment le cas du CO₂ qui possède une grande solubilité dans l'eau (1,69 g/L à 295 K et 1 bar [KAY 86]) et qui forme l'hydrate de type I en à peine quelques heures [SLO 08]. De plus, la formation de l'hydrate de CO₂ va également être favorisée lorsqu'il est mélangé à une espèce chimique beaucoup moins soluble dans l'eau, comme le N₂ (0,019 g/L à 295 K et 1 bar [KAY 86]) [YOO 06]. Ainsi, la solubilité du gaz dans l'eau est un paramètre important à prendre en compte lors de la formation d'hydrates à partir d'eau liquide.

La pression de formation de l'hydrate influe également sur l'occupation des cages. Plus la pression augmente, plus il y a de molécules de gaz présentes pour former l'hydrate et plus le remplissage des cages augmente. Par exemple, le remplissage des LC augmente avec la pression dans le cas d'un hydrate de méthane [SHI 02, NAK 99] ou de CO₂ [NAK 98]. De plus, pour des pressions supérieures à 30 MPa, une occupation multiple des LC de la sII peut se produire. Cette occupation multiple est possible dans le cas des plus petites molécules. Des calculs de dynamique moléculaire ont montré l'occupation multiple des LC dans le cas d'un hydrate d'argon [ITO 01] ou d'azote [VAN 01a, VAN 01b], et des expériences de diffraction des neutrons [CHA 02, KUH 97] et de spectroscopie Raman [SAS 03, PET 18a, PET 18b] ont également mis en évidence l'occupation double des LC dans le cas de l'hydrate d'azote.

Ainsi, diverses techniques expérimentales sont disponibles pour déterminer l'occupation des cages d'un hydrate. Tout d'abord, la diffraction des rayons X et des neutrons sont deux techniques expérimentales très efficaces qui permettent de caractériser la structure d'un hydrate de gaz in-situ pendant sa formation, dans des conditions de haute pression et basse température. Elles permettent, grâce à un affinement Rietveld de la structure de l'hydrate formé, d'accéder au taux de remplissage de chacun des types de cages. C'est ainsi que Chazallon *et al.* [CHA 02] et Kuhs *et al.* [KUH 97] ont pu remonter à l'occupation des cages dans un hydrate de N₂ de type II, montrant que l'occupation des cages de ce dernier varie de 60 à 100% dans le cas d'une SC, et de 80 à 130% dans le cas d'une LC. Il est possible ensuite d'utiliser la spectroscopie Raman afin de mesurer des occupations relatives de cages. En effet, comme évoqué plus haut, c'est une technique adaptée pour sonder l'occupation des cages d'un hydrate puisque la signature Raman d'une molécule piégée au sein d'une SC est différente de celle piégée au sein d'une LC.

Prenons l'exemple de l'hydrate de méthane, dont les fréquences de vibrations sont parfaitement identifiées, notamment grâce aux travaux de Sum *et al.* [SUM 97]. Leurs travaux de caractérisation d'un hydrate de méthane par spectroscopie Raman ont permis de montrer que les molécules de CH₄ occupent les deux types de cage qui composent la structure I. En effet, la **figure 10** illustre le fait que le signal du méthane encapsulé au sein de l'hydrate est décalé à plus basse fréquence que le signal du méthane en phase gazeuse. De plus, la bande caractéristique du signal du méthane dans l'hydrate est divisée en deux pics qui correspondent chacun à l'occupation de l'un des deux types de cages. Ainsi, le pic à 2915 cm⁻¹ correspond à l'occupation des SC et celui à 2905 cm⁻¹ à l'occupation des LC. Pour aller plus loin, Sum *et al.* [SUM 97] ont également étudié les signatures Raman du méthane piégé dans un hydrate de structure sI et de structure sII en formant des hydrates mixtes CH₄/CO₂ et CH₄/THF, respectivement.

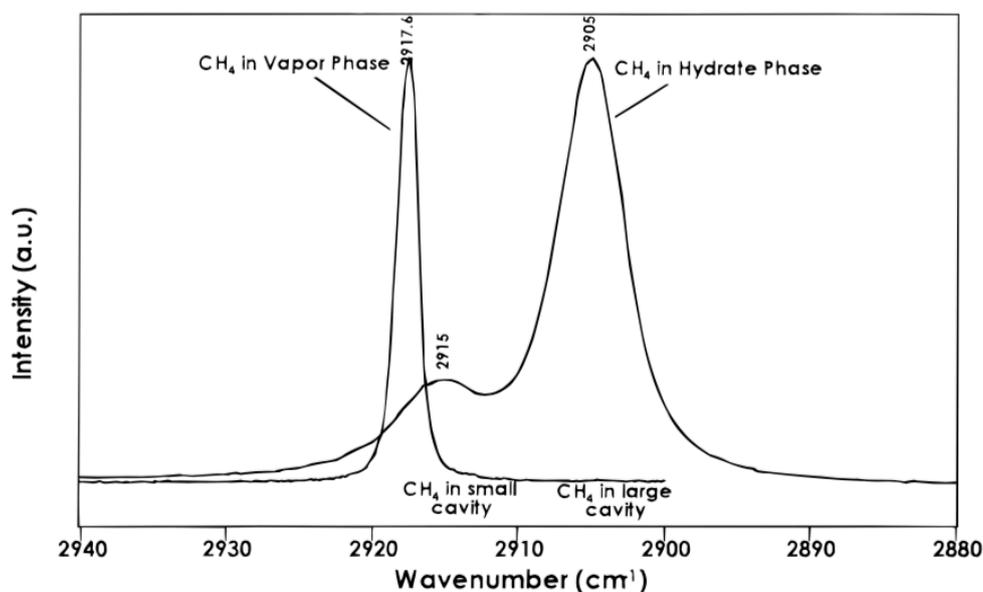


Figure 10 : Spectre Raman du mode d'élongation symétrique du CH_4 en phase hydrate et en phase gazeuse à 33,6 bar et 281,7 K. La bande du CH_4 en phase hydrate est divisée en deux pics qui correspondent à l'insertion du CH_4 dans les deux types de cages (SC et LC) de l'hydrate de type I. [SUM 97]

La figure 11 met en évidence la variation de fréquences de vibrations en fonction du type de structure hydrate formé. Dans le cas de l'hydrate mixte CH_4/CO_2 qui forme également une structure sI, les fréquences de vibrations ne sont pas décalées par rapport à celles de l'hydrate de méthane pur. Par contre, dans le cas de l'hydrate mixte CH_4/THF qui forme une structure sII, on observe bien un décalage en fréquence du signal du méthane piégé dans les LCs, ce qui est normal puisque la LC de la sI est une cage $5^{12}6^2$ et celle de la sII est une cage $5^{12}6^4$, légèrement plus grande que la première. Cependant, on observe aussi un décalage pour les SCs. Bien que les SCs des deux structures soient des cages 5^{12} , leurs tailles ne sont pas strictement identiques et donc l'environnement moléculaire de la molécule de méthane n'est pas le même au sein des SCs de la sI que celui dans les LCs de la sII. Enfin, ces travaux montrent que le méthane est capable d'occuper à la fois les SCs et les LCs, quelle que soit la structure formée. Dans le cas d'un hydrate de N_2 , l'occupation multiple des LCs de la structure sII est également visible en Raman et la fréquence associée se situe entre celles de l'occupation simple des LCs et des SCs [SAS 03].

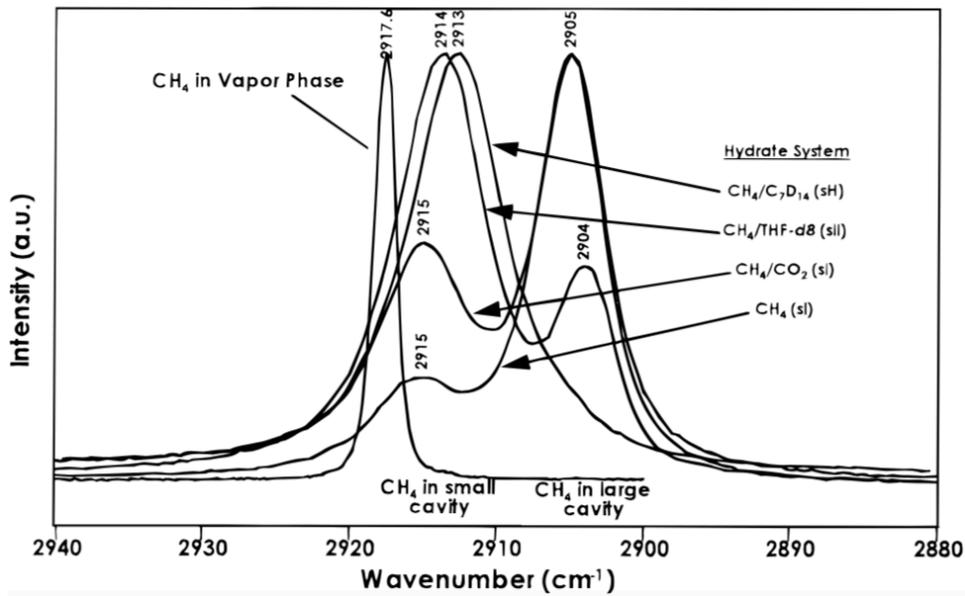


Figure 11 : Comparaison des spectres Raman du mode d'élongation symétrique du CH_4 au sein d'un hydrate de type I (hydrate pur de CH_4 ou hydrate mixte CH_4/CO_2), de type II (hydrate mixte CH_4/THF). [SUM 97]

La signature en spectroscopie Raman du CO_2 se compose de deux bandes principales issues de la résonance de Fermi entre le mode d'élongation symétrique ν_1 et l'harmonique du mode de déformation ν_2 [LAL 01]. La figure 12 représente les spectres Raman du CO_2 gazeux et du CO_2 encapsulé. Comme dans le cas du méthane, l'enclathration du CO_2 entraîne un décalage des signatures vibrationnelles vers les basses fréquences (1382 et 1277 cm^{-1}) par rapport à la phase gazeuse (1389 et 1286 cm^{-1}). Par contre, contrairement au méthane, aucun dédoublement de pic n'est observé pour le CO_2 en phase hydrate. Ainsi, dans le cas du CO_2 , l'étude par spectroscopie Raman permet de différencier les phases gazeuse et hydrate, mais pas l'occupation des cages.

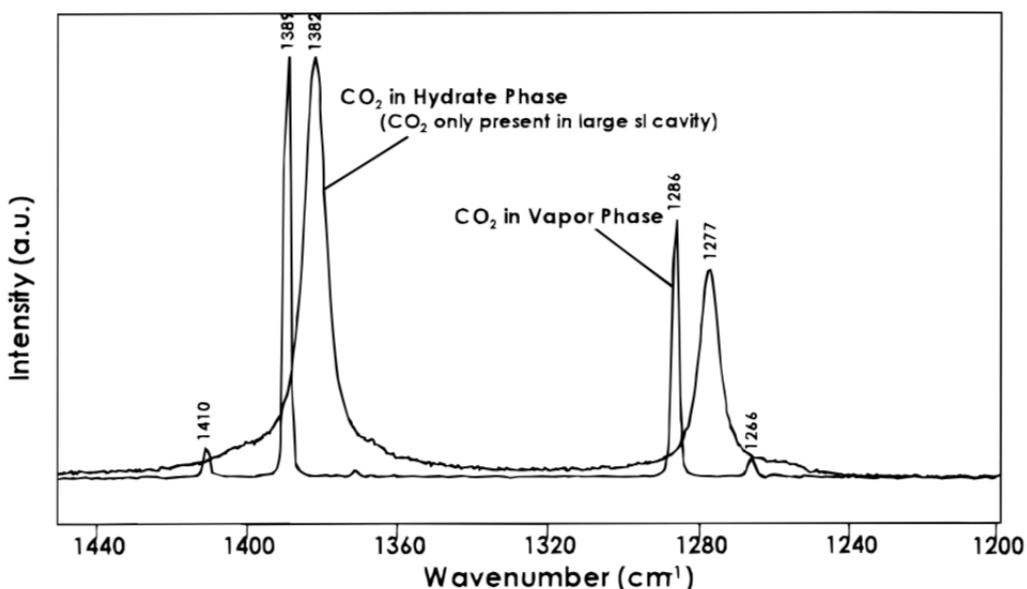


Figure 12 : Spectres Raman de la résonance de Fermi du CO_2 en phase gazeuse et du CO_2 en phase hydrate sI. [SUM 97]

Dans ce cas, l'utilisation de la spectroscopie Raman présente quelques limitations. Il est possible alors d'utiliser la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) [FLE 88, DAR 09] ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) [SEO 04] afin d'obtenir des informations quantitatives sur l'occupation des cages d'un hydrate. Par exemple, grâce à la spectroscopie FTIR, Dartois et Schmitt [DAR 09] ont mis en évidence la présence des molécules de CO₂ au sein des SCs et des LCs de la structure sI (figure 13). Une étude par RMN de l'hydrate mixte CO₂-N₂, qui forme un hydrate de type sI, a montré que le CO₂ occupe également les deux types de cages lorsque l'hydrate est formé à partir d'un mélange gazeux composé à plus de 20% mol. de CO₂ [SEO 04]. En-dessous de cette composition, aucune signature du CO₂ dans une SC n'a été observée, signifiant que le CO₂ n'occupe que les LCs et que les SCs sont occupées par le N₂. Tout l'intérêt d'utiliser ces différentes techniques réside dans leur complémentarité. En effet, du fait des règles de sélection différentes en Raman et IR, certains modes peuvent ne pas être visibles. Il est donc tout à fait intéressant de coupler différentes techniques pour étudier avec précision l'occupation des cages d'un hydrate de gaz.

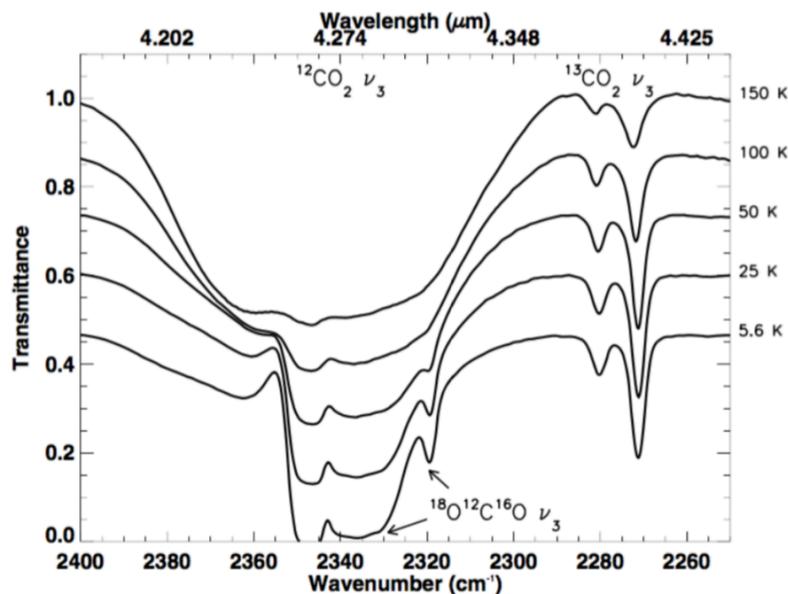


Figure 13 : Spectres IR du mode d'élongation antisymétrique ν_3 du CO₂ piégé dans les LCs (2271 cm⁻¹) et les SCs (2280 cm⁻¹) de la sI. [DAR 09]

f. Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le principal phénomène limitant la formation d'un hydrate de gaz, ou encore un remplissage multiple des cages (e.g. capacité de stockage d'un gaz dans un hydrate). C'est pourquoi elle a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [TAK 00, GEN 04, KUH 06, ROM 10, FAL 13, SAL 15, LIA 16, VID 16, RAN 17, ZHA 20, NGU 20b, KRI 21]. Le tableau 2 regroupe les données issues de ces diverses études, qui sont majoritairement expérimentales et ont permis

d'évaluer le coefficient de diffusion des espèces invitées au sein d'hydrate ainsi que la valeur de l'énergie d'activation associée à ce phénomène. Toutes les études expérimentales ont en commun d'avoir étudié la formation de l'hydrate à partir de particules de glace sphériques, bien que leurs tailles varient. De manière globale, les coefficients de diffusion des différentes espèces invitées semblent varier de 10^{-10} à 10^{-14} cm^2/s , sauf dans le cas d'un hydrate de dihydrogène où les coefficients de diffusion mesurés sont de l'ordre de 10^{-8} cm^2/s , et semblent augmenter quand le taux d'occupation des LC augmente [KRI 21].

Méthode	Référence	Molécule diffusante	État de l'eau	T (K)	P (bar)	Type de structure	Type de diffusion	Ea (kJ/mol)	D (cm^2/s)
Dynamique moléculaire (MD)	LIA 16	CO ₂	Maille 4x4x4 ; ~50% SC + 96% LC occupées	270	1000	I	LC à LC via face hexagonale (« L6L »), L5L, L5S	44	1.10^{-12} à 2.10^{-10}
MD	KRI 21	H ₂	Maille 2x2x2 ; 1 guest/cage	240	~1200	II	intercage	20,5	$1,26.10^{-8}$
			Maille 2x2x2 ; 1guest/SC, 2guest/LC	240	~1500	II		14,7	$4,92.10^{-8}$
DRX	TAK 00	CO ₂	Particules de glace (~150 μm de diamètre)	263	9,8	I		38,6	$7,4.10^{-12}$
Diffraction neutron + consommation gaz	GEN 04	CO ₂	Particules de glace sphériques (~40-60 μm de diamètre)	223	1,95	I		54,6	$5,28.10^{-14}$
				263	9,3	I			$5,56.10^{-12}$
				230	3	I			$3,89.10^{-13}$
Diffraction neutron + consommation gaz	KUH 06	CH ₄	Particules de glace sphériques (~52 μm de diamètre)	263	60	I		52,1	$4,06.10^{-12}$
Diffraction neutron + consommation gaz	FAL 13	CO ₂	Particules de glace sphériques (~52 μm de diamètre)	185 – 225	3 – 10	I	Hole-in-cage-wall (water vacancy)	19	$4,1.10^{-14}$
				225 – 272	0,4 – 2	I		46	$5,1.10^{-11}$
Diffraction neutron	SAL 15	CO ₂	Particules de glace sphériques (~52 μm de diamètre)	263	9,3	I	Hole-in-cage-wall (water vacancy)		$1,18.10^{-11}$
				253	9,1	I			$5,75.10^{-12}$
				230	2,9	I			$7,53.10^{-12}$
QENS	RAN 17	CH ₄	Hydrate sI et sII	>200	8000	I et II	Interface sI/sII (joints de grains)	2,01	1.10^{-4}
Tomographie X	ZHA 20	Xe	Goutte d'eau gelée (2 mm de diamètre)	258 – 272	20, 40, 60	I		71,11	$2,8.10^{-11}$ à $4,3.10^{-10}$
Spectroscopie Raman	NGU 20b	H ₂	Hydrate de THF	270	200	II			$7,98.10^{-11}$
			Hydrate mixte THF-HClO ₄	270	200	II			$1,46.10^{-10}$

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des données de diffusion issues de diverses études théoriques [LIA 16, KRI 21] et expérimentales [TAK 00, GEN 04, KUH 06, FAL 13, SAL 15, RAN 17, ZHA 20, NGU 20b] menées sur différents hydrates de gaz.

Le coefficient de diffusion du xénon (Xe) varie de $2,8.10^{-11}$ à $4,3.10^{-10}$ cm^2/s dans une gamme de température comprise entre 258 et 272 K [ZHA 20]. Le coefficient de diffusion du dihydrogène (H₂) a été mesuré à 270 K et 200 bar dans un hydrate de THF et dans un hydrate mixte THF-HClO₄, et les valeurs obtenues sont $7,98.10^{-11}$ cm^2/s et $1,46.10^{-10}$ cm^2/s , respectivement, montrant que la présence d'espèce acide facilite la diffusion du H₂ au sein de l'hydrate [NGU 20b]. Les études de diffraction menées sur l'hydrate de méthane montrent qu'entre 230 et 263 K, la diffusion du méthane varie de 4.10^{-13} à 4.10^{-12} cm^2/s [GEN 04, KUH 06]. Globalement, les expériences de diffraction réalisées sur l'hydrate de CO₂ montrent que celui-ci peut diffuser entre environ 10^{-14} et 10^{-11} cm^2/s [TAK 00, GEN 04, KUH 06, FAL 13, SAL 15]. Par exemple, le coefficient de diffusion établi pour le CO₂ par Takeya *et al.* [TAK 00] est de $7,4.10^{-12}$ cm^2/s à 263 K et ~9 bar, ce qui est en accord avec celui obtenu par Genov *et al.* [GEN 04] qui est de $5,56.10^{-12}$ cm^2/s dans les mêmes conditions de pression et température pour des

particules de glace de 150 μm et 50 μm , respectivement. De plus, dans des conditions similaires de formation de l'hydrate (particules de glace de 52 μm de diamètre, $T = 230\text{ K}$ et $P \sim 3\text{ bar}$), le CO_2 diffuse plus vite que le méthane, avec $7,53 \cdot 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ [SAL 15] contre $3,89 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$ [GEN 04], respectivement. Cependant, il est difficile d'établir une valeur précise du coefficient de diffusion car celui-ci varie en fonction des conditions expérimentales.

Bien que l'effet de la pression sur le coefficient de diffusion ait pu être observé [FAL 13, ZHA 20, NGU 20b], cet effet semble moins important que celui de la température et la dépendance en température du coefficient de diffusion a été mise en évidence [GEN 04, FAL 13, SAL 15, ZHA 20]. En effet, ce processus est thermiquement activé et augmente avec la température suivant une loi d'Arrhénius. Par exemple, Falenty *et al.* [FAL 13] ont observé deux comportements diffusifs distincts du CO_2 à basse température ($< 225\text{ K}$) et haute température ($> 225\text{ K}$) avec une diffusion nettement plus rapide dans le dernier cas.

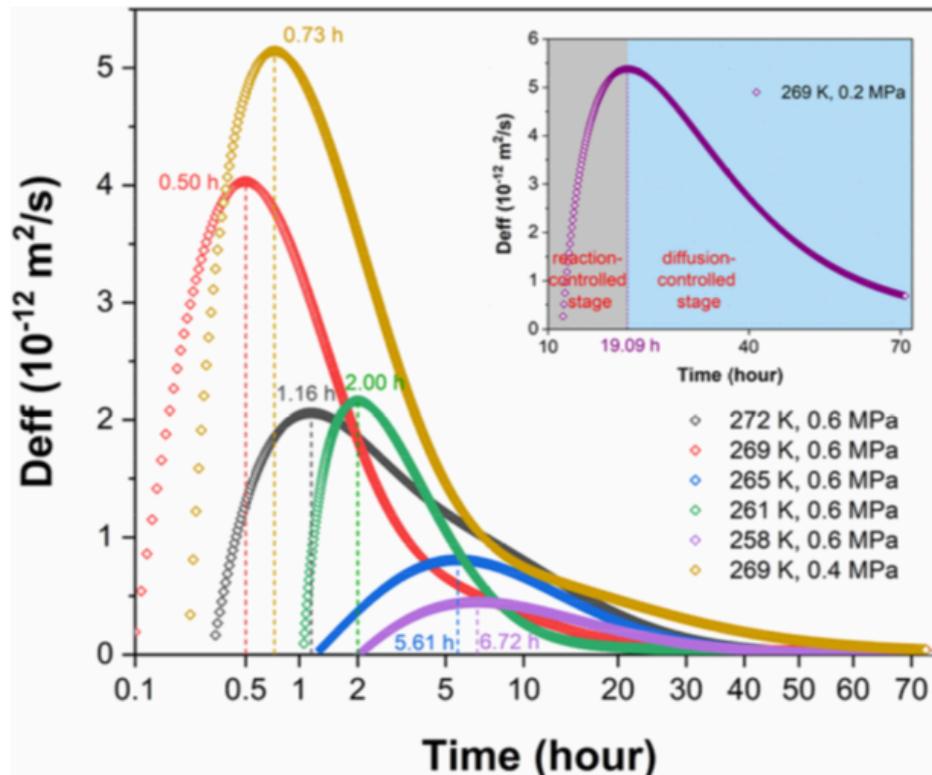


Figure 14 : Coefficients de diffusion effectifs du xénon à travers la couche d'hydrate pendant la formation de l'hydrate. Les lignes verticales en pointillés indiquent le temps correspondant à la valeur maximale de diffusion, qui marque la séparation entre les processus d'adsorption (phase contrôlée par la réaction) et de diffusion. [ZHA 20]

Plus récemment, Zhao *et al.* [ZHA 20] ont également mis en évidence la dépendance dans le temps du coefficient de diffusion en étudiant la cinétique de formation d'un hydrate de xénon par tomographie des rayons X. Ils ont formé l'hydrate à partir d'une goutte d'eau (2 mm de diamètre) déposée sur un substrat, puis gelée et pressurisée et ont mesuré l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la coquille

d'hydrate qui se formait. Ils ont observé que plus la température augmente, plus la coquille d'hydrate est épaisse, et que plus elle s'épaissit, plus sa porosité diminue et donc plus la diffusion des molécules diminue dans le temps. Ainsi, leurs travaux leur ont permis de mettre en évidence que le coefficient de diffusion augmente dans un premier temps puis diminue dans un second temps, comme le montre la [figure 14](#). Ce changement de comportement marque la limite entre la première phase d'« adsorption », pendant laquelle la réaction d'enclathration est le facteur limitant, et la phase de diffusion, pendant laquelle la diffusion des espèces moléculaires contrôle la cinétique de formation de l'hydrate.

Certains chercheurs ont étudié le mécanisme de diffusion à l'échelle moléculaire pour tenter de comprendre comment se faisait la diffusion [[ROM 10](#), [LIA 16](#), [VID 16](#), [KUH 06](#), [FAL 13](#), [SAL 15](#)]. Diverses observations en laboratoire ont démontré que les molécules de gaz invitées peuvent pénétrer ("diffuser") à travers la couche d'hydrate sans recristallisation directe et/ou reformation des cages de la maille [[KUH 06](#), [SAL 15](#)]. Des premières études théoriques par DFT ont étudié ce phénomène de diffusion [[ROM 10](#), [VID 16](#)]. En simulant des molécules de H₂, CO₂ ou CH₄ diffusant dans une maille d'hydrate, Roman-Perez *et al.* [[ROM 10](#)] ont observé que la diffusion n'était possible qu'à travers les faces hexagonales, la diffusion à travers les faces pentagonales induisant la destruction de la structure, tandis que Vidal-Vidal *et al.* [[VID 16](#)] ont montré que la diffusion était possible quelle que soit la face considérée sans entraîner de destruction de structure, seulement une légère déformation. Cependant, pour étudier la diffusion intercage, ces derniers n'avaient simulé que deux cages et non une maille complète. De plus, il est important de noter que les effets de température ne sont pas pris en compte dans les calculs DFT. Or, les études expérimentales ont prouvé que la température avait un effet conséquent sur la diffusion des espèces au sein de l'hydrate. Ainsi, la dynamique moléculaire est une technique plus adaptée lorsqu'il s'agit d'étudier la diffusion au sein d'un hydrate puisqu'elle permet de simuler des systèmes dans des conditions précises de pression et température. Les simulations de Liang *et al.* [[LIA 16](#)] ont montré que la présence de cage vide est cruciale pour que les molécules diffusent d'une cage à une autre. De plus, ils ont pu établir que pour que le CO₂ puisse passer à travers une face hexagonale, celle-ci a besoin d'être déformée localement, mais au moins une lacune en eau est nécessaire pour une diffusion à travers une face pentagonale. Ces simulations leur ont permis de déterminer que le coefficient de diffusion du CO₂ à 270 K peut varier de 10⁻¹⁰ à 10⁻¹² cm²/s [[LIA 16](#)], ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales obtenues pour des températures assez proches, soit 5,56.10⁻¹² cm²/s à 263 K [[GEN 04](#)], ou 5,1.10⁻¹¹ cm²/s entre 225 et 272 K [[FAL 13](#)] ou encore 1,18.10⁻¹¹ cm²/s à 263 K [[SAL 15](#)]. De manière générale, le mécanisme à l'échelle moléculaire le plus adopté pour expliquer la diffusion des différentes espèces (eau ou invitées) au sein d'un hydrate est celui qui implique la présence de lacune en molécule d'eau, ou défaut, dans le réseau aqueux formant les cages de l'hydrate, appelé « hole-in-cage-wall » [[PET 08](#), [FAL 13](#), [SAL 15](#), [LO 17](#)].

II. Les hydrates de gaz : occurrence naturelle

Les hydrates de gaz sont des matériaux naturels dont les propriétés physico-chimiques peuvent varier en fonction de l'environnement dans lequel ils se trouvent. On en trouve beaucoup sur Terre, principalement sous la forme d'hydrate de méthane [DIC 95] et on suppose leur existence sur certaines planètes et comètes du système solaire. Bien que les conditions thermodynamiques de formation des hydrates terrestres et extraterrestres soient différentes, dans les deux cas les hydrates se forment en présence de sédiments et/ou impuretés minérales.

Cette partie a pour but de spécifier les caractéristiques propres aux hydrates terrestres et extraterrestres, ainsi que de mettre en parallèle leurs similarités, notamment environnementales.

a. Les hydrates de gaz naturels terrestres

Les hydrates de gaz sont naturellement présents sur Terre en grande quantité. Ils sont localisés dans le pergélisol terrestre et dans les sédiments des marges continentales et sont dispersés à travers toute la surface de notre planète [KVE 01]. La figure 15 montre la distribution globale des gisements d'hydrates sur Terre. Bien que la quasi-totalité du pergélisol terrestre contienne des hydrates, 97 % des réservoirs d'hydrates naturels sont contenus dans les sédiments marins [YAN 19]. Parmi ces hydrates de gaz naturels, des hydrates d'hydrocarbures légers (éthane, propane), ou contenant des molécules inorganiques comme H_2S , CO_2 et N_2 ont été observés. Cependant, ces hydrates représentent seulement 10% des échantillons naturels prélevés [BOS 11] et c'est l'hydrate de méthane qui est le plus courant [DIC 95].

Les quantités de gaz piégées au sein des hydrates sont conséquentes [WAL 12, RUP 20]. En effet, chaque volume d'hydrate peut contenir 160 à 180 volumes de gaz dans les conditions standard de température et pression [SLO 98]. Ainsi, les hydrates de gaz naturels constituent une énorme réserve d'énergie potentielle. La quantité estimée de méthane piégé pendant des millions d'années dans l'ensemble des gisements se situe entre 600 et 10 000 milliards de tonnes [WAL 12, PIN 13]. Cette source d'énergie potentielle a suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche à travers le monde et diverses méthodes d'exploitations des gisements d'hydrates marins ont été envisagées ces dernières années. Elles sont basées sur la stimulation thermique, la dépressurisation, l'injection d'inhibiteurs chimiques, le processus d'échange CO_2-CH_4 , ou sur une combinaison de ces différentes méthodes [TSI 07, YUA 13, CHO 17, HAS 19, YAN 19]. Au-delà du fait qu'ils constituent une potentielle ressource

énergétique, il est indispensable de comprendre le rôle des gisements d'hydrates naturels dans le cycle profond du carbone et les conséquences d'une libération prolongée de méthane provenant de sa décomposition en raison de l'augmentation de la température due au changement climatique [ARC 07, STO 14].

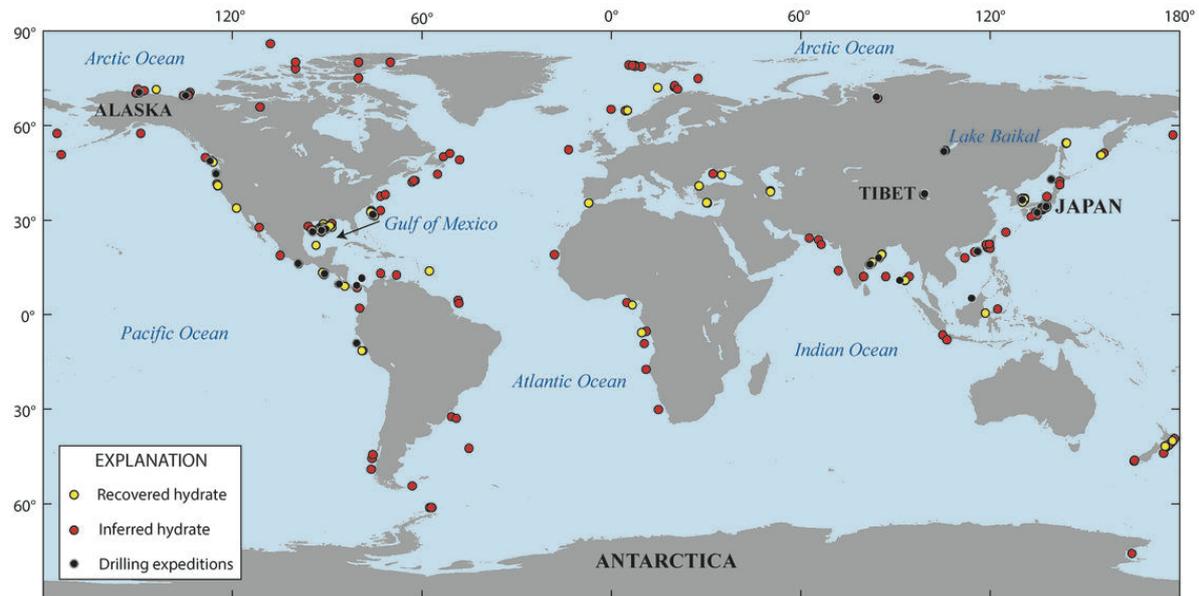


Figure 15 : Carte de la distribution des hydrates de gaz naturels terrestres, montrant les gisements où des hydrates ont été récupérés (en jaune), où la présence d'hydrates de gaz est supposée sur la base de données sismiques (en rouge) et où des expéditions de forage ont été réalisées dans le pergélisol ou dans les environnements marins profonds, conduisant également à la récupération d'hydrates de gaz (en noir). [<https://www.usgs.gov/media/images/map-gas-hydrates>]

La présence de ces hydrates de gaz dans le milieu naturel nécessite une quantité suffisante de gaz naturel, la disponibilité de l'eau et des conditions de pression et température qui assurent la stabilité de la phase hydrate [ZAT 97, SLO 08, WAI 09]. Ces conditions sont réunies dans les sédiments marins. De plus, la zone de stabilité des hydrates dans les sédiments varie en fonction de la zone géographique. En effet, les hydrates de gaz sont localisés plus profondément dans les bassins océaniques fermés où la température de l'eau au niveau du plancher océanique est plus élevée. Par exemple, dans la Mer Noire où la température au fond de l'eau est de 9°C, la limite supérieure de la zone de stabilité des hydrates se situe à 700 m de profondeur [BOH 03]. En revanche, dans les océans polaires, les hydrates de gaz peuvent être stables à 300 m de profondeur [KVE 98]. De manière globale, les hydrates de gaz naturels terrestres se forment dans des conditions de pression et température relativement douces à élevées.

Dans les bonnes conditions de pression et température, la formation d'un hydrate océanique a lieu à la suite d'une sursaturation en gaz de l'eau interstitielle présente entre les grains de sédiments. Les gaz hydrocarbures qui forment des hydrates de gaz naturels ont deux origines principales : biogénique ou thermogénique. Un gaz naturel biogénique est produit par dégradation anaérobie de la matière organique par des bactéries méthanogènes. Un tel gaz est souvent caractérisé par sa grande

pureté en méthane [KIR 13]. Quant au gaz naturel thermogénique, il est formé par décomposition de matières organiques d'origine fossile sous l'effet de la pression ou de la température. Outre le méthane comme constituant principal, des hydrocarbures à plus longue chaîne tels que l'éthane et le propane sont également présents dans les gaz naturels thermogéniques [KIR 13, SEO 13].

b. Les hydrates de gaz extraterrestres

L'hypothèse de l'existence d'hydrates de gaz ailleurs que sur Terre dans le système solaire a déjà fait l'objet de nombreuses recherches parmi la communauté scientifique [MIL 61, LUN 85, MAR 12, CHO 13, LEC 15]. En effet, leur présence sur certaines planètes, lunes et comètes est tout à fait envisageable du fait de la présence d'eau et de différents gaz dans des conditions de pression et température qui peuvent favoriser la formation des clathrate hydrates. Le système solaire regorge d'une grande diversité de gaz qui ont le potentiel de former des hydrates, tels que le CH₄, comme sur Terre, mais aussi O₂, N₂, NH₃, CO, CO₂, C₂H₆ ou encore Ar, Kr et Xe. Cependant, contrairement aux hydrates de gaz terrestres, les hydrates de gaz en milieu astrophysique se forment dans des conditions de basses pressions et basses températures.

L'existence des clathrate hydrates sur différents corps célestes (planètes, satellites, comètes) a été envisagée car elle permet d'expliquer les abondances relatives mesurées de l'eau par rapport aux gaz ou d'espèces gazeuses par rapport à d'autres [PRI 05, HAN 06, KIE 06, PRI 06, TOB 06, THO 08, THO 09, HER 11, MOU 11, CHO 13, MOU 13]. La composition de l'atmosphère martienne est dominée par la présence de CO₂ (95,3%), auquel s'ajoute Ar (2%) et N₂ (2,7%) en faibles quantités, mais aussi quelques traces de plusieurs autres gaz, dont du CH₄ (<50 ppb) [OWE 77, MUM 09]. La présence d'hydrates de gaz, et notamment leur dissociation, pourrait expliquer cette détection de méthane à la surface de Mars, présent en plus grande quantité que ce qui aurait été attendu [PRI 06, THO 09, HER 11, MOU 13]. Sur Titan, qui est le plus gros satellite de Saturne, l'atmosphère est composée majoritairement de N₂ avec environ 5% de méthane [NIE 05]. Comme pour Mars, l'existence de clathrate hydrates a été suggérée pour expliquer la présence de ce méthane atmosphérique [TOB 06]. Cependant, une caractéristique de cette atmosphère est qu'aucun gaz noble, excepté Ar, n'a été détecté. Cette observation semble en contradiction avec l'idée que les gaz nobles sont largement répandus dans le système solaire, puisqu'ils ont été détectés dans les atmosphères de la Terre, Mars, Vénus et Jupiter ainsi que dans des météorites [OWE 92]. Ainsi, sur Titan, le piégeage de ces gaz nobles dans des clathrates localisés à la surface du satellite pourrait expliquer leur absence dans son atmosphère [THO 08, MOU 11]. La même théorie a été proposée pour expliquer les abondances chimiques relatives mesurées à la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko [MOU 18]. Les clathrate hydrates

pourraient également être stables sur d'autres satellites glacés, tels que Europe, lune de Jupiter [PRI 05, HAN 06] ou Encelade, lune de Saturne [KIE 06, CHO 13].

De plus, les clathrates hydrates pourraient être à l'origine de plusieurs observations géologiques à la surface de certains corps célestes. Sur Terre, la dissociation des hydrates de gaz a été impliquée dans la formation d'importants phénomènes d'expulsion et d'effondrement sur le fond des océans (appelés « pockmark »). Ces caractéristiques présentent une grande ressemblance, tant par leur morphologie que par leur échelle, avec le terrain chaotique que l'on observe dans certaines régions à la surface de Mars [MAX 01, MOU 13] ou d'Europe [PRI 05, HAN 06] (figure 16). Les hydrates de gaz peuvent également expliquer le phénomène à l'origine des geysers observés à la surface du satellite glacé Encelade [KIE 06]. La localisation des couches d'hydrates de gaz varie en fonction de la composition de la croûte de ces corps célestes et ils peuvent être localisés soit en surface, soit plus en profondeur. Cette différence de composition et de localisation explique sans doute la différence de phénomènes géologiques observés.



Figure 16 : Région chaotique du Conamara (10°N, 271°W) à la surface d'Europe, lune glacée de Jupiter, pouvant résulter de la dissociation d'hydrates de gaz. [PRI 05]

Enfin, les hydrates de gaz interviennent dans les scénarios de formation des comètes, notamment la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko qui a été une des plus étudiées pour comprendre l'implication des hydrates de gaz dans la formation des noyaux cométaires [MAR 10, MAR 12, LEC 15, LUS 16]. Les théories actuelles et les études de laboratoire suggèrent que les matériaux cométaires pourraient être formés de glace d'eau cristalline pure, de glace d'eau amorphe, de clathrate hydrate, ou d'un mélange de ces structures de glace d'eau. Cependant, la plupart des modèles de noyaux cométaires ne prennent en compte que deux formes de glace au cours de l'évolution thermodynamique des comètes : la glace d'eau

amorphe et la glace d'eau cristalline. Marboeuf *et al.* [MAR 12] ont développé un modèle de noyau cométaire qui prend en compte toutes les structures de la glace d'eau et les changements de phase dans le but de prédire le profil de dégazage des molécules volatiles qui peut être mesuré en surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko et être ensuite utilisé pour contraindre le type structural de glace existant à l'intérieur de la comète. De plus, les conditions thermodynamiques présentes au moment de la formation de la comète influent sur la capacité de piégeage des hydrates de gaz. Ainsi, en analysant les fractions molaires des espèces piégées dans les clathrate hydrates, il est possible de déduire ces conditions de formation. Par exemple, des simulations moléculaires basées sur les rapports d'abondance N_2/CO des espèces encapsulées dans les hydrates de gaz de la comète ont permis de proposer une température de formation des grains de glace agglomérés par la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko [LEC 15].

c. Les sédiments naturels

Sur Terre, ou ailleurs dans le système solaire, les hydrates de gaz peuvent être localisés en surface (pergélisol terrestre, surface de Titan) ou enfouis en profondeur dans les roches sédimentaires des fonds marins ou les roches métamorphiques des corps célestes. Ainsi, une particularité commune à tous les hydrates naturels, qu'ils soient terrestres ou extraterrestres, est qu'ils se forment dans un environnement composé de sédiments et/ou impuretés minérales. Il est alors intéressant de savoir quelles sont les propriétés de ces sédiments et quelle influence ils ont sur la formation des clathrate hydrates.

Par définition, un sédiment est un ensemble de particules en suspension dans l'eau, l'atmosphère ou la glace qui finit par se déposer sous l'effet de la pesanteur, souvent en couches, ou strates, successives. Le processus de sédimentation se produit soit par déposition des produits d'érosion, comme le sable ou l'argile, ou encore par l'accumulation au fond des océans des débris minéraux des animaux ou plantes mortes, comme la craie ou la diatomite. La consolidation des sédiments va entraîner la formation de roches.

Un sédiment est caractérisé par sa nature (sable, argile, etc...), sa composition minéralogique (quartz, feldspath, etc...) et sa granulométrie. Tout d'abord, il est courant de classer les différents sédiments par rapport à la taille des particules qui le constituent. L'échelle granulométrique la plus largement utilisée pour décrire les sédiments est celle d'Udden-Wentworth [UDD 14, WEN 22] (tableau 3). Cette échelle est détaillée pour les sédiments plutôt petits, dont la taille est inférieure à 2 mm. Pour les sédiments plus gros, dont la taille dépasse 2 mm, Blair et McPherson [BLA 99] ont complété cette échelle et apportent une description plus précise des gros sédiments. D'après l'échelle d'Udden-Wentworth, un sable est caractérisé par une taille de particules comprise entre 63 μm et 2 mm. On peut

distinguer également si le sable est plutôt fin ou grossier d'après la taille moyenne des particules qui le constituent. De façon générale, un sable est considéré comme fin lorsque la taille de ses grains est inférieure à 250 μm . De plus, cette échelle définit les argiles comme les sédiments les plus fins, avec une taille de particules inférieure à 2 μm . Entre les sables et les argiles, c'est-à-dire entre 2 et 63 μm , on retrouve les silts, aussi appelés limons. L'addition des silts et argiles constitue la boue. La roche consolidée associée à cette boue est appelée schiste.

Diamètre (μm)	Sédiment meuble	Roche consolidée
10 000	Cailloutis et blocs	Conglomérats
	Graviers	
2 000	Très grossiers	Sables
1 000	Grossiers	
500	Moyens	
250	Fins	
125	Très fins	
63	Très grossiers	Silts
31,5	Grossiers	
16	Moyens	
8	Fins	
4	Très fins	
2	Argiles	Argilites

Tableau 3: Échelle granulométrique des sédiments naturels d'après la classification de Udden-Wentworth. [UDD 14, WEN 22]

Contrairement à la classification granulométrique des sédiments, il est plus difficile de les catégoriser en considérant leur minéralogie. En effet, du fait de leur formation, les roches sédimentaires sont généralement impures et sont organisées en plusieurs couches. C'est pourquoi il est plus précis de classer les roches sédimentaires en considérant à la fois leur origine et leur minéralogie [GOL 63]. On peut quand même différencier plusieurs familles de roches en les classant de façon minimaliste d'après leur composition chimique : les roches siliceuses, argileuses (phyllosilicates d'aluminium), carbonatées (carbonates de calcium et magnésium), phosphatées (phosphates de calcium), carbonées (carbone et hydrocarbures), salines (chlorures, sulfates de calcium, sodium et potassium), et ferrifères (oxydes et hydroxydes de fer).

Les argiles sont des matériaux poreux présentant une structure en feuillets. Leur porosité peut varier de 13% pour une argile compacte à 35% pour une argile plastique. Les argiles les plus fréquemment observées sont la kaolinite, l'illite et les smectites. Les argiles sont généralement formées

suite à l'altération des feldspaths, matériaux silicatés et verres présents dans les roches sédimentaires [COX 95]. Les feldspaths sont des minéraux dont la composition est celle d'un aluminosilicate de sodium (Na), de potassium (K) ou de calcium (Ca). On distingue les feldspaths alcalins, caractérisés par la présence d'alcalin comme le sodium ou le potassium, des plagioclases, type de feldspaths dans lesquels on retrouve du calcium mais pas de potassium. Les feldspaths alcalins participent par exemple à la composition du granite tandis que les plagioclases sont un des constituants du gabbro. Ainsi, l'altération d'une roche granitique va entraîner la formation d'argiles telles que la kaolinite et l'illite, qui contiennent de l'aluminium et du potassium, respectivement, alors que l'altération d'un gabbro va plutôt donner des smectites [COX 95]. Il est difficile de déterminer les proportions des composants d'une roche argileuse, appelée schiste, car elles dépendent de sa localisation et de son origine. Une estimation de la composition chimique moyenne des roches argileuses a été donnée en moyennant les résultats obtenus à partir d'échantillons variés prélevés dans diverses localisations [YAA 62]. Les résultats indiquent qu'un schiste moyen serait constitué de 59% de minéraux argileux, 20% de quartz et calcédoine, 8% de feldspaths, 7% de carbonates, 3% d'oxydes de fer, 1% de matière organique et 2% d'autres minéraux. De plus, l'illite, qui est l'argile la plus stable chimiquement et mécaniquement, prédomine parmi les minéraux argileux.

Le sable tire également son origine de l'altération de roches granitiques en particulier, qui sont majoritairement composées de quartz, forme cristalline de la silice (SiO_2). C'est pourquoi un sable va être principalement constitué de quartz, bien qu'il contienne aussi des micaschistes et des feldspaths de potassium en moindre quantité. Il existe plusieurs variétés de sables : les sables noirs composés de minéraux volcaniques comme l'olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) ou le pyroxène ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), et les sables roses à blanc constitués principalement de calcite (CaCO_3), qui est issue de l'altération de mollusques et coraux, et de feldspaths. La distribution de la taille des grains d'un sable est assez étendue puisqu'elle varie de 63 μm à 2 mm. Dans les sables naturels, ce changement de taille de grains s'accompagne d'une modification de la composition minérale du sable [HEE 16]. Bien que le quartz reste le composé majoritaire quelle que soit la taille des grains de sable, la teneur en quartz diminue quand la taille de ces grains diminue, ce qui implique que la proportion d'impuretés minérales augmente.

Ainsi, les principaux minéraux constituant un sédiment sableux sont le quartz, les feldspaths et les argiles. Le quartz est un matériau inerte, et contrairement à ce dernier, les autres minéraux constituant les sables fins peuvent être très réactifs, ce qui peut apporter une certaine réactivité du sédiment au contact de l'eau. Pour beaucoup d'expériences menées au laboratoire visant à étudier l'effet d'un milieu sableux naturel sur la formation des hydrates de gaz, le sable de Fontainebleau a été utilisé [LE 19, LE 20a, LE 20b, BEN 20]. Il s'agit d'un sable naturel très polydisperse, dont la taille des grains varie de 80 à 450 μm environ, qui a la particularité de posséder une composition homogène et contient 97 à 99% de silice. De même, d'autres sables naturels et des poudres de silice de tailles variées ont été utilisées comme analogues des sédiments naturels [LU 11, CHA 15, HAS 19, PRI 11]. Leur utilisation en

laboratoire permet de travailler avec des sédiments homogènes en composition et d'annihiler les effets possibles des variations de composition chimique des sables naturels.

Ces compositions ont été déterminées à partir d'échantillons naturels terrestres. Cependant, on a évoqué plus tôt la formation des hydrates en milieu astrophysique, sur différentes lunes, comètes et planètes du système solaire. Les roches qui constituent ces différents corps célestes sont des roches magmatiques et métamorphiques, pour la plupart présentes aussi sur Terre. Une roche métamorphique est un type de roche dont la formation a pour origine la transformation à l'état solide de roches sédimentaires ou magmatiques due à des variations de pression et température. Les roches magmatiques se forment, quand un magma refroidit et se solidifie [BUC 02, BUC 11, WIN 13]. Elles peuvent être de deux sortes : les roches plutoniques (granite, gabbro) lorsque le refroidissement est lent, et les roches volcaniques (basalte) lorsque le refroidissement est rapide. Le granite se compose principalement de quartz, feldspath potassique et plagioclase tandis que basalte et gabbro sont composés de plagioclases, pyroxènes et olivines [MAS 66]. En termes plus simples, comme pour les roches sédimentaires terrestres, les principaux minéraux constituant les roches des corps célestes sont le quartz (silice) et différents types de feldspaths (alcalins et plagioclases).

d. Distribution des hydrates de gaz dans les sédiments

Les clathrates hydrates naturels sont répandus dans des sédiments de diverses tailles et compositions minéralogiques. Ces sédiments constituent un espace poreux au sein duquel les hydrates de gaz peuvent se former. Cependant, la façon dont les hydrates occupent cet espace varie en fonction de la nature et de la granulométrie des sédiments. La localisation des hydrates à l'échelle des pores exerce un fort contrôle sur les propriétés physiques des sédiments contenant des hydrates à l'échelle macroscopique. Les hydrates naturels présentent trois morphologies générales : remplissage des pores, lentilles/veines et nodules (figure 17) [WAI 09, DAI 12, YAN 19]. Les hydrates peuvent ainsi se former dans des pores ayant des échelles allant du micromètre (espaces interparticulaires) à plusieurs centimètres (veines ou nodules dans les sédiments).

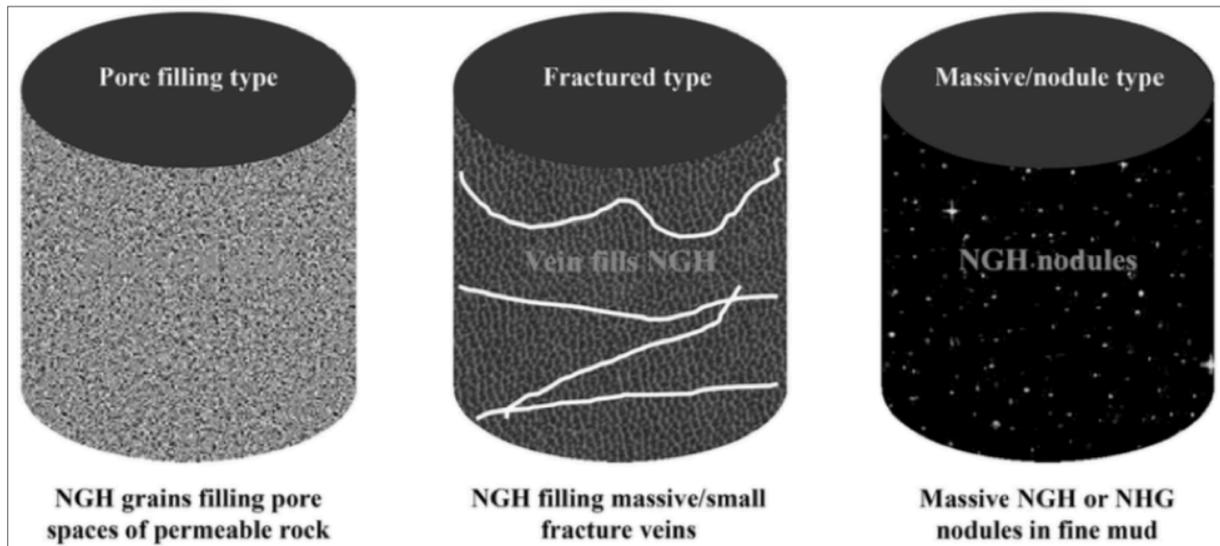


Figure 17 : Types de réservoirs des hydrates de gaz naturels (NGH) : « pore filling », « fractured », et « massive/nodule ». D'après [YAN 19].

Tout d'abord, on trouve des hydrates de gaz sous formes de veines ou lentilles, ou encore sous forme de nodules. Ces deux types de morphologies sont caractérisées par une distribution très hétérogène des hydrates de gaz au sein de la matrice sédimentaire. Ensuite, un hydrate peut se former en remplissant les pores (« *pore-filling* ») entre les grains de sédiments. Dans ce cas, la nucléation de l'hydrate a lieu à la surface des grains de sédiments et celui-ci croît ensuite librement dans l'espace poreux entre les grains, sans relier les particules entre elles. Ce type de remplissage a une influence sur la porosité inter-granulaire, en modifiant la taille et la géométrie des pores, ce qui affecte directement les propriétés de conduction des fluides dans ces derniers [WAI 09]. Quand la saturation en hydrate dans l'espace poreux dépasse environ 40%, alors celui-ci devient naturellement porteur (appelé « *load-bearing* ») [YUN 07], c'est-à-dire que l'hydrate sert de liant entre grains voisins et contribue à la stabilité mécanique du squelette granulaire en s'intégrant à la structure porteuse. Lorsque la concentration en hydrates dans l'espace poreux dépasse 50%, ces derniers contrôlent à la fois la rigidité et la résistance et éventuellement la tendance à la dilatation des sédiments en augmentant efficacement la coordination interparticulaire, en cimentant les particules ensemble et en remplissant l'espace poreux, on parle alors de cimentation (« *cementation* »). Cependant, plus la surface spécifique des minéraux du sol augmente (c.à.d. plus les particules sont fines), moins la cimentation a d'effet sur la résistance des sédiments [YUN 07]. En milieu naturel, ces différentes localisations d'hydrates dans les sédiments ont un impact sur la stabilité des fonds sédimentaires du fait de leur influence sur les propriétés mécaniques des sédiments.

En laboratoire, ces différentes localisations des hydrates dans les sédiments sont gouvernées par leurs conditions de formation. Le choix de la méthode de formation est donc important puisqu'il peut entraîner différentes morphologies d'hydrates et donc différentes propriétés physiques pour des sédiments identiques avec des mêmes taux de saturation en hydrate [WAI 09]. Le premier type

d'expérience consiste à former l'hydrate en faisant circuler une eau saturée en gaz à travers le sédiment dans la zone P-T de stabilité de l'hydrate. Le taux de croissance de l'hydrate est limité par la concentration du gaz dans l'eau, il faut donc privilégier les gaz très solubles dans l'eau, comme le CO₂ [ZAT 01]. Cette méthode du « gaz dissous » (« *dissolved gas* ») entraîne une nucléation hétérogène de l'hydrate n'importe où sur la surface minérale des grains de sédiments, suivie d'une croissance dans l'espace poreux inter-grains, ce qui correspond au premier type de morphologie (figure 18a). La deuxième méthode consiste à mélanger les grains de sédiments avec une quantité limitée d'eau afin d'obtenir un sédiment partiellement saturé en eau (« *partial water saturation method* »). Le système est ensuite mis sous pression de gaz, puis refroidit pour former l'hydrate. Ce type de méthode conduit à la formation préférentielle d'hydrate aux contacts inter-grains (figure 18b) et donc à un renforcement de la structure sédimentaire [KNE 07]. Une troisième méthode consiste à mélanger à froid des grains de sédiments avec des petits grains de glace (« *ice-seeding method* »), puis à pressuriser le tout. La température est ensuite augmentée lentement pour faciliter la formation de l'hydrate à partir de l'eau libérée quand la glace fond [STE 98]. Une dernière méthode assez similaire consiste à mélanger directement des grains d'hydrate préalablement formés avec des grains de sédiments à très basse température (« *hydrate premixing method* ») [HYO 05]. Pour ces deux dernières méthodes, la taille relative et la fraction volumique des grains de minéraux et d'hydrates détermineront leur contribution porteuse relative au réseau sédimentaire (figure 18b et 18c).

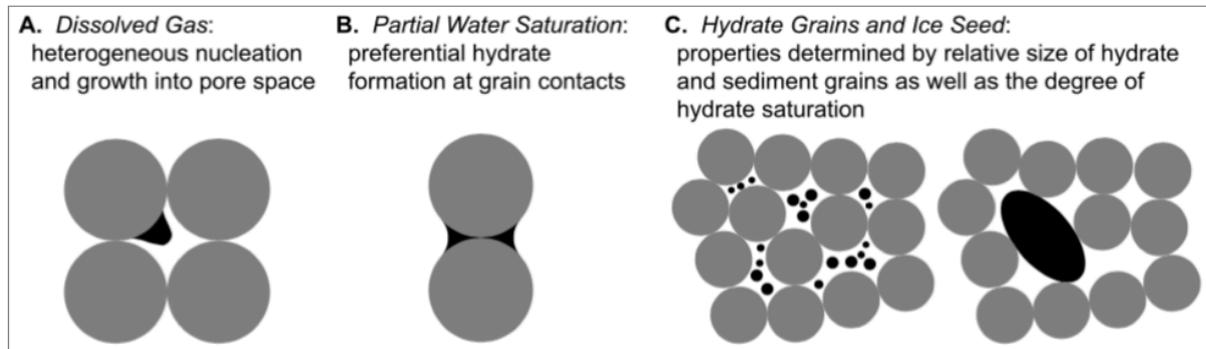


Figure 18 : Dépendance de la localisation des GH dans les sédiments en fonction de leur méthode de préparation. Les propriétés physiques des sédiments contenant des hydrates dépendent de la taille et de la distribution des hydrates (en noir) par rapport aux grains de sédiments (en gris). D'après [WAI 09].

Les études de terrain suggèrent que des corrélations peuvent être établies entre la taille des grains de sédiments et les modes de présence des hydrates [WAI 09]. Ainsi, de manière générale, les hydrates de gaz observés dans les réservoirs à gros grains ont tendance à remplir l'espace poreux, atteignant parfois des saturations de pores de 80%. Dans les réservoirs à grains fins par contre, les hydrates sont disséminés sous forme de veines ou de nodules. Cependant, l'hydrate a été trouvé en abondance dans des sédiments à grains fins à composante majoritaire argileuse. En raison de leur abondance, les sédiments marins à grains fins contiennent collectivement plus d'hydrates de gaz que tous les réservoirs

à grains grossiers, même si la saturation en hydrates de gaz disséminés dans l'espace poreux des sédiments à grains fins est généralement inférieure à 10% [WAI 09]. Pour l'industrie pétrolière, il est préférable de viser les sédiments sableux à grains épais plutôt qu'à grains fins car ils ont localement des saturations en hydrate plus élevées, une meilleure perméabilité et ils subissent une faible contraction de volume lors de la dissociation [MOR 09] et présentent donc moins de risques géologiques.

III. Les analogues sédimentaires et leur influence sur les propriétés des hydrates de gaz : synthèse d'hydrates au laboratoire

De nombreuses études ont été menées depuis la découverte des clathrate hydrates afin d'étudier leur formation et dissociation, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, en les formant en laboratoire. Ces dernières années, l'intérêt de la communauté scientifique pour ces matériaux a grandi du fait de leurs potentielles applications industrielles (e.g. stockage, transport et séparation de gaz, dessalement de l'eau de mer, exploitation des hydrates naturels présents dans les sédiments des fonds marins pour la production de méthane associée à la séquestration de dioxyde de carbone). Ainsi, un nouvel axe de recherche, consistant à étudier la formation et dissociation des hydrates en milieu sédimentaire et l'influence des sédiments sur leurs propriétés, a été développé. Deux approches différentes ont été utilisées : une première approche à l'échelle géologique, principalement basée sur l'étude d'échantillons de gros volumes directement prélevés en milieu naturel, et une approche à l'échelle microscopique basée sur l'étude d'échantillons synthétiques de plus petits volumes, formés au laboratoire. Cette deuxième approche est celle qui a été utilisée lors de ce travail de thèse.

Diverses propriétés caractéristiques des sédiments peuvent avoir une influence sur la formation des hydrates de gaz, comme par exemple leur granulométrie, minéralogie, surface spécifique, la forme et la taille des pores inter-granulaires. La salinité de l'eau ou encore la chimie de l'eau dans les pores peuvent également impacter la formation des hydrates.

Les recherches à l'échelle microscopique menées sur les clathrate hydrates ont pour but d'étudier l'influence de la matrice sédimentaire sur les propriétés de ces derniers. Pour cela, de nombreux substrats ont été envisagés. D'une part, afin d'imiter un environnement naturel, différents substrats à base de silice ont été utilisés (sables naturels, billes de verre, gels de silice) [SUN 14, BHA 15, CHA 15, KUM 15, HEE 16, WAN 16, GE 19, BEN 20, LE 20b, NIK 20]. D'autre part, de nombreux autres substrats ont été utilisés pour former des hydrates afin d'étudier et d'améliorer leurs propriétés de formation et leurs capacités de stockage. Le principal intérêt commun aux diverses méthodes mises en place est d'augmenter le taux de formation des hydrates de gaz, en utilisant des substrats (majoritairement poreux) qui permettent d'augmenter physiquement la surface spécifique de réaction

disponible pour la formation de ces matériaux. Parmi les différents substrats utilisés, on trouve des silices mésoporeuses (MCM-41) [LIU 18], des mousses [NAM 15], des nanotubes de carbone [CAS 15], des nanoparticules [GOV 15, COX 18, NAS 18], des charbons actifs [GOV 15, SIA 15], des MOFs (« Metal Organic Frameworks ») [CAS 16] et diverses argiles [YEO 09, YEO 11, KIM 15, KUM 15].

Ce paragraphe a pour but de résumer les résultats des différents travaux que l'on trouve dans la littérature sur l'étude des hydrates de gaz en présence de divers substrats à l'échelle microscopique et de mettre en évidence l'influence de ces substrats sur les propriétés des clathrate hydrates.

a. Formation des hydrates en présence d'analogues sédimentaires

Un des points les plus importants, et pourtant pas le plus facile à étudier, concerne le mécanisme de formation d'un hydrate de gaz au sein d'une matrice sédimentaire. Récemment, la formation et la dissociation d'hydrates en milieu poreux a pu être visualisée expérimentalement par micro-tomographie X sur une source synchrotron [CHA 15, ZHA 15, LEI 19a, LEI 19b, NIK 20, CHE 20]. Cette technique est adaptée pour imager la formation des hydrates à l'échelle microscopique dans des sédiments.

Différents facteurs influent sur le mécanisme de formation des hydrates dans les sédiments, comme la taille des particules ou leur caractère hydrophile/hydrophobe, ou encore la saturation initiale en eau. Par exemple, Chaouachi *et al.* [CHA 15] ont visualisé la formation d'un hydrate de xénon, à partir d'eau liquide enrichie en gaz, dans différents types de matrices : du sable de quartz naturel de 200-300 μm de diamètre, du sable mélangé avec des particules d'argile (Montmorillonite à 8% en masse) dont la taille n'excède pas quelques microns et des billes de verre de 150-212 μm de diamètre. Dans un premier temps, quel que soit la matrice utilisée, la nucléation de l'hydrate commence à l'interface eau-gaz, comme le montre la **figure 19**, ce qui a été confirmé au cours d'autres études menées avec différents sables de tailles très variées (de 210 μm à 1,88 mm de diamètre) [ZHA 15, LEI 19a, LEI 19b].

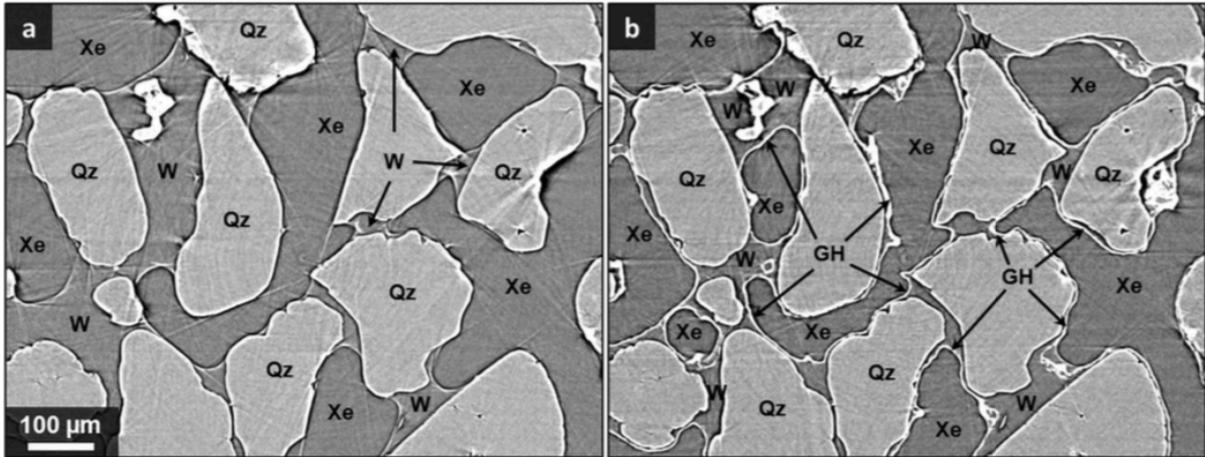


Figure 19 : Nucléation d'un film d'hydrate fin à l'interface eau-gaz. (a) Scan CT avant le début de la formation de l'hydrate, (b) scan CT pris après 70 s de réaction. Hydrate de gaz (GH) en blanc, eau (W) et xénon (Xe) en gris, et sable de quartz (Qz) en gris clair. Le gaz et l'eau ont presque le même contraste et ne peuvent être distingués que par le ménisque qui sépare les deux phases. Adapté de [CHA 15].

Le film d'hydrate de gaz qui se forme est relativement poreux et a une épaisseur initiale de plusieurs micromètres. La croissance de l'hydrate se poursuit ensuite vers la phase aqueuse, ce qui suggère que le transport du gaz vers l'interface eau-hydrate, à travers la couche d'hydrate formée, est plus rapide que le transport des molécules d'eau vers l'interface hydrate-gaz. À la fin du processus de formation, l'hydrate forme une enveloppe autour des grains de sédiment (cf figure 20). La croissance d'hydrates couvrant la surface minérale a également été observée dans des micro-modèles de verre de 70 µm avec du THF [TOH 01] ou encore dans du sable naturel d'Ottawa de 210-380 µm avec du méthane [LEI 19a]. Cependant, pour des particules dont la taille est supérieure à 350 µm, la formation de l'hydrate a été observée au centre des pores plutôt qu'à la surface des grains [TOH 01, ZHA 15]. Il est intéressant de noter que lorsque la taille des pores diminue, les hydrates de gaz ont tendance à se former en suivant la forme de la structure poreuse [ZHA 15].

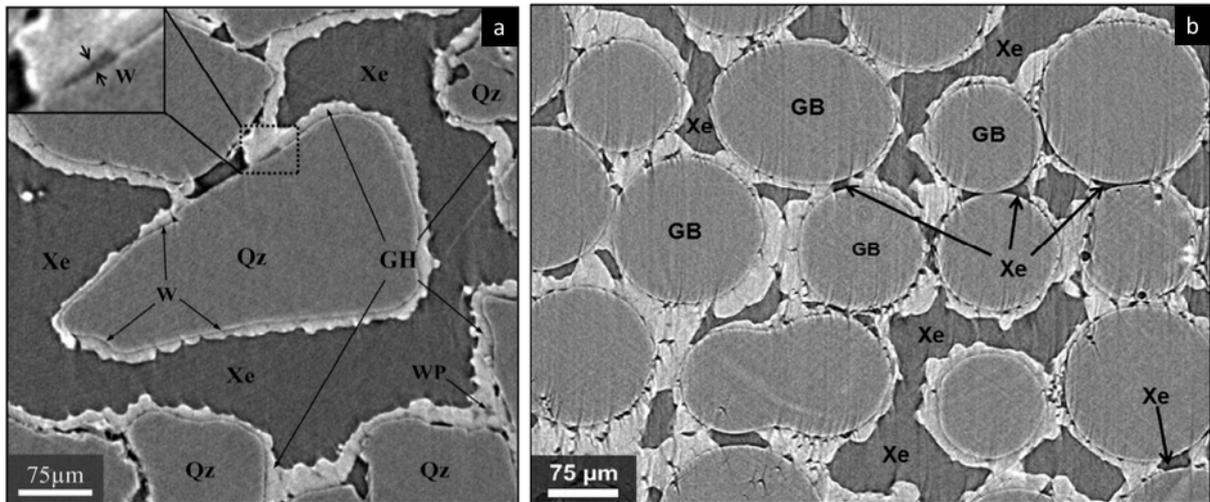


Figure 20 : Scans CT illustrant l'état final après le processus complet de formation. Les cristaux d'hydrates sont principalement organisés en films enveloppant des grains de quartz (Qz, à gauche) ou des billes de verre (GB, à droite). (a) Une fine couche d'eau (W) subsiste entre l'hydrate de gaz (GH, en blanc) et le sable de quartz (Qz, en gris clair). De plus, les cristaux d'hydrates en grandissant peuvent piéger des petits volumes d'eau qui forment des poches d'eau (WP) enrichies en gaz (Xe, en gris). Adapté de [YAN 16b]; (b) Formation d'hydrates (GH, en blanc) dans des billes de verre (GB, en gris clair) hydrophobes. Presque toute l'eau a été convertie en hydrate. Le gaz de xénon (Xe, en gris) libre remplit les espaces entre GH et GB. Adapté de [CHA 15].

Une caractéristique systématiquement observée en présence de particules de sédiments est la présence d'un film d'eau pouvant atteindre plusieurs microns d'épaisseur à la surface des grains de sédiments, ou encore à l'interface hydrate-sédiment [CHA 15, TOH 01, ZHA 15]. Il a été montré qu'en présence de grains de sédiments hydrophiles, cette couche d'eau est plus fine qu'en présence de particules hydrophobes [ZHA 15]. La présence de cette couche d'eau en surface des particules sédimentaires peut s'expliquer par le fait que l'eau a une meilleure affinité avec la surface minérale, comparé au gaz, ce qui influe sur leur distribution respective au sein des pores de la matrice sédimentaire. Lei *et al.* [LEI 19a] ont suggéré que l'alimentation en eau du front de formation de l'hydrate se fait très probablement via le film d'eau présent entre le sable et l'hydrate. La migration de l'eau, entraînée par capillarité via le film d'eau entre les surfaces d'hydrate et de sable, facilite la formation d'hydrate au contact du gaz, et la formation d'hydrate supplémentaire entraîne le prolongement du chemin d'alimentation en eau de sorte que la formation d'hydrate progresse davantage. L'explication habituelle de cette redistribution de l'eau est la succion cryogénique, c'est-à-dire les déplacements de l'eau vers les régions qui s'appauvrissent en eau en raison de la formation d'hydrates [NIK 20]. Ces mouvements d'eau facilitent la maturation des hydrates dans les sédiments et peuvent donner lieu à des saturations d'hydrates hétérogènes au sein d'un paquet de sable homogène [CHE 20].

Le mécanisme de formation varie suivant de nombreux facteurs tels que la méthode de formation de l'hydrate, la saturation initiale en eau, la nature du milieu sédimentaire utilisé, la solubilité du gaz dans l'eau, etc... Ainsi, il reste difficile d'associer un schéma général précis au mécanisme de

formation des hydrates au sein d'une matrice sédimentaire. En effet, la distribution de l'eau et du gaz dans l'espace poreux est toujours hétérogène car elle est directement liée à l'hétérogénéité de la porosité du substrat et aux diverses tailles et formes des grains sédimentaires [BEN 20]. Cela entraîne la formation hétérogène d'hydrates de gaz autant à l'échelle du grain, qu'à l'échelle de l'échantillon [LE 20b]. La saturation initiale en eau de la matrice sédimentaire joue un rôle important sur la formation de l'hydrate [BHA 15, LEI 19a]. Par exemple, dans les sédiments à grains fins possédant des petits pores (espace interparticulaire), plus la saturation en eau est élevée, et plus la formation de l'hydrate est ralentie du fait du transport difficile des réactifs (eau et gaz). Tandis qu'à faibles saturations en eau, les pores restent connectés entre eux et le transport du gaz est facilité, offrant ainsi de plus grande surface de contact entre l'eau et le gaz [BHA 15, BAB 13a]. Cependant, dans ce cas, c'est la disponibilité de l'eau qui va limiter le taux de formation de l'hydrate.

Ces précédentes études ont été réalisées sur des échantillons de sédiments humidifiés avec différentes valeurs de saturation en eau ne dépassant jamais la quantité d'eau requise pour commencer à diluer/disperser les particules sédimentaires. Cependant, Cox *et al.* [COX 18] ont étudié la formation d'un hydrate de méthane en présence de nanoparticules solides de différentes sortes (argiles et nanosphères de silice de 25 nm et 80 nm de diamètre, respectivement) dissoutes dans l'eau (entre 0.5 et 2 % massique) par diffusion neutronique et dynamique moléculaire (MD). Ils ont observé que la formation de l'hydrate de méthane était insensible à la présence des nanoparticules dans l'eau et leurs simulations MD ont montré que la nucléation se produisait loin de la surface minérale solide simulée (argile kaolinite et graphène). Leur expérience confirme que la nucléation se fait à l'interface eau-gaz, là où la concentration en gaz dissout est importante. Cependant, bien qu'ils n'aient observé expérimentalement aucun effet significatif lié à la présence des nanoparticules dans l'eau sur la formation de l'hydrate de méthane, il est important de noter que les concentrations en impuretés minérales utilisées étaient très faibles [COX 18] et que le gaz utilisé (méthane) présente moins d'affinité que l'eau avec les différentes surfaces minérales étudiées.

b. Équilibre thermodynamique des hydrates en milieu poreux

Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier l'influence d'un milieu poreux sur l'équilibre thermodynamique d'un clathrate hydrate [SES 01, UCH 02, AND 03, KAN 08, SUN 14]. Ces études ont montré que la taille des pores joue un rôle important en ce qui concerne l'équilibre thermodynamique des hydrates au sein d'une matrice sédimentaire. Les sédiments à grains épais, dont la taille est supérieure à 250 μm , n'ont pas d'effet sur l'équilibre de phase des hydrates, cependant les sédiments à grains fins ($< 250 \mu\text{m}$) ont un effet significatif sur leur équilibre de phase [SUN 14, KAN 08, SES 01]. Ainsi, dans des milieux poreux constitués de particules fines, la courbe d'équilibre thermodynamique

des hydrates est décalée vers les basses températures et hautes pressions [SES 01, UCH 02, AND 03, KAN 08, SUN 14]. Ce décalage varie en fonction de la taille des pores du substrat utilisé pour former l'hydrate. En effet, plus les pores sont petits, et plus le décalage de la courbe est important. Par exemple, dans un sable fin de silice dont la taille des particules est inférieure à 63 μm , avec des diamètres de pores compris entre 40 et 110 nm, la température d'équilibre de l'hydrate de méthane dans les pores les plus petits et les pores les plus grands, à une pression donnée, est décalée vers des températures plus faibles de 1,2 K et 0,6 K par rapport à celle dans l'eau brute, respectivement [SUN 14]. Ce décalage peut être plus important si la taille des pores diminue davantage. Par exemple, dans un gel de silice avec des pores inférieurs à 15 nm de diamètre, la courbe d'équilibre de l'hydrate de propane est décalée vers les basses températures de 7.4 K pour des pores de 15 nm et jusqu'à 25.5 K dans des pores de 4 nm à une pression de 0.2 MPa, comme le montre la figure 21 [SES 01].

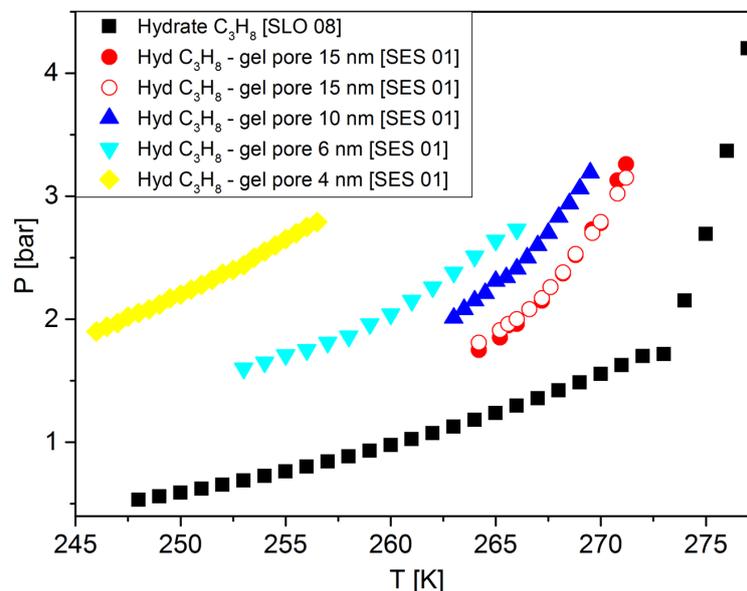


Figure 21 : Pressions d'équilibre mesurées expérimentalement dans un gel de silice ayant des pores de 4 nm (en jaune), 6 nm (en cyan), 10 nm (en bleu) et 15 nm (en rouge) de diamètre. La courbe d'équilibre de l'hydrate de propane (sans substrat) est également représentée (en noir). Adapté de [SES 01].

Ainsi, plus la taille des pores diminue, plus la température d'équilibre de l'hydrate est basse. L'effet des pores sur l'équilibre de phase des hydrates est associé à la pression de capillarité et à la dépression de l'activité de l'eau, causée par les interactions eau-surface minérale, qui augmentent au fur et à mesure que la taille des pores diminue et entraînent un décalage de l'équilibre de phase de l'hydrate vers les hautes pressions et basses températures [LEI 18, SES 01]. Uchida *et al.* [UCH 02] ont étudié l'équilibre thermodynamique des hydrates de CH₄, de CO₂ et de C₃H₈ dans des verres de silice poreux. Ils ont confirmé que l'équilibre de phase n'est pas tant affecté par la nature du gaz, mais plutôt par le changement d'activité de l'eau lié à la diminution de la taille des pores. De même, une étude de la formation des hydrates de méthane et de dioxyde de carbone dans des argiles cristallines gonflantes (Na-montmorillonite) a montré que l'effet de confinement dans les inter-couches de l'argile induit un effet

inhibiteur sur la formation des hydrates de gaz, tandis que leur surface aurait plutôt un effet promoteur [KIM 15]. Ainsi, les conditions d'équilibre des hydrates dans les sédiments sont intrinsèquement liées à la taille, ou distribution en taille, de l'espace poreux.

c. Influence du substrat sur la cinétique de formation des hydrates de gaz

L'un des principaux inconvénients du processus de formation des hydrates de gaz concerne leur cinétique de nucléation et de formation. De nombreuses études ont ainsi été réalisées dans le but de tester l'influence de divers substrats, tels que du sable, du gel de silice, ou encore du charbon actif, sur la cinétique de formation des hydrates de gaz [ADE 10, SIA 15, HEE 16, LIN 17]. D'une manière générale, ces études montrent que la présence d'analogues sédimentaires améliore la cinétique de formation comparé à un hydrate massif [CHA 13, BHA 15, CAS 15, LIN 17].

Parmi les divers milieux sédimentaires testés, certains semblent plus efficaces que d'autres pour améliorer la cinétique de formation d'un hydrate [BAB 13b, BHA 15, GOV 15]. Par exemple, une première étude sur la cinétique de formation d'un hydrate de CO₂ formé en présence de divers matériaux siliceux (pierre ponce, argile rouge durcie par le feu, sable de silice et quartz) a montré que la pierre ponce favorisait davantage la formation de l'hydrate que les autres milieux (cf figure 22a). De même, comparé à du gel de silice, le sable permet d'obtenir de meilleurs taux de conversion de l'eau en hydrate dans le cas du CO₂ [BAB 13b]. Ou encore, dans le cas d'un hydrate de méthane formé à partir de solutions aqueuses contenant des particules (charbon actif ou nanoparticules de silice) en suspension, les temps d'induction observés sont plus courts en présence des particules de charbons actifs [GOV 15].

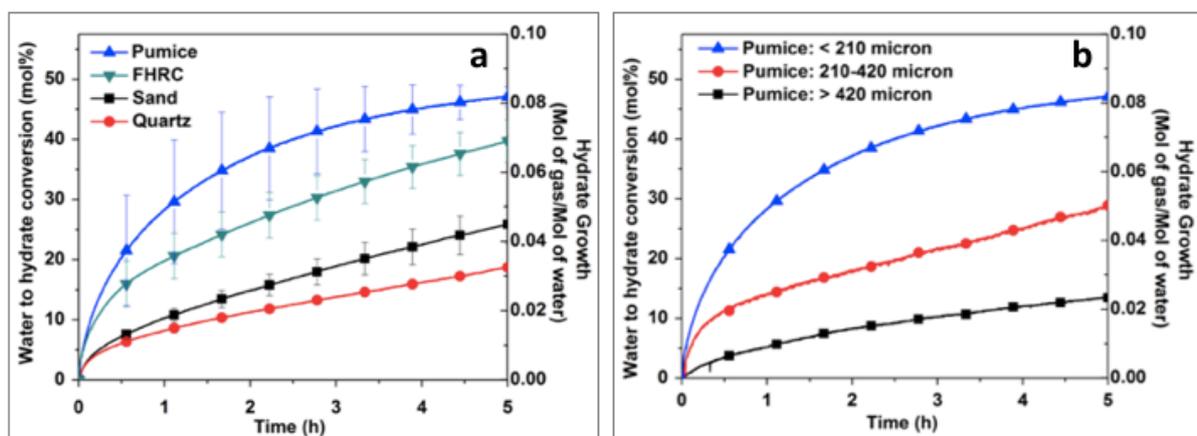


Figure 22 : (a) Comparaison du taux de conversion de l'eau en hydrate et du taux de croissance de l'hydrate en présence de différents milieux poreux à volume d'eau constant : pierre ponce (« pumice ») en bleu, argile rouge durcie par le feu (« FHRC ») en vert, sable en noir, et quartz en rouge ; (b) Effet de la taille des particules de pierre ponce sur la cinétique de formation d'un hydrate de CO₂. Adapté de [BHA 15].

Bien que de nombreux supports solides aient été utilisés pour étudier la formation des hydrates de gaz, il semble qu'ils aient des influences similaires. Tout d'abord, pour une catégorie de substrat donnée, la taille des particules a un impact sur la cinétique de formation des hydrates de gaz. Notamment, les temps d'induction caractéristiques de la formation des hydrates diminuent et l'eau est convertie plus rapidement en hydrate quand la taille des particules diminue (cf [figure 22b](#)) [[MEK 14](#), [BHA 15](#), [SIA 15](#), [HEE 16](#)]. Une explication concerne l'augmentation de la surface spécifique de réaction. En effet, un des principaux objectifs de l'ajout d'un substrat pour la formation des hydrates est d'augmenter la surface spécifique de réaction entre l'eau et le gaz. De plus, pour un même substrat, la surface spécifique augmente quand la taille des particules diminue, ce qui fournit une surface de réaction eau-gaz plus importante. En ce qui concerne le sable naturel, la diminution de la taille des particules s'accompagne d'une diversification de la composition minéralogique de ce dernier [[HEE 16](#)]. La [figure 23](#) montre la composition minéralogique d'un sable naturel pour différentes fractions granulométriques. Bien que le quartz reste le composé majoritaire quelle que soit la gamme de taille considérée, le diagramme et le tableau présentés en [figure 23](#) montrent bien que la teneur en quartz diminue quand la taille des grains de sable diminue, et que la proportion d'impuretés minérales augmente. Les sables à grains épais (> 125 μm) contiennent 94 à 98% de quartz, et les quelques pourcents restant sont principalement des feldspaths. En revanche, le sable fin, dont la taille des grains est inférieure à 125 μm , contient presque 20% de minéraux différents du quartz, incluant des feldspaths (~10%), de l'illite (argile non gonflante, ~4%), de la hornblende et des minéraux lourds (~4%) [[HEE 16](#)]. Ainsi, les sables naturels à grains fins (<125 μm) sont moins riches en silice que ceux à grains plus épais et contiennent donc davantage d'autres minéraux, comme des argiles ou des feldspaths, qui possèdent une plus grande réactivité chimique que la silice.

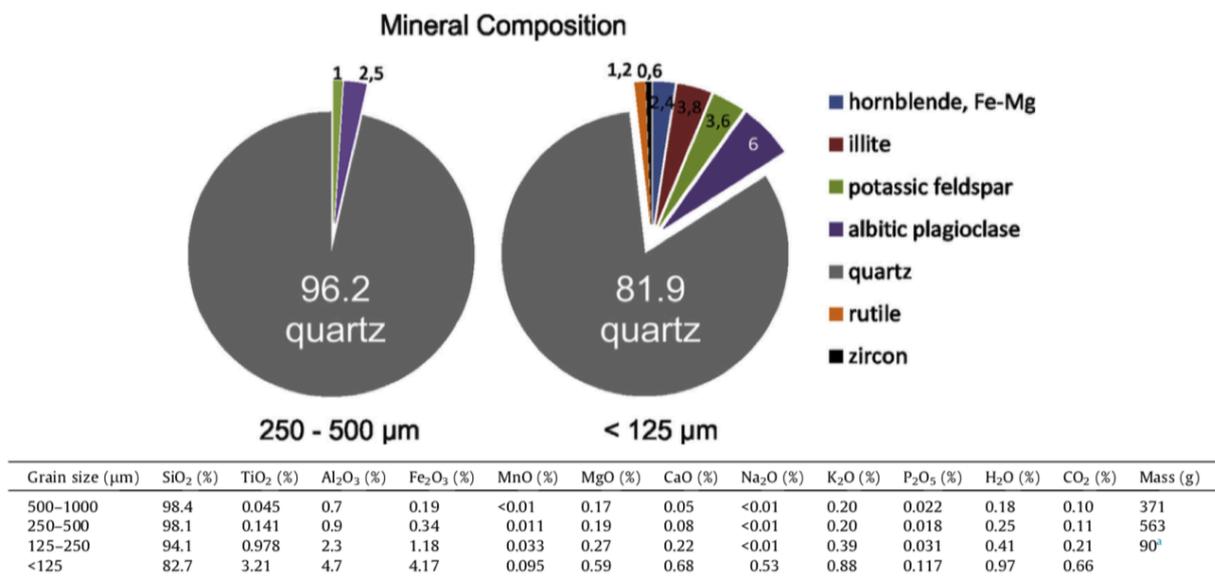


Figure 23 : Diagramme de composition minérale obtenue par DRX des fractions granulométriques <125 μm et 250-500 μm d'un sable naturel montrant l'accumulation d'impuretés minérales dans la fraction contenant

les grains les plus fins. Le tableau détaille la composition chimique totale des échantillons de sable naturel associée à chaque distribution granulométrique déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X. Adapté de [HEE 16].

Cependant, bien que la majorité des études ait montré cet effet promoteur de la diminution en taille des particules sédimentaires, quelques études ont conclu l'effet inverse. Deux études menées sur la formation d'hydrates dans un gel de silice, dont la taille des particules varie de 40 à 200 μm [ADE 10], et en présence de particules de charbon actif, dont les tailles varient de 250 à 1680 μm [SIA 15], ont montré que la cinétique de formation est plus rapide quand la taille des particules augmente. Toutefois, il est important de noter que dans leur cas, les tailles de pores associées aux tailles de particules utilisées sont toutes inférieures à 100 nm, induisant un effet de confinement de plus en plus fort au fur et à mesure que le diamètre des pores diminue (jusqu'à 2 nm pour les plus petits), et inhibant ainsi la formation des hydrates (thermodynamiquement, comme vu précédemment).

Ainsi, il apparaît qu'un substrat accélérant la formation des hydrates de gaz doit être composé de particules relativement fines, mais ne possédant pas de trop petits pores. Plusieurs études sur la formation d'hydrates en milieux poreux (charbon actif, sable de silice, gel de silice) ont montré que l'espace poreux, et l'interconnectivité correspondante, joue un rôle important dans la formation des hydrates. En effet, une taille de grain plus petite conduit à un empilement plus régulier et donc à une plus grande interconnectivité des pores, et ainsi à une plus grande surface de contact eau-gaz [BAB 13a, MEK 14, SIA 15].

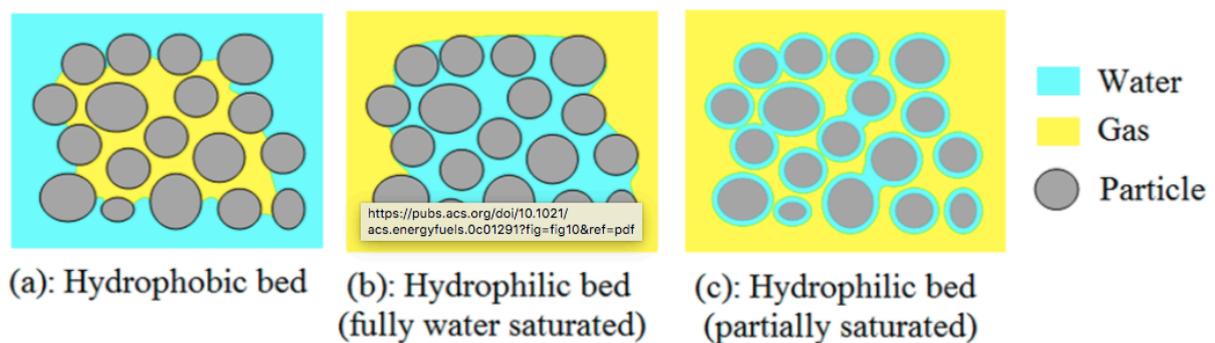


Figure 24 : Scénarios proposés pour les contacts eau-gaz dans les lits tassés en fonction de la mouillabilité de la surface et de la saturation en eau. [NGU 20a]

Pour que le substrat ait véritablement un effet sur la cinétique de formation d'un hydrate, il faut prendre en compte un autre paramètre très important. Il s'agit de la saturation en eau du milieu sédimentaire, c.à.d. la quantité d'eau initialement présente pour la formation de l'hydrate, en considérant que la quantité d'eau nécessaire pour remplir le volume total de vide associé à l'espace interparticulaire ou poreux correspond à une saturation de 100 %. Il existe plusieurs scénarios de contact eau-gaz dans des lits tassés de particules, comme le montre la figure 24. Ceux-ci dépendent du caractère

hydrophile/hydrophobe des particules sédimentaires et de la saturation en eau. Ainsi, dans des systèmes pleinement saturés en eau et en présence de particules hydrophobes (fig. 24a), l'eau ne peut pas occuper l'espace interparticulaire, qui se retrouve occupé par la phase gazeuse. Au contraire, dans le cas de particules hydrophiles (fig. 24b), l'eau a tendance à remplir cet espace interparticulaire, excluant totalement le gaz. Ces deux scénarios ne permettent pas d'augmenter de manière efficace la surface de contact eau-gaz et donc de faciliter la formation des hydrates. Par exemple, Casco *et al.* [CAS 16] ont montré que l'utilisation de MOFs hydrophiles favorise la nucléation et la croissance d'hydrate dans les cavités internes du matériau avec un faible ratio eau/hydrate, tandis que des MOFs hydrophobes ne permettent pas à l'eau d'accéder à la porosité interne, favorisant ainsi la formation d'hydrates dans l'espace interparticulaire avec un rendement élevé en hydrate. Dans le dernier cas (fig. 24c), une saturation partielle en eau de l'espace interstitiel de particules hydrophiles peut offrir des conditions optimales pour la formation d'hydrates de gaz. Des films d'eau recouvrent les particules solides et des ponts d'eau peuvent se former entre les particules, toutefois des espaces interparticulaires suffisants sont encore disponibles pour la phase gazeuse. Ainsi, dans un système sous-saturé en eau, les pores restent interconnectés et créent des canaux dédiés à la circulation du gaz, ce qui permet d'augmenter la surface de contact eau-gaz, et par conséquent la formation des hydrates de gaz [BHA 15, NAM 15].

Plusieurs expériences ont indiqué que les hydrates de gaz se forment plus favorablement dans les lits hydrophiles sous 40 à 75 % de saturation en eau. [BAB 13b, KUM 15, NAM 15, WAN 16, GE 19]. Par exemple, dans un milieu saturé à 50 % comme la mousse de cellulose [NAM 15] ou encore du sable ou du gel de silice [BAB 13b], le taux de conversion de l'eau en hydrate peut atteindre plus du double de celui obtenu avec une saturation à 100 %. Wang *et al.* [WAN 16] ont étudié l'effet de la saturation en eau sur la cinétique de formation d'un hydrate de méthane en présence de billes de verre. Ils ont observé que les temps d'induction diminuent quand la saturation augmente de 30 à 70 % puis ils augmentent à nouveau quand la saturation croît jusqu'à 100 %, montrant ainsi qu'il existe une valeur optimale de saturation en eau se trouvant autour de 70 % (cf figure 25). Cette valeur optimale de saturation (70-75 %) a également été retrouvée d'après des travaux sur la formation d'hydrates de méthane dans du sable de silice par Ge *et al.* [GE 19], pour des particules fines de sable, c.à.d. < 250 µm, mais aussi par Kumar *et al.* [KUM 15] avec du sable dont les tailles de grains varient de 30 à 400 µm.

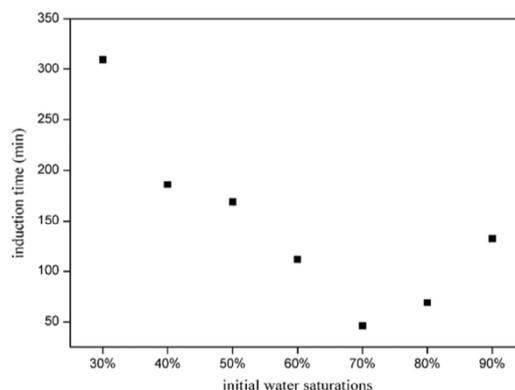


Figure 25 : Temps d'induction pour la formation d'un hydrate de méthane dans des billes de verre (105-125 μm) à différentes saturations initiales en eau. [WAN 16]

Pour conclure, la formation d'hydrate en milieu sédimentaire est un processus plus rapide qu'à partir de l'eau seule, qui entraîne des conversions élevées d'eau en hydrate. Cette formation accélérée est majoritairement liée à la taille des particules, l'agencement de l'espace poreux ou interparticulaire et la saturation initiale en eau du lit sédimentaire. Une bonne combinaison de ces trois paramètres permet d'augmenter considérablement la surface spécifique de réaction eau-gaz et par conséquent de promouvoir la formation de l'hydrate en milieu sédimentaire.

d. Influence du substrat sur la sélectivité moléculaire

Une partie des applications industrielles potentielles des hydrates de gaz concerne le stockage et la séparation de gaz. En vue de telles applications, la sélectivité moléculaire représente un paramètre important dans l'étude des propriétés des hydrates de gaz. Bien que certaines études aient montré qu'utiliser un substrat permet d'améliorer les capacités de stockage de gaz au sein des hydrates [UCH 02, ZAN 12], très peu d'études se sont concentrées sur l'effet de ces substrats sur la sélectivité moléculaire.

Yeon *et al.* [YEO 09, YEO 11] ont étudié la formation d'hydrates de méthane en présence de sédiments argileux. Ils ont préparé des échantillons en dispersant des argiles (Na-Montmorillonite et Ca-Montmorillonite, notées Na-MMT et Ca-MMT, respectivement) dans de l'eau à différentes concentrations, allant de 7.5 à 80 % massique. L'étude par RMN et DRX de leurs échantillons a permis de mettre en évidence la formation de l'hydrate de méthane entre les feuillets d'argiles, ainsi que la variation de l'occupation des cages par le méthane au sein de l'hydrate quand il est formé en présence de minéraux argileux. La figure 26 illustre la variation du rapport d'occupation des cages (LC/SC) par le méthane en fonction de la concentration en argile, pour les deux types d'argiles utilisés [YEO 09]. Cette figure montre que le rapport de distribution du méthane entre les LC et SC change

significativement avec la concentration d'argile. L'augmentation de ce rapport indique que le méthane occupe de moins en moins de SC au fur et à mesure que la concentration en argile augmente. Des échantillons d'hydrates de gaz naturels ont été prélevés à trois endroits différents dans le but de vérifier les résultats obtenus avec les hydrates formés artificiellement au laboratoire [YEO 11]. Dans ces échantillons, des zones riches en hydrates et riches en argiles ont été identifiées. En fonction de la zone sondée, Yeon et son équipe ont pu observer des différences dans les rapports LC/SC. En effet, dans les zones riches en hydrates, le rapport varie de 3.5 à 3.9, ce qui est très proche de la valeur idéale de 3.75. Par contre dans les zones riches en argile, la valeur de ce rapport varie de 5.4 à 7.1, indiquant une diminution de la présence du méthane au sein des SC de la phase hydrate. Ces résultats montrent que la présence d'argile affecte de manière significative l'occupation des cages de l'hydrate de méthane, ce qui s'explique par le piégeage des cations Na^+ et Ca^{2+} dans les SC de l'hydrate [YEO 09, YEO 11].

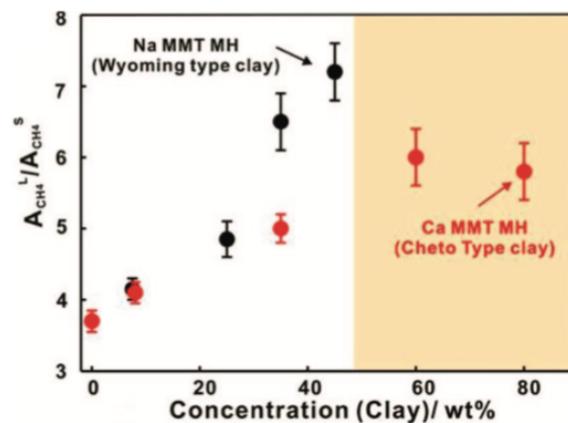


Figure 26 : Rapport d'occupation des cages d'un hydrate de méthane dans les argiles Na-MMT (en noir) et Ca-MMT (en rouge) en fonction de la concentration en argile. [YEO 09]

Dans un autre registre, une étude a été menée sur des hydrates mixtes méthane-éthane-propane (82.88/16.41/0.71 % molaire) formés à partir de la glace en présence de milieux poreux (1 % massique) afin de déterminer leur influence sur la sélectivité du piégeage de gaz [ZAN 12]. La quantité d'eau utilisée est restée la même pour tous les échantillons étudiés. Un milieu nanoporeux à base de silice (SIPM) a été utilisé pour cette étude, ainsi que deux substrats dérivés du premier qui a été modifié chimiquement par des agents aminés (CHMPM1) et hydroxylés (CHMPM2). Quel que soit le milieu poreux utilisé, la quantité de gaz consommée était beaucoup plus importante, jusqu'à 44 % plus élevée avec SIPM et CHMPM1, que pour un hydrate formé seulement à partir de l'eau ou la glace. La présence de milieux poreux a donc permis d'augmenter la capacité de stockage de la phase hydrate. De plus, le taux de croissance de l'hydrate est plus élevé que pour un hydrate bulk. Enfin, l'analyse de la composition de la phase gazeuse avant et après formation de l'hydrate a révélé que la concentration de méthane augmente, passant de 82.9 à 90 % pour un système bulk comparé à 94.3 % avec le SIPM. Cette augmentation de la concentration en méthane supporte le fait que les composants plus lourds (éthane et propane) ont une plus grande tendance à occuper les cages de l'hydrate que le méthane. De plus, la

quantité de méthane étant plus importante dans la phase gazeuse après formation de l'hydrate en présence du SIPM indique que ce milieu poreux peut aider à la séparation du méthane en phase gazeuse et de l'éthane et du propane en phase hydrate.

IV. Démarche scientifique

a. Objectifs et contexte du travail de recherche

Sur Terre, les hydrates de gaz naturels sont au cœur des enjeux actuels autour des problématiques énergétiques [WAL 12, PIN 13, RUP 20] (réservoir inexploité d'hydrocarbures) et environnementales (e.g. impact climatique des hydrates de méthane – gaz à effet de serre, stockage du CO₂) [SLO 08, KOH 11, BRO 17, RUF 18]. Comme présenté précédemment, l'existence d'hydrates de gaz dans le système solaire a fait l'objet de nombreuses études [MIL 61, LUN 85, MAR 12, CHO 13, LEC 15]. En particulier, que ce soit sur Terre ou sur les corps du système solaire, ces hydrates de gaz naturels rentrent en jeu dans la détermination des atmosphères planétaires (e.g. relargage du gaz dans l'atmosphère d'une planète par décomposition des hydrates naturels ou capture sélective de gaz sous forme hydrate). Comprendre la dynamique (au sens géologique ou « planétologique » du terme) de ces gisements naturels – avérés sur Terre et hypothétiques sur certaines planètes, lunes et comètes du système solaire – nécessite d'étudier ces matériaux à un niveau fondamental afin d'en comprendre les propriétés physico-chimiques telles que leur stabilité, leur composition moléculaire, leur cinétique de formation, ou encore leur capacité à capter sélectivement une espèce moléculaire.

Les problématiques de métastabilité structurale des hydrates de gaz ont été récemment mises en évidence. Un hydrate peut adopter une structure thermodynamiquement stable différente de celle cinétiquement favorisée sur des échelles de temps allant de quelques heures à quelques mois suivant la molécule encapsulée [PET 18a, PET 19, ZHU 14]. En particulier, il a été mis en évidence un lien étroit entre la structure formée et le taux de remplissage des cages. Analyser théoriquement la stabilité en énergie des hydrates en fonction du taux de remplissage des cages d'un hydrate s'avère indispensable afin d'aider à l'interprétation des données expérimentales.

Un point commun de l'existence naturelle des hydrates de gaz terrestres et extraterrestres est lié à leur formation en présence de minéraux ou sédiments. Il est donc crucial de connaître l'influence de la matrice sédimentaire constituant leur milieu naturel (composition chimique, granulométrie, etc...) sur les propriétés des hydrates de gaz. Plusieurs études ont été menées afin d'étudier l'influence des

sédiments sur les propriétés thermodynamiques, cinétiques et physico-chimiques des hydrates de gaz. Les problématiques de cinétique de formation ou de sélectivité moléculaire ont été abordés dans la littérature, avec très peu d'études dédiées à la prise en compte d'une matrice sédimentaire. Toutefois, de nombreuses questions restent ouvertes du fait de l'étendue importante des paramètres à prendre en compte dans cette problématique complexe : la minéralogie, la taille et la forme des particules, le diamètre des pores, la surface spécifique, la saturation initiale en eau et la chimie de l'eau interstitielle. Dans ce travail, un intérêt particulier est porté sur la cinétique de formation et la sélectivité moléculaire en présence d'analogues sédimentaires « modèle », permettant ainsi de limiter l'étendue des paramètres pouvant entrer en jeu. Ainsi, des hydrates de gaz purs et mixtes ont été synthétisés en présence de billes de silice de façon à n'étudier que l'influence de la taille des « analogues sphériques » dans une gamme allant de la centaine de micromètre (taille usuellement étudiée) à la dizaine de nanomètre (étude originale).

Ainsi, les problématiques actuelles autour de la (méta)-stabilité structurale des hydrates, de leur cinétique de formation ou encore de leur sélectivité moléculaire soulèvent de nombreuses questions quant à l'influence des gaz utilisés pour former les hydrates ou encore à l'influence de la matrice sédimentaire dans laquelle ils se forment. Ces deux axes sont au cœur de mon travail de doctorat, s'inscrivant dans une démarche de physico-chimie fondamentale.

b. Systèmes d'intérêt

i. Analogues sédimentaires

Afin de mimer l'environnement naturel des hydrates de gaz, des substituts de sédiments ont été utilisés pour former les hydrates en laboratoire. Comme évoqué plus tôt dans ce chapitre, l'élément principal constituant les sédiments naturels (terrestres ou extraterrestres) est le quartz, ou la silice SiO_2 . Ainsi, dans le but de limiter les effets de la minéralogie, il a été décidé d'utiliser des nanoparticules de silice ou des microparticules de verre (majoritairement constituée de silice et inerte chimiquement) comme analogues sédimentaires. De plus, ces particules ont été choisies sphériques et de tailles bien calibrées afin de pouvoir constituer un système modèle d'analogues sédimentaires. Plusieurs tailles de billes ont été utilisées : 70 nm, 507 nm, 960 nm, 30-50 μm , 50-100 μm , 105-150 μm et 150-210 μm .

En utilisant de tels substituts de sédiments, on limite les caractéristiques de ces matériaux pouvant avoir une influence sur les propriétés des hydrates de gaz. Le but ici est donc d'évaluer l'influence de la granulométrie et de la saturation initiale en eau du volume interparticulaire du lit de

sédiment sur les propriétés des hydrates étudiées dans cette thèse, à savoir la cinétique de formation et la sélectivité moléculaire. Notamment, l'étude d'échantillons sous-saturés en eau permet d'éviter la formation d'une couche d'hydrate massif en surface des échantillons et de mieux sonder l'interface hydrate/sédiment. De plus, pour la première fois, la cinétique de formation des hydrates va être évaluée en présence de particules sédimentaires submicroniques.

ii. Hydrates de gaz

Les hydrates de gaz étudiés dans ce travail de thèse sont les hydrates purs de CO_2 , CH_4 et N_2 ainsi que les hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (formés à partir de mélanges gazeux à 50 %mol). Tout d'abord, ces systèmes ont été choisis pour leurs propriétés physico-chimiques. Ces hydrates sont bien connus de la littérature, ce qui constitue une base au travail de recherche effectué ici. Notamment, leurs courbes d'équilibre thermodynamique [KAN 01, GOE 06, SLO 08] sont présentées en figure 27. Hormis la courbe d'équilibre de l'hydrate de N_2 , toutes les courbes sont relativement proches, ce qui signifie que ces hydrates se forment et sont stables dans des conditions similaires de pression et température. Tous les hydrates étudiés forment une structure sI [SLO 08], sauf l'hydrate de N_2 dont la forme thermodynamiquement stable est la structure sII [PET 18a]. Cependant, ce dernier a seulement été étudié d'un point de vue théorique (DFT) afin de mieux comprendre la métastabilité structurale de cet hydrate. L'étude de la cinétique de formation concerne les hydrates de CO_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ tandis que l'étude de la sélectivité moléculaire ne concerne que les deux hydrates mixtes.

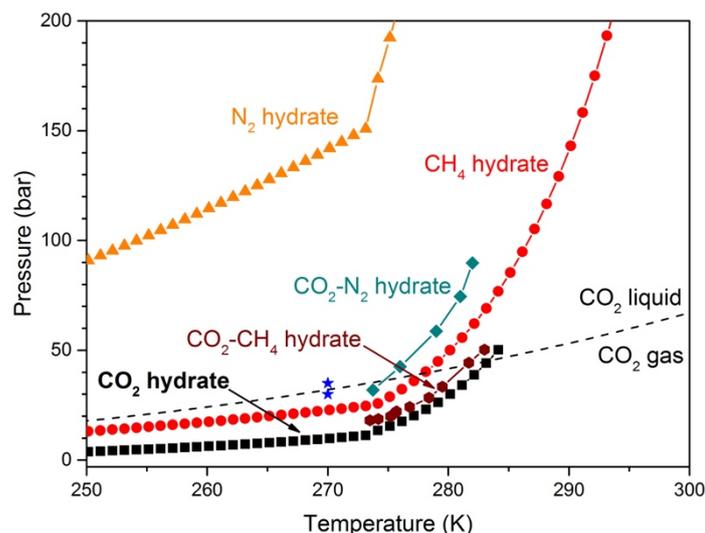


Figure 27 : Courbes d'équilibre thermodynamique des différents hydrates étudiés : CO_2 en noir [SLO 08], $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (50 %mol) en vert [KAN 01], CH_4 en rouge [SLO 08], $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (50 %mol) en marron [GOE 06] et N_2 en orange [SLO 08]. Les étoiles bleues représentent les conditions expérimentales de formation choisies pour cette étude : 270 K et 30 bar pour les hydrates de CO_2 et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et 270 K et 35 bar pour les hydrates de CH_4 et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Ces différents hydrates sont intéressants d'un point de vue à la fois astrophysique et géophysique. En effet, CO₂ et N₂ par exemple sont les principaux constituants des atmosphères terrestres et martiennes [HER 11] et la connaissance de ces hydrates permet par exemple de suivre l'évolution de l'abondance de ces espèces à la surface de ces deux corps célestes. Les hydrates de CO₂, CH₄, CO₂-CH₄ présentent un intérêt particulier en ce qui concerne l'exploitation des gisements naturels d'hydrates dans les fonds marins et les technologies de remplacement du méthane par le CO₂ pour le stockage à long terme du CO₂ au fond des océans [YAN 19]. De plus, les hydrates mixtes et l'étude de leur sélectivité moléculaire présentent un intérêt particulier par exemple dans les processus de séparation de gaz [LIN 07] ou encore de stockage et de transport de gaz [LEE 12, VEL 20].

Ainsi, mon travail de thèse consiste tout d'abord à étudier l'impact d'un système sédimentaire « modèle » sur la cinétique de formation de plusieurs hydrates purs et mixtes formés dans des conditions similaires, ainsi que sur la sélectivité moléculaire au sein de deux hydrates mixtes. Pour ces études expérimentales, les hydrates ont été synthétisés à partir de la glace et non à partir de l'eau liquide, dans le but, d'une part, de s'affranchir des problèmes de reproductibilité de cinétique de formation à partir de l'eau liquide qui ont pu être observés dans la littérature [KOH 11], et d'autre part pour minimiser l'impact de la différence de solubilité des différents gaz étudiés, CO₂ étant plus soluble que les autres gaz (tableau 4).

Espèce chimique	Solubilité (g.L ⁻¹)
CO ₂	1,69
CH ₄	0,023
N ₂	0,019

Tableau 4 : Solubilités des gaz étudiés dans l'eau à 295 K et 1 bar. [KAY 86]

Enfin, la partie théorique de ce travail de thèse consiste à étudier, à l'aide de calculs DFT, la stabilité structurale des hydrates purs de CO₂ et N₂ d'un point de vue énergétique afin de corréler les observations expérimentales concernant les structures formées par ces deux hydrates et leurs taux d'occupation des cages, et pouvoir ainsi expliquer la métastabilité structurale observée notamment dans le cas de l'hydrate de N₂ [PET 18a].

Conclusion

Le travail bibliographique présenté dans ce chapitre permet de rendre compte des études réalisées sur les hydrates de gaz, en mettant d'abord l'accent sur les propriétés physico-chimiques de ces systèmes (structure, stabilité, cinétique de formation, sélectivité moléculaire, etc...) puis en les replaçant dans leur environnement naturel. Un état de l'art a ensuite été présenté concernant les différentes études menées sur les hydrates dans des environnements substituants leur milieu naturel afin de présenter les différents types d'analogues sédimentaires qui ont pu être utilisés et leur influence sur les propriétés des hydrates de gaz. Les hydrates de gaz choisis (CO_2 , N_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$) sont parmi les mieux connus de la littérature. Cependant, il manque encore beaucoup de données sur les propriétés de ces hydrates en présence de sédiments. L'utilisation de la diffraction des neutrons et de la spectroscopie Raman va permettre d'apporter de nouvelles informations quant à l'influence des analogues sédimentaires sur la cinétique de formation de ces hydrates et sur la sélectivité moléculaire au sein des hydrates mixtes. L'utilisation des calculs quantiques dans l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (notée DFT) va, quant à elle, permettre d'apporter des informations quant au type de structure préférentiellement formé, et à la métastabilité structurale observée dans le cas de certains hydrates.

CHAPITRE 2 :

**MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES ET
THÉORIQUES**

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

- IX. Approche expérimentale
 - a. Spectroscopie Raman
 - b. Diffraction des neutrons
 - c. Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

- X. Méthode de simulation
 - a. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
 - b. Systèmes étudiés
 - c. Relaxation structurale

- XI. Préparation des échantillons
 - a. Description des montages expérimentaux
 - i. Formation des échantillons ex-situ
 - ii. Caractérisation par spectroscopie Raman
 - iii. Caractérisation par diffraction des neutrons
 - iv. Caractérisation par DNPA
 - b. Caractérisation des analogues sédimentaires
 - i. Synthèse des nanoparticules de silice
 - ii. Caractéristiques des billes de verre
 - iii. Porosimétrie et saturation en eau
 - c. Protocoles expérimentaux
 - i. Échantillons pour les études ex-situ en Raman
 - ii. Échantillons pour les études in-situ en Raman
 - iii. Échantillons pour les études in-situ en diffraction des neutrons
 - iv. Échantillons pour les études in-situ en DNPA

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter l'ensemble des méthodes physico-chimiques (combinant approches expérimentales et théoriques) utilisées au cours de ce travail de thèse, ainsi que les protocoles de formation et de caractérisation des échantillons étudiés.

I. Approche expérimentale

a. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique basée sur le phénomène de diffusion de la lumière qui provient d'une interaction rayonnement-matière. Un photon incident transmet de l'énergie à la molécule et est diffusé dans toutes les directions de l'espace avec une intensité totale 10^{-3} à 10^{-4} fois plus faible que l'intensité du rayonnement incident. Le rayonnement diffusé est composé à 99.99 % d'intensité diffusée à la même fréquence, correspondant à la diffusion Rayleigh (élastique). L'infime partie restante du rayonnement diffusé est polychromatique : il s'agit de la diffusion Raman (inélastique).

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman consiste à focaliser (avec une lentille ou un objectif) un faisceau de lumière monochromatique (laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée qui est recueillie à l'aide d'une lentille et envoyée dans un système dispersif. L'intensité des différentes longueurs d'ondes dispersées est généralement mesurée grâce à un détecteur multicanal de type CCD (« charged coupled device »).

Dans le modèle classique, un dipôle induit \vec{P} , est créé par l'application du champ électrique \vec{E} des photons à travers le tenseur de polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}$ qui dépend de la géométrie de la molécule :

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (1)$$

En effet, un rayonnement incident monochromatique, caractérisé par une fréquence ν_0 , est envoyé sur une molécule et ses électrons tendent à se déplacer dans le même sens que le champ électrique \vec{E} et les noyaux dans le sens opposé (création d'un dipôle oscillant). Le milieu est alors polarisé. Le champ électrique est alors défini par :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

En considérant le caractère oscillant et un seul mode normal de vibration ν_Q de la molécule, la polarisabilité s'écrit :

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_{Q=Q_0} Q \quad (3)$$

Avec α_0 la polarisabilité statique de la molécule et Q , la coordonnée de vibration définie par :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_Q t) \quad (4)$$

Le dipôle induit s'exprime alors :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q_0 \cos(2\pi\nu_Q t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5)$$

Dans le modèle quantique, la molécule est excitée par un photon d'énergie $h\nu_0$ vers un niveau virtuel métastable pour retomber, par la suite, vers un niveau permis. Ce niveau permis peut être identique, supérieur ou inférieur au niveau de départ, on parle alors de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes, respectivement (figure 1).

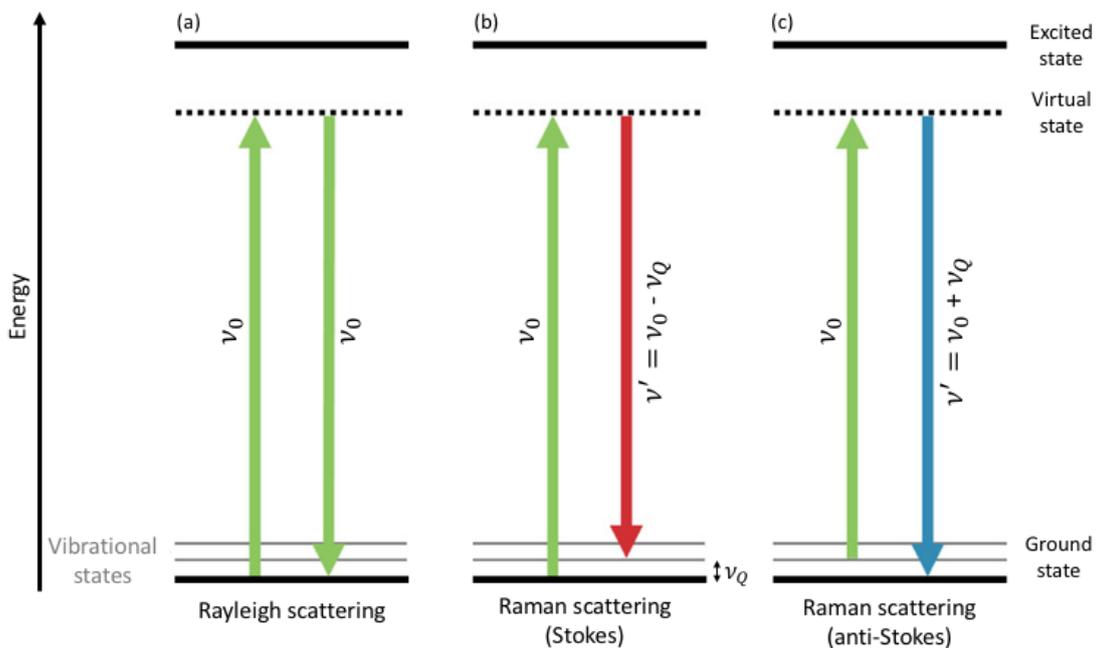


Figure 8 : Phénomène de diffusion de la lumière.

Ainsi, le dipôle induit peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_Q)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_Q)t)] \quad (6)$$

où chaque partie de l'expression correspond à un type de diffusion, comme indiqué par les couleurs. Les modes de vibration de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes, et c'est en général avec ces premières que l'on travaille.

Il existe des règles de sélection qui définissent si un mode de vibration est actif en Raman. Ainsi, pour que la transition d'un mode de vibration, de coordonnée normale Q , à un autre état soit permise, il faut que la polarisabilité de ces deux états soit différente :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} \neq 0 \quad (7)$$

Enfin, dans le cas d'un spectre de vibration dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, il faut que la transition vibrationnelle ait lieu entre deux états vibrationnels tel que $\Delta v = \pm 1$, où v est le nombre quantique de vibration. La coordonnée de vibration doit donc induire une variation de la polarisabilité.

Deux spectromètres Raman ont été utilisés au cours de cette thèse : le LabRAM UV et le LabRAM HR evolution (Horiba Jobin Yvon, France). Le principe de fonctionnement est le même pour les deux spectromètres et est décrit en [figure 2](#).

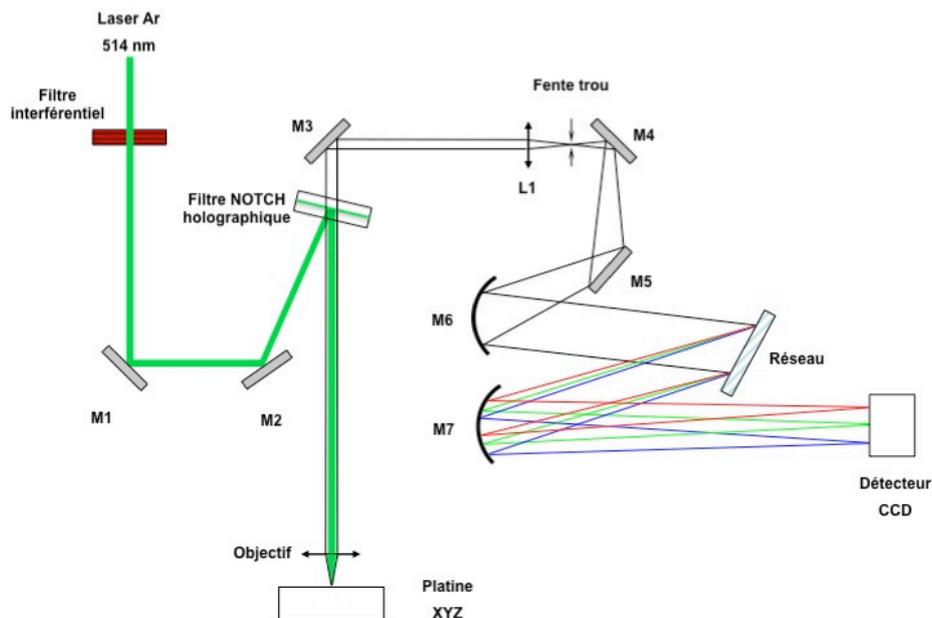


Figure 9: Schéma du spectromètre Raman LabRAM UV (Horiba Jobin Yvon, France).

Un laser Argon (Ar) est utilisé pour obtenir un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda_0 = 514$ nm (ou une diode solide à 532 nm dans le cas du HR evolution). Cette lumière est focalisée sur l'échantillon grâce à un microscope optique confocal dont le diamètre du trou (réglé typiquement à 150 μm) et l'objectif (10x ou 50x) sont réglés afin de contrôler les résolutions radiale et axiale (de l'ordre de quelques micromètres). Le rayonnement rétrodiffusé est transmis au spectromètre à travers un filtre Notch qui laisse passer toutes les longueurs d'onde sauf λ_0 . Différents réseaux, composés de 600, 1800 et 2400 traits/mm, ont pu être utilisés en fonction de la résolution spectrale souhaitée, le réseau à 2400 traits/mm donnant la meilleure résolution spectrale (« full width at half-maxima » ~ 0.8 cm^{-1}). Enfin, un détecteur CCD (Andor, Belfast, UK) permet de collecter le signal diffusé. L'étalonnage du spectromètre est réalisé à l'aide du mode de vibration à 520.7 cm^{-1} du silicium avant chaque mesure.

Caractéristiques instrumentales	LABRAM UV		HR Evolution	
Longueur d'onde (nm)	514		532	
Réseau (traits/mm)	1800	2400	600	1800
Trou confocal (μm)	150	300	150	150
Résolution spectrale (cm^{-1})	1.5	0.8	1.5	0.8
Objectifs	50x	50x	50x	50x

Tableau 5 : Ensemble des paramètres de réglage des spectromètres utilisés.

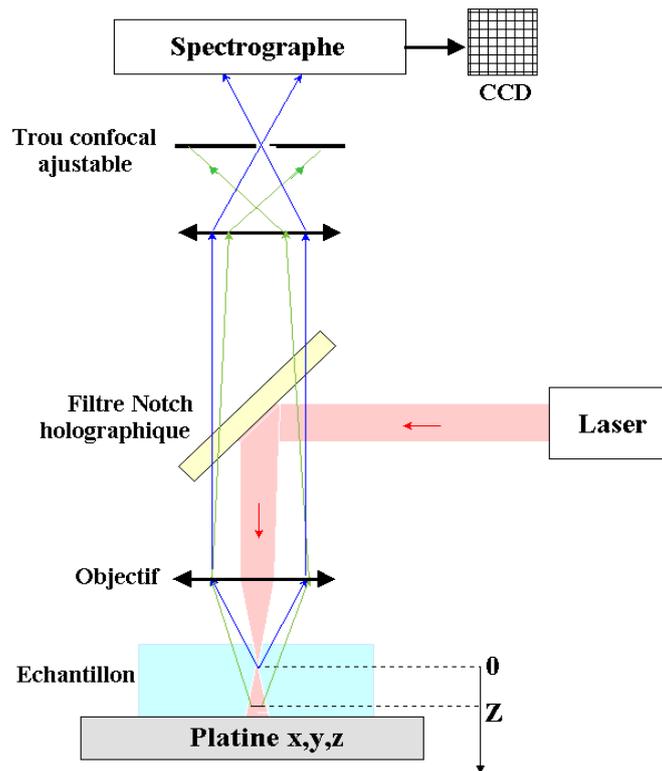


Figure 10: Microspectrométrie Raman confocale

La microspectrométrie Raman peut être utilisée pour étudier des échantillons de taille micrométrique. Le couplage à la microscopie confocale (figure 3) permet d'améliorer les résolutions latérale et axiale. Le point de focalisation du faisceau sur l'échantillon a une forme cylindrique (« waist ») dont le diamètre d et la longueur L dépendent de la longueur d'onde incidente λ_0 , de la focale f et du diamètre initial D , et déterminent le volume d'échantillon sondé compris typiquement entre 1 à $5 \mu\text{m}^3$.

La profondeur du « waist » est donnée par $L = 1,4 \lambda n / \text{NA}^2$, où n est l'indice de réfraction du milieu et NA correspond à l'ouverture numérique de l'objectif donnée par $\text{NA} = n \sin(\alpha)$ (α est l'angle maximum de demi-ouverture). Ainsi, un diaphragme ajustable est placé dans le plan confocal image pour ne collecter que la lumière Raman diffusée à travers ce trou confocal. Il est alors possible de choisir différentes zones à analyser dans l'échantillon, en surface ou à des profondeurs de pénétration variables. Cette configuration confocale permet de s'affranchir de la lumière parasite (background, fluorescence, luminescence...) d'origine extérieure au volume focal. Cependant, lors du choix de l'ouverture confocale, il faut faire un compromis, puisque le but est d'obtenir la meilleure résolution spatiale possible tout en évitant de perdre le signal diffusé.

b. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons (diffusion élastique cohérente des neutrons) est une technique expérimentale qui permet de caractériser la structure d'échantillons cristallins ou polycristallins (poudre) en se basant sur le phénomène de la diffraction. Cette technique peut être utilisée en complément de la diffraction des rayons X pour caractériser de manière plus précise la structure du matériau étudié. En effet, la diffraction des rayons X sonde la densité électronique du système cristallin alors que la diffraction des neutrons sonde la densité de longueur de diffusion (propriété nucléaire). De ce fait, la diffraction neutronique est plus adaptée pour étudier des systèmes riches en hydrogène, ou plutôt en deutérium (par substitution isotopique) du fait de sa longueur de diffusion essentiellement cohérente, en comparaison de celle de l'hydrogène. De plus, cette différence d'interaction avec la matière permet à la diffraction des neutrons de mettre en œuvre des environnements échantillons complexes du fait de la relative transparence de beaucoup de matériaux aux neutrons.

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre poudre deux axes D1B (figure 4), à l'Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble, France. La longueur d'onde incidente utilisée est 2,52 Å. Il est doté d'un détecteur sensible à la position (PSD) à haute efficacité qui couvre la plage angulaire de 0,8 à 128,8 ° et permet de sonder de très petits échantillons. La particularité de cet instrument réside dans sa très bonne résolution spatiale aux petits angles, avec une FWHM pouvant atteindre 0,3° à 2,52 Å (pour un échantillon de 5 mm de diamètre). Les diffractogrammes seront donc analysés entre 10° et 60°, gamme angulaire dans laquelle suffisamment de pics de Bragg caractéristiques des hydrates de gaz sont présents pour permettre l'identification de la structure formée. De plus, grâce à son flux élevé à 2,52 Å et à son grand multi-détecteur, des expériences de diffraction en temps réel sont possibles. La collecte d'un diffractogramme avec des statistiques suffisantes en quelques minutes (1-5 min), voire quelques secondes, permet d'étudier in-situ la cinétique des réactions. C'est pourquoi cet instrument est adapté pour étudier la cinétique de la formation des hydrates.

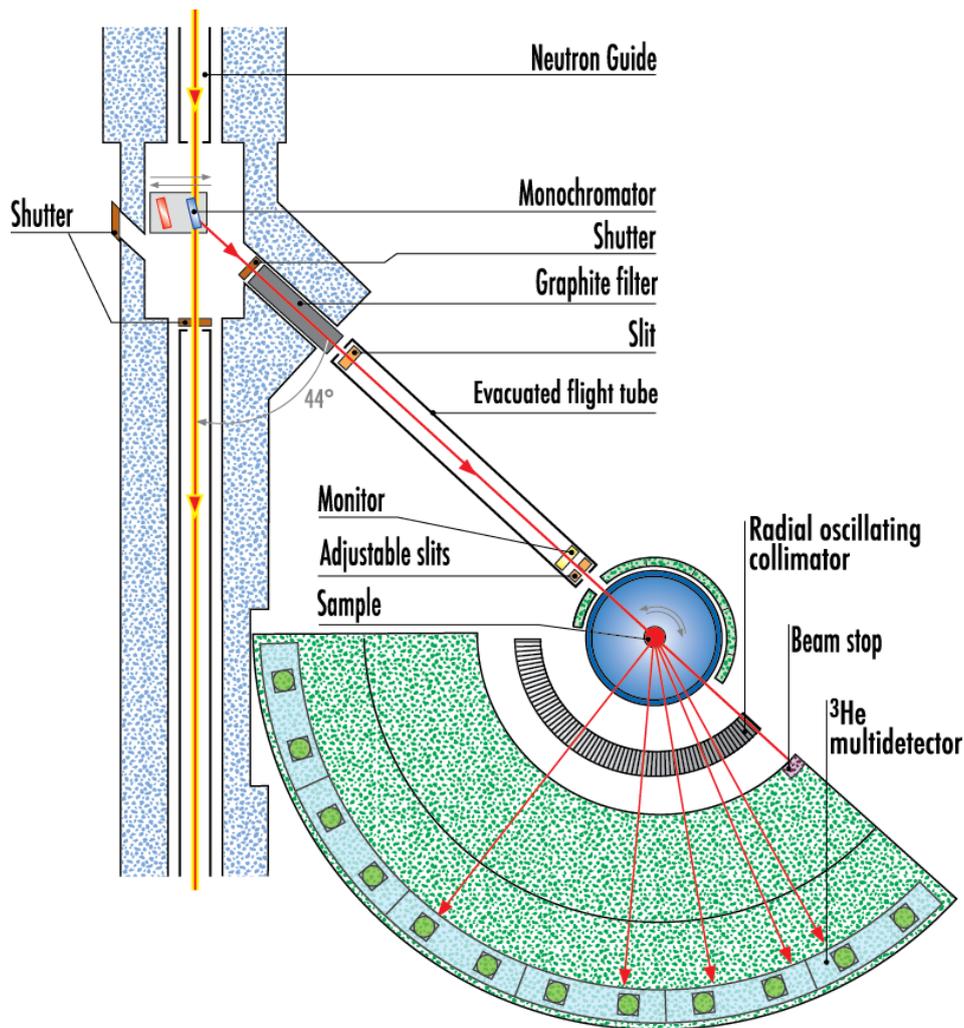


Figure 11: Représentation schématique du diffractomètre poudre deux axes D1B à l'Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France.

c. Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

La diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier l'organisation en volume d'un système et de déterminer la taille et la forme des objets sondés, ainsi que leurs interactions. C'est une technique qui s'appuie beaucoup sur la variation de contraste, notamment par substitution isotopique, ce qui permet de « voir » des objets dans leur milieu environnant sans trop perturber leurs propriétés physiques. Pour caractériser des nanoparticules, la diffusion aux petits angles (rayons X ou neutrons) est une méthode de choix car elle permet, contrairement à la microscopie, de sonder des nano-objets à travers une moyenne d'ensemble. Elle apporte simultanément des informations sur leur taille (précision inférieure à 1 nm), leur

concentration (l'intensité diffusée est proportionnelle à la quantité de nanoparticules présentes) et la distribution de ces nano-objets.

Une expérience de DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence incidente, de longueur d'onde moyenne λ , sur l'échantillon à étudier et à mesurer grâce à un détecteur la variation d'intensité diffusée $I(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ .

En DNPA, on considère qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'échantillon et les neutrons. Le paramètre sondé est le vecteur de diffusion dont le module est :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8)$$

La distribution des intensités diffusées donne des informations sur la taille, la forme et l'organisation (distance et orientation) des objets (molécules, nano-objets, etc..) qui constituent l'échantillon. L'intensité, proportionnelle au volume de l'échantillon, décroît rapidement avec l'angle de diffusion. Ainsi, en DNPA, on ne s'intéresse qu'au domaine d'angle de diffusion $\theta < 10^\circ$ qui fournit un domaine q qui soit du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances à mesurer. Cette technique permet de sonder des objets de taille comprise entre 0.1 et 500 nanomètres.

Deux instruments de DNPA ont été utilisés : D11 et D33 à l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble, France). D11 est l'archétype d'un instrument de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), conçu pour l'étude des structures à grande échelle en chimie, biologie et physique des solides. C'est l'instrument de diffusion de neutrons aux petits angles à plus faible transfert de moment. Il fonctionne en mode « monochromatique », offrant une large gamme de longueurs d'ondes incidentes disponibles, comprises entre 4.5 et 40 Å. Une des caractéristiques principales de D11 réside dans l'accès à des grandes longueurs d'ondes et la possibilité de mesurer de très petits angles de diffusion en éloignant le détecteur jusqu'à 39 m de distance par rapport à l'échantillon. En effet, ces configurations permettent d'étendre les mesures à de très petites valeurs de q ($q_{min} = 0.0003 \text{ \AA}^{-1}$) et de pouvoir ainsi mesurer des objets dont la taille peut atteindre 2 μm ($d_{max} \sim 2 \pi/q_{min}$). D33 est un instrument de DNPA plus compact (distance maximale 12.8 m) adapté pour l'étude d'échantillons dont la taille varie du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres. Il est caractérisé par la présence de 5 détecteurs positionnables à 2 distances simultanément, pour augmenter l'angle solide mesuré et donc la gamme de q dynamique. En plus d'opérer en mode « monochromatique », D33 propose un mode « temps de vol » (*TOF*). Cela lui permet d'offrir à la fois une haute résolution et une large gamme dynamique du vecteur de diffusion mesuré q . Son schéma de fonctionnement est présenté en [figure 5](#).

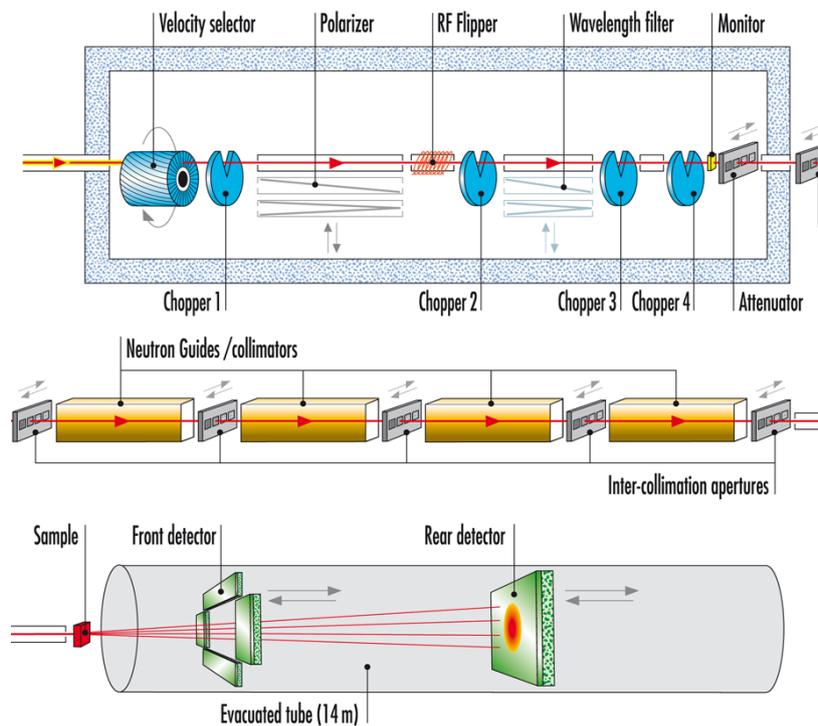


Figure 12 : Schéma descriptif du principe de fonctionnement de l'instrument de diffusion des neutrons aux petits angles D33 à l'ILL, Grenoble, France. Les neutrons pénètrent dans la casemate de l'instrument (en haut à gauche) contenant les éléments optiques neutroniques servant à la sélection des neutrons, soit à l'aide d'un sélecteur de vitesse (mode monochromatique), soit avec des choppers (mode temps de vol). Ils traversent ensuite le système de collimation (au milieu) jusqu'à la zone d'échantillonnage (en bas à gauche). Les neutrons sont enregistrés sur les 4 panneaux avant et le détecteur arrière de l'instrument, pouvant se déplacer dans le tube à vide de 1.2 m à 12.8 m de distance par rapport à la position de l'échantillon.

II. Méthode de simulation

a. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le programme VASP (« *Vienna ab initio Simulation Package* » [KRE 93a, KRE 93b, KRE 96a, KRE 96b], version 5.3.5) est un programme de chimie quantique pour la modélisation de matériaux à l'échelle atomique (structure électronique, dynamique moléculaire, etc...). Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode de la chimie quantique, adaptée dans le cas du logiciel VASP à l'étude de systèmes en phase condensée [BUR 12].

Les calculs réalisés avec VASP sont faits dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en admettant que ces derniers sont fixes. En effet, la différence de masse entre les deux types de particules est telle que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Les calculs VASP permettent alors de

résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour une position fixée des noyaux à l'aide de la DFT (il est également possible sous VASP de traiter le problème électronique à l'aide des méthodes basées sur la fonction d'onde : Hartree-Fock (HF), Möller-Plesset (MP, ...). Couplé à des méthodes d'optimisation de géométrie, VASP permet d'effectuer d'une part des calculs de relaxation structurale et d'autre part des calculs de dynamique moléculaire en traitant classiquement le mouvement des noyaux.

La DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui stipulent que l'énergie totale $E[\rho]$ d'un système d'électrons en interaction est donnée par une fonctionnelle de la densité électronique ρ à l'état fondamental. Ainsi, on passe d'une fonction d'onde à $3N$ variables à une fonction (densité électronique) à 3 variables avec N , le nombre d'électrons du système. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

On peut dire que dans son formalisme, la DFT est une méthode exacte (c.à.d. sans approximation). Cependant, elle nécessite la connaissance d'une fonction appelée fonctionnelle d'échange-corrélation (XC) qui n'est pas connue, a priori. D'après la formulation de la DFT, l'énergie du système réel est donnée par :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (9)$$

où $T_S[\rho]$ est l'énergie cinétique du système fictif (électrons sans interaction), $E_{ne}[\rho]$ est l'énergie potentielle électron-noyau, $J_{ee}[\rho]$ représente la partie classique des interactions électron-électron et $E_{XC}[\rho]$ est le terme d'échange-corrélation. Ce terme permet de corriger l'erreur faite en utilisant l'énergie cinétique sans interaction et en traitant les interactions électron-électron classiquement. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie exacte ($T[\rho]$, énergie cinétique et $E_{ee}[\rho]$, interactions électron-électron) et l'énergie d'un système fictif d'électrons, introduit par Kohn et Sham :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J_{ee}[\rho]) \quad (10)$$

où le terme $T - T_S$ contient l'énergie cinétique de corrélation et le terme $E_{ee} - J_{ee}$ contient l'énergie potentielle d'échange et de corrélation.

La forme exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ n'étant pas connue, de nombreuses formes de fonctionnelles ont été proposées. L'approximation LDA (« *Local Density*

Approximation ») qui se base sur le modèle du gaz d'électrons homogène constitue historiquement la première famille de fonctionnelle. L'approximation GGA (« *Generalized Gradient Approximation* ») qui prend en compte en plus de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ afin d'avoir une meilleure description des inhomogénéités de la densité réelle, permet une amélioration de la LDA. Il existe également d'autres familles de fonctionnelles d'échange-corrélation fréquemment utilisées : les fonctionnelles metaGGA (prise en compte de la dérivée seconde de $\rho(\vec{r})$), les fonctionnelles hybrides (utilisation d'un mélange DFT+HF pour la partie échange) ... qui permettent une meilleure description des propriétés physico-chimiques selon les systèmes étudiés. Dans notre cas, l'exploitation d'une fonctionnelle du type GGA est bien adaptée dans l'étude de système solide. Parmi les fonctionnelles de cette famille, deux d'entre elles ont été utilisées au cours des travaux de simulation réalisés pendant ce travail de thèse. Il s'agit de la fonctionnelle semi-locale PBE [PER 96, PER 97] et de la fonctionnelle de densité non locale de van der Waals vdW-DF [DIO 04]. Cette deuxième fonctionnelle permet de prendre en compte les forces de dispersion qui sont négligées dans le cas de PBE.

L'exploitation de VASP nécessite de mettre en place, dans un premier temps, les quatre fichiers d'entrée que sont le POSCAR, le POTCAR, le INCAR et le KPOINTS et qui renferment toutes les informations attendues par le logiciel. Le fichier POSCAR contient les données géométriques, à savoir : le paramètre de maille, les vecteurs de base du réseau cristallin ainsi que le nombre et les positions de tous les atomes du système étudié. Il permet de générer la « boîte » de simulation, c'est-à-dire la maille élémentaire. Le fichier POTCAR comprend les données de pseudo-potential de chaque atome. En effet, VASP n'est pas une méthode qui traite explicitement de tous les électrons, mais une méthode qui décrit séparément les électrons de valence et les électrons de cœur puisque ces derniers participent de manière limitée aux propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires. Ainsi, l'usage de pseudo-potential permet de remplacer les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif. Ceci est particulièrement utile pour un logiciel comme VASP qui utilise une base d'ondes planes. En effet, cela permet d'éviter d'utiliser un nombre prohibitif d'ondes planes pour décrire les nombreuses oscillations de la densité électronique au niveau des électrons de cœur. Les pseudo-potentiels utilisés au cours de cette thèse ont été obtenus à l'aide de la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [BLÖ 94, KRE 99]. Le fichier INCAR regroupe toutes les options du calcul et définit notamment la précision du calcul, la taille de la base ou les conditions d'arrêt. Dans notre cas, l'énergie de coupure de la base d'ondes planes a été fixée à 520 eV, ce qui assure une bonne convergence des propriétés calculées. Chaque calcul de relaxation structurale a été

limitée à 500 itérations nucléaires. Plutôt que d'utiliser l'énergie minimale comme critère de convergence, les forces appliquées sur chaque atome ont été utilisées en considérant une valeur maximale de 0.01 eV/atome. Cela présente l'intérêt de s'approcher davantage du vrai minimum sur la surface d'énergie potentielle et donc de la structure la plus stable du système étudié. Si la convergence n'est pas atteinte après 500 itérations nucléaires, le calcul est relancé en partant de la dernière structure obtenue. Enfin, le fichier KPOINTS rassemble les coordonnées des points k , qui permettent d'échantillonner la première zone de Brillouin du réseau périodique. D'après le théorème de Bloch, on définit la fonction d'onde d'un système périodique selon :

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_{i,k+G} \exp(i(k+G)r) \quad (12)$$

avec C_i , les coefficients optimisés au cours du calcul, k le vecteur d'onde et G le vecteur du réseau réciproque contenant la symétrie du système. Le nombre de points k nécessaire pour échantillonner l'espace réciproque va dépendre du type de système étudié (métal, semi-conducteur, isolant) et de la taille de la maille élémentaire. Ainsi, pour des systèmes de grande taille dans l'espace direct (petite taille dans l'espace réciproque), le nombre de points k nécessaire devient plus faible. Dans le cas des hydrates, des tests ont été effectués et ont montré qu'il n'était pas nécessaire de prendre plusieurs points k . Ainsi, tous les calculs sont effectués au centre de la zone de Brillouin (point Γ) en raison notamment de la grande taille de la maille élémentaire d'un cristal d'hydrate. Finalement, la soumission des jobs sur le cluster de calcul LUMIÈRE (mésocentre de calculs de Franche-Comté, France) se fait via un système batch SGE (« *sun grid engine* »). Il s'agit d'un script bash au sein duquel plusieurs commandes sont indiquées et, notamment, celles définissant le nombre de nœuds, de processeurs, la mémoire à mettre à disposition et le temps de calcul nécessaire.

Une fois le calcul terminé, un dossier contenant les quatre fichiers d'entrée ainsi que plusieurs fichiers de sortie est disponible. Parmi ces fichiers de sortie, le fichier OSZICAR comprend, en particulier, l'évolution de l'énergie du système électronique au cours des différentes itérations nucléaires. Le fichier OUTCAR rassemble tous les détails du calcul. Il permet en particulier d'observer la convergence des forces sur chaque atome. Le fichier CONTCAR a la même structure que le fichier POSCAR et contient les positions actualisées des atomes au cours du calcul. Ce fichier permet de relancer le calcul quand cela est nécessaire.

b. Systèmes étudiés

Contrairement à la plupart des calculs menés sur les hydrates que l'on trouve dans la littérature qui sont réalisés sur des cages d'hydrates isolées, une maille élémentaire complète d'hydrate a été simulée dans ce travail de thèse. De plus, l'utilisation de VASP permet de considérer des conditions aux limites périodiques pour reproduire la nature cristalline des hydrates étudiés.

Les simulations ont donc été réalisées sur des mailles cubiques élémentaires complètes d'hydrates purs de CO₂ et de N₂. Dans chaque cas, les deux types de structure sI et sII ont été testés et les calculs ont été effectués avec les deux fonctionnelles évoquées précédemment, à savoir PBE et vdW-DF. Les deux mailles cristallines étudiées sont décrites et représentées dans le [tableau 2](#) et la [figure 6](#), respectivement.

	Structure sI	Structure sII
Maille élémentaire	Cubique a = 12 Å	Cubique a = 17,2 Å
Groupe d'espace	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$
Petite cage	5 ¹² (2)	5 ¹² (16)
Grande cage	5 ¹² 6 ² (6)	5 ¹² 6 ⁴ (8)
Nb de molécules d'eau par maille	46	136

Tableau 6: Détails des mailles cristallines d'hydrates sI et sII [SLO 08].

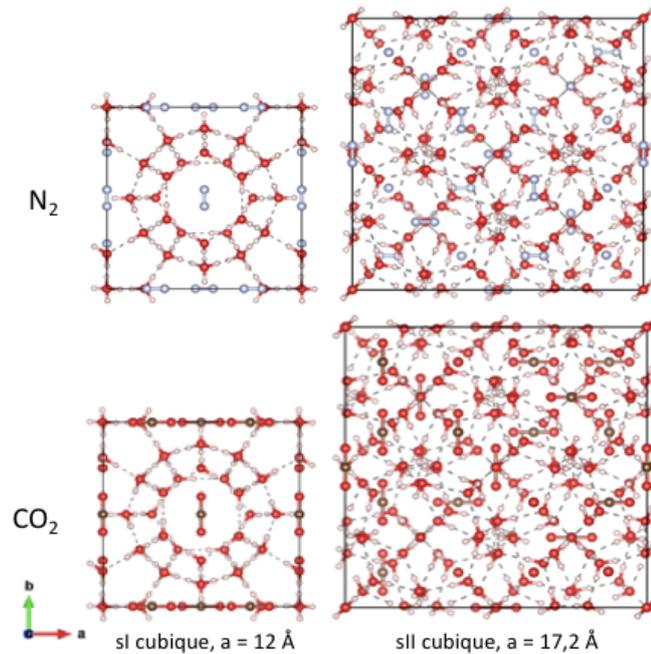


Figure 13 : Représentation des structures sI (à gauche) et sII (à droite) simulées dans le cas d'hydrates purs de N_2 (en haut) et de CO_2 (en bas).

L'influence de l'occupation des cages sur les propriétés structurales et énergétiques des hydrates de CO_2 et N_2 a été étudiée en considérant différents remplissages de cage. Les simulations réalisées sont labellisées en fonction de l'occupation des cages comme suit : $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$, où θ_{SC} et θ_{LC} désignent respectivement l'occupation des petites et des grandes cages. Un résumé de tous les cas étudiés est présenté dans le [tableau 3](#). Les premiers calculs ont été effectués sur des systèmes simplement occupés, c'est-à-dire avec toutes les cages occupées par une seule molécule invitée, placée au centre des cages ([figure 7](#)). Ces calculs sont désignés par [1/1] selon la convention ci-dessus. De plus, divers systèmes incomplètement remplis avec des cages vides ont été testés (c'est-à-dire $\theta_{SC} \leq 1$ ou $\theta_{LC} \leq 1$). Enfin, dans le cas de l'hydrate de N_2 , comme cela a pu être observé expérimentalement, des calculs ont également été effectués sur des systèmes avec quelques grandes cages doublement occupées (c'est-à-dire $\theta_{LC} > 1$), tout en conservant une simple occupation des petites cages (c'est-à-dire $\theta_{SC} = 1$). La double occupation des grandes cages a été considérée pour une ou plusieurs grandes cages doublement occupées (i.e. $1 < \theta_{LC} < 2$) à toutes les grandes cages doublement occupées (i.e. $\theta_{LC} = 2$). Dans le cas d'une grande cage doublement occupée, les molécules d'azote invitées ont été positionnées comme suit : les axes moléculaires ont été positionnés orthogonalement à une distance de 2.4 \AA (correspondant à $1/3$ du diamètre de la LC) l'un de l'autre ([figure 7](#)), le centre de masse des deux molécules correspondant au centre de la cage. A titre d'exemple, la [figure 7](#) illustre les grandes cages des structures sI et sII à occupation simple et double.

Structure sI			Structure sII		
Label	Occupation		Label	Occupation	
$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	θ_{SC}	θ_{LC}	$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	θ_{SC}	θ_{LC}
[0/1]	0	1	[0/1]	0	1
[0.5/1]	0.5	1	[0.5/1]	0.5	1
[1/0]	1	0	[1/0]	1	0
[1/0.5]	1	0.5	[1/0.5]	1	0.5
[1/1]	1	1	[1/1]	1	1
[1/1.17]	1	1.17	[1/1.125]	1	1.125
[1/1.33]	1	1.33	[1/1.25]	1	1.25
[1/1.5]	1	1.5	[1/1.375]	1	1.375
[1/1.67]	1	1.67	[1/1.5]	1	1.5
[1/1.83]	1	1.83	[1/1.625]	1	1.625
[1/2]	1	2	[1/1.75]	1	1.75
			[1/1.875]	1	1.875
			[1/2]	1	2

Tableau 7: Récapitulatif des simulations réalisées sur les hydrates de CO_2 et N_2 . Dans chaque cas, les deux fonctionnelles PBE et vdW-DF ont été utilisées. Les calculs en bleu n'ont été effectués que pour l'hydrate de N_2 .

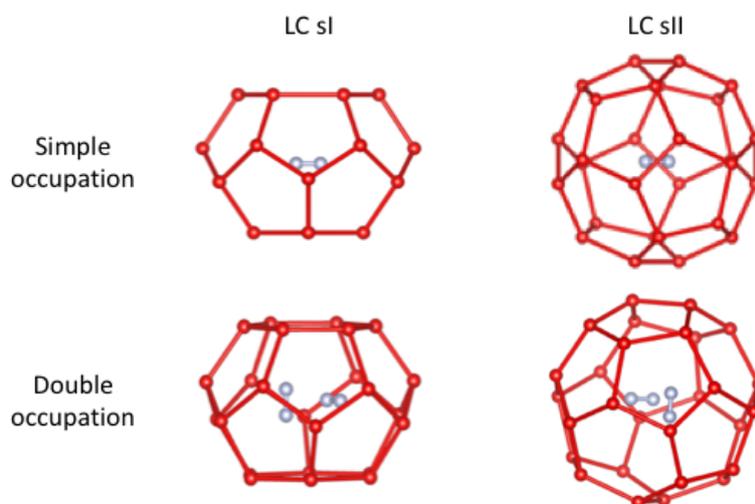


Figure 14: Représentation d'une LC de la sI (à gauche) et de la sII (à droite) simplement (en haut) et doublement (en bas) occupée par des molécules de N_2 .

c. Relaxation structurale

Le but d'un calcul de relaxation structurale (ou calcul statique, ou calcul de structure électronique) est de trouver l'énergie potentielle minimale du système étudié. Dans notre cas, on commence par construire une boîte de simulation correspondant à une maille élémentaire d'un cristal d'hydrate de type I ou II, à partir de données de diffraction des rayons X donnant les positions des atomes d'oxygène formant les cages d'eau [SLO 08]. Un script est ensuite utilisé pour ajouter deux atomes d'hydrogène par atome d'oxygène de façon aléatoire mais tout en respectant les règles de la glace. Enfin, les molécules invitées (CO_2 ou N_2) sont placées à l'intérieur des cages de façon à ce que leur centre de masse corresponde au centre de la cage. Une fois la boîte de simulation générée, une méthode de calcul générale est suivie. Elle est divisée en plusieurs étapes. Cependant, pour chaque étape du calcul, le critère de convergence est la force appliquée sur chaque atome, qui ne doit pas excéder 0.01 eV/atome.

La première étape consiste à relaxer la structure aqueuse, en commençant par les atomes d'hydrogène qui participent à la structure générale du réseau aqueux. On relaxe ensuite les molécules invitées de façon à leur trouver une meilleure orientation au sein des cages. Ensuite, une relaxation globale de tous les atomes constituant la boîte de simulation est effectuée pour permettre aux atomes de se réorganiser, les uns par rapport aux autres.

La deuxième grande étape consiste à relaxer le volume du système dans le but d'optimiser le paramètre de maille, qui était jusque-là resté fixé à la valeur expérimentale (12 Å pour la sI, et 17.2 Å pour la sII). Ainsi, plusieurs relaxations sont réalisées en variant la valeur du paramètre de maille autour

de la valeur expérimentale, avec un pas de 0.2 Å. Par exemple, pour un type I, les valeurs peuvent varier de 11.6 à 12.6 Å. Ensuite, l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction du paramètre de maille permet de déterminer la valeur optimale du paramètre de maille correspondant au minimum de l'énergie potentielle. Un exemple est donné en [figure 8](#).

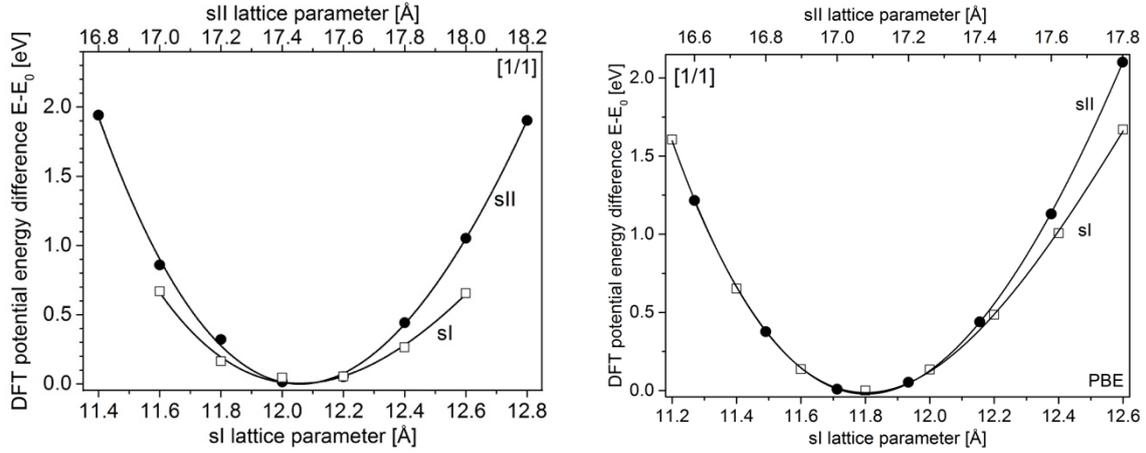


Figure 15 : Énergie potentielle de l'hydrate de N_2 pur, dans le cas d'une simple occupation, en fonction du paramètre de maille. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles vdW-DF et PBE sont représentés à gauche et à droite, respectivement. Les lignes continues représentent les courbes ajustées à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan [BIR 47].

Ces courbes d'énergie potentielle ont été ajustées avec succès en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan, qui met en relation l'énergie interne d'un système avec son volume [BIR 47] :

$$E(V) - E_0 = \frac{9V_0 B_T}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_T + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (13)$$

où E_0 correspond à l'énergie minimale associée au volume V_0 , B_T est le module d'élasticité et B'_T est la dérivée du module d'élasticité par rapport à la pression.

Enfin, le paramètre de maille optimal déduit de ces ajustements a été utilisé pour réaliser une relaxation globale finale du système. On obtient alors une structure optimisée dont les propriétés structurales et énergétiques peuvent être analysées (voir chapitre 3).

III. Préparation des échantillons

a. Description des montages expérimentaux

i. Formation des échantillons ex-situ

La préparation d'échantillons d'hydrates de gaz nécessite un montage haute pression et contrôlé en température. Ce montage est présenté en [figure 9](#). Les échantillons sont préparés dans des cellules haute pression. Ces cellules sont creuses et cylindriques et sont fabriquées en acier inoxydable qui peut supporter des pressions jusqu'à 300 bar. Des joints en indium (1 mm de diamètre) sont utilisés pour assurer l'étanchéité des cellules une fois sous pression. Les cellules sont placées dans un bain thermostaté à l'huile siliconée, ou contenant un mélange eau/éthanol (65/35 mol%) qui permet de réguler leur température et pouvant descendre à -40 °C. Le bain peut contenir jusqu'à 6 cellules en même temps. Les cellules sont connectées à une pompe haute pression PM (Top Industrie, Vaux-le-Pénil, France) ($V=100\text{ cm}^3$, $P_{\max} = 500\text{ bar}$), dont la « seringue » est contrôlée par un ordinateur. Celle-ci permet de réguler la pression au sein de la cellule contenant l'échantillon. Deux bouteilles de gaz peuvent être connectées en même temps au montage pression afin de travailler avec des mélanges de gaz.



Figure 16 : Montage expérimental pour la formation d'hydrates de gaz. Il est constitué d'un bain d'huile siliconée (ou mélange eau/éthanol) permettant de réguler la température des échantillons, d'une pompe seringue contenant le gaz (ou mélange de gaz) et connectée à un ordinateur, permettant de réguler la pression dans les cellules échantillons.

Quand cela était nécessaire, cette pompe a été utilisée, en complément d'une pompe seringue ISCO D500 (Teledyne, Entraigues) ($V = 226\text{ cm}^3$, $P_{\max} = 500\text{ bar}$) pour préparer des mélanges de gaz. En effet, un volume de 100 mL du premier gaz est injecté dans la pompe « automatisée » à la pression voulue. Puis ce gaz est transféré dans la deuxième pompe, en prenant en compte le volume de gaz « mort » dans

les tuyaux intermédiaires. Le deuxième gaz est ensuite inséré dans la première pompe à la pression voulue. Enfin, les deux gaz sont mis en contact et le premier gaz est repoussé dans la première pompe. Les deux gaz sont agités à l'aide du piston de la pompe pendant au moins 1h afin d'obtenir un mélange homogène.

Une fois l'hydrate formé après plusieurs jours sous pression (protocole décrit dans les sections suivantes), les échantillons sont sortis des cellules. Pour cela, on utilise de l'azote liquide dans lequel on plonge les cellules pour les maintenir à très basses températures, et on les dégaze très rapidement, de façon à ne pas dissocier l'hydrate de gaz formé. On récupère l'échantillon contenu dans la cellule et on le broie pour obtenir une poudre sous atmosphère inerte. On introduit ensuite cette poudre dans un flacon échantillon, préalablement refroidi dans l'azote liquide. Enfin, on stocke l'échantillon dans un stockeur échantillon spécialement dédié, contenant de l'azote liquide. Ainsi, l'échantillon est maintenu à très basse température (77 K) sous pression ambiante (zone de stabilité thermodynamique des hydrates étudiés), en attendant d'être caractérisé.

ii. Caractérisation par spectroscopie Raman

Deux types d'échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Pour cela, des études ex-situ et in-situ ont été réalisées. La **figure 10** montre une photo du montage expérimental utilisé pour les études ex-situ.

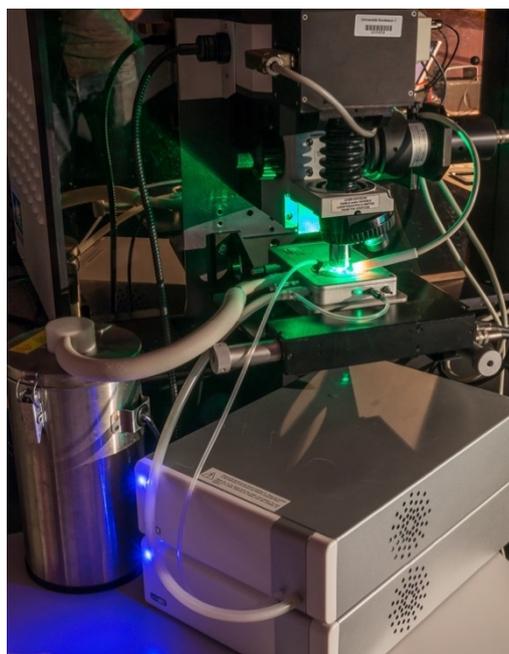


Figure 17 : Montage expérimental avec utilisation de la cellule Linkkam capillaire, pour l'étude à froid des échantillons ex-situ.

Les échantillons (poudres) sont stockés à pression atmosphérique dans de l'azote liquide ($T = 77 \text{ K} = -196 \text{ °C}$). Ainsi, pour pouvoir les caractériser il faut effectuer un transfert d'échantillons à froid. Pour cela, la cellule Linkam capillaire (figure 11) est adaptée. En effet, la cellule est reliée à un contrôleur de température et maintenue à froid (entre 120 et 150 K) grâce à un apport d'azote liquide (contenu dans le Dewar sur la photo de la figure 10). L'échantillon est inséré à l'aide d'un capillaire préalablement refroidi à l'azote liquide et déposé sur l'échangeur thermique au niveau de la fenêtre optique, qui permet la stabilisation de la température au cours de l'expérience.



Figure 18 : Cellule Linkam capillaire (Linkam Scientific Instrument Ltd, UK).

Dans le cas des études in-situ, la même cellule Linkam est utilisée, cette fois contenant un capillaire au sein duquel va être formé l'hydrate (figure 12). Des capillaires carrés en quartz ($200 \mu\text{m}$ de côté avec des parois de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur) ont été utilisés pour ces expériences. La cellule est toujours reliée au contrôleur de température pour permettre de varier la température au cours de l'expérience, notamment de la diminuer pour pouvoir former l'hydrate. Elle est également en contact avec un réservoir contenant le gaz, qui nous permet d'ajuster la pression de gaz injectée dans le capillaire.



Figure 19 : Capillaire collé (en cours de séchage) dans la cellule Linkam capillaire pour les études in-situ.

iii. Caractérisation par diffraction des neutrons

Les échantillons étudiés par diffraction des neutrons ont été formés in-situ. Pour cela, il a fallu mettre en place un montage équivalent à celui décrit en figure 8 (haute pression et basse température). Pour la partie haute pression, la pompe seringue ISCO D500 (Teledyne, Entraigues) a été utilisé pour injecter la pression de gaz et la maintenir constante tout au long des expériences. Des cellules échantillons faites d'un alliage aluminium-magnésium, permettant de résister à des pressions allant jusqu'à 200 bars, ont été utilisées au cours de ces expériences. Ces cellules sont creuses et de forme cylindrique et leur diamètre interne mesure 5 mm. Des joints en indium (1 ou 2 mm de diamètre) sont utilisés pour assurer l'étanchéité des cellules mises sous pression de gaz. Ces cellules sont vissées sur une canne de sorption à injection de gaz fournie par l'ILL. La canne est reliée à la pompe et permet au gaz d'être injecté dans la cellule. De plus, la cellule et le réservoir de gaz sont connectés tout au long de l'expérience, assurant ainsi une pression de gaz constante pour la formation des hydrates. Le contrôle de la température du système échantillon se fait à l'aide d'un cryostat orange, fournit également par l'ILL, dans lequel est insérée la canne au bout de laquelle est vissée la cellule. Ce cryostat permet de travailler à des températures comprises entre 4 et 300 K. Le montage expérimental est schématisé en figure 13.

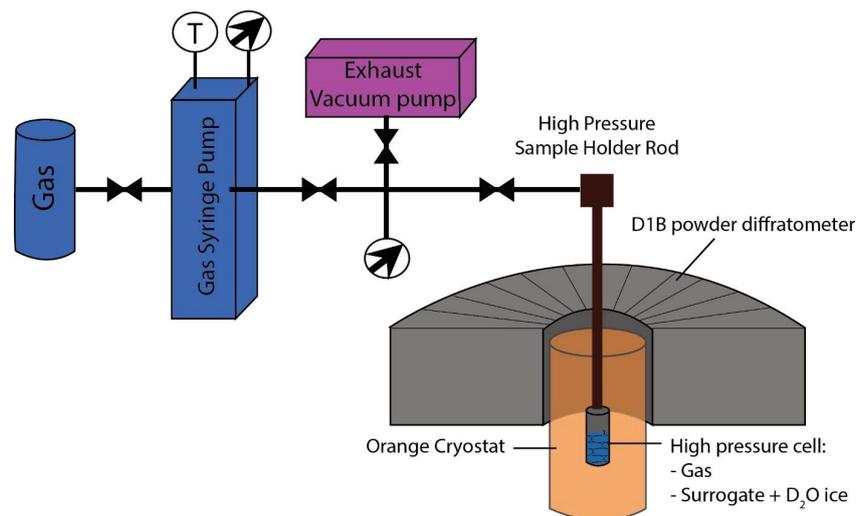


Figure 20 : Montage expérimental de caractérisation in-situ de la formation d'hydrates de gaz en présence d'analogues sédimentaires par diffraction des neutrons sur poudre. La cellule contenant l'échantillon est insérée dans le cryostat orange qui permet de contrôler sa température. La cellule est également directement connectée au réservoir de gaz qui assure une pression de gaz constante tout au long de l'expérience.

Afin de suivre l'évolution de la structure des échantillons d'hydrates en fonction du temps, des diffractogrammes ont été enregistrés avec un temps d'acquisition variant entre 15 secondes et 3 minutes (dépendant de l'échantillon) pendant plusieurs heures.

iv. Caractérisation par DNPA

Les études par diffusion des neutrons aux petits angles n'ont pas nécessité d'environnement échantillon particulier, puisqu'elles ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique. Les échantillons ont été préparés et placés sur un porte-échantillon (« passeur d'échantillon » pouvant contenir jusqu'à 15 échantillons). Deux types de cellules échantillons ont été utilisées. La première était une petite plaque rectangulaire en aluminium (Longueur*largeur*épaisseur = 5*2,3*0,1 cm) dans laquelle un trou circulaire (1 cm de diamètre) était percé (figure 14 gauche). Une première feuille d'aluminium est collée sur la plaque au niveau du trou afin de boucher ce dernier. Puis l'échantillon (mélange nanoparticules/eau à différentes saturations) est inséré dans ce trou. Enfin, une deuxième feuille d'aluminium est collée pour isoler l'échantillon dans le trou. La deuxième était une cellule creuse en quartz (référence 100-QS, Hellma, Müllheim, Allemagne) d'épaisseur de trajet optique 1 mm (figure 14 droite). Une fois l'échantillon (nanoparticules de silice + mélange H₂O/D₂O) introduit dans la cellule, celle-ci est passée sous vide quelques minutes pour éliminer l'air de la cellule.



Figure 21 : Photos des cellules échantillons utilisées pour les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). À gauche, des plaques en aluminium de 5*2,3 cm et de 1 mm d'épaisseur, percées d'un cercle de 1 cm de diamètre. À droite, des cellules en quartz, d'épaisseur de trajet optique 1 mm.

b. Caractérisation des analogues sédimentaires

Afin d'étudier l'influence de la présence de sédiments sur certaines propriétés des hydrates de gaz, des analogues sédimentaires ont été utilisés. L'utilisation de ces substituts a permis de simplifier la nature complexe des sédiments naturels et de modéliser leur influence en utilisant des analogues uniformes en taille, en forme et en composition chimique. Ainsi, des billes de verre et des nanoparticules de silice ont été choisies comme analogues sédimentaires. Les premières proviennent de *Polysciences*, et les deuxièmes ont été synthétisées au laboratoire ISM (par une post-doctorante du groupe de chimie organique).

i. Synthèse des nanoparticules de silice

Des nanoparticules de silice de 70 et 131 nm ont été synthétisées au laboratoire ISM par Petra Ivaskovic en suivant une méthode de croissance de germes décrite par Hartlen *et al.* [HAR 08] légèrement modifiée. Cette méthode est divisée en deux étapes. Tout d'abord, il faut produire des germes de silice. Pour cela, on chauffe une solution aqueuse de L-arginine (100 mL, 6mM) à 60 °C, puis on y ajoute 10 mL de TEOS (« TetraEthOxySilane »), et on laisse la solution sous agitation pendant deux jours. La deuxième étape concerne la croissance de ces germes de silice à une taille spécifique préalablement déterminée. Pour cela, on prépare un mélange d'éthanol absolu (455 mL) et d'hydroxyde d'ammonium (35 mL), auquel on ajoute 10 mL de germes de silice. Tout en veillant à garder cette solution sous constante agitation, on ajoute du TEOS goutte à goutte à l'aide d'une pompe à seringue à une vitesse de 0.5 mL/h. Les solvants sont ensuite éliminés en utilisant un évaporateur rotatif et la poudre blanche obtenue est séchée à 110 °C pendant la nuit. La quantité de TEOS ajoutée dépend du diamètre ciblé des nanoparticules, ainsi que du diamètre initial et du nombre de germes de silice en solution. Typiquement, il faut ajouter environ 4 mL de TEOS pour obtenir des particules de 70 nm de diamètre.

Le TEOS (98%) provient de chez *Sigma-Aldrich*, la L-arginine de chez *Merck Millipore*, l'hydroxyde d'ammonium (28% NH₃ dans H₂O) de chez *Alfa Aesar* et l'éthanol absolu de *VWR Chemicals*. Ils ont tous été utilisés tels qu'ils ont été reçus.

La taille des nanoparticules a été caractérisée au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET) (figure 15). Pour ces mesures, 2 µL d'échantillon ont été déposés sur la grille de cuivre recouverte de carbone et séchés à l'air. Les images ont été prises sur l'appareil Hitachi H-600 fonctionnant à une tension d'accélération de 75 kV. Entre 100 et 120 nanoparticules ont été comptées pour obtenir la taille moyenne d'un lot de particules.

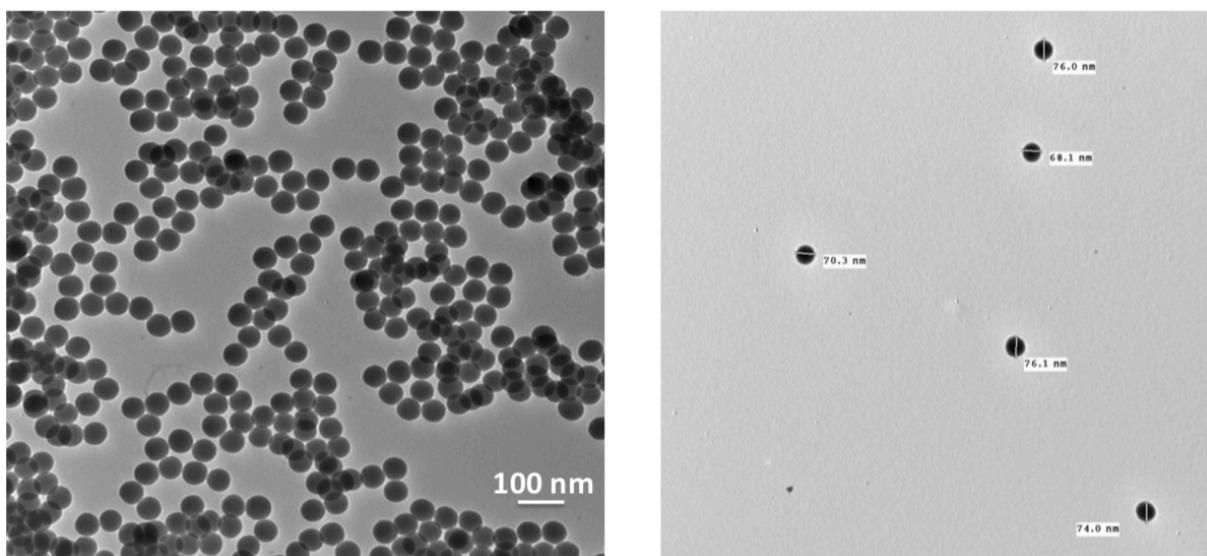


Figure 22 : Images MET d'un lot de nanoparticules de silice de 70.72 ± 6.88 nm.

De plus, la surface spécifique de ces nanoparticules a été calculée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) selon les mesures d'adsorption-désorption d'azote effectuées sur un appareil Micromeritics 3Flex à 77 K. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés pendant 10 h à 100 °C. Les résultats sont présentés dans le [tableau 4](#).

Origine des billes	Type de billes	Taille de billes	Densité (g/cm ³)	Type de matériau (+ composition chimique)	Surface spécifique théorique S _{spé} (m ² /g)	BET surface area (m ² /g)	Diamètre de pore moyen (nm)
Labo (Petra)	SiO ₂ NPs	70 nm (PI-CC-1)	2,2	SiO ₂ , non porous	38,961	60,6670	~25,3
		130-140 nm (PI-NR-4-7)			20,979	43,0019	~23,1
		~300 nm (PI-SM-1)			9,091	28,2288	~34,3

Tableau 8 : Caractéristiques des nanoparticules de silice synthétisées au laboratoire ISM. La surface spécifique théorique a été calculée en utilisant la formule suivante : $(S_{spé})_{th} = 6/(\rho * d)$, qui s'applique à des sphères non poreuses de diamètre d . Les colonnes en bleu indiquent les résultats issus des mesures BET.

ii. Caractéristiques de billes de verre

Les billes de verre et nanoparticules de silice (507 et 960 nm) employées comme analogues sédimentaires proviennent de *Polysciences* ([figure 16](#)). Plusieurs tailles de billes de verre, allant de 3 à 420 µm de diamètre ont été utilisées. Deux types de verre composent ces billes : le verre borosilicaté et le verre sodocalcique. Les billes de 3 à 10 µm de diamètre sont faites en verre borosilicaté. Elles sont composées majoritairement de silice (SiO₂, 52.5 %), d'oxyde de calcium (CaO, 22.5 %), d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃, 14.5 %) et de trioxyde de bore (B₂O₃, 8.6 %) et contiennent quelques traces d'autres oxydes (Na₂O, MgO, Fe₂O₃ et K₂O, < 2 %). Toutes les autres billes, dont la taille est supérieure à 30 µm de diamètre, sont faites en verre sodocalcique. Elles sont majoritairement composées de silice (SiO₂, 66-75 %), d'oxyde de sodium (Na₂O, 10-20 %), d'oxyde de calcium (CaO, 6-15 %) et d'oxyde de magnésium (MgO, 1-5%), et contiennent également quelques traces d'autres oxydes (Al₂O₃ et Fe₂O₃, < 5%). Le [tableau 5](#) récapitule les caractéristiques des particules provenant de *Polysciences*.

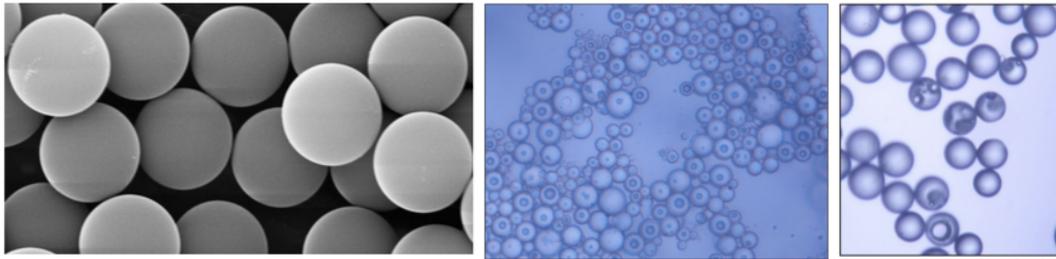


Figure 23 : Images de microscopie de lots de microsphères (à gauche), de billes de verre de 3-10 μm (au milieu), et de billes de verre de 30-50 μm (à droite), issues du site Polysciences.

Origine des billes	Type de billes	Taille de billes (μm)	Densité (g/cm^3)	Type de matériau (+ composition chimique)	Surface spécifique théorique $S_{\text{spé}}$ (m^2/g)	'Porosité' (%)	'Diamètre de pore' (μm)	'Surface totale de pore' (m^2/g)	
Polysciences	Micro-sphères de silice	0.5	2	SiO_2 , non poreuse	6	-	-	-	
		0.96			3	-	-	-	
	Billes de verre	3-10	2.54	Verre borosilicate	0,7874 – 0,2362	66	3	1,31	
		30-50	2.5		Verre sodocalcique (« soda-lime »)	0,0787 – 0,0472	41,26	16,42	0,080
		50-100				0,0472 – 0,0236	40,4	20,11	0,059
		105-150				0,0225 – 0,0157	40,32	39,18	0,029
		150-210				0,0157 – 0,0112	41,20	56,53	0,021
		250-300				0,0094 – 0,0079	-	-	-
		355-420				0,0067 – 0,0056	-	-	-

Tableau 9 : Caractéristiques des particules micrométriques achetées chez Polysciences. Là encore, la surface spécifique théorique a été calculée à l'aide de la formule suivante : $(S_{\text{spé}})_{\text{th}} = 6/(\rho * d)$. Les colonnes en violet donnent les résultats issus des mesures de porosimétrie à intrusion de mercure.

iii. Porosimétrie et saturation en eau

Afin de connaître la porosité interstitielle des analogues sédimentaires utilisés, des mesures de porosimétrie à intrusion de mercure ont été réalisées sur une partie des lots de billes de verre. Il s'agit d'une technique expérimentale dont le principe est l'intrusion de mercure dans les pores d'un matériau (solide, poudre) sous l'action d'une pression P (entre 0.001 MPa et 1000 MPa). Le mercure ne « mouillant » pas le matériau (angle de contact supérieur à 90°), il n'y a pas d'intrusion par capillarité et il faut donc, pour lui permettre de pénétrer dans les pores, exercer une pression inversement

proportionnelle à la taille des ouvertures. Cette technique permet d'accéder au volume méso- et macroporeux, et à la distribution en taille des pores d'un matériau solide. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le [tableau 5](#).

La saturation en eau a été un des paramètres les plus importants lors de la formation des échantillons étudiés au cours de ces travaux de thèse. Il s'agit de la quantité d'eau nécessaire pour remplir le volume libre interparticulaire d'un échantillon d'analogues sédimentaires. Cette quantité peut être inférieure au volume libre constitué par l'espace interparticulaire, auquel cas on parle de sous-saturation en eau, ou bien la quantité d'eau ajoutée peut être supérieure à ce volume libre, dans ce cas on parle de sursaturation. Ces deux situations sont représentées sur la [figure 17](#).

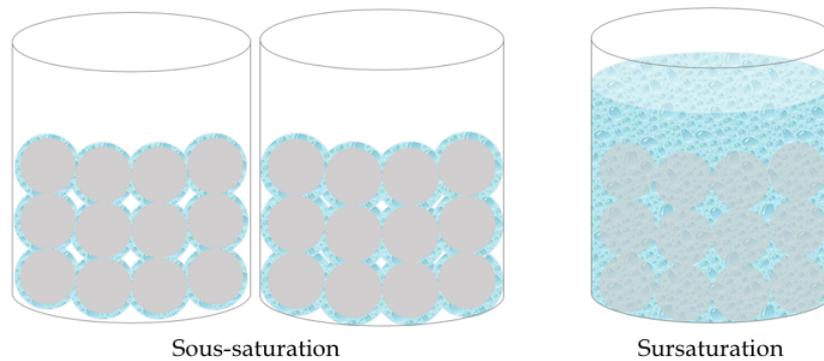


Figure 24 : Schéma représentant un lit de particules sphériques de silice à différents taux de saturations en eau. Lorsque l'eau ne remplit pas complètement l'espace interparticulaire, on dit que le système est sous-saturé en eau ($Sat < 100\%$) (schémas de gauche). Lorsque la quantité d'eau est supérieure à l'espace interparticulaire, on parle de sursaturation ($Sat > 100\%$) (schéma de droite).

Connaissant la porosité interstitielle des poudres de silice, la quantité d'eau (en gramme) à ajouter en fonction de la valeur de saturation voulue a pu être calculée à partir de la formule suivante :

$$(m_{H_2O})_{th} = Sat_{th} * V_{libre} * \rho_{H_2O} \quad (14)$$

où Sat_{th} désigne la valeur de saturation ciblée et ρ_{H_2O} désigne la masse volumique de l'eau, soit 1 g/cm^3 . Il est important de noter que pour les expériences de diffraction neutronique, de l'eau deutérée (D_2O) a été utilisée pour former les échantillons d'hydrate. Dans ce cas, la valeur de la masse volumique est égale à 1.107 g/cm^3 . Le volume libre V_{libre} , correspondant à l'espace interstitiel entre les particules, s'exprime de la façon suivante :

$$V_{libre} = V_{occ} * \frac{\%V_{libre}}{\%V_{occ}} = \frac{m_{SiO_2} * \%V_{libre}}{\rho_{SiO_2} * \%V_{occ}} \quad (15)$$

Où m_{SiO_2} et ρ_{SiO_2} désignent la masse (en g) et la masse volumique (en g/cm^3) des particules de silice, respectivement, et V_{occ} correspond au volume occupé par les particules de silice. Les valeurs de masse

volumique des particules de silice sont indiquées dans les [tableaux 4 et 5](#). Les pourcentages $\%V_{libre}$ et $\%V_{occ}$ correspondent à la fraction de volume vide et de volume occupé par les grains de silice, respectivement. Ces valeurs sont obtenues grâce à la porosimétrie mercure.

Une fois les échantillons préparés, toutes les valeurs de saturation expérimentales ont été recalculées à partir des masses de poudres de silice et d'eau ajoutées expérimentalement, d'après la formule :

$$Sat_{exp} = \frac{(m_{H_2O})_{exp}}{V_{libre} * \rho_{H_2O}} \quad (16)$$

Où V_{libre} dépend de $(m_{SiO_2})_{exp}$.

La majorité des échantillons étudiés au cours de cette thèse ont été sous-saturés ($Sat < 100 \%$), c.à.d. que la quantité d'eau ajoutée à la poudre de silice n'était pas suffisante pour remplir complètement l'espace libre interparticulaire. De cette façon, la formation d'une couche de glace à la surface du lit sableux a pu être empêchée et cela a permis de mieux caractériser l'influence des analogues sédimentaires sur les propriétés des hydrates de gaz. Cependant, certains échantillons ont pu être sursaturés (Sat jusqu'à 150%) pour étudier l'effet de la saturation en eau.

Les analogues sédimentaires utilisés étant uniformes en composition chimique, taille et forme de particules pour des gammes de tailles de particules données, cela a rendu possible le contrôle et la reproductibilité de la saturation des échantillons à des valeurs spécifiques ciblées.

c. Protocoles expérimentaux

i. Échantillons pour les études ex-situ en Raman

Les échantillons pour l'étude ex-situ en spectroscopie Raman ont été formés à partir de poudre de silice à différentes saturations en eau, comprises entre 30 et 150 %. L'eau utilisée est de l'eau déionisée et déminéralisée, dite Milli-Q, et différentes gammes de tailles de billes de verre ont été utilisées pour préparer les échantillons. L'eau et la silice sont préalablement mélangés avant d'être introduits dans une cellule haute pression, qui est ensuite placée dans un bain thermostaté, ou au congélateur à -14°C (259 K) pendant plusieurs heures (voire toute une nuit) de façon à former la glace. Après plusieurs heures, la cellule est connectée au réservoir de gaz et mise sous pression. Le montage utilisé pour former les échantillons est celui décrit en [figure 10](#). Les conditions de formation ont été déterminées à partir des diagrammes de phase des hydrates à former (voir chapitre 1). Ces échantillons

étant dédiés à l'étude de la sélectivité moléculaire en présence d'analogues sédimentaires, des mélanges de gaz à 50 %mol ont été utilisés pour former les hydrates : CO₂-N₂ et CO₂-CH₄. Le mélange CO₂-N₂ est un mélange commercial alors que le mélange CO₂-CH₄ a été préparé au laboratoire à partir de gaz de CO₂ et CH₄ purs (pureté > 99.997 %). Les échantillons d'hydrates de CO₂-N₂ sont formés à 255-259 K et 25 bar pendant au moins 3 jours. Les échantillons d'hydrate de CO₂-CH₄ ont été formés à 266 K et 55 bar pendant 10 à 15 jours.

ii. Échantillons pour les études in-situ en Raman

La sélectivité moléculaire a également été étudiée par spectroscopie Raman sur des échantillons formés in-situ. Seules les billes de verre de 3-10 µm de diamètre ont été utilisées pour ces expériences. Tout d'abord, des billes ont été introduites dans un capillaire. L'extrémité par laquelle les particules ont été introduites a ensuite été à l'aide d'une flamme. De l'eau (milli-Q) a ensuite été introduite à l'aide d'une seringue et d'un capillaire encore plus fin (0.075x0.15 mm), au niveau des particules, en veillant à ne pas sursaturer le système. Le capillaire est ensuite collé à la cellule Linkam (figure 12) et mis à sécher pendant plusieurs heures (voire toute une nuit).

Les deux mélanges de gaz utilisés pour les études ex-situ (CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ à 50 %mol) ont également été utilisés pour les études in-situ. Les échantillons d'hydrates ont pu être formés soit à partir de l'eau liquide, soit à partir de la glace. Dans le premier cas, le système « bille + eau » est d'abord mis sous pression pendant au moins 1 heure pour laisser le temps au gaz de bien se dissoudre dans l'eau, puis la température est diminuée pour former l'hydrate. Dans le deuxième cas, le système est d'abord refroidi pour former la glace, et une fois la glace formée, le capillaire est mis sous pression de gaz. Tous les échantillons ont été formés à 250 K (-23 °C) et 30 bar.

iii. Échantillons pour les études in-situ en diffraction des neutrons

Les échantillons étudiés par diffraction des neutrons ont tous été formés in-situ. Le but de ces expériences était d'étudier la cinétique de formation de plusieurs types d'hydrates en présence d'analogues sédimentaires. Ainsi, toutes les tailles de billes de verre et nanoparticules de silice ont été testées au cours de ces expériences. Tous les systèmes ont été saturés en eau deutérée (D₂O) à 75 % (figure 17, milieu), afin d'éviter la formation d'une couche de glace en surface empêchant la diffusion du gaz dans l'ensemble de l'échantillon (figure 17, droite). Du fait de l'utilisation du D₂O et pour éviter sa contamination, les échantillons ont été préparés sous atmosphère inerte. Des quantités prédéterminées

de poudre de silice et d'eau deutérée ont été mélangées avant d'être introduites dans la cellule neutron haute pression, afin d'assurer le mouillage de toutes les particules de silice ainsi qu'une répartition en eau plus uniforme au sein de l'échantillon. La cellule est ensuite connectée au montage expérimental.

Tous les hydrates étudiés ont été formés à partir de la glace d'eau. Donc, dans un premier temps, la température de l'échantillon est refroidie jusqu'à environ 250 K afin de former la glace Ih. La formation de la glace est observée grâce aux diffractogrammes enregistrés pendant la descente en température. Une fois la glace complètement formée (contrôlée par l'arrêt de la croissance des pics de Bragg de la glace), on stabilise la température de l'échantillon à 270 K. Puis, une fois la température stabilisée, l'échantillon est mis sous pression de gaz. La température et la pression sont gardées constantes tout au long de l'expérience. Les échantillons d'hydrate ont été formés à partir des gaz et mélanges de gaz suivants : CO₂, CO₂-N₂ (50 %mol), CH₄, et CO₂-CH₄ (50 %mol). Les hydrates de CO₂ et CO₂-N₂ ont été formés à 30 bar, et les hydrates de CH₄ et CO₂-CH₄ à 35 bar. Les conditions de formation ont été choisies d'après les diagrammes de phase des hydrates de façon à rester dans leurs zones de stabilité thermodynamique (figure 27, chapitre 1). En choisissant de former l'hydrate de CO₂ à 270 K et 30 bar, on s'assure de conserver le CO₂ en phase gazeuse. L'hydrate mixte CO₂-N₂ est formé aux mêmes conditions pour une meilleure comparaison. La courbe d'équilibre de l'hydrate de CH₄ se trouvant à un peu plus haute pression que celle de l'hydrate de CO₂, la pression de formation de l'hydrate de CH₄ a été augmentée à 35 bar (pour rester proche de celle choisie pour l'hydrate de CO₂ et augmenter la force motrice pour la formation de l'hydrate de méthane). L'hydrate mixte CO₂-CH₄ a été formé dans les mêmes conditions thermodynamiques que l'hydrate de méthane car la pression partielle du CO₂ dans le mélange ne dépasse pas sa pression de liquéfaction.

iv. Échantillons pour les études in-situ en DNPA

Deux types d'échantillons ont été préparés pour ces expériences. Le but de ces expériences était de comprendre l'arrangement structural de l'eau autour des nanoparticules de silice. Ainsi, des échantillons de nanoparticules de 70 nm de diamètre ont été mélangés avec de l'eau à différents taux de saturations en eau et différentes teneurs en H₂O/D₂O.

Pour les expériences sur D33, 3 échantillons ont été préparés. Un premier échantillon contenant des particules de silice sous-saturées en D₂O. Un deuxième échantillon sursaturé en D₂O. Le dernier échantillon avait pour but d'utiliser un mélange D₂O/H₂O (54%vol / 46%vol) afin « d'annuler » le signal de la silice, et a été préparé en conséquence. De plus, la cellule vide a servi de référence. Ces échantillons correspondent à ceux présentés en figure 18 (à gauche).

Des mesures de variation de contraste ont été réalisées sur D11 à partir d'échantillons de nanoparticules de silice largement sursaturées en eau. Différents mélanges H₂O/D₂O ont été préparés

pour saturer les nanoparticules de silice, avec des teneurs en D₂O de 100%, 75%, 54%, 25% et 3% en volume. Ces échantillons sont présentés en [figure 18](#) (à droite).



Figure 25 : Photos des échantillons utilisés pour les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), montrant les deux types de cellule utilisés : des plaques en aluminium percées d'un cercle (à gauche) et des cellules en quartz (à droite).

CHAPITRE 3 :

**ÉTUDE THÉORIQUE DE
LA STABILITÉ
STRUCTURALE DES
HYDRATES PURS DE
CO₂ ET N₂**

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 3 : ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STABILITÉ STRUCTURALE DES HYDRATES PURS DE CO₂ ET N₂

- XII. Introduction

- XIII. Études théoriques des hydrates de CO₂ et N₂ : résultats de la littérature
 - a. L'hydrate de CO₂
 - b. L'hydrate de N₂
 - c. L'utilisation de la DFT

- XIV. L'hydrate de CO₂
 - a. Propriétés structurales déterminées par DFT
 - b. Analyse énergétique et stabilité structurale

- XV. L'hydrate de N₂
 - a. Propriétés structurales déterminées par DFT
 - b. Analyse énergétique et stabilité structurale

- XVI. Conclusion

I. Introduction

L'étude théorique des hydrates purs de CO₂ et N₂ constitue un des principaux axes de mon travail de thèse. Ces deux hydrates ont déjà fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques dans la littérature et ces données servent de base au travail effectué ici.

L'hydrate de CO₂ est connu pour former une structure de type I [FLE 88, SUM 97, SLO 08]. Les études expérimentales liées à l'occupation des cages de l'hydrate de CO₂ ont montré que les molécules de CO₂ occupent les deux types de cages (SC et LC) [FLE 88, SUM 97, SEO 04, PRA 06, DAR 09, UDA 01]. Plus précisément, grâce aux travaux de Hansen *et al.* [HAN 16], on sait que l'occupation des SC d'un hydrate de CO₂ varie entre 62 et 69 % et que celle des LC est quasi-totale (~100 %) vis-vis des conditions de pression et de température. De plus, c'est principalement le taux d'occupation des SC qui fait varier le paramètre de maille dans le cas de l'hydrate de CO₂ [HAN 16].

L'hydrate de N₂ est également très connu de la littérature mais son cas est plus complexe. En termes de propriété structurale, des questions de métastabilité ont récemment été révélées. En effet, bien que l'hydrate de N₂ forme initialement une structure de type I, il se transforme en sII, qui est sa forme thermodynamiquement stable, après 3-4 jours [PET 18a]. Expérimentalement, il y a davantage de données sur le taux d'occupation des cages d'un hydrate de N₂ [KUH 97, CHA 02, QIN 15, HAN 16, PET 18a, PET 18b] que pour un hydrate de CO₂. Ces études ont d'abord permis de montrer que, quelle que soit la structure formée (sI ou sII), les molécules de N₂ occupent les deux types de cages (LC et SC). Notamment, d'après des études par diffraction des neutrons, un hydrate d'azote sII formé à 150 bars et 258 K pendant 20 jours a 87 % de ses SC et 120 % de ses LC occupées [HAN 16]. De même, un hydrate d'azote sI formé à 1093 bars et 268 K pendant 11 jours a 98 % de ses SC et 112 % de ses LC occupées [QIN 15]. Globalement, l'occupation des SC varie de 82 à 100 % et l'occupation des LC varie de 97 à 125 %. Ainsi, dans le cas de l'hydrate de N₂, on observe une occupation double des LC. On peut donc supposer que cette double occupation des LC a un effet important sur la métastabilité structurale de l'hydrate de N₂ et que dans le cas de ce dernier, c'est principalement l'occupation des LC qui fait varier le paramètre de maille.

Il est alors intéressant d'étudier comment le remplissage des cages par les molécules invitées influence la stabilité structurale des hydrates de CO₂ et N₂. Pour cela, des calculs DFT de relaxations structurales ont été réalisés sur ces deux hydrates purs en variant le remplissage des cages et en simulant à chaque fois les deux types de structure (sI et sII). La méthode de calcul est détaillée dans le chapitre 2. L'analyse de la stabilité structurale est suivie d'une analyse des énergies potentielles intermoléculaires mises en jeu dans ces hydrates purs.

II. Études théoriques des hydrates de CO₂ et N₂ : résultats de la littérature

a. L'hydrate de CO₂

Dans la littérature, on trouve quelques études théoriques (MD, DFT) de l'hydrate de CO₂ [JIA 10, ROM 10, JEN 14, NIN 15, JIA 17]. Une première étude par DFT a été réalisée sur un hydrate de CO₂ en simulant une maille complète avec une cage de chaque type (1 LC + 1 SC) simplement occupée, soit 2 molécules invitées au total [ROM 10]. Deux fonctionnelles (revPBE et vdW-DF) ont été utilisées pour évaluer l'effet des forces de dispersion sur les énergies calculées. Les résultats ont montré que l'énergie d'adsorption était dominée par les forces d'interactions de van der Waals (vdW) et sans elles, elle ne serait pas favorable énergétiquement : $E^{\text{GH}} = 0.15$ eV/mol avec revPBE contre $E^{\text{GH}} = -0.51$ eV/mol avec vdW-DF. Cette étude a également montré que seulement trois molécules de CO₂ sont nécessaires pour stabiliser la structure hydrate et qu'une seule molécule de CO₂ ne peut être encapsulée dans chaque type de cage [ROM 10]. Deux études par MD ont permis d'étudier les propriétés structurales d'un hydrate de CO₂ en fonction de la pression et de la température [JIA 10, NIN 15]. Ainsi, ils ont pu observer une forte expansion thermique de l'hydrate de CO₂ comparé à d'autres hydrates (comme les hydrates de méthane ou de xénon) [JIA 10]. Quand la température augmente (à P constante), le paramètre de maille de l'hydrate augmente, et quand la pression augmente (à T constante), le paramètre de maille diminue [NIN 15]. Cependant, bien que le coefficient d'expansion thermique dépende à la fois de la température et de la pression, il a été montré que l'effet de la pression sur ce coefficient est plus faible que l'effet de la température.

Les autres études (toutes des MD) sont concentrées plutôt sur les propriétés dynamiques et mécaniques de l'hydrate de CO₂ [JIA 10, NIN 15, JIA 17]. Une première étude a mis en évidence une forte délocalisation des molécules de CO₂ dans les cages de l'hydrate et des mouvements 'rattling' et 'rotational' entravés [JIA 10]. Le module de cisaillement et le module de Young caractérisent la rigidité d'un matériau. Dans le cas de l'hydrate de CO₂, ces paramètres augmentent avec la température, ce qui indique que l'hydrate de CO₂ devient plus rigide quand la température augmente [JIA 17]. Ceci constitue un comportement anormal comparé aux autres hydrates et ce phénomène est attribué au comportement cinétique et à la forme anisotrope des molécules de CO₂ piégées dans les cages de l'hydrate [JIA 17]. Si la rotation des molécules de CO₂ est contrainte et " verrouillée " dans une certaine orientation à basse température, les propriétés élastiques de l'hydrate peuvent être impactées. En effet, comme l'espace à l'intérieur des cages augmente avec l'augmentation de la température, la molécule de CO₂ se déplace plus facilement et le mouvement de rotation devient plus facile par rapport à la situation à basse température. En d'autres termes, l'expansion des cages facilite les mouvements de rotation du CO₂ invité, ce qui améliore la stabilité de l'hydrate de CO₂. En conclusion, l'effet thermique est un facteur externe

critique qui joue un rôle important en affectant la stabilité et la rigidité de l'hydrate de CO₂. De plus, le mouvement des molécules de CO₂ est d'autant plus contraint que la cage est petite. Ainsi, les molécules de CO₂ présentes dans les SC jouent un rôle décisif dans l'augmentation de la stabilité et de la rigidité de l'hydrate avec l'augmentation de la température [JIA 17], ce qui est en accord avec les observations expérimentales de Hansen *et al.* [HAN 16].

Globalement, toutes ces études ont permis de montrer l'importance des interactions hôte-invitée sur l'hydrate de CO₂ [NIN 15, JIA 10, JIA 17]. La force des interactions intermoléculaires, la nature de la molécule invitée (linéaire, symétrique, etc.), le type de molécule invitée (CO₂, CH₄, etc.) et son pourcentage de présence au sein l'hydrate, notamment à haute température, sont autant de facteurs qui ont un impact sur le paramètre de maille (à P ou T constante) [NIN 15]. Les interactions hôte-invitée jouent un rôle important dans la détermination des propriétés (structurales, dynamiques et mécaniques) des hydrates, surtout à haute température [NIN 15, JIA 10, JIA 17]. De plus, il a été observé que l'effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique est plus faible que l'effet de la température. Cela peut impliquer que l'effet des interactions intermoléculaires sur le coefficient d'expansion thermique dépendant de la température est plus complexe que pour la compressibilité dépendant de P. Ainsi, les interactions hôte-hôte peuvent jouer un rôle aussi important que les interactions hôte-invitée dans l'expansion de l'hydrate sous pression [NIN 15].

b. L'hydrate de N₂

Dans le cas de l'hydrate de N₂, on trouve des études sur l'effet du taux de remplissage des cages sur les propriétés structurales de ce dernier. Des calculs de dynamique moléculaire ont été effectués sur l'hydrate d'azote de structure sII pour étudier la possibilité d'une double occupation des LC [VAN 01a, VIN 01b]. Ces calculs ont montré que la structure de l'hydrate restait stable pour toutes les pressions, températures et compositions testées. Le volume et les énergies varient linéairement en fonction de l'occupation des cages, et il n'y a pas de différence marquée dans la structure entre les systèmes à occupation simple et double. Des études de Monte-Carlo grand-canoniques ont été réalisées sur les hydrates d'azote de structures sI et sII [PAT 18, BAL 19]. Ces études ont montré qu'à basse température (à 50 K), les SC sont remplies avant les LC, mais qu'à plus haute température (à 150 K), c'est l'inverse qui se produit, c'est-à-dire que les LC sont remplies avant les SC. L'hydrate de monoxyde de carbone (CO) a également été simulé et, dans ce dernier cas, quelle que soit la structure formée ou la température, les SC étaient toujours occupées avant les LC, bien qu'à 150 K l'occupation des deux types de cages devienne simultanée.

c. L'utilisation de la DFT

Aujourd'hui, pour étudier les interactions moléculaires dans les systèmes en phase condensée, il est approprié d'utiliser des calculs périodiques de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [BUR 12] Deux types d'interactions sont impliqués dans les hydrates de gaz : les interactions hôte-hôte entre les molécules d'eau, qui correspondent aux liaisons hydrogène, et les interactions hôte-invitée entre la molécule invitée et la cage hôte, qui sont principalement dues aux forces de dispersion de van der Waals (vdW). Il est important que la DFT décrive correctement ces deux types d'interactions et en particulier les interactions de vdW qui contribuent à la stabilisation structurale de l'hydrate par rapport à la glace. Malheureusement, les fonctionnelles d'échange-corrélation les plus courantes en DFT, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA), ne sont pas capables de décrire les corrélations électroniques à longue distance qui sont responsables des forces de dispersion. Bien que de nombreuses méthodes DFT basées sur la dispersion aient été développées ces dernières années [KLI 12], il n'existe pas encore de méthode entièrement capable de fournir une description précise des clathrate hydrates [COX 14, GIL 16].

Des études de stabilité structurale d'hydrates de gaz basées sur la DFT ont été rapportées récemment. [VLA 16, PET 19] Dans la première étude [VLA 16], la DFT a été utilisée afin de déterminer le volume de la maille à l'équilibre et le module de compressibilité d'hydrates d'hydrocarbures de structure sII en utilisant plusieurs fonctionnelles. Les données ont été ajustées en testant plusieurs équations d'état et elles ont été comparées aux données expérimentales. Cette étude a conclu que les paramètres de maille expérimentaux sont mieux reproduits en utilisant la fonctionnelle revPBE (revised Perdew-Burke-Ernzerhof), et le module de compressibilité de l'hydrate de structure sII augmente avec le volume atomique. Dans la deuxième étude [PET 19], des calculs DFT ont été effectués pour étudier la stabilité structurale et les propriétés énergétiques de l'hydrate de monoxyde de carbone. Les simulations ont été effectuées sur des cellules unitaires complètes sI et sII, avec une occupation variable des cages, et en testant deux fonctionnelles (PBE [PER 96] et vdW-DF [DIO 04]) pour étudier l'impact des forces de dispersion sur les propriétés des hydrates de gaz. Les paramètres de maille optimisés ont été comparés à la diffraction des neutrons et un bon accord a été trouvé entre les résultats théoriques et expérimentaux. La stabilité structurale de l'hydrate a également été étudiée par une analyse minutieuse de l'énergie potentielle et les résultats ont montré que la structure sII est la structure thermodynamiquement stable de l'hydrate de CO. De plus, l'augmentation de la teneur en CO dans

l'hydrate, c'est-à-dire l'occupation double des LC, déstabilise la structure sI et a un effet stabilisateur sur la structure sII.

Tous ces résultats mettent en évidence le rôle clé de l'occupation des cages, et en particulier l'importance des interactions hôte-invitée sur la stabilité structurale de l'hydrate. [DES 12] Cependant, aussi importantes soient-elles, ces interactions hôte-invitée ne peuvent être considérées seules pour décrire complètement les propriétés structurales et énergétiques du système [COX 14, NIN 15]. En effet, il est important de prendre en compte les interactions hôte-hôte contenues dans le réseau solide formé par les molécules d'eau – liées entre elles via des liaisons hydrogène - qui sont le principal constituant d'un hydrate de gaz. [CHA 15b] Par exemple, l'encapsulation d'acides forts dans les cages d'eau conduit à générer des défauts de liaison H (brisant la règle dite de la glace) au sein du réseau de molécules d'eau, modifiant la dynamique du réseau [DES 04, DES 13, BED 14] et les propriétés physico-chimiques telles que la stabilité de l'hydrate [DES 15] ou la cinétique de formation [NGU 20]. La stabilité structurale des hydrates d'azote et dioxyde de carbone doit donc être étudiée en tenant compte des interactions hôte-hôte et hôte-invitée.

III. L'hydrate de CO₂

Le premier système simulé est l'hydrate de CO₂. L'originalité de ces calculs DFT est qu'ils sont réalisés sur une maille complète d'hydrate et pas seulement sur des cages isolées, comme la plupart des travaux théoriques trouvés dans la littérature. Bien que seule la sI soit observée expérimentalement dans le cas de l'hydrate de CO₂, les deux types de structure (sI et sII) ont été simulés afin de pouvoir être comparés. De plus, différents taux d'occupation des cages ont été testés afin d'étudier l'influence du remplissage des cages sur la stabilité structurale et énergétique de l'hydrate. Le formalisme [θ_{SC}/θ_{LC}], où θ_{SC} et θ_{LC} désignent le taux d'occupation des SC et des LC, respectivement, a été utilisé pour désigner les différents calculs réalisés. Ainsi, dans le cas de l'hydrate de CO₂, les simulations réalisées sont les suivantes : [1/1], [0.5/1], [0/1], et [0.5/0.5]. Enfin, il est important de noter que deux fonctionnelles différentes ont été utilisées pour réaliser les simulations afin de tenir compte (vdW-DF) ou non (PBE) des forces de dispersion pendant les calculs.

a. Propriétés structurales déterminées par DFT

Les premiers résultats obtenus permettent d'étudier les propriétés structurales de l'hydrate. Comme indiqué dans le chapitre 2, la dernière relaxation globale du système a été réalisée après optimisation du paramètre de maille pour chaque taux de remplissage considéré, permettant ainsi d'obtenir la structure la plus stable de l'hydrate pour chacun des cas simulés. Deux exemples de courbes d'énergie potentielle DFT en fonction du paramètre de maille sont présentés en **figure 1** pour les deux types de structures sI et sII ainsi que pour différents taux d'occupation, indiqués sur les graphes. Le paramètre de maille optimal pour chacun des cas simulés a été déduit de l'ajustement de ces courbes à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (éq. 13 – chap. 2) [BIR 47].

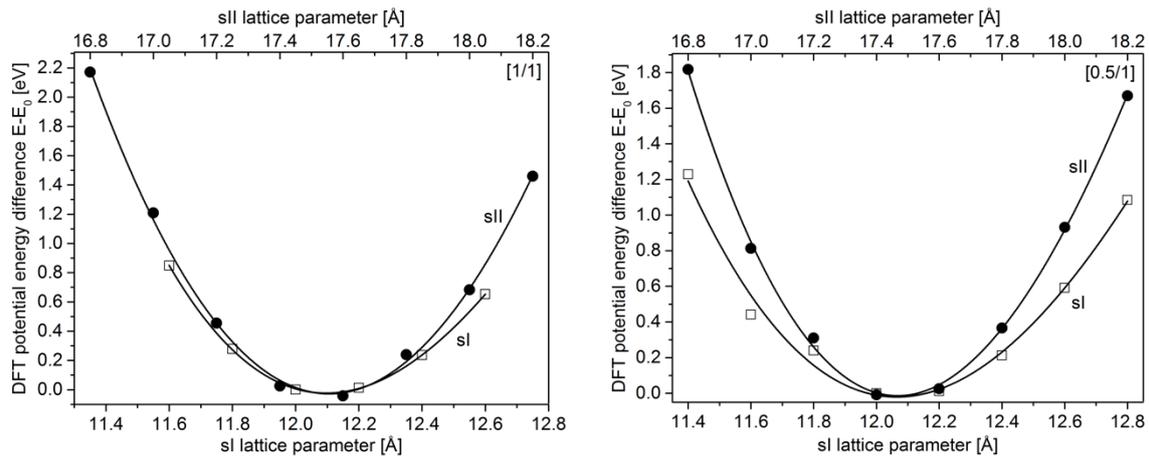


Figure 26 : Différence d'énergie potentielle DFT $E-E_0$, en fonction du paramètre de maille obtenu à partir des simulations DFT avec la fonctionnelle vdW-DF pour un hydrate de CO_2 de structures sI (carrés vides) et sII (cercles pleins). Les résultats sont présentés pour la simple occupation de toutes les cages (à gauche, [1/1]), et pour la simple occupation de toutes les LC et de la moitié des SC (à droite, [0.5/1]). Les lignes continues représentent les courbes ajustées en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan (voir équation 13 – chap. 2).

La **figure 2** présente la dépendance de ce paramètre de maille en fonction de l'occupation totale de l'hydrate θ_{hyd} (gauche) et de l'occupation des SC θ_{SC} (considérant $\theta_{LC} = 1$) (droite) pour les deux structures sI (haut) et sII (bas). La tendance générale qui ressort est que les paramètres de maille obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF (symboles vides) sont plus grands que ceux obtenus avec la fonctionnelle PBE (symboles pleins), pour les deux structures. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas des hydrates de méthane [COX 14] et de monoxyde de carbone [PET 19] : la fonctionnelle vdW-DF conduit à une surestimation des distances interatomiques (et donc à une surestimation du paramètre de maille) par rapport à la fonctionnelle PBE en raison de la nature répulsive de la contribution d'échange-corrélation de la fonctionnelle vdW-DF [PET 19]. D'après la **figure 2**, le paramètre de maille augmente quand le remplissage des cages θ_{hyd} augmente, quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Cet effet est davantage marqué lors du remplissage des SC (cf partie droite de la **figure 2**), en particulier dans la sII qui présente un nombre important de SC et où l'effet stérique lié à la taille des molécules de CO_2 dans des cages de faibles dimensions est non négligeable. Dans la structure sI, l'effet est surtout visible avec la fonctionnelle vdW-DF où l'on peut supposer que même avec un nombre de SC faible, les forces de

dispersion favorisent des distances d'équilibre plus grandes entre les molécules invitées et les molécules d'eau. Il faut néanmoins relativiser ce résultat devant les barres d'erreurs élevées obtenues avec la structure sI. À noter que l'effet stérique de CO₂ est observé également dans les LC comme le montre l'augmentation du paramètre de maille pour la structure sI avec la fonctionnelle PBE. Ces résultats montrent donc que les interactions hôte-invitées ont un effet important sur la structure de l'hydrate.

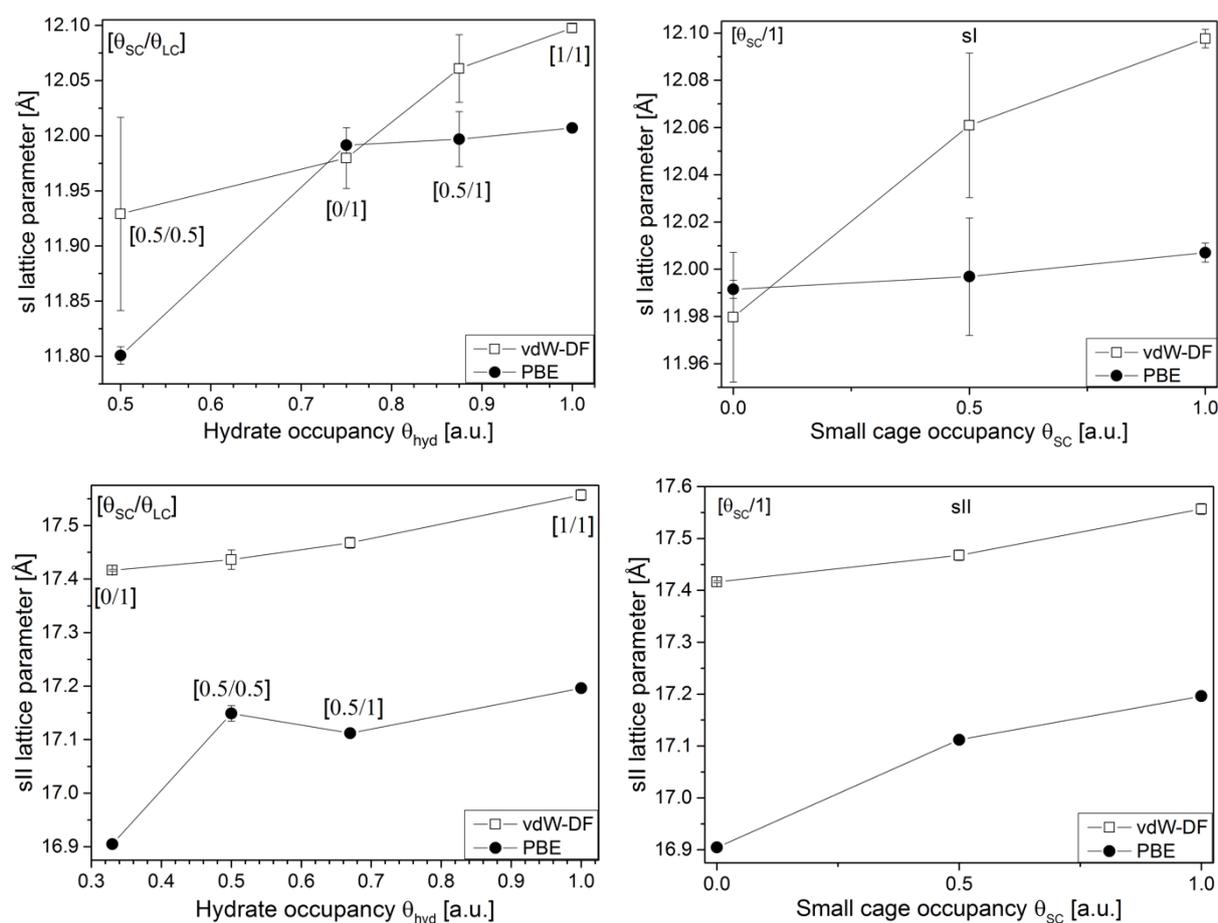


Figure 27 : Paramètres de maille dérivés de la DFT en fonction du taux d'occupation de l'hydrate (gauche) et des petites cages (droite), pour les structures sI (en haut) et sII (en bas). Les symboles solides et vides correspondent aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement.

Les paramètres de maille présentés en figure 2, issus de la DFT, correspondent à des valeurs obtenues à température nulle (aucune contribution de l'énergie cinétique n'est considérée dans les calculs) et pression minimisée puisque les paramètres de maille optimisés sont considérés (c.à.d. $P \sim 0$ bar). Afin de pouvoir mieux comparer ces paramètres de maille théoriques aux données expérimentales obtenues à plus hautes pressions, les paramètres de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (éq. 13 – chap. 2) sont utilisés pour inclure les effets de pression sur les paramètres de maille théoriques issus de la DFT. L'équation d'état de Birch-Murnaghan ([BIR 47], éq. 13 – chap. 2), utilisée pour ajuster les courbes d'énergie potentielle en fonction du volume (figure 1), donne accès au module de

compressibilité B_T , c'est-à-dire l'inverse de la variation de volume relatif du matériau soumis à une pression, exprimée comme suit :

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

Les modules de compressibilités B_T dérivés de la DFT des hydrates de CO_2 simulés sont présentés dans le [tableau 1](#). Les valeurs de modules de compressibilité obtenues pour la sII avec PBE sont plus élevées que celles obtenues avec vdW-DF, et cette tendance est à moitié respectée dans le cas de la sI. Les distances surestimées avec la fonctionnelle vdW-DF conduisent à une plus grande taille des cages par rapport à la fonctionnelle PBE. Par conséquent, un impact plus faible sur l'occupation des cages est observé pour la fonctionnelle vdW-DF, ce qui donne une évolution plus douce des modules de compressibilité. De plus, une valeur de module de compressibilité faible indique une meilleure élasticité (déformation plus facile avec la pression) et plus cette valeur est élevée, plus la structure a besoin d'énergie pour être déformée. Si on compare les valeurs obtenues pour les deux types de structures sI et sII, on constate qu'avec PBE, les valeurs sont majoritairement plus faibles pour la sI, alors que cette tendance est moins nette avec vdW-DF.

Labeling	PBE		vdW-DF	
	sI	sII	sI	sII
$[\theta_{\text{SC}}/\theta_{\text{LC}}]$	B_T (kbar)		B_T (kbar)	
[0/1]	75.8 (0.7)	105.9 (1.1)	84.2 (7.1)	74.2 (0.3)
[0.5/0.5]	102.8 (3.2)	84.1 (4.3)	54.4 (14.4)	74.1 (3.5)
[0.5/1]*	72.3 (4.6)	100.2 (0.4)	70.0 (4.1)	73.3 (1.4)
[1/1]*	85.5 (0.8)	92.3 (1.8)	90.1 (0.9)	76.2 (2.0)

Tableau 10 : Modules de compressibilité théoriques d'un hydrate de CO_2 extraits des données de simulations DFT ajustées avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan (éq. 13 – chap. 2). Les valeurs sont données pour les hydrates sI et sII avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF. Les erreurs de déviation standard associées à la procédure d'ajustement sont indiquées entre parenthèses. Les valeurs marquées d'une étoile sont celles utilisées pour corriger les données présentées dans la [figure 3](#).

Aucune valeur expérimentale n'est disponible pour l'hydrate de CO_2 , cependant quelques travaux théoriques ont permis d'obtenir des valeurs de modules de compressibilité ([tableau 2](#)) pour des hydrates de CO_2 de type I en considérant une simple occupation des cages ([1/1]). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas de la présente étude. La valeur obtenue par Jendi *et al.* [JEN 14] par DFT est légèrement supérieure, ce qui peut s'expliquer par le fait que la fonctionnelle qu'ils ont utilisée était différente (rev-PBE). Cependant, les valeurs obtenues par MD [NIN 15, JIA 17] sont en accord avec celles présentées ici.

Référence	Hydrate	T (K)	P (bar)	B_T (kbar)	Méthode
NIN 15	CO ₂ H ₂ O sI	271,15	100 - 1000	85 - 91	MD
JEN 14	CO ₂ H ₂ O sI	0	~ 0	113	DFT
JIA 17	CO ₂ H ₂ O sI	273	~ 200	95	MD

Tableau 11 : Valeurs théoriques du module de compressibilité B_T d'hydrates de CO₂ de type I simplement occupés ([1/1]) [NIN 15, JEN 14, JIA 17].

Il est rare de trouver dans la littérature des études expérimentales de la variation isotherme du remplissage des cages de l'hydrate de CO₂ et de son paramètre de maille en fonction de la pression. Une étude a montré que l'occupation des petites cages θ_{SC} varie de 62 à 69 %, tandis que l'occupation des grandes cages θ_{LC} est toujours proche de 100 % [HAN 16]. Le coefficient de compressibilité isotherme κ_T (inverse du module de compressibilité) a été utilisé pour calculer les paramètres de maille dérivés de la DFT à des pressions correspondant aux valeurs expérimentales et à des taux d'occupation des cages (indiqués par des étoiles dans le [tableau 1](#)) proches des valeurs expérimentales. Afin de pouvoir être comparées, les valeurs de paramètres de maille théoriques initiales et corrigées ainsi que les valeurs expérimentales sont présentées sur la [figure 3](#) en fonction de l'occupation des petites cages θ_{SC} (avec $\theta_{LC} = 1$).

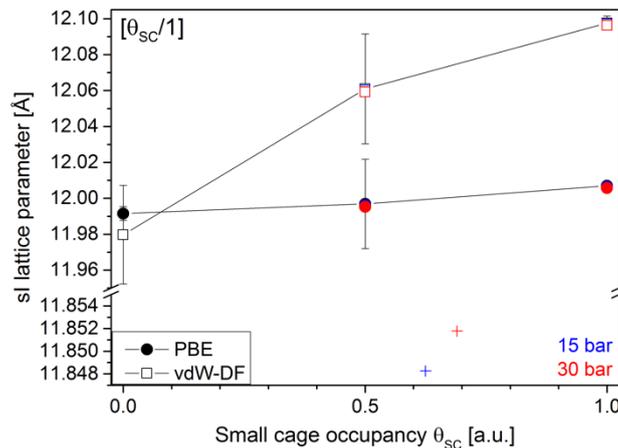


Figure 28 : Paramètres de maille dérivés de la DFT (symboles noirs) et corrigés de la compressibilité (symboles colorés) en fonction de l'occupation des petites cages θ_{SC} pour un hydrate de type I. Les symboles solides et vides correspondent aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement. Les symboles plus (+) correspondent à des valeurs expérimentales d'hydrates de CO₂ de structure sI formés à 268 K et 15 bar (bleu) ou 30 bar (rouge) [HAN 16].

Comme prévu, les données théoriques corrigées de la pression sont plus faibles que les valeurs théoriques initiales calculées à P~0 bar, pour les deux fonctionnelles. Cependant, les pressions

expérimentales étant faibles (15 et 30 bar), les valeurs corrigées sont très proches des valeurs initiales et les tendances observées restent les mêmes. Les valeurs expérimentales reportées sur la figure (symboles plus) sont plus faibles que celles obtenues avec les deux fonctionnelles, bien que l'écart relatif maximal reste faible (2.1 %). Ainsi, dans le cas de l'hydrate de CO₂, les deux fonctionnelles surestiment les paramètres de maille, mais les valeurs obtenues avec PBE restent plus proches des valeurs expérimentales (écart relatif maximal = 1.34 %).

b. Analyse de l'énergie potentielle et stabilité structurale

Comme évoqué précédemment, seul l'hydrate de CO₂ de type I a été observé expérimentalement [FLE 88, SUM 97]. De plus, c'est la variation de l'occupation des SC qui influe majoritairement sur la structure de l'hydrate [HAN 16]. La stabilité de l'hydrate de CO₂ a donc été analysée en termes d'énergies potentielles calculées par DFT, en suivant la méthodologie employée dans les travaux de Desmedt *et al.* [DES 15] et Petuya *et al.* [PET 19]. Ces énergies sont obtenues après une relaxation globale du système en considérant les paramètres de maille optimisés. Trois types d'énergies sont considérés. L'énergie potentielle considérée pour la présente analyse correspond aux énergies intermoléculaires dont les états de référence sont définis sur la base des énergies intramoléculaires des espèces moléculaires isolées (eau et molécule invitée). L'énergie de cohésion intermoléculaire fournit des informations concernant l'énergie de formation des clathrates et correspond à l'énergie non-liante (« *non-bonding* ») E^{NB} . Elle est décomposée en trois composantes principales : les interactions hôte-hôte (« *host-host* » HH) E^{HH} , les interactions invitée-hôte (« *guest-host* » GH) E^{GH} et les interactions invitée-invité (« *guest-guest* » GG) E^{GG} . E^{HH} est associée à l'énergie de cohésion de la structure vide du clathrate et correspond aux interactions de liaison H entre les molécules d'eau constituant la sous-structure hôte. La contribution E^{GH} , également appelée énergie de liaison, correspond principalement aux interactions entre les molécules invitées piégées à l'intérieur des cages et les molécules d'eau formant les cages. L'interaction invitée-invité E^{GG} - dont la contribution devrait être négligeable au moins pour une occupation unique - est incluse dans l' E^{GH} calculée. Ces énergies sont calculées d'après les équations suivantes :

$$E_{SI}^{NB} = \frac{E_{SI} - 46 E_{H_2O} - (6 \theta_{LC} + 2 \theta_{SC}) E_{invitée}}{(46 + 6 \theta_{LC} + 2 \theta_{SC})} \quad (2)$$

$$E_{SII}^{NB} = \frac{E_{SII} - 136 E_{H_2O} - (8 \theta_{LC} + 16 \theta_{SC}) E_{invitée}}{(136 + 8 \theta_{LC} + 16 \theta_{SC})} \quad (3)$$

$$E_{sI}^{GH} = \frac{E_{sI} - E_{sI}^{vide} - (6\theta_{LC} + 2\theta_{SC})E_{invitee}}{(46 + 6\theta_{LC} + 2\theta_{SC})} \quad (4)$$

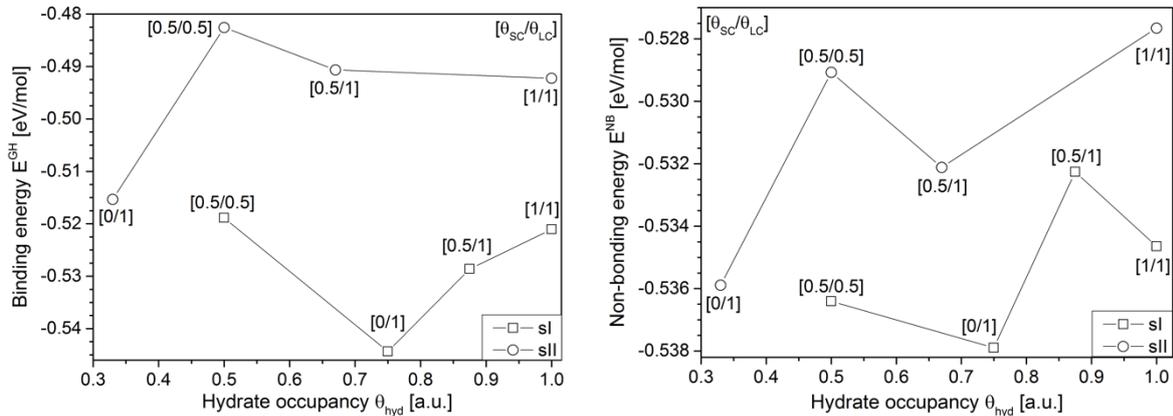
$$E_{sII}^{GH} = \frac{E_{sII} - E_{sII}^{vide} - (8\theta_{LC} + 16\theta_{SC})E_{invitee}}{(136 + 8\theta_{LC} + 16\theta_{SC})} \quad (5)$$

$$E_{sI}^{HH} = \frac{E_{sI}^{vide} - 46 E_{H_2O}}{46} \quad (6)$$

$$E_{sII}^{HH} = \frac{E_{sII}^{vide} - 136 E_{H_2O}}{136} \quad (7)$$

Où E_{sI} et E_{sII} correspondent à l'énergie obtenue à la fin des relaxations structurales pour les structures sI et sII, respectivement. E_{sI}^{vide} et E_{sII}^{vide} correspondent à l'énergie de la sous-structure hôte sans molécule invitée pour les structures sI et sII, respectivement. θ_{LC} et θ_{SC} correspondent au taux d'occupation des LC et des SC. E_{H_2O} et $E_{invitee}$ sont respectivement les énergies potentielles d'une molécule d'eau et d'une molécule invitée isolée. Ces énergies ont été calculées pour chacun des cas simulés en utilisant les deux fonctionnelles PBE et vdW-DF et les valeurs sont reportées dans les [tableaux 1 et 2 en annexe](#).

Afin d'évaluer l'influence de la variation du remplissage des cages sur les énergies de stabilisation calculées, les énergies E^{GH} (gauche) et E^{NB} (droite) calculées avec vdW-DF (prenant en compte les forces de dispersion) ont été représentées en fonction du taux d'occupation global de l'hydrate θ_{hyd} (haut) et de l'occupation des SC θ_{SC} (avec $\theta_{LC} = 1$) (bas) en [figure 4](#). La première constatation importante est que quels que soient l'énergie (E^{GH} ou E^{NB}) et le taux de remplissage des cages considérés, la structure sI est plus stable en énergie que la structure sII, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [[FLE 88](#), [SUM 97](#), [SLO 08](#)].



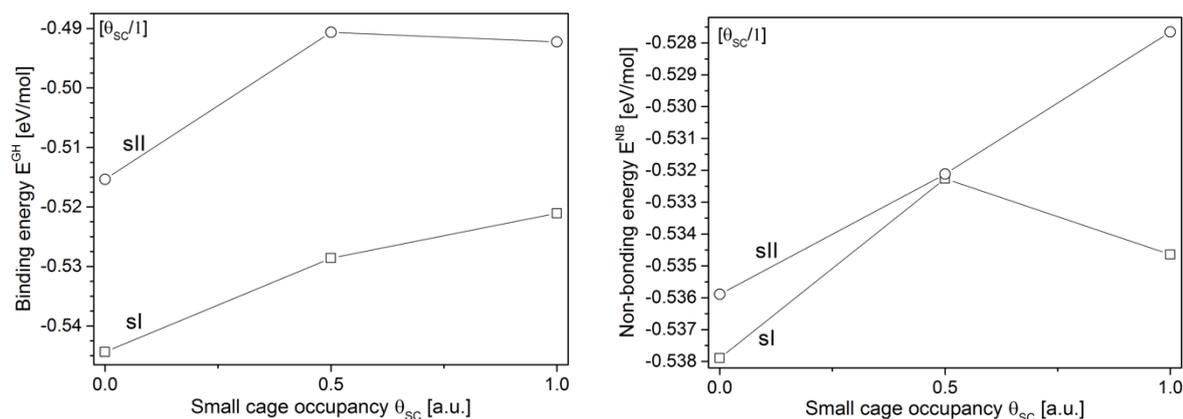


Figure 29 : Énergie hôte-invitée E^{GH} (gauche) et énergie « non-bonding » E^{NB} (droite) en fonction du taux d'occupation de l'hydrate θ_{hyd} (haut) et de l'occupation des SC θ_{SC} (bas) pour les structures sI (carrés) et sII (cercles) d'un hydrate de CO_2 , calculées avec la fonctionnelle vdW-DF.

Si on s'intéresse ensuite à l'effet du remplissage des cages sur les énergies obtenues, on constate que la structure théoriquement la plus stable en énergie est toujours celle dont seules les LC sont toutes occupées ([0/1]), que ce soit pour la sI ou la sII. Cela peut s'expliquer par le fait que, du fait de leur taille, les molécules de CO_2 occupent préférentiellement les LC. De plus, lorsque le taux d'occupation des SC augmente, l'énergie E^{GH} augmente également, ce qui signifie que la répulsion est plus forte pour les molécules de CO_2 dans les SC conduisant à un effet déstabilisant sur les énergies d'interactions hôte-invitée. Ce résultat peut être mis en parallèle avec les observations faites dans la partie précédente où le remplissage des SC conduisait à l'augmentation la plus importante du paramètre de maille. Cela indique donc que l'augmentation du volume de la maille sous l'effet du remplissage des SC n'est pas suffisante pour permettre une encapsulation préférentielle dans celles-ci. Pour analyser de façon complète la stabilité structurale de l'hydrate, il est nécessaire de considérer les interactions entre molécules hôtes (E^{HH}) en plus des interactions hôte-invitée (E^{GH}) : la sous-structure aqueuse est le principal constituant de l'hydrate et représente donc la contribution majeure à l'énergie de stabilisation. La somme de ces deux contributions correspond à l'énergie « non-bonding » E^{NB} . La tendance observée pour l'énergie E^{NB} est légèrement différente que pour E^{GH} . Dans le cas de la structure sII, remplir les SC a bien un effet déstabilisant sur la structure hydrate d'un point de vue énergétique puisque l'énergie augmente à mesure du remplissage des SC (figure 4 en bas à droite). Pour la structure sI cependant, bien que remplir les SC à moitié ait d'abord un effet déstabilisant sur la stabilité énergétique de la structure hydrate, l'énergie diminue à nouveau quand le taux de remplissage des SC dépasse 50 %. Mais l'énergie (-0.535 eV/mol) obtenue quand l'hydrate est totalement occupé ([1/1]) reste supérieure à celle (-0.538 eV/mol) d'un hydrate dont seules les LC sont occupées ([0/1]). Ce résultat ne s'accorde pas avec les taux d'occupation mesurés expérimentalement (100% LC et ~65% SC) [HAN 16]. Il est important de noter qu'aucun effet de température n'est pris en compte dans les simulations DFT. De plus, la pression est minimisée ($P \sim 0$ bar) puisque les structures optimisées sont considérées. Or, plusieurs études de l'hydrate de CO_2 ont mis

en évidence l'effet important de la température sur les propriétés de ce dernier, et dans une moindre mesure l'effet de la pression [NIN 15, JIA 10, JIA 17, HAN 16]. Ainsi, cette différence de résultats est sûrement due aux conditions P-T.

IV. L'hydrate de N₂

Le deuxième système simulé est l'hydrate de N₂. La problématique dans le cas de ce dernier est plus complexe que dans le cas du CO₂. En effet, contrairement à l'hydrate de CO₂ qui ne se forme qu'en sI, l'hydrate de N₂ se forme d'abord en sI puis il se transforme en sII, qui est sa forme thermodynamiquement stable, au bout de 3-4 jours [PET 18a]. De plus, expérimentalement, une double occupation des LC a été observée dans le cas de l'hydrate de N₂ [QIN 15, HAN 16]. Ainsi, les mêmes calculs que pour CO₂ (sI/SII, PBE/vdW-DF) ont été réalisés mais en considérant également des doubles remplissages des LC (tableau 3) afin de pousser davantage l'étude de l'influence du remplissage des cages sur la stabilité structurale et énergétique de l'hydrate de N₂.

sI clathrate structure			sII clathrate structure		
Labelling	Occupancy		Labelling	Occupancy	
[θ_{SC}/θ_{LC}]	θ_{SC}	θ_{LC}	[θ_{SC}/θ_{LC}]	θ_{SC}	θ_{LC}
[0/1]	0	1	[0/1]	0	1
[0.5/1]	0.5	1	[0.5/1]	0.5	1
[1/0]	1	0	[1/0]	1	0
[1/0.5]	1	0.5	[1/0.5]	1	0.5
[1/1]	1	1	[1/1]	1	1
[1/1.17]	1	1.17	[1/1.125]	1	1.125
[1/1.33]	1	1.33	[1/1.25]	1	1.25
[1/1.5]	1	1.5	[1/1.375]	1	1.375
[1/1.67]	1	1.67	[1/1.5]	1	1.5
[1/1.83]	1	1.83	[1/1.625]	1	1.625
[1/2]	1	2	[1/1.75]	1	1.75

[1/1.875]	1	1.875
[1/2]	1	2

Tableau 12 : Récapitulatif des simulations réalisées sur l'hydrate de N_2 . A chaque fois, les deux fonctionnelles PBE et vdW-DF ont été utilisées.

a. Propriétés structurales déterminées par DFT

Comme précédemment dans le cas de l'hydrate de CO_2 , les paramètres de maille ont également été optimisés pour chacun des cas d'hydrate de N_2 simulés. Des exemples de courbes d'énergie potentielle DFT calculées avec vdW-DF sont présentés en fonction du paramètre de maille pour sI et sII pour différentes occupations des cages ([1/1], [1/1.5] et [1/2]) (figure 5).

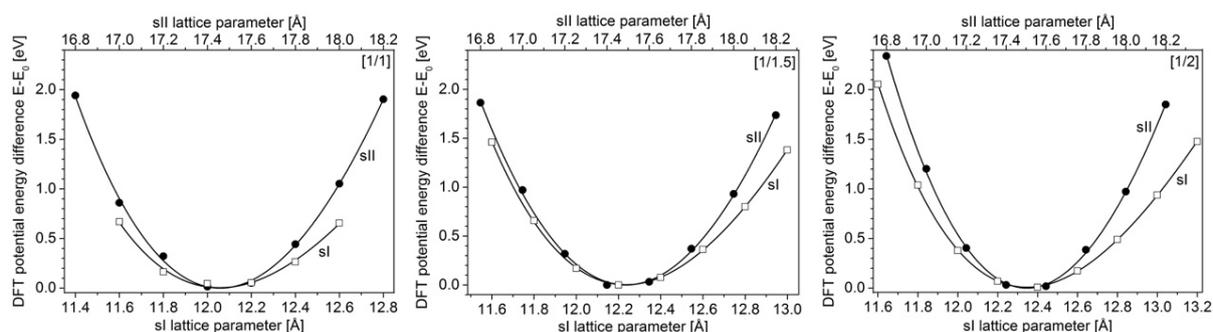


Figure 30 : Différence d'énergie potentielle DFT $E-E_0$, en fonction du paramètre de maille obtenu à partir des simulations DFT avec la fonctionnelle vdW-DF pour un hydrate de N_2 de structures sI (carrés vides) et sII (cercles pleins). Les résultats sont présentés pour la simple occupation de toutes les cages (à gauche, [1/1]), pour la double occupation de la moitié des LC (au centre, [1/1,5]) et pour la double occupation de toutes les LC (à droite, [1/2]). Les lignes continues représentent les courbes ajustées en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan (éq. 13 – chap. 2).

La dépendance du paramètre de maille en fonction de l'occupation des LC et des SC est présentée en figure 6 pour les structures sI et sII. Comme précédemment avec CO_2 , les paramètres de maille optimisés obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF (symboles vides) sont plus grands que ceux obtenus avec la fonctionnelle PBE (symboles pleins), pour les deux structures. Le paramètre de maille obtenu avec PBE augmente avec le remplissage des cages, quelle que soit la structure considérée et, fait intéressant, une discontinuité dans la pente des paramètres de maille est observée pour $\theta_{LC} > 1$ (c'est-à-dire pour une double occupation des grandes cages). Avec la fonctionnelle vdW-DF, la même tendance est observée pour la structure sI alors que la sII ne présente pas de variations significatives avec le remplissage des cages.

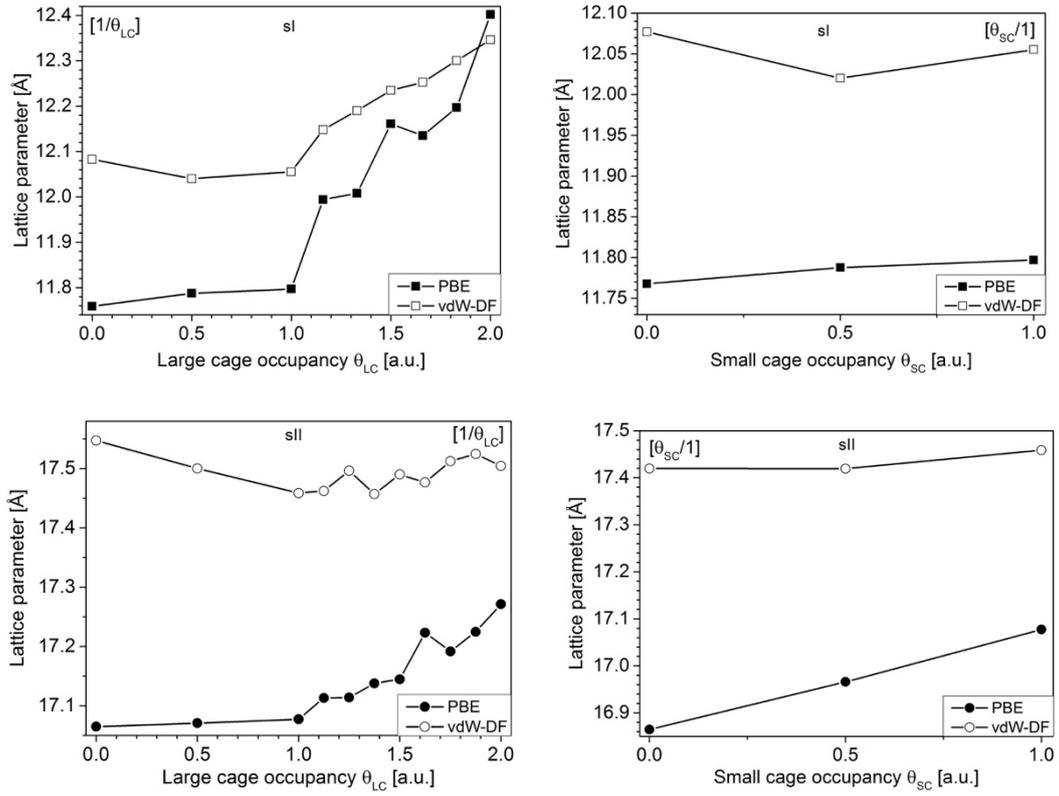


Figure 31 : Paramètre de maille dérivé de la DFT en fonction de l'occupation des LC (à gauche) et des SC (à droite), pour les structures sI (en haut) et sII (en bas). Les symboles pleins et vides correspondent aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement.

Labeling	PBE		vdW-DF	
	sI	sII	sI	sII
$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	B_T (kbar)	B_T (kbar)	B_T (kbar)	B_T (kbar)
[0/1]	106.0 (0.6)	107.9 (1.3)	76.6 (0.7)	64.2 (3.3)
[1/0]	102.9 (4.0)	102.6 (0.5)	60.9 (9.6)	74.6 (0.8)
[0.5/1]	140.6 (10.1)	109.8 (1.6)	80.5 (1.4)	70.4 (1.1)
[1/0.5]*	100.0 (1.1)	100.6* (0.1)	67.6 (3.3)	74.7* (1.9)
[1/1]*	106.5* (0.4)	100.3* (0.2)	78.4* (4.9)	80.4* (1.4)
[1/1.125]*	- -	99.3* (0.3)	- -	80.8* (1.5)
[1/1.17]*	79.6* (0.7)	- -	74.7* (1.9)	- -
[1/1.25]*	- -	98.5* (0.3)		76.9* (0.7)
[1/1.33]	84.0 (1.6)	- -	75.5 (2.0)	- -
[1/1.375]	- -	100.4 (0.6)	- -	74.0 (1.6)

[1/1.5]	64.8 (1.7)	98.1 (1.6)	86.1 (0.6)	75.5 (1.2)
[1/1.625]	- -	86.2 (4.4)	- -	70.7 (1.5)
[1/1.67]	82.1 (1.8)	- -	83.0 (0.9)	- -
[1/1.75]	- -	101.2 (0.5)		86.5 (0.7)
[1/1.83]	68.1 (2.8)	- -	82.6 (1.4)	- -
[1/1.875]	- -	93.0 (3.3)	- -	84.9 (0.9)
[1/2]	58.9 (1.4)	98.1 (1.6)	79.3 (0.4)	86.6 (1.1)

Tableau 13 : Modules de compressibilité théoriques d'un hydrate de N_2 extraits des données de simulations DFT ajustées avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan (éq. 13 – chap. 2). Les valeurs sont données pour les hydrates sI et sII avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF. Les erreurs de déviation standard associées à la procédure d'ajustement sont indiquées entre parenthèses. Les valeurs marquées d'une étoile sont celles utilisées pour corriger les données présentées dans la figure 7.

Les modules de compressibilité B_T théoriques des hydrates de N_2 (indiqués dans le tableau 4) présentent une tendance générale : les valeurs de modules de compressibilité calculées avec PBE sont supérieures à celles obtenues avec vdW-DF, sauf pour l'occupation multiple des LC de la structure sI. De plus, les valeurs obtenues avec PBE varient sur un intervalle plus large qu'avec vdW-DF, comme observé pour CO_2 . Des valeurs expérimentales du module de compressibilité d'hydrates de N_2 sont reportées dans le tableau 5. Les valeurs obtenues par DFT sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement, avec un meilleur accord avec l'étude la plus récente [CHA 02]. De plus, les modules de compressibilité de la sI sont plus faibles que pour la sII pour les résultats expérimentaux et la majorité des résultats théoriques. Les valeurs plus faibles de B_T mesurées dans le cas de la sI reflète le fait que cette structure a une meilleure élasticité (déformation plus facile avec la pression) que la sII. En d'autres termes, la sII nécessite plus d'énergie pour être déformée. Ce comportement est en accord avec les résultats actuels dérivés de la DFT montrés dans la figure 5 : les courbures de la variation des énergies potentielles avec le paramètre de maille sont moins prononcées pour sI que pour sII - une courbure plus plate signifiant un module apparent B_T plus faible. De plus, la variation de volume, illustrée par la dépendance en remplissage des cages du paramètre de maille (figure 6), est plus importante pour sI que pour sII, avec une déviation prononcée dans le cas de la fonctionnelle PBE. Cela confirme l'observation selon laquelle la structure sI est plus impactée que la structure sII par la variation du remplissage des cages. Dans certains cas limités, les valeurs de B_T calculées sont plus faibles pour sII que pour sI. Cela se produit principalement lorsque les petites cages ne sont pas entièrement occupées, comme dans les cas [0/1] et [0.5/1]. Comme il y a plus de SC vides dans la structure sII que dans la structure sI, la structure sII devient plus déformable que la structure sI.

Référence	Hydrate	T (K)	P (bar)	B_T (kbar)
-----------	---------	-------	---------	--------------

KUH 97	N ₂ D ₂ O SI	273	500 - 2500	25 - 42
	N ₂ D ₂ O SII	273	500 - 2500	~115
CHA 02	N ₂ D ₂ O SI	273	750 - 1000	79
	N ₂ D ₂ O SII	273	150 - 1000	93

Tableau 14 : Valeurs expérimentales du module de compressibilité B_T des hydrates de N₂ de type I et II [KUH 97, CHA 02].

Il n'existe que peu d'études expérimentales rapportant une variation isotherme du remplissage des cages et du paramètre de maille en fonction de la pression [KUH 97, CHA 02, PET 18a]. D'après ces études, l'occupation des petites cages θ_{SC} varie de 85 à 100 % et l'occupation des grandes cages θ_{LC} est presque toujours supérieure ou égale à 100 % [KUH 97, CHA 02]. Les valeurs de paramètres de maille calculés par DFT ont été corrigés de la compressibilité afin de pouvoir être comparés aux valeurs expérimentales mesurées à plus hautes pressions. Seules les valeurs de paramètre de maille dont le taux d'occupation correspondant est proche des valeurs d'occupations mesurées expérimentalement ont été corrigées. Ces valeurs sont indiquées par une étoile dans le [tableau 4](#), et une occupation totale des SC ($\theta_{SC} = 1$) a été supposée dans tous les cas. La [figure 7](#) montre les paramètres de maille des structures sI et sII calculés par DFT en fonction de l'occupation des LC pour une occupation totale des SC ($\theta_{SC} = 1$). Les paramètres de maille expérimentaux déterminés à partir de la diffraction des neutrons sont également reportés sur la même figure. Comme attendu, les données théoriques corrigées de la pression conduisent à un paramètre de maille plus faible pour les deux fonctionnelles que celui initialement calculé à $P = 0$ bar. Pour les pressions supérieures à 200 bars, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la pression pour les données théoriques et expérimentales, comme prévu par la compressibilité du matériau. Il faut mentionner que les valeurs expérimentales rapportées à 1 bar ont été acquises à 80 K [PET 18a] alors que les autres données expérimentales obtenues à des pressions plus élevées [KUH 97, CHA 02] ont été mesurées à 273 K. Le paramètre de maille sI corrigé obtenu avec la fonctionnelle vdW-DF est systématiquement plus grand que les valeurs expérimentales alors que celui obtenu avec la fonctionnelle PBE est en excellent accord. La même concordance a été rapportée dans le cas des hydrates de monoxyde de carbone [PET 19] et de méthane [COX 14], confortant l'idée que le réseau de liaison hydrogène est correctement décrit avec la fonctionnelle PBE. Dans le cas de la structure sII, les deux fonctionnelles conduisent à une déviation relative identique (inférieure à 2,5 %) par rapport aux données expérimentales.

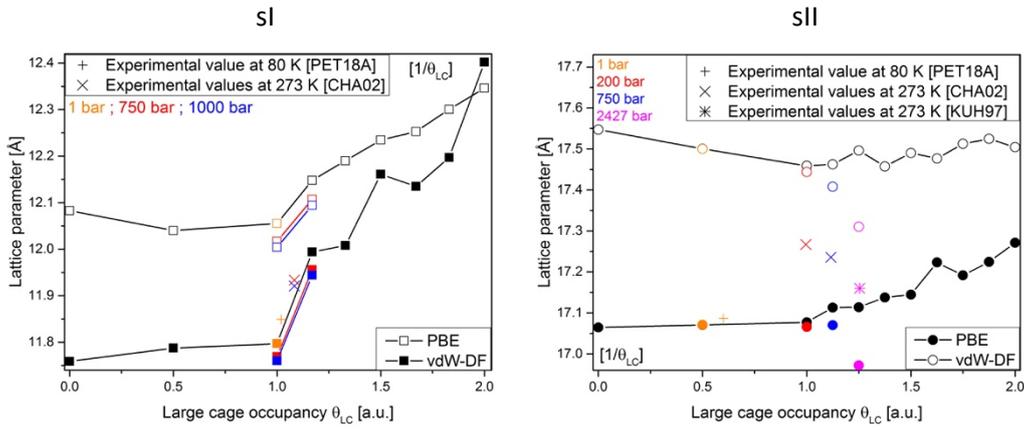


Figure 32 : Paramètres de maille dérivés de la DFT (symboles noirs) et corrigés de la compressibilité (symboles colorés) en fonction de l'occupation des LC pour la structure sI (à gauche) et la structure sII (à droite). Les symboles pleins et vides correspondent aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement. Les croix et les astérisques correspondent aux valeurs expérimentales mesurées à 273 K à plusieurs pressions (indiquées en couleur sur la figure) [KUH 97, CHA 02] et les signes plus aux valeurs expérimentales mesurées à 80 K et 1 bar [PET 18a].

b. Analyse de l'énergie potentielle et stabilité structurale

D'après des analyses par diffraction des neutrons dépendante du temps [PET 18a], l'hydrate d'azote se forme dans la structure métastable de type I et se transforme en structure de type II thermodynamiquement stable pour laquelle l'occupation des cages joue un rôle [PET 18b]. Une telle métastabilité structurale implique des énergies potentielles différentes pour les structures sI et sII. Ainsi, la stabilité des hydrates d'azote a été analysée en termes d'énergies potentielles calculées par DFT en suivant la méthodologie détaillée précédemment. Toutes les énergies calculées sont indiquées dans les tableaux 3 et 4 en annexes pour les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement.

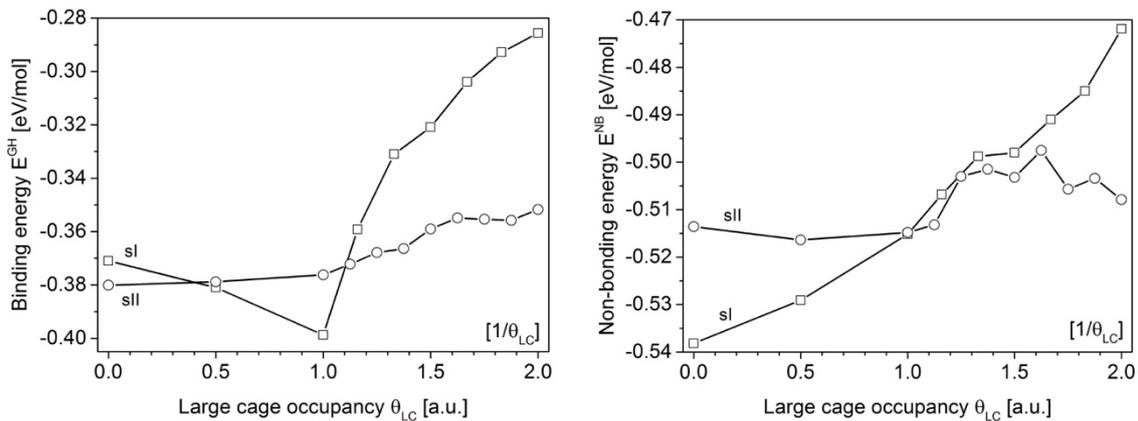


Figure 33 : Énergie hôte-invitée E^{GH} (à gauche) et énergie non-liante E^{NB} (à droite) en fonction de l'occupation des LC θ_{LC} pour un hydrate de N_2 de structures sI (carrés) et sII (cercles), calculées avec la fonctionnelle vdW-DF. Dans tous les cas, les SC sont toutes simplement occupées.

L'évolution de l'énergie de liaison E^{GH} est présentée dans la [figure 8](#) (gauche) en fonction de l'occupation des LC θ_{LC} . Deux régimes sont visibles de part et d'autre de la valeur d'occupation $\theta_{LC} = 1$. En dessous de cette valeur, il est difficile de conclure sur la structure préférée (sI ou sII) en termes d'énergie de liaison. Lorsque les LC sont inoccupées ($\theta_{LC} = 0$ ou $[1/0]$), l'énergie de liaison est plus faible pour la structure sII que pour la structure sI. En d'autres termes, le fait de remplir uniquement les SC stabilise la sII. Lorsque l'occupation des grandes cages augmente jusqu'à un remplissage d'une molécule par cage ($\theta_{LC} \sim 1$ ou $[1/1]$), l'énergie de liaison devient plus faible pour la structure sI que pour la structure sII. Au-dessus de $\theta_{LC} \sim 1$, les grandes cages commencent à être doublement occupées et l'énergie de liaison augmente pour les deux structures, avec une évolution plus prononcée pour la structure sI que pour la structure sII. Puisque l'énergie E^{GH} rapportée contient non seulement les interactions moléculaires eau-azote mais aussi les interactions invitée-invité, un effet déstabilisant pourrait être associé aux interactions répulsives devenant moins négligeables entre deux molécules invitées encapsulées dans la même grande cage. Le diamètre d'une LC étant plus grand dans la sII que dans la sI [[SLO 08](#)], les LC de la sII accueillent mieux deux molécules invitées de sorte que la structure sII devient plus favorable que la structure sI en termes d'énergie de liaison pour $\theta_{LC} > 1$.

Comme décrit précédemment, il est nécessaire de considérer les interactions eau-eau (E^{HH}) en plus des interactions azote-eau (E^{GH}) pour analyser complètement la stabilité structurale de l'hydrate. L'énergie non-liante E^{NB} présentée dans la [figure 8](#) (droite) montre à nouveau une différence des deux côtés de $\theta_{LC} \sim 1$. En dessous de cette valeur, E^{NB} est plus faible pour la structure sI que pour la structure sII. Pour θ_{LC} allant d'environ 1 à environ 1,5, la sI et la sII présentent une stabilité similaire en termes d'énergie E^{NB} et pour $\theta_{LC} > 1,5$, la structure sII est clairement stabilisée par rapport à la structure sI. La structure sI devient moins stable lorsque l'occupation double des LC augmente : l'énergie non-liante augmente alors que le contraire se produit pour la structure sII.

V. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude théorique des hydrates purs de CO_2 et N_2 par DFT. L'objectif de cette étude était de comprendre et analyser la stabilité structurale de ces deux hydrates. Pour cela, les deux structures sI et sII ont été considérées en simulant dans chaque cas une maille complète avec des conditions aux limites périodiques. Deux fonctionnelles ont été utilisées afin de prendre en compte (vdW-DF) ou non (PBE) les forces de dispersion dans les calculs. Les tendances observées avec les deux fonctionnelles sont les mêmes pour les deux hydrates étudiés. Les modules de compressibilité théoriques ont été obtenus à partir d'ajustement de courbes de variation de l'énergie potentielle du système en fonction du paramètre de maille pour chaque cas simulé. Les valeurs obtenues sont du même

ordre de grandeur que des valeurs théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature [NIN 15, JEN 14, JIA 17, KUH 97, CHA 02]. D'après les valeurs obtenues, la structure sI est globalement plus élastique (plus facile à déformer sous la pression) que la structure sII. Les résultats ont aussi permis de mettre en avant l'effet de la dispersion sur l'élasticité : du fait de la surestimation des distances avec la fonctionnelle vdW-DF qui engendre une taille des cages plus grande par rapport à la fonctionnelle PBE, un plus faible impact est observé sur l'occupation de ces cages ce qui se traduit par une évolution plus douce des modules de compressibilités. Les paramètres de maille théoriques obtenus par DFT ont été corrigés de la compressibilité et comparés à des données expérimentales. Expérimentalement, il a été prouvé que l'occupation des cages varie en fonction de la pression et la température [KUH 97, CHA 02, HAN 16, PET 18a]. Afin de pousser l'analyse, le taux de remplissage des cages des deux hydrates a été varié afin d'étudier l'influence de l'occupation des cages sur la stabilité structurale de l'hydrate et une analyse des énergies potentielles calculées par DFT a été réalisée. Dans le cas de l'hydrate de CO₂, quel que soit le remplissage des cages, c'est toujours la sI qui est la plus stable, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [FLE 88, SUM 97]. De plus, les résultats ont montré que l'occupation des petites cages a bien une influence sur la structure de l'hydrate de CO₂, comme l'ont montré Hansen *et al.* [HAN 16]. Dans le cas de l'hydrate de N₂, les résultats montrent qu'à faible remplissage, c'est globalement la sI qui est stabilisée. Cependant, la taille des molécules de N₂ leur permet d'occuper doublement les grandes cages de l'hydrate et cette double occupation stabilise davantage la structure sII que la structure sI. Ceci explique la métastabilité structurale de l'hydrate de N₂ observée expérimentalement : ce dernier se forme en sI et se transforme en sII après quelques jours [PET 18a, PET 18b]. Ainsi, l'occupation des LC joue un rôle clé sur le type de structure formée dans le cas de l'hydrate de N₂. À noter que les paramètres de maille théoriques obtenus avec PBE se sont révélés plus proches des résultats expérimentaux à la fois pour CO₂ et pour N₂, bien que les valeurs estimées avec vdW-DF restent correctes pour les deux hydrates (écart relatif maximal < 2.5 %).

Une telle analyse théorique de l'énergie de stabilisation des hydrates par DFT est en accord avec les propriétés structurales observées expérimentalement, et notamment avec la métastabilité structurale de l'hydrate de N₂, mise en évidence récemment [PET 18a], ainsi qu'avec d'autres simulations de DFT récentes menées sur l'hydrate de CO [PET 19]. En effet, comme l'hydrate d'azote, l'hydrate de CO présente une métastabilité structurale similaire, bien que la transformation de la sI à la sII soit plus longue dans son cas et ait lieu en plusieurs semaines [ZHU 14, PET 17b]. Expérimentalement, il a été montré que les LC ont la capacité de capturer et de libérer des molécules invitées par simple variations de pression et température [PET 17b, PET 18a, PET 18b]. Les résultats de la présente étude, combinés à ceux des précédentes simulations DFT sur l'hydrate de CO [ZHU 14, PET 19], soulignent clairement que l'occupation des cages est le facteur qui détermine la stabilité, c'est-à-dire qui conduit à une énergie potentielle plus faible de la structure d'hydrate formée. Les simulations sur les hydrates de CO et N₂ montrent des résultats similaires. En effet, la structure de type I de ces deux hydrates est

significativement déstabilisée au fur et à mesure que la double occupation des LC augmente. La taille plus importante des LC de la sII [SLO 08] facilite l'encapsulation de deux molécules invitées par cage en raison des forces répulsives plus élevées pour deux molécules invitées dans les LC de la sI par rapport aux LC de la sII. Enfin, les calculs ont mis en évidence la nécessité de considérer les interactions eau-eau pour décrire la stabilité structurale de l'hydrate. En effet, le réseau aqueux peut subir certaines déformations lorsqu'il accueille plus d'une molécule invitée au sein des cages. Plus la structure de l'eau est déformée, plus l'énergie hôte-hôte est élevée. Comme l'eau constitue la majeure partie de la structure de l'hydrate, sa contribution à l'énergie de stabilisation du système est de première importance.

La dépendance significative du paramètre de maille calculé en fonction de l'occupation des cages montre que la mesure du paramètre de maille pourrait constituer un moyen de sonder expérimentalement l'occupation des cages.

CHAPITRE 4 :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES SÉDIMENTS SUR LA CINÉTIQUE DE FORMATION D'HYDRATES PURS ET MIXTES

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 4 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES SÉDIMENTS SUR LA CINÉTIQUE DE FORMATION D'HYDRATES PURS ET MIXTES

- XVII. Introduction

- XVIII. Cinétique de formation des hydrates purs de CO₂ et CH₄ et des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ avec et sans sédiments
 - a. Cinétique de formation des hydrates en absence de sédiments
 - b. Cinétique de formation des hydrates en présence de sédiments

- XIX. Analyse qualitative
 - a. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons
 - b. Évolution temporelle des structures
 - c. Cinétique de formation des hydrates
 - i. Effet de la taille des sédiments
 - ii. Influence du gaz ou mélange de gaz « invité »
 - iii. Effet de la pression

- XX. Caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles

- XXI. Modélisation des données de cinétique
 - a. Description des modèles
 - i. Le « shrinking-core model » (SCM)
 - ii. Le modèle d'Avrami
 - iii. Le “boundary nucleation and growth model” (BNG)
 - b. Ajustement des données de cinétique avec les différents modèles
 - c. Modification du modèle BNG et analyse des données

- XXII. Conclusion

I. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale de l'influence des analogues sédimentaires, plus précisément de leur taille, sur la cinétique de formation des hydrates purs de CO_2 et CH_4 , et des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. Pour cela, des particules de silice de 70 nm à 210 μm , ont été utilisées comme substituts de sédiments. Les travaux de Heeschen *et al.* [HEE 16] ont montré que des sables dont les grains ont une taille inférieure à 125 μm ont un effet promoteur sur la cinétique de formation d'un hydrate de méthane. Ainsi, l'objectif de cette étude est de pousser l'analyse à des échelles granulométriques inférieures à celles que l'on trouve habituellement dans la littérature. De plus, plusieurs types d'hydrates ont été formés afin de pouvoir comparer leurs cinétiques de formation respectives. Pour réaliser cette expérience, la formation des différents systèmes considérés a été étudiée in-situ par diffraction des neutrons. Le protocole établi permet de contrôler précisément la saturation en eau (75%), la morphologie (sphères) et minéralogie (silice majoritairement) des particules sédimentaires, ainsi que les conditions thermodynamiques de formation (pression et température) de sorte que seuls l'effet de la taille des analogues sédimentaires et le gaz formant l'hydrate ont une influence sur la cinétique de formation. Des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont également été réalisées afin d'essayer de mieux comprendre les résultats observés. Avant de présenter les résultats de diffraction des neutrons et de DNPA, ainsi que la modélisation des données de cinétique, il est intéressant de récapituler brièvement les données de la littérature sur la cinétique de formation des quatre hydrates considérés.

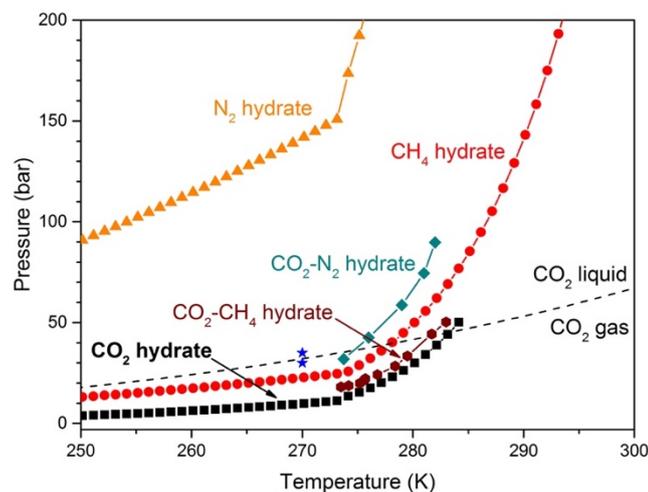


Figure 34 : Courbes d'équilibre thermodynamique des différents hydrates étudiés : CO_2 en noir, $\text{CO}_2\text{-N}_2$ en vert, CH_4 en rouge et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ en marron. Les étoiles bleues représentent les conditions de formation expérimentales choisies pour la présente étude (270 K et 30 ou 35 bar).

Le diagramme de phase présenté en figure 1 rappelle les courbes d'équilibre thermodynamiques des systèmes étudiés ainsi que les conditions thermodynamiques de formation choisies pour cette étude expérimentale.

II. Cinétique de formation des hydrates purs de CO₂ et CH₄ et des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ avec et sans sédiments

Bien que les recherches menées sur les hydrates de gaz soient de plus en plus nombreuses, il existe toujours un manque d'informations sur la cinétique de formation de ces derniers. En effet, la cinétique de formation des hydrates de gaz est assez difficile à évaluer en raison de la nature stochastique du processus de formation des hydrates de gaz mais aussi de sa dépendance à la méthode expérimentale utilisée pour former l'hydrate. Par exemple, la formation d'un hydrate à partir de l'eau liquide sera plus rapide que la formation de ce même hydrate à partir de la glace, et d'autant plus si le gaz est très soluble dans l'eau. Les hydrates étudiés ici ont tous été formés à partir de la glace. Ainsi, le but de ce paragraphe est de présenter quelques résultats issus de la littérature pour des hydrates formés également à partir de la glace, sans sédiments ou en leur présence.

a. Cinétique de formation des hydrates en absence de sédiments

Plusieurs études de la cinétique de formation des hydrates purs de CO₂ et de méthane à partir de particules de glace sont disponibles dans la littérature [HEN 00, WAN 02, KUH 06, FAL 11, FAL 13]. Les particules de glace utilisées sont soit de forme sphérique (glace pulvérisée), soit à grains irréguliers (glace pilée) et leur taille est inférieure à 250 µm. De manière générale, il a été montré que la formation d'hydrate à partir de particules de glace se fait globalement en deux étapes. La première consiste en une conversion rapide de la glace à la surface de la particule. Lorsque la taille des particules de glace diminue, la surface spécifique augmente et davantage de glace est convertie en hydrate au cours de cette première étape. La deuxième étape est elle-même divisée en deux processus : la diffusion des molécules de gaz à travers la couche d'hydrate formée pour atteindre la glace non transformée (ou la diffusion des molécules d'eau vers la phase gazeuse) et la réaction de clathration à l'interface entre la glace non transformée et le gaz (ou en surface des particules au contact de la phase gazeuse). À une température suffisamment élevée, la réaction de clathration se produit plus rapidement que la diffusion du gaz, ce qui conduit à une formation d'hydrates contrôlée par la diffusion des molécules de gaz [WAN 02]. Cependant, en dessous d'une certaine température, la réaction de clathration et la diffusion du gaz deviennent toutes deux essentielles. Par exemple, dans le cas de l'hydrate de méthane formé à partir de particules de glace pilée (~52 µm) à 69 bars, ces deux mécanismes limitent la réaction de formation en dessous de 263 K [KUH 06]. En effet, en dessous de cette température, l'énergie d'activation de la réaction de clathration devient proche de l'énergie de rupture des liaisons hydrogène dans la glace hexagonale. De plus, il a été suggéré dans le cas d'un hydrate de CO₂ formé à partir de particules de glace pilée (< 250 µm) à 62 bar, que la formation de l'hydrate se produit par une réaction entre les

molécules de dioxyde de carbone et les molécules d'eau dans la couche d'eau quasi-liquide (« quasi-liquid layer », QLL) qui se trouve en surface des particules de glace [HEN 00]. Les résultats de toutes ces études ont démontré que la formation d'hydrate se produit plus rapidement lorsque la température est augmentée, et que le taux de conversion de la glace en hydrate est plus important lorsque la température est proche du point de fusion de la glace (voir [figure 2](#)).

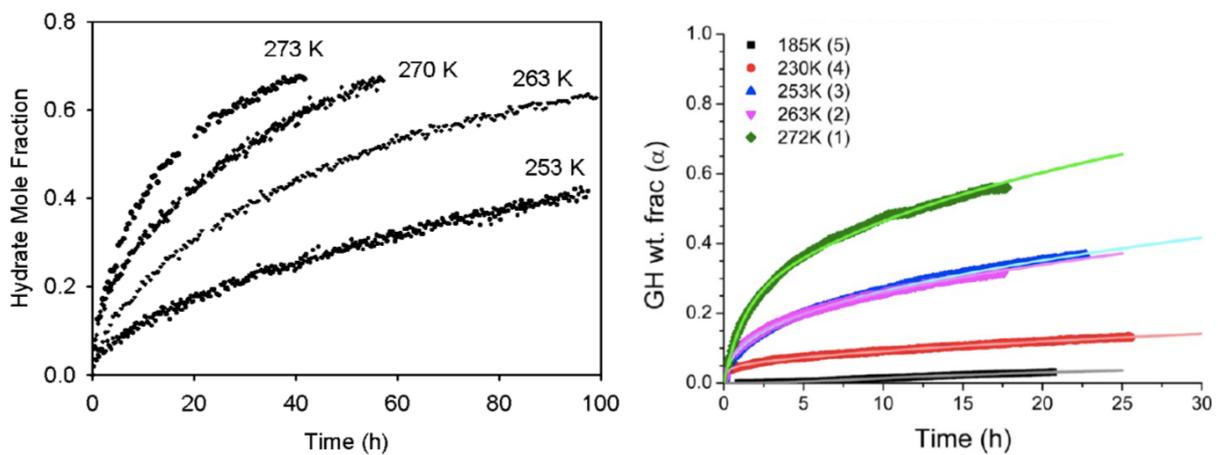


Figure 35 : Courbes de conversion de la glace deutérée en hydrate en fonction du temps obtenues par diffraction des neutrons. À gauche, les courbes obtenues correspondent à un hydrate de méthane formé à partir de particules de glace pilée (<250 μm) à 69 bar et à des températures de 253 K, 263 K, 270 K et 273 K [WAN 02]. À droite, les courbes obtenues correspondent à un hydrate de CO_2 formé à partir de particules de glace sphériques ($\sim 60 \mu\text{m}$) dans différentes conditions thermodynamiques : 272 K et 20 bar (en vert), 263 K et 10 bar (en rose), 253 K et 10 bar (en bleu), 230 K et 3 bar (en rouge) et 185 K et 0,36 bar (en noir) [FAL 13].

À ma connaissance, il n'y a pas de données disponibles sur la cinétique de formation des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à partir de la glace.

b. Cinétique de formation des hydrates en présence de sédiments

Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier l'influence de différents milieux sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates de méthane [HEE 16, WAN 16, BEN 20, GE 19, KUM 15, LE 20a] et de CO_2 [LEM 19, YAN 16c, BHA 15] ou des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ [SON 15, ZAN 19]. Cependant, dans la majorité de ces études, les hydrates sont formés à partir de l'eau liquide et non à partir de la glace, comme c'est le cas dans ce travail de thèse.

Un travail similaire à celui proposé dans cette thèse a récemment été mené afin d'étudier l'influence de la composition chimique d'analogues sédimentaires sur la cinétique de formation d'un hydrate de CO_2 [LEM 19]. Le même protocole a été utilisé pour former les hydrates et leur formation a

été caractérisée sur le même diffractomètre neutrons (D1B@ILL). Trois analogues sédimentaires de deux tailles différentes (<60 μm et 160-280 μm) ont été préparés en variant leur composition chimique : SiO_2 , Na_2SiO_3 et Ca_2SiO_4 . Les résultats montrent que la présence d'alcalins a un effet cinétique inhibiteur sur la formation d'un hydrate de CO_2 (figure 3). Ce résultat est en accord avec celui de Heeschen *et al.* [HEE 16] qui ont observé que la formation de l'hydrate de méthane (à partir de l'eau liquide) est plus rapide avec des particules de sable d'une taille <125 μm pour lequel il a été montré que la composition minéralogique varie comparé à des sables à grains plus épais, contenant ainsi une proportion plus importante de minéraux autres que la silice (CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...). De plus, l'étude de la cinétique de formation de l'hydrate de CO_2 en présence de plusieurs analogues minéralogiques a montré que la formation de l'hydrate est plus rapide avec les particules minéralogiques les plus fines [LEM 19], ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [HEE 16, WAN 16, YAN 16c].

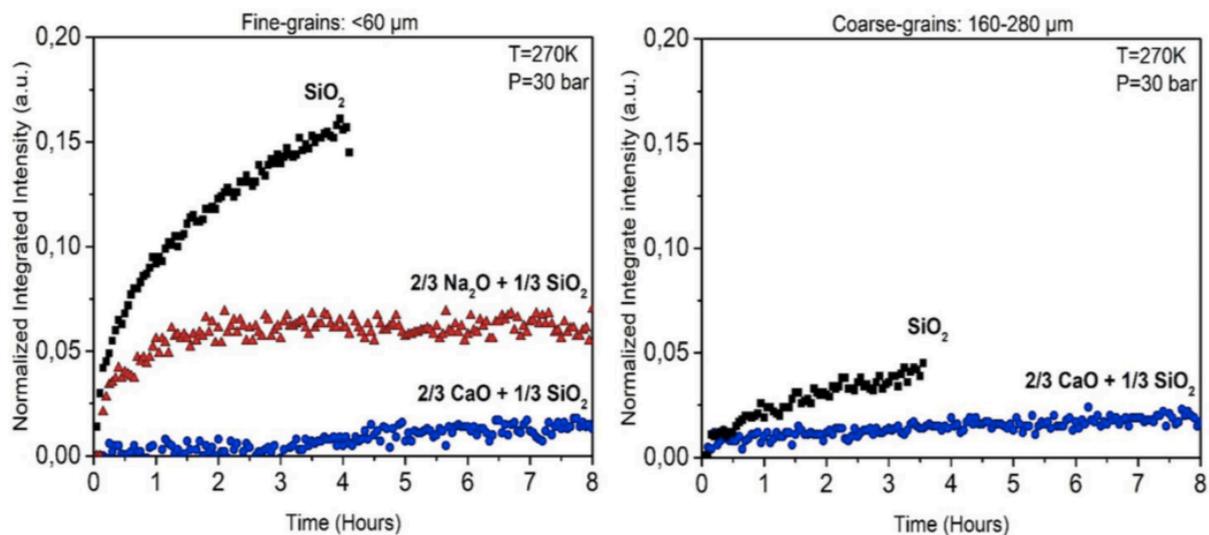


Figure 36 : Courbes cinétiques de formation d'un hydrate de CO_2 en présence de trois analogues sédimentaires différents : silice pure SiO_2 (carrés noirs), silicate de calcium Ca_2SiO_4 (cercles bleus) et silicate de sodium Na_2SiO_3 (triangles rouges). Les courbes sont présentées pour deux tailles de sédiments : <60 μm (à gauche) et 160-280 μm (à droite). La formation de l'hydrate de CO_2 avec les particules de plus grande taille contenant du sodium n'a pas été observée. [LEM 19]

Il est évident qu'il y a un cruel manque de données sur la cinétique de formation des hydrates purs ou mixtes à partir de la glace en présence de sédiments. Ainsi, l'étude présentée dans ce chapitre va permettre d'apporter de nouvelles données sur la cinétique de formation d'hydrates en présence de particules sédimentaires.

III. Analyse qualitative

La formation de quatre hydrates de gaz différents a été suivie in-situ par diffraction des neutrons sur poudre. Les hydrates de gaz étudiés sont des hydrates de CO₂ et de CH₄ purs et des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄. Ces hydrates de gaz ont été formés en présence de particules sphériques de silice, avec huit tailles différentes allant de 70 nm à 210 μm, afin de substituer les sédiments naturels. Tous les hydrates de gaz ont été formés à 270 K et à 30 bars (CO₂, CO₂-N₂) ou 35 bar (CH₄, CO₂-CH₄).

a. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons a été utilisée pour suivre la formation des hydrates de gaz in-situ pendant plusieurs heures. Tous les hydrates étudiés ici sont supposés former des structures de type I, même l'hydrate mixte CO₂-N₂ puisque les hydrates mixtes ont été formés à partir de mélange de gaz composé à 50% mol en CO₂. La **figure 4** présente des empilements de diffractogrammes obtenus pour chacun des quatre hydrates étudiés formé en présence de deux tailles de billes de silice différentes : 3-10 μm (à gauche) et 30-50 μm (à droite). Sur chacun des graphes, les pics caractéristiques de la glace hexagonale et de l'hydrate de type I sont marqués par des astérisques et des cercles vides, respectivement. Ainsi, les quatre hydrates étudiés ont bien formé des structures de type I.

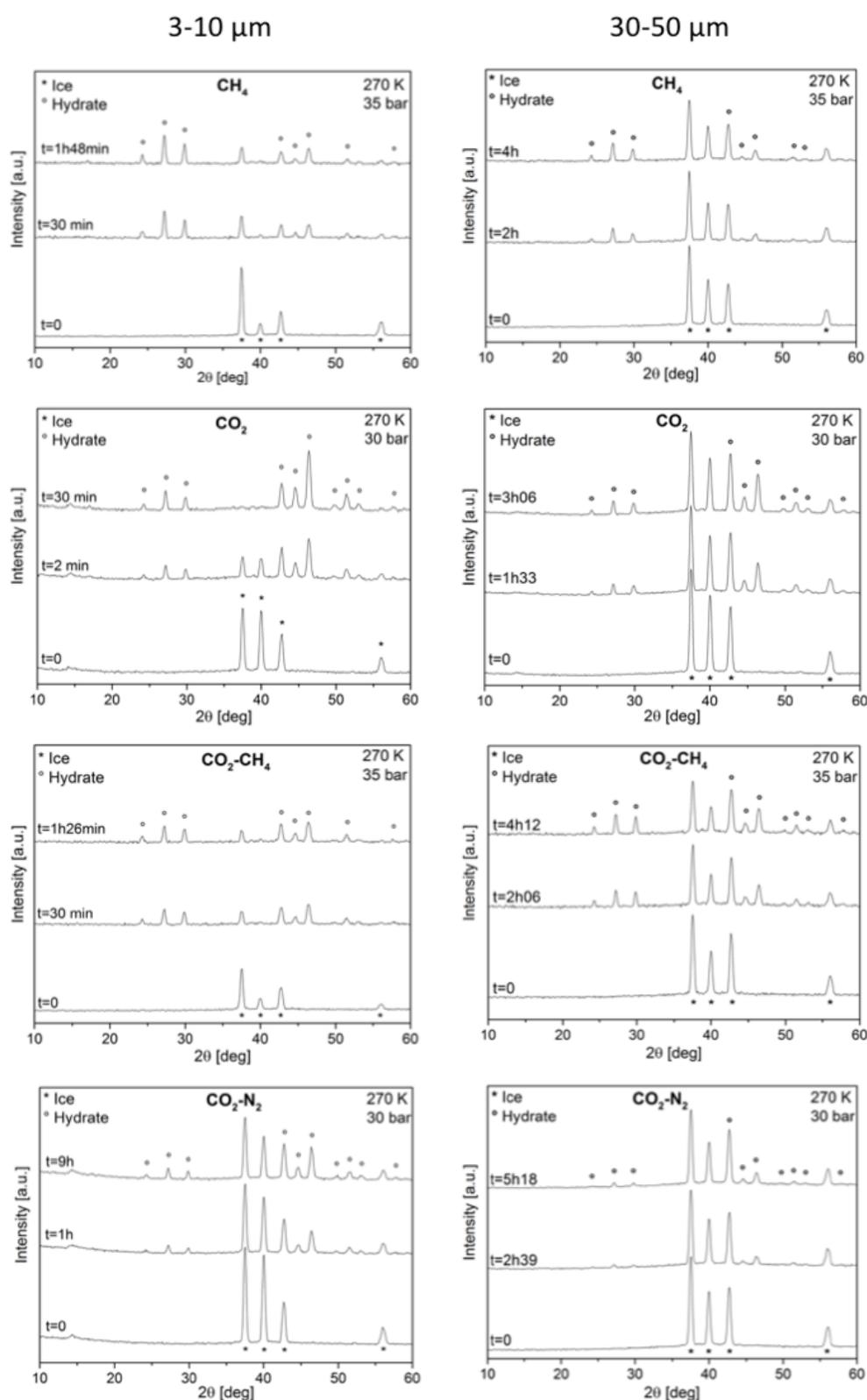


Figure 37 : Empilement de diffractogrammes obtenus avec deux tailles de particules de silice : 3-10 μm (à gauche) et 30-50 μm (à droite) pour chacun des gaz étudiés : CH_4 (en haut), CO_2 (milieu haut), $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (milieu bas) et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (en bas). Sur chaque figure, le diffractogramme du bas ($t=0$) correspond au signal de la glace hexagonale enregistré avant la mise sous pression, le diffractogramme du haut est le dernier enregistré pour chaque échantillon et celui du milieu est un diffractogramme enregistré à un temps

intermédiaire. Les pics de la glace et de l'hydrate sI sont marqués par des astérisques et des cercles vides, respectivement.

b. Évolution temporelle des structures

La [figure 5](#) montre un exemple de diffractogrammes enregistrés dans le cas de l'hydrate de méthane avec trois tailles d'analogues sédimentaires différentes : 70 nm (en haut), 960 nm (au milieu) et 105-150 μm (en bas). Certains des diffractogrammes ont été enregistrés sur plusieurs heures, mais ici ils sont présentés sur une période de 1,5 heure pour une meilleure comparaison. Les angles de diffraction des pics de la glace hexagonale et des pics d'un hydrate de type I sont indiqués sur la figure (en noir et rouge, respectivement). La première chose à noter est que sur les trois diffractogrammes, on peut voir l'apparition des pics d'hydrates et la diminution de l'intensité des pics de glace. Ceci est une bonne illustration du processus de formation des hydrates et de la conversion de la glace en hydrate. Dans le cas de l'hydrate de méthane formé avec des nanoparticules de silice de 70 nm (en haut de la [figure 5](#)), on peut clairement voir que la formation est vraiment rapide puisque les pics de la glace disparaissent très vite (dans les premières minutes !) au profit de l'hydrate. En effet, les pics d'hydrates apparaissent rapidement et continuent de croître avec le temps. En comparant ce premier diffractogramme avec celui du milieu de la [figure 5](#), qui correspond à la formation de l'hydrate de méthane avec des particules de silice de 960 nm, on peut voir que l'apparition des pics d'hydrates prend plus de temps avec les particules de 960 nm comparé aux 70 nm. Sur le dernier diffractogramme (en bas de la [figure 5](#)), qui correspond à la formation d'hydrate de méthane avec des analogues de sédiments de 105-150 μm , il est difficile de voir les pics d'hydrate car leurs intensités sont très faibles, mais en regardant de près, on peut distinguer les pics d'hydrate apparaissant à 27.2 et 29.9 deg. De cette simple observation des diffractogrammes, il est déjà possible de conclure sur l'effet de la taille des analogues sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates de gaz qui est clairement mis en évidence ici. En effet, la conversion de la glace en hydrate se produit très rapidement (dans la première heure) en présence de petites particules de silice, et ralentit (prend plusieurs heures) lorsque la taille de ces particules augmente. Le même comportement a été observé pour tous les différents hydrates de gaz étudiés.

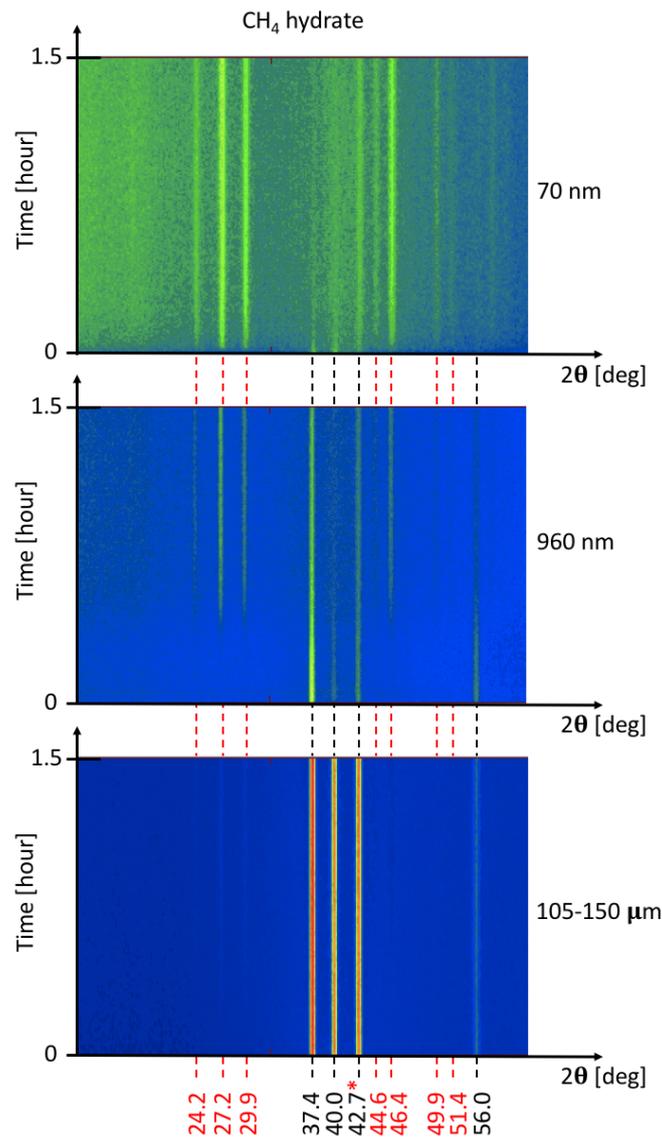


Figure 38: Évolution temporelle de la structure d'un hydrate de méthane formé à 270 K et 35 bar avec des analogues de 70 nm (en haut), 960 nm (au milieu) et 105-150 µm (en bas) pendant 1h30. Les pics de Bragg de la glace hexagonale Ih et de l'hydrate sont indiqués en noir et en rouge, respectivement. Le pic marqué d'un astérisque est commun aux deux structures (glace et hydrate).

c. Cinétique de formation des hydrates

i. Effet de la taille des sédiments

Les taux de conversion de la glace en hydrate ont été établis en analysant les diffractogrammes enregistrés. Pour cela, tous les diffractogrammes ont été analysés avec la même méthode. Un exemple est présenté dans la [figure 6](#). Afin de mieux évaluer la conversion de la glace en hydrate, les aires des pics de la glace et de l'hydrate ont été intégrées. Tous les pics n'ont pas été considérés pour cette analyse. Concernant la glace, seuls les deux pics situés à 37.4 et 40.0° (voir [figure 6](#), gauche) ont été considérés car ils sont les plus intenses sur tous les diffractogrammes. De plus, le troisième pic situé à environ 43°

n'a pas pu être considéré car il est commun à la glace et à l'hydrate. Pour l'hydrate, les cinq pics les plus intenses ont été considérés, car les autres n'apparaissent pas sur tous les diffractogrammes (surtout avec les plus grandes tailles de particules de silice avec lesquelles la formation de l'hydrate était plus lente). Les pics ajustés sont montrés dans la [figure 6](#) (à droite).

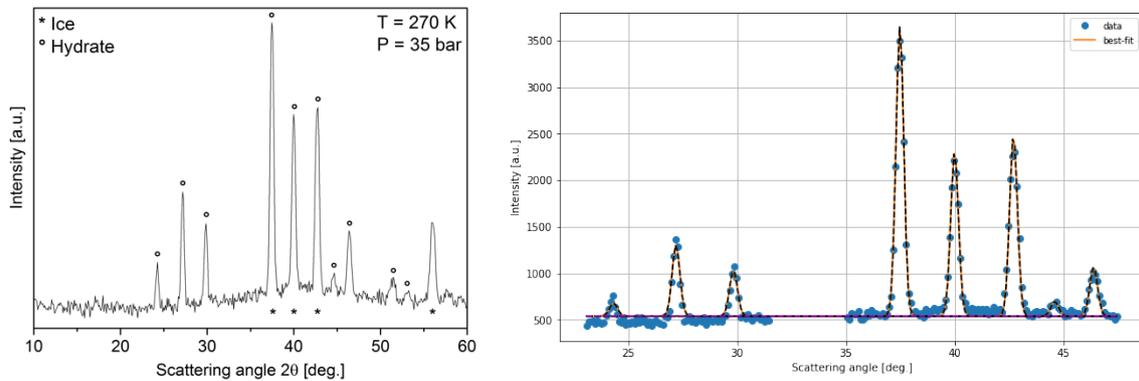


Figure 39 : À gauche, dernier diffractogramme enregistré pour l'hydrate de méthane à 270 K et 35 bar en présence de particules de silice de 30-50 μm avec indexation des pics correspondant à la glace hexagonale (astérisques) et à l'hydrate sI (cercles vides). À droite, pics ajustés correspondants de la glace et de l'hydrate entre 23 et 47°.

La même méthode a été appliquée à toutes les données et le taux de conversion α de la glace en hydrate a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{I_{hydrate}(t)}{I_{ice}(t) + I_{hydrate}(t)} \quad (1)$$

où I_{ice} et $I_{hydrate}$ sont les aires intégrées des pics de la glace et de l'hydrate considérés, respectivement. Les courbes cinétiques sont obtenues en traçant le taux de conversion α en fonction du temps. Afin d'étudier l'influence de la taille des billes sur la cinétique de formation des hydrates de gaz, toutes les courbes cinétiques associées aux différents échantillons étudiés sont représentées sur la [figure 7](#). Chaque graphe est spécifique à un hydrate de gaz donné, et les courbes cinétiques représentées correspondent à des tailles d'analogues de sédiments spécifiques qui sont indiquées directement dans les légendes des figures. Ces courbes montrent clairement que la cinétique de formation des hydrates de gaz varie fortement avec la taille des particules d'analogues de sédiments, passant d'une conversion très rapide de la glace en hydrate avec les nanoparticules de silice de 70 nm à une formation d'hydrates très lente avec des particules de silice de plus de 50 μm . Par conséquent, ces résultats illustrent bien le fait que plus la taille des sédiments diminue, plus la formation de l'hydrate de gaz est rapide.

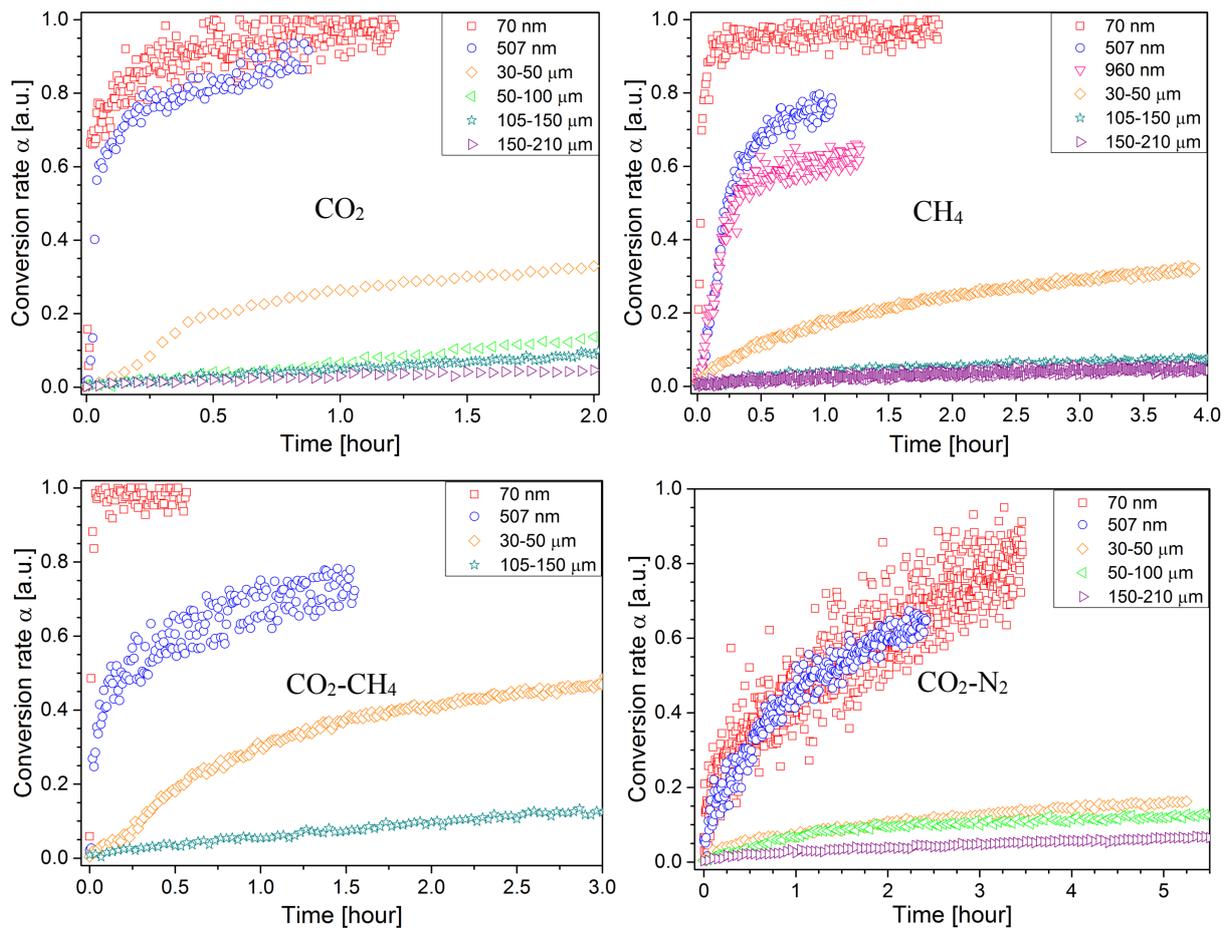


Figure 40 : Courbes cinétiques des hydrates de CO_2 (en haut à gauche), CH_4 (en haut à droite), $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (en bas à gauche) et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (en bas à droite). Pour un hydrate donné, les cinétiques de formation avec différentes tailles d'analogues sédimentaires, indiquées dans les légendes des graphes, sont comparées. Les hydrates ont été formés à 270 K et 30 bar (CO_2 , $\text{CO}_2\text{-N}_2$) ou 35 bar (CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$).

Il est communément admis que la formation d'hydrates de gaz à partir de la glace est un processus en deux étapes comprenant une première phase d'adsorption suivie d'une phase de diffusion. Ces deux phases sont facilement distinguées sur les courbes cinétiques associées aux nanoparticules de silice de la [figure 7](#), où la première phase d'adsorption correspond à la première partie de la courbe où la pente est forte, tandis que la diffusion correspond à la seconde partie de la courbe qui tend vers un plateau. Bien que ces deux phénomènes soient clairement distingués avec les plus petites particules, lorsque la taille du sédiment est augmentée au-delà de 30 μm , on observe presque uniquement de la diffusion, avec très peu, voire pas d'adsorption. Ces deux phases seront analysées plus en détails un peu plus loin dans ce chapitre.

ii. Influence du gaz ou mélange de gaz « invité »

Afin d'évaluer l'effet des différents gaz utilisés pour former les hydrates sur la cinétique de formation, les courbes de cinétique obtenues avec deux tailles de billes différentes ont été tracées dans la **figure 8**. Le graphe de gauche correspond aux courbes cinétiques obtenues avec les particules de silice de 70 nm pour les quatre hydrates de gaz étudiés. La première chose à remarquer est que la formation de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, en violet, est quasi-instantanée et complète, puisqu'un taux de conversion de 100 % est atteint en quelques minutes seulement. La formation des hydrates purs de CH_4 et de CO_2 , respectivement en bleu et en rouge, est également très rapide, et une conversion complète est également obtenue en une heure. En revanche, dans le cas de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$, en orange, la formation est beaucoup plus lente. Le graphe de droite de la **figure 8**, qui correspond aux courbes cinétiques obtenues avec des billes de verre de 30-50 μm , montre les mêmes tendances, c'est-à-dire que l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ se forme plus rapidement que les hydrates purs de CH_4 et de CO_2 et que l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ est le plus lent à se former. En comparant les courbes des hydrates de CH_4 et de CO_2 purs avec celles de l'hydrate mixte de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, il apparaît que ces deux gaz ont un effet promoteur mutuel sur leurs cinétiques de formation respectives. Au contraire, la comparaison de la courbe de cinétique du CO_2 avec celle du $\text{CO}_2\text{-N}_2$ montre que l'azote a un effet inhibiteur sur la cinétique de formation de l'hydrate. Au cours des expériences, la cellule contenant l'échantillon a été laissée en contact permanent avec le réservoir de gaz de façon à maintenir une composition constante de la phase gazeuse. Les effets observés sont donc bien des promotions ou des inhibitions cinétiques. Il faut cependant garder à l'esprit que les conditions thermodynamiques de formation des hydrates choisies pour cette étude sont loin des conditions de stabilité de l'azote pur, comme le montre la **figure 1**, ce qui, dans ce cas, peut expliquer l'effet inhibiteur de la cinétique.

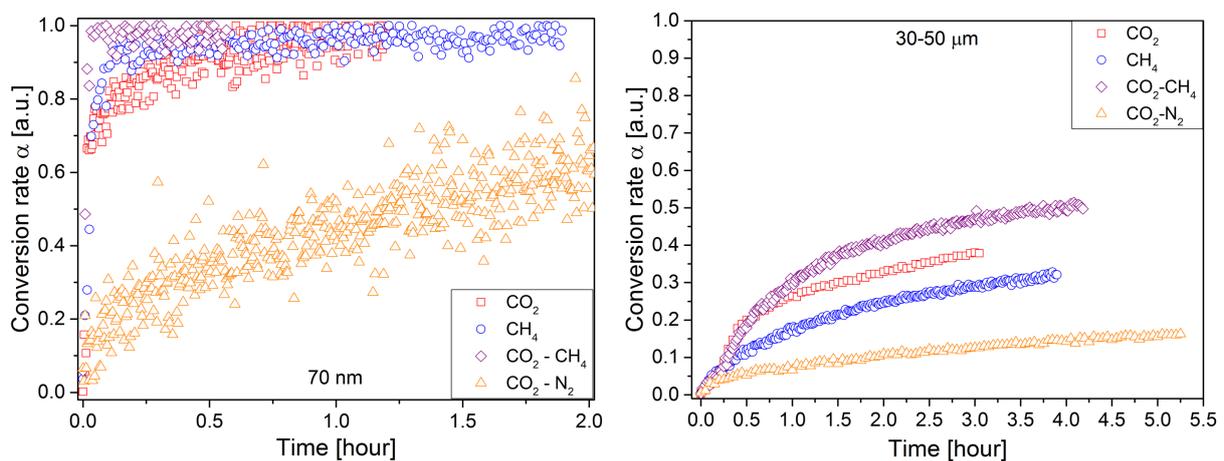


Figure 41 : Courbes cinétiques obtenues pour les différents hydrates de gaz étudiés et formés en présence de particules de silice de 70 nm (à gauche) et 30-50 μm (à droite).

iii. Effet de la pression

L'hydrate de méthane a été formé en présence de nanoparticules de silice de 70 nm de diamètre à 270 K et plusieurs pressions : 35, 50, 75 et 100 bar. Les courbes de cinétique ont été extraites à partir des diffractogrammes enregistrés aux quatre pressions et sont présentées en [figure 9](#). Comme le montre le graphe de gauche, une conversion complète ($\alpha = 1$) de la glace en hydrate a été atteinte pour chacune des pressions testées en moins d'une heure, avec une formation légèrement plus lente à 35 bar (en noir) comparé aux pressions plus élevées. Le graphe de droite présente un zoom de ces courbes de cinétiques sur les 6 premières minutes de formation (entre 0 et 0.1 heure). Pour tous ces échantillons, les diffractogrammes ont été enregistrés toutes les 30 secondes et chaque point des courbes cinétiques correspond au taux d'hydrate formé sur chacun de ces diffractogrammes. Si on se concentre sur les tous premiers points des courbes, sur la figure de droite, on constate que pour les pressions supérieures à 50 bar, il a fallu moins de deux minutes pour atteindre une conversion totale de la glace en hydrate, sans réelle distinction entre les trois pressions testées (50, 75 et 100 bar). Ainsi, dans le cas de l'hydrate de méthane formé en présence des nanoparticules de 70 nm, l'augmentation de la pression n'a pas eu d'effet très visible sur la cinétique de formation. La seule différence observée concerne la formation à 35 bars qui est légèrement plus lente que les autres, mais reste relativement très rapide puisque toute la glace est convertie en hydrate en moins d'une heure.

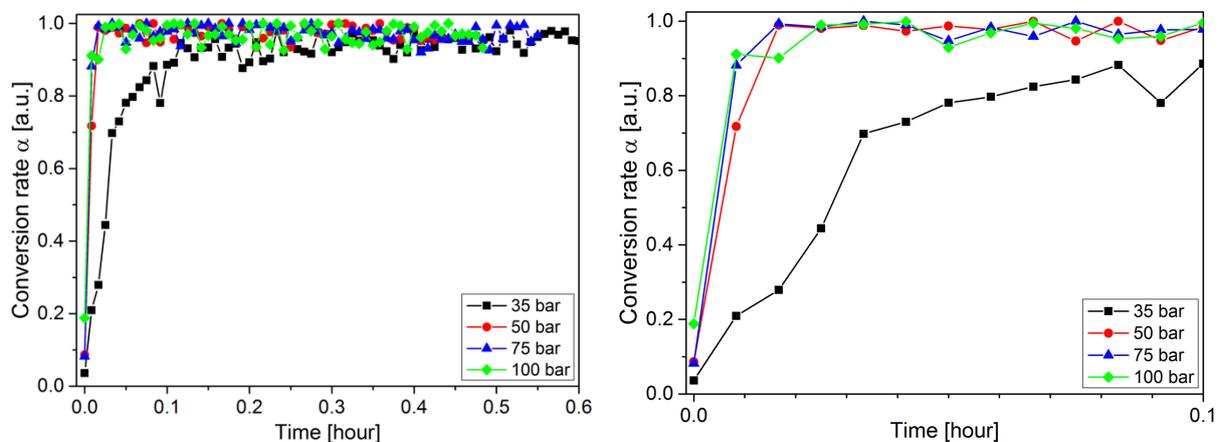


Figure 42 : Courbes cinétiques d'un hydrate de méthane formé en présence de nanoparticules de silice de 70 nm à 270 K et différentes pressions : 25 bar (carrés noirs), 50 bar (ronds rouges), 75 bar (triangles bleus) et 100 bar (losanges verts). La figure de droite est un zoom des courbes entre 0 et 0.1 heure (6 min).

Par manque de temps et puisque ce n'était pas l'objet principal de cette étude, l'effet de la pression n'a pas pu être étudié avec d'autres tailles d'analogues sédimentaires ou d'autres gaz. Cependant, on peut tout à fait supposer qu'avec des particules micrométriques avec lesquelles la cinétique de formation est beaucoup plus lente, l'effet de la pression sera beaucoup plus remarquable que dans le cas présent.

IV. Caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles

Afin d'essayer de mieux comprendre la cinétique de formation des hydrates nettement plus rapide observée en présence des plus petites particules de silice comparé aux plus grandes tailles, quelques expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont été réalisées. En effet, les échantillons étant tous saturés à 75%, les différences de cinétique observées peuvent être liées à la distribution de l'eau dans l'échantillon. Notamment, les nanoparticules offrent des surfaces spécifiques supérieures à celles des microparticules, ce qui laisse supposer que l'eau est mieux distribuée dans les nanoparticules. Ainsi, plusieurs échantillons de nanoparticules de silice de 70 nm de diamètre avec différentes saturations en eau et différents contrastes H₂O/D₂O ont été testés (voir détails dans chapitre 2). L'objectif de cette étude est de comprendre l'arrangement structural de l'eau autour des nanoparticules.

Les particules de silice utilisées au cours de ce travail de thèse n'ont pas subi de traitement pour les rendre hydrophobe, on sait donc que l'eau peut interagir avec la surface des particules et former des liaisons hydrogène. On peut alors simplement imaginer que l'eau va principalement s'arranger en épousant la forme des particules de silice de façon à former une sorte d'écorce à leur surface dont l'épaisseur dépendrait de la quantité d'eau ajoutée. Par exemple, dans le cas des échantillons d'hydrates formés avec les nanoparticules de 70 nm et étudiés par diffraction des neutrons, cette épaisseur serait d'environ 6 nm. On peut considérer une telle hypothèse puisque des études de la distribution des hydrates de gaz dans des matrices sédimentaires ont montré que pour une saturation en eau inférieure à 100 %, l'eau est localisée à la surface des grains de sédiments, formant des couches pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres [CHA 15, YAN 16b]. De plus, à la fin du processus de formation, les hydrates de gaz sont organisés en film enveloppant les grains de sédiments.

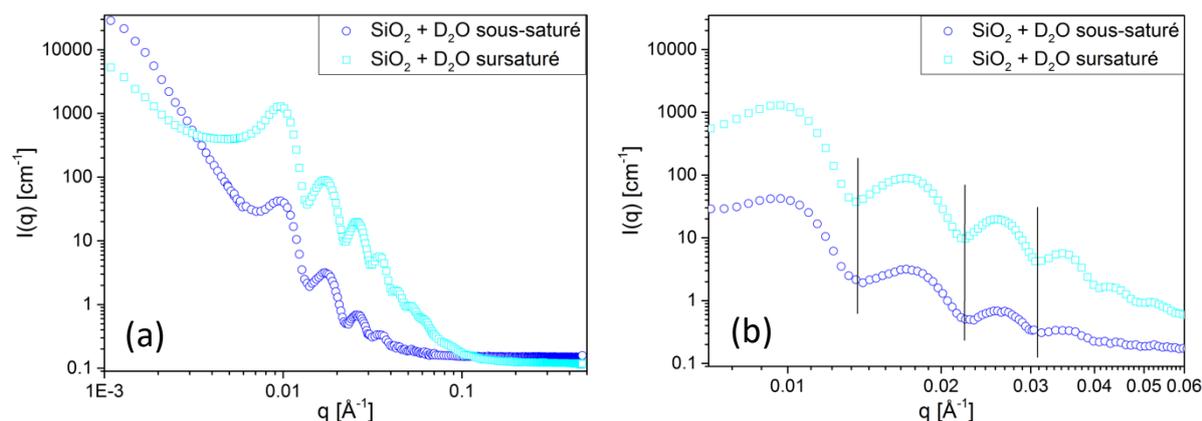


Figure 43 : Profils d'intensité $I(q)$ mesurés en DNPA. (a) Comparaison des profils obtenus pour des nanoparticules de silice (70 nm) sous-saturées (bleu foncé) et sursaturées (bleu cyan) en eau deutérée. (b) Mêmes courbes zoomées sur les oscillations entre $q = 5\text{E-}3$ et 0.08\AA^{-1} .

L'intensité diffusée mesurée en DNPA peut s'exprimer de manière très simpliste de la façon suivante :

$$I(q) \propto \int P(q) * S(q) * R(q) \quad (2)$$

où $R(q)$ est une fonction de résolution, $P(q)$ le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure. Le facteur de forme est lié à la forme des particules et à la distribution des hétérogénéités, tandis que le facteur de structure est lié à l'arrangement des particules entre elles.

La [figure 10](#) présente les profils d'intensité $I(q)$ mesurés en DNPA pour deux échantillons de nanoparticules de silice (70 nm) sous-saturé (bleu foncé) et sursaturé (bleu cyan) en eau deutérée. Les oscillations à moyen et grand q caractérisent la forme des particules ; les oscillations à petit q sont caractéristiques de l'empilement sans ordre à grande distance des particules dans la poudre. La remontée du signal aux petits angles n'est pas gênante dans le cas d'une poudre. Elle peut être due à la présence d'agrégats ou à des effets possibles de réflexion dus aux nombreuses interfaces qui constituent le système. Le signal observé sur la [figure 10](#) est similaire à celui qu'on attend dans le cas de sphères homogènes monodisperses avec un empilement relativement compact, c.à.d. des oscillations en q^{-4} quasi-périodiques éloignées de π/r qui s'amenuisent de façon continue. La [figure 10b](#) présente un zoom sur la zone des oscillations. En regardant la position des minima des oscillations ne varie pas ce qui signifie que la taille des particules vues par les neutrons ne varie pas. D'après ces observations, l'eau ne s'arrange donc pas en couche autour des particules de silice. En effet, le rayon des particules mesuré est de 35.0 ± 0.4 nm, ce qui correspond à la taille des particules de silice. L'erreur mesurée est d'environ 4 Å, soit la taille d'une molécule d'eau. Ainsi s'il existe une couche d'eau en surface des particules de silice, elle n'est pas plus épaisse qu'une couche monomoléculaire.

Les résultats obtenus en DNPA réfutent l'hypothèse de la formation de couches d'eau uniformes en surface des particules de silice. Dans ces conditions, on peut donc supposer que l'eau se trouve plutôt aux points de contact interparticulaires.

V. Modélisation des données de cinétique

Dans le but d'analyser quantitativement la cinétique de formation des différents hydrates de gaz étudiés et de pouvoir extraire quelques paramètres cinétiques, les courbes de cinétiques présentées en [figure 7](#) ont été ajustées à l'aide de trois modèles différents. Deux de ces modèles ont déjà été utilisés dans la littérature pour analyser la cinétique de formation des hydrates à partir de particules de glace de tailles connues [[HEN 00](#), [WAN 02](#), [KUH 06](#), [FAL 11](#), [FAL 13](#), [SUS 07](#)]. Cependant, la présence de sédiments rend le système étudié beaucoup plus complexe et la modélisation des données plus difficile.

L'utilisation de plusieurs modèles est justifiée par l'envie d'obtenir une analyse satisfaisante des données de cinétiques.

a. Description des modèles

Avant de présenter les résultats des ajustements de données obtenus avec ces trois modèles, il est important de les présenter.

i. Le « shrinking-core model » (SCM)

Le premier modèle est appelé « shrinking-core model » ou « modèle de noyau rétrécissant » et sera dénoté SCM dans la suite. Initialement, le modèle a été décrit de la façon suivante : une sphère d'une phase solide A réagit avec une phase mobile B pour former une couche de produit qui recouvre complètement la surface de la première phase A. Appliquée à la formation d'hydrates de gaz à partir de particules de glace sphériques, cette réaction entre les deux phases A et B qui sont respectivement la glace et le gaz, consiste à recouvrir la surface de la particule de glace d'une première couche d'hydrate. Ensuite, le processus de formation se poursuit par la diffusion des molécules de gaz à travers la couche d'hydrate pour atteindre le noyau de glace n'ayant pas réagi et le transformer en hydrate. Cette deuxième étape limite la réaction et le SCM développé est plus adapté pour décrire la partie diffusion du processus de formation. Le SCM utilisé pour ajuster nos données est exprimé comme suit [HEN 00, WAN 02] :

$$(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = -(2k_{eff})^{\frac{1}{2}}(t - t_0)^{\frac{1}{2}} + (1 - \alpha_0)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

où k_{eff} est la constante de conversion effective, t_0 est le temps auquel le processus de diffusion commence et α_0 est le taux de conversion associé. Le modèle a d'abord été établi pour prendre en compte la taille des particules de glace mais comme dans la présente étude la taille et la forme des particules de glace ne sont pas connues, le rapport initial k/r^2 a été remplacé par k_{eff} pour s'affranchir de ce paramètre.

ii. Le modèle d'Avrami

Le deuxième modèle utilisé est celui d'Avrami. L'équation d'Avrami (aussi connue sous le nom de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)) [AVR 39, AVR 40] permet de décrire la

transformation d'une phase solide en une autre phase à température constante. Plus spécifiquement, elle peut être utilisée pour décrire la cinétique de cristallisation d'un matériau. Notamment, cette équation est adaptée pour décrire les transformations qui ont un profil sigmoïdal (en forme de S) avec une phase de transformation rapide intermédiaire à deux phases plus lentes. Appliqué à la formation d'hydrate à partir de particules de glace sphériques, la première phase lente correspond à la nucléation, c.à.d. au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de noyaux d'hydrates se forme et commence à croître. La période intermédiaire correspond à la croissance rapide des noyaux d'hydrates à la surface des particules de glace jusqu'à ce qu'elle soit entièrement recouverte d'une couche d'hydrate. Enfin la réaction ralentit lorsque les réactifs (glace et gaz) ne sont plus en contact et doivent diffuser l'un vers l'autre à travers la couche d'hydrate formée pour que la réaction puisse se poursuivre. Il s'agit de la phase de diffusion qui est beaucoup plus lente que la précédente.

L'équation d'Avrami s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha = 1 - \exp(-k * t^n) \quad (4)$$

où α représente le taux de conversion de la glace en hydrate au temps t , k est la constante de vitesse de la conversion et n est l'exposant d'Avrami. Ce dernier a été décrit à l'origine comme caractérisant le mécanisme de nucléation et croissance d'un matériau. Dans une étude sur les hydrates, la valeur de cet exposant n a été estimée à ~ 0.5 d'après l'ajustement des données de cinétiques, ce qui suggère que la nucléation de l'hydrate a été instantanée et que la croissance de l'hydrate s'est faite dans une direction (croissance 1D sous forme de bâtonnets) [SUS 07].

Ainsi, l'équation d'Avrami est plus adaptée pour décrire les données d'adsorption (phase de croissance rapide) plutôt que les données de diffusion (phase de croissance lente).

iii. Le « boundary nucleation and growth model » (BNG)

Le troisième et dernier modèle testé est un modèle de nucléation et croissance aux limites de grains développé pour décrire les transformations dans les matériaux polycristallins, où la nucléation se produit aux joints de grains [CAH 56], plutôt que de manière éparse dans tout le volume. La formulation de ce modèle est en fait une modification des équations originales d'Avrami. Ce modèle est basé sur les hypothèses que les taux de nucléation et croissance sont constants tout au long du processus. Récemment, le modèle a été généralisé pour permettre une croissance anisotrope à partir d'un nombre constant de noyaux ou avec un taux de nucléation constant [SCH 12]. Le cas d'un nombre constant de noyaux est plus cohérent avec les résultats de simulations montrant qu'une poussée de nucléation est attendue dans les premières minutes de la réaction, après quoi une sursaturation stable est maintenue.

Les équations classiques du modèle de nucléation-croissance ont été développées à l'origine pour les transformations de phase solide d'une phase (α) en une autre phase (β). Dans le cas d'un hydrate formé à partir de la glace, le produit de la réaction de clathration (β) se forme directement à la surface des grains de glace (α). Cependant, l'hydrate formé à la surface des grains de glace se développe à des vitesses différentes en surface du grain et à l'intérieur de ce dernier. De plus, il a également été montré que la croissance se faisait aussi vers la phase gazeuse [ZHA 20]. Ainsi, la croissance d'un hydrate de gaz à partir de la glace peut être anisotrope.

Dans l'hypothèse du nombre constant de noyaux, ces derniers sont en fait créés par une poussée rapide de la nucléation à un temps τ , en supposant que cette période de nucléation est très courte et qu'elle est finie au moment où commence les mesures expérimentales. De fait, les courbes de cinétique obtenues en [figure 7](#) montrent la croissance des hydrates de gaz dès les premières mesures expérimentales, ce qui prouve que la période de nucléation est inférieure au temps de mesure. Ainsi, on peut supposer que la période pendant laquelle a lieu la nucléation est négligeable comparée à la durée de l'expérience et fixer le paramètre τ à zéro. Dans le cas où le taux de nucléation est suffisamment élevé, la surface de la glace se trouve couverte d'une couche d'hydrate très rapidement. La croissance de l'hydrate est ensuite limitée par la diffusion des molécules à travers cette couche d'hydrate.

Dans le cadre du modèle BNG, la fraction volumique X du système qui est convertie en phase β est exprimée de la façon suivante :

$$X(t) = 1 - \exp \left[-2k_G(t - \tau) \left(1 - \frac{F_D[k_s(t-\tau)]}{k_s(t-\tau)} \right) \right] \quad (5)$$

où $1/k_s$ est le temps au bout duquel l'hydrate recouvre entièrement la surface de la glace et $1/k_G$ est le temps nécessaire pour que le produit d'hydratation se développe sur une distance à peu près égale au rayon de la particule de glace. $F_D(x)$ est la fonction de Dawson et elle est définie comme suit :

$$F_D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(y^2) dy \quad (6)$$

b. Ajustement des données de cinétique avec les différents modèles

Ces trois modèles ont été testés pour analyser les données de cinétique présentées en [figure 7](#). Les deux premiers modèles, SCM et Avrami, ont déjà utilisés pour analyser des données de cinétique de formation d'hydrates de gaz [HEN 00, WAN 02, SUS 07]. Un exemple de ces ajustements avec les modèles SCM et Avrami est présenté en [figure 11](#) dans le cas d'un hydrate de CO₂ formé en présence de trois tailles de particules de silice différentes : 70 nm, 30-50 μ m et 150-210 μ m. Comme le montrent les courbes, ces deux modèles ne permettent pas d'ajuster correctement les données de cinétique. Les

deux modèles semblent permettre d'ajuster de façon similaire les données avec les plus grandes particules de silice, cependant avec les particules plus petites les ajustements sont différents. Le modèle SCM, en rouge, ne permet pas d'ajuster les courbes pour lesquelles la partie adsorption est trop prononcée et ne peut ajuster que la partie des courbes qui correspond à la diffusion. Le modèle d'Avrami, en bleu, permet d'ajuster les données avec les toutes petites particules pour lesquelles l'adsorption est très prononcée. Cependant, avec des particules de taille moyenne, le modèle d'Avrami, comme le modèle SCM, ne permet pas d'ajuster les données correctement. Ces deux modèles ne sont donc pas satisfaisants pour ajuster toutes les données de cinétique. Le troisième et dernier modèle (BNG) a également été testé, bien qu'il n'ait à priori pas encore été utilisé pour analyser des données de cinétique de formation d'hydrates de gaz. Cependant, ce troisième modèle ne s'est pas non plus avéré satisfaisant pour ajuster les données.

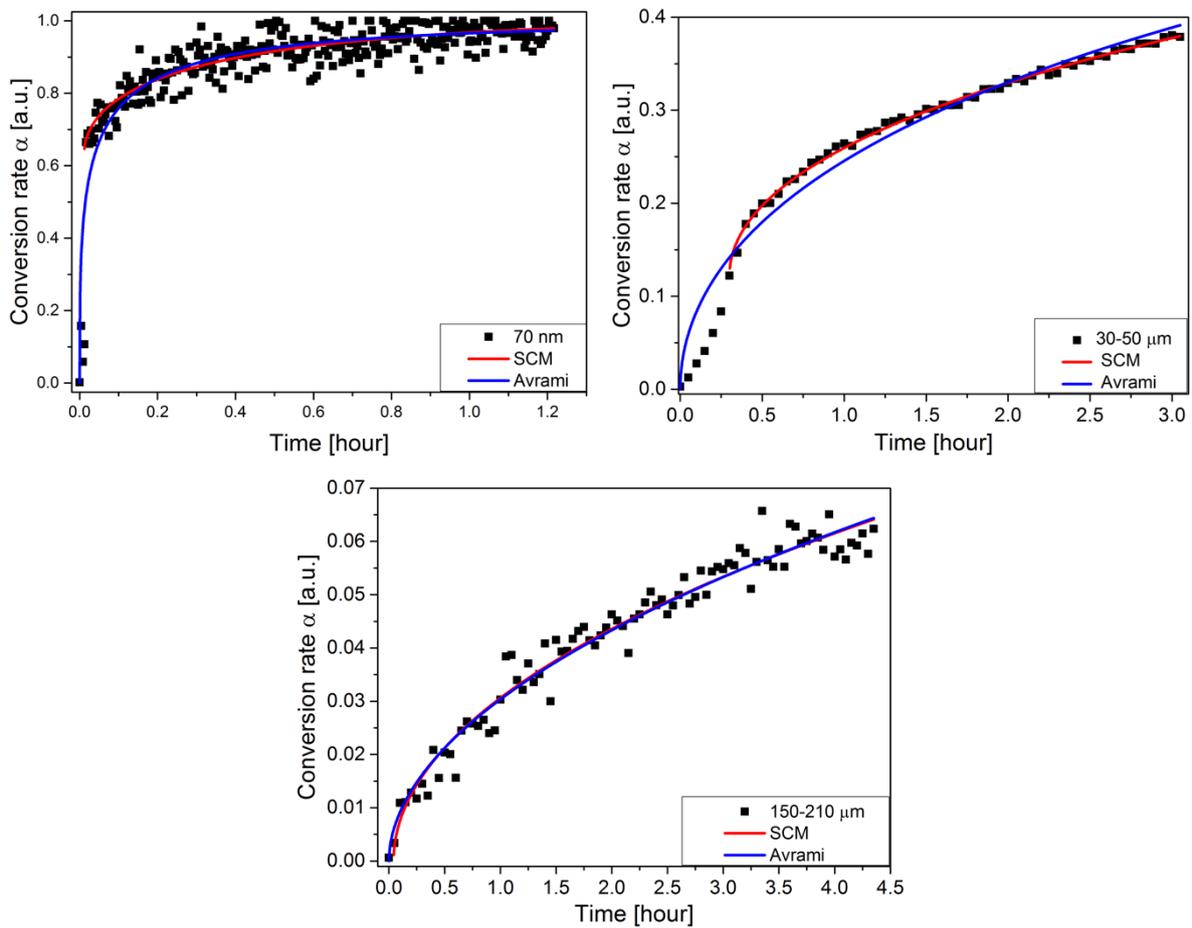


Figure 44 : Exemples d'ajustement des données de cinétiques avec les modèles SCM (en rouge) et Avrami (en bleu) dans le cas d'un hydrate de CO_2 formé avec des particules de silice de 70 nm (en haut à gauche), 30-50 μm (en haut à droite) et 150-210 μm (en bas).

c. Modification du modèle BNG et analyse des données

Afin d'ajuster les données, le modèle BNG a été modifié de la façon suivante :

$$\alpha(t) = A \left\{ 1 - \exp \left[-2k_2(t - t_0) \left(1 - \frac{F_D[k_1(t-t_0)]}{k_1(t-t_0)} \right) \right] \right\} + (1 - A) \{ 1 - \exp[-k_3(t - t_0)] \} \quad (7)$$

Un terme cinétique phénoménologique a été ajouté et les deux parties de l'équation ont été pondérées de façon à avoir une expression qui tend vers 1 à l'infini. La constante A correspond à la fraction de glace convertie en couche d'hydrate à l'interface glace-gaz. Ce nouveau modèle peut être interprété de la façon suivante : la première partie de l'équation décrit la formation d'une couche d'hydrate à l'interface glace-gaz. Cette couche se formerait par une germination hétérogène (pilotée par k_1), et conduisant à la formation d'une couche d'hydrate d'épaisseur limitée caractérisée par la constante cinétique k_2 . La deuxième partie de l'équation, la partie « phénoménologique », décrit la partie diffusive, caractérisée par la constante k_3 . Cette partie est associée à la croissance de l'hydrate à l'interface hydrate-glace impliquant la diffusion des molécules de gaz à travers la couche d'hydrate, ainsi qu'à l'interface hydrate-gaz, du fait de la diffusion des molécules d'eau. D'après les travaux de Zhao *et al.* [ZHA 20], il est certain que les molécules d'eau diffusent à travers la couche d'hydrate vers l'interface hydrate-gaz, bien que cette diffusion soit plus lente que celle des molécules de gaz. Cependant, en présence de particules de silice, il est probable que leur surface ait une influence sur la diffusion des molécules d'eau et leur permette d'atteindre plus facilement la phase gazeuse.

Toutes les données de cinétique ont pu être ajustées à l'aide du modèle ci-dessus et les courbes ajustées sont présentées en [figure 12](#). Ainsi, ce nouveau modèle permet d'ajuster toutes les données de cinétique obtenues.

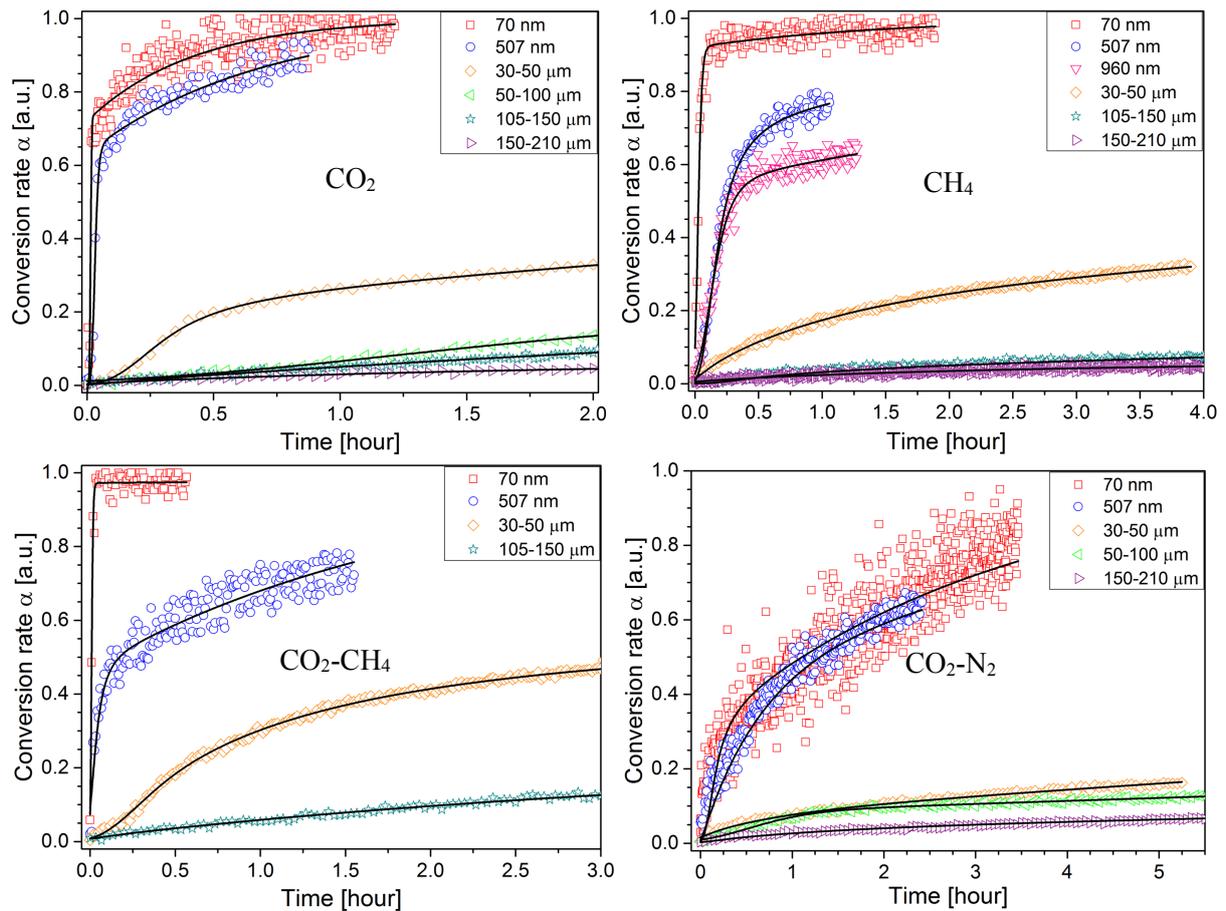


Figure 45 : Courbes cinétiques des hydrates de CO_2 (en haut à gauche), CH_4 (en haut à droite), $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (en bas à gauche) et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (en bas à droite). Pour un hydrate donné, les cinétiques de formation avec différentes tailles d'analogues sédimentaires, indiquées dans les légendes des graphes, sont comparées. Les hydrates ont été formés à 270 K et 30 bar (CO_2 , $\text{CO}_2\text{-N}_2$) ou 35 bar (CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$). Les courbes noires représentent les ajustements des données avec le modèle modifié (eq. 7).

L'évolution des paramètres cinétiques d'ajustement de l'éq. 7 (A , k_1 , k_2 et k_3) est tracée en fonction de la taille moyenne des particules sédimentaires, et elle est présentée en [figure 13](#). Chaque graphe correspond à un paramètre cinétique et les données obtenues pour les quatre hydrates étudiés (CO_2 , $\text{CO}_2\text{-N}_2$, CH_4 et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$) sont présentées.

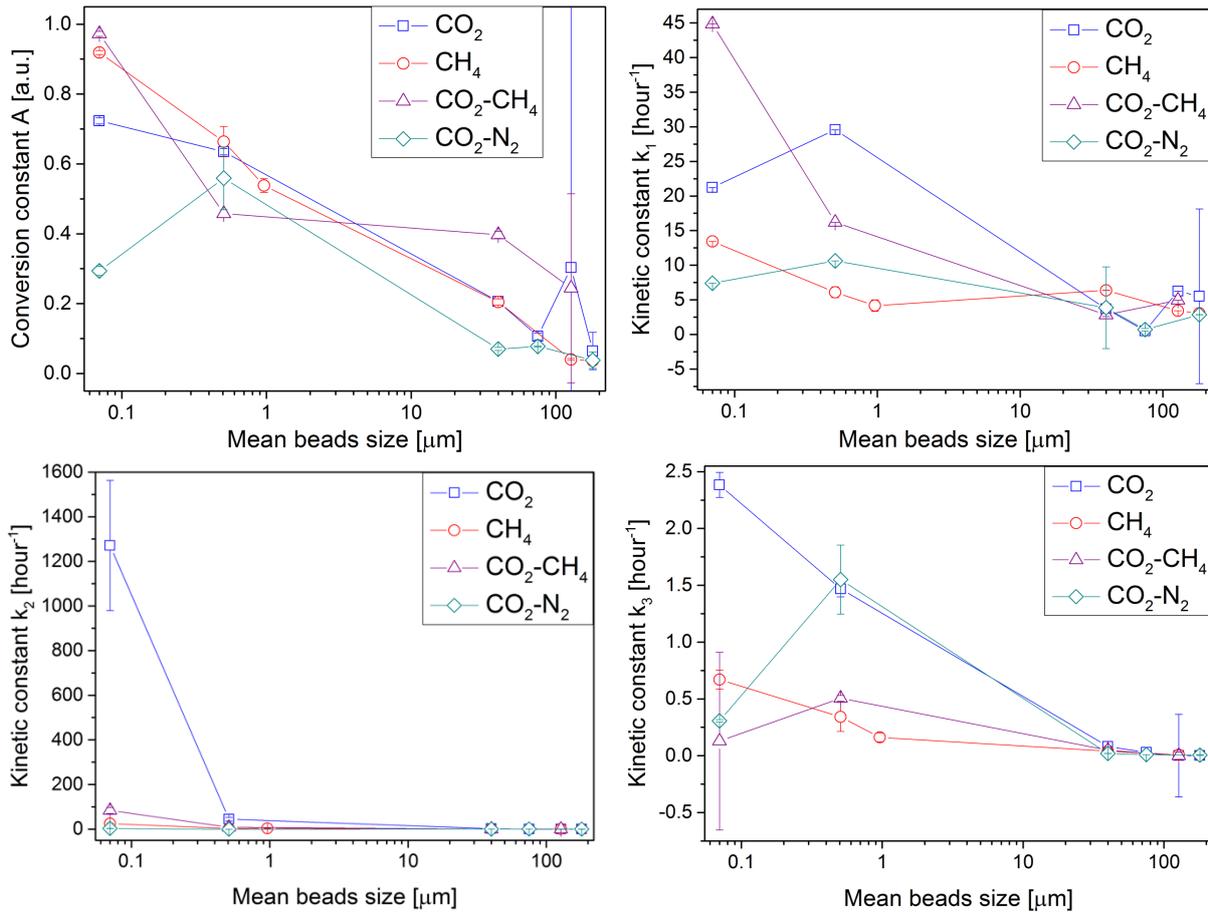


Figure 46 : Evolution des paramètres cinétiques A (haut gauche), k_1 (haut droite), k_2 (bas gauche) et k_3 (bas droite) en fonction de la taille moyenne des particules de silice. Les données correspondant aux hydrates de CO_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ sont représentées en bleu, rouge, violet et turquoise, respectivement. Les lignes sont de simples guides pour les yeux.

Si on s'intéresse tout d'abord à l'évolution de la constante de conversion A (figure 13, haut gauche), on constate que dans l'ensemble cette constante est élevée pour les petites tailles de particules sédimentaires, et qu'elle diminue lorsque la taille de ces particules augmente. Pour rappel, cette constante A correspond à la quantité de glace qui est convertie en hydrate avant que le processus diffusif ne commence. Dans l'ensemble, les valeurs de conversion obtenues pour les hydrates purs de CO_2 et CH_4 sont assez proches. Les valeurs obtenues pour l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ sont un peu plus élevées tandis que celles obtenues dans le cas de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ sont plus faibles. La constante cinétique k_1 est caractéristique de la nucléation hétérogène des noyaux d'hydrate à la surface de la glace. Son évolution est présentée en haut à droite de la figure 13. De façon générale, les valeurs à petites tailles de billes de silice sont supérieures à celles obtenues avec les plus grandes tailles, ce qui témoigne d'une nucléation plus importante en présence des petites tailles de particules sédimentaires. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique de réaction en présence des plus petites particules qui permet au gaz d'entrer en contact rapidement avec une surface de glace plus importante et donc une réaction de clathration plus rapide. D'après la figure, la nucléation est plus importante dans le cas de l'hydrate pur de CO_2 et de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. La constante cinétique k_2 est

caractéristique de la formation d'une couche d'hydrate d'épaisseur limitée en surface de la glace. Son évolution est présentée en bas à gauche de la [figure 13](#). Un élargissement de ce graphe est présenté en [figure 14](#) pour une meilleure visualisation des données. Comme précédemment, la constante de cinétique est élevée dans le cas des petites particules de silice, et elle diminue au fur et à mesure que leur taille augmente. De plus d'après cette figure on distingue très nettement que la formation d'une couche d'hydrate en surface de la glace est plus importante pour l'hydrate de CO_2 , puis pour $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, suivi de CH_4 et enfin de $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Enfin, la constante k_3 est caractéristique du processus diffusif. Son évolution est présentée en bas à droite de la [figure 13](#). Ce processus diffusif est plus lent que les deux précédents, ce qui explique que l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour k_3 est plus faible que pour k_1 et k_2 . La tendance générale observée en fonction de la taille des particules est la même que pour les deux constantes précédentes, à savoir que k_3 diminue quand la taille des particules augmente. Quelle que soit la taille des particules sédimentaires, la diffusion est plus rapide dans le cas de l'hydrate de CO_2 . A priori, la diffusion est également plus importante dans le cas de l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et elle serait plus faible dans le cas des hydrates de CH_4 et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

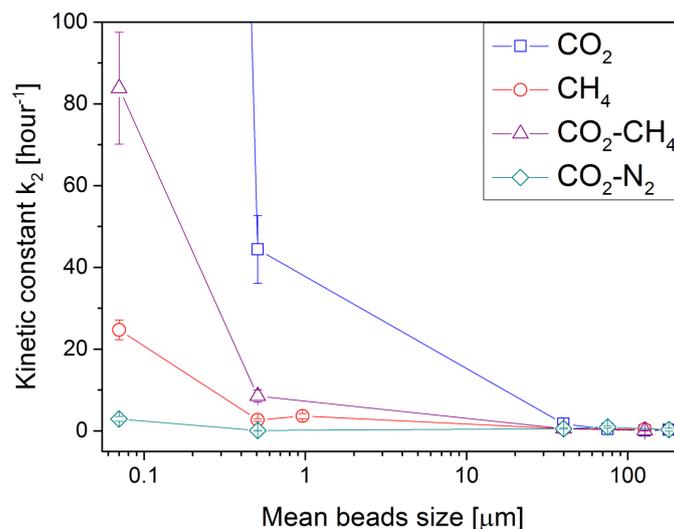


Figure 47 : Evolution de la constante de cinétique k_2 en fonction de la taille moyenne des particules de silice. Cette figure est un élargissement du graphe présenté en bas à gauche de la [figure 13](#). Les données correspondant aux hydrates de CO_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ sont représentées en bleu, rouge, violet et turquoise, respectivement. Les lignes sont de simples guides pour les yeux.

VI. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude de la cinétique de formation des hydrates de CO_2 , CH_4 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à partir de la glace, en présence d'analogues sédimentaires siliceux de différentes tailles, allant de 70 nm à $\sim 200 \mu\text{m}$. Tous les échantillons ont été formés dans les mêmes conditions de pression

(30-35 bar), température (270 K) et saturation en eau (75 %), de sorte que seuls la taille des analogues et le gaz utilisé pour former l'hydrate ont influencé la cinétique de formation des systèmes étudiés. La diffraction des neutrons a été utilisée pour suivre la formation in-situ des différents hydrates. Les diffractogrammes ont été enregistrés toutes les 15 secondes à 3 minutes (en fonction de l'échantillon étudié), et l'analyse des pics de Bragg caractéristiques des hydrates et de la glace hexagonale a permis d'étudier le taux de conversion de la glace en hydrate en fonction du temps pour chacun des systèmes étudiés. Une modélisation de ces données a ensuite permis de quantifier la cinétique de formation des différents hydrates étudiés en fonction de la taille des particules sédimentaires.

Le résultat majeur observé est l'effet important de la taille des particules sédimentaires sur la cinétique de formation de différents hydrates formés dans des conditions similaires. En effet, plus la taille des particules sédimentaires diminue, plus la cinétique de formation est rapide, quel que soit le gaz utilisé. Par exemple, en présence de particules de silice de 70 nm de diamètre, une conversion complète de la glace en hydrate a pu être observée en à peine une ou deux heures dans le cas des hydrates de CO₂, CH₄ et CO₂-CH₄. Globalement, la cinétique de formation observée dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-N₂ est plus lente que pour les trois hydrates et elle est majoritairement dominée par le processus de diffusion. Pour les hydrates de CO₂, CH₄ et CO₂-CH₄, le premier processus de formation comprenant la nucléation à la surface de la glace et la formation d'une couche d'hydrate à la surface de cette dernière, est beaucoup plus prononcé, notamment avec les particules de taille inférieure à ~50 µm. Cet effet de la taille des analogues sédimentaires est en accord avec de précédentes observations de la littérature [HEE 16, LEM 19], qui montrent une cinétique de formation plus rapide en présence de particules sédimentaires inférieures à 125 µm. Cependant, dans leurs travaux, Heeschen *et al.* [HEE 16] n'ont pu déterminer qu'une taille limite à 125 µm au-dessus de laquelle ils observent un ralentissement de la formation d'hydrates puisque c'est la plus petite taille qu'ils ont utilisée pour leur expérience. Dans le présent travail, cet effet de granulométrie sédimentaire a été approfondi puisque huit gammes de tailles de billes relativement petites ont été utilisées, voire monodisperses pour certaines, et que la plus petite taille étudiée était inférieure à une centaine de nanomètres. C'est la première fois que la cinétique de formation de ces différents hydrates à partir de la glace est étudiée en présence d'aussi fines particules de silice.

Une cinétique de formation plus rapide a été observée avec les nanoparticules de silice par rapport aux microparticules. Ce résultat peut être expliqué en termes de surface spécifique qui augmente lorsque la taille des sédiments diminue. À partir des observations de Chaouachi *et al.* [CHA 15] sur des matrices sédimentaires sous-saturées détaillées dans le chapitre 1, l'hypothèse de l'arrangement de l'eau sous forme de films à la surface des grains peut être envisagée. Ainsi, selon cette hypothèse, les nanoparticules de silice offrent une plus grande surface pour que l'eau soit distribuée en films plus à leur surface, par comparaison avec les plus grandes particules, ce qui augmente le contact interfacial entre le gaz et la glace offrant plus de possibilités pour la nucléation des hydrates, et donc une formation plus

rapide. Cependant, les expériences de DNPA réalisées dans ce travail de thèse réfutent cette hypothèse. En effet, les résultats montrent que la taille des particules ne varie pas en fonction de la saturation en eau, ce qui signifie que l'eau n'épouse pas la forme des particules et ne s'arrange pas à leur surface sous forme d'une couche uniforme. On peut alors imaginer que l'eau occupe plutôt l'espace poreux entre les billes ou qu'elle est localisée aux contacts inter-grains (figure 15). Dans ce cas, les grains de glace qui se formeront auront une épaisseur similaire à la taille des pores inter-grains et dépendront donc de la taille des particules utilisées. Il faut noter que les pores interstitiels seront plus nombreux et plus petits avec des nanoparticules qu'avec des microparticules, de sorte que la surface de glace disponible pour la formation d'hydrates restera toujours plus élevée avec de petites particules de silice.

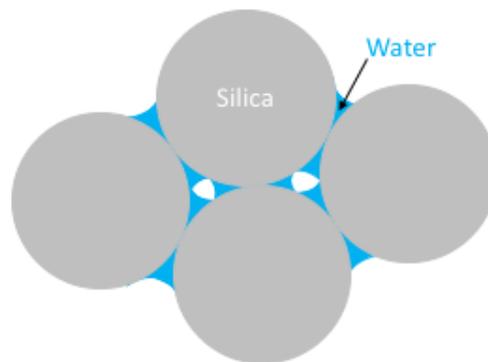


Figure 48 : Schéma conceptuel de l'arrangement de l'eau aux contacts inter-grains dans un lit de particules sédimentaires sphériques dans le cas d'un système sous-saturé en eau.

En plus de la cinétique de formation, cette étude a permis d'illustrer que le processus de formation d'un hydrate se fait en deux étapes : une première phase rapide de formation d'hydrate en surface de la glace, suivie d'une phase plus lente limitée par la diffusion des molécules d'eau et de gaz vers l'interface de réaction. La première phase est très prononcée lorsque l'hydrate est formé en présence de fines particules sédimentaires (nanoparticules jusqu'à $\sim 50 \mu\text{m}$), tandis que la deuxième phase est davantage marquée avec les plus grosses particules. Trois régimes différents ont pu être observés. Un premier régime dominé par la phase rapide de formation d'hydrate, avec très peu voire pas de diffusion, en présence des plus fines particules. Un deuxième régime où les deux phases rapides et lentes sont marquées, et enfin un dernier régime dominé par la phase lente de diffusion, avec peu voire pas de phase rapide, observé avec les plus grosses particules. Les expériences ont montré que, selon la taille des particules de silice, l'une ou l'autre des deux phases peut être prédominante par rapport à l'autre. L'effet du gaz formateur a également été étudié, montrant un effet promoteur mutuel du dioxyde de carbone et du méthane sur la cinétique de formation de leur hydrate mixte, alors que l'azote a un effet inhibiteur sur la formation de l'hydrate mixte de dioxyde de carbone et d'azote.

Dans les conditions expérimentales utilisées dans la présente étude, les billes de silice s'avèrent être des promoteurs de la cinétique de formation des hydrates de gaz, notamment les nanoparticules et jusqu'à une taille d'environ $50 \mu\text{m}$, quel que soit l'hydrate de gaz considéré. Les hydrates mixtes CO_2 -

CH₄ et CO₂-N₂ ont les cinétiques de formation les plus rapides et les plus lentes, respectivement, en présence des particules de silice. Ces résultats fournissent de nouvelles informations sur la cinétique de formation des hydrates de CO₂ et CH₄ purs et des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ formés en présence de nano- et microparticules de silice.

CHAPITRE 5 :

**ÉTUDE DE LA
SÉLECTIVITÉ
MOLÉCULAIRE DANS
LES HYDRATES MIXTES
CO₂-CH₄ ET CO₂-N₂ EN
PRÉSENCE
D'ANALOGUES
SÉDIMENTAIRES**

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE LA SÉLECTIVITÉ MOLÉCULAIRE DANS LES HYDRATES MIXTES CO₂-CH₄ ET CO₂-N₂ EN PRÉSENCE D'ANALOGUES SÉDIMENTAIRES

- XXIII. Introduction

- XXIV. Structure et sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes CO₂-CH₄ et CO₂-N₂
 - a. L'hydrate mixte CO₂-CH₄
 - b. L'hydrate mixte CO₂-N₂
 - c. Influence des sédiments sur la sélectivité de ces deux hydrates mixtes

- XXV. Mesure de la sélectivité par spectroscopie Raman
 - a. Sélectivité moléculaire
 - b. Signatures Raman des espèces étudiées
 - c. Valeurs de références des mélanges gazeux

- XXVI. Influence des analogues sédimentaires sur la sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄

- XXVII. Conclusion

I. Introduction

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence de la présence de particules sédimentaires sur la sélectivité au sein d'hydrates mixtes. La sélectivité moléculaire est définie, dans le cas d'un hydrate mixte, comme l'encapsulation préférentielle de l'une ou l'autre espèce moléculaire invitée au sein de la structure hydrate, mais elle désigne également l'encapsulation préférentielle au sein d'un type de cage par rapport à un autre (LC vs SC). Les systèmes étudiés dans ce chapitre sont les hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ formés à partir de mélanges gazeux à 50 %mol. Plusieurs tailles d'analogues sédimentaires ont été utilisées, et les hydrates ont été préparés de deux façon différentes (formation ex-situ (voir chap. 2-III-c-i), ou in-situ dans un capillaire (voir chap. 2-III-c-ii)). La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier cette sélectivité car elle permet de sonder l'occupation des cages d'un hydrate et de mesurer qualitativement des occupations relatives de cages. Les travaux présentés dans ce chapitre n'ont malheureusement pas pu être aboutis. Cependant, ils permettent déjà d'apporter quelques éléments de réponse à la problématique étudiée dans ce chapitre. La première partie du chapitre a pour but de rappeler les caractéristiques de ces deux hydrates mixtes formés sans sédiments. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à la présentation des résultats obtenus avec les particules de silice.

II. Structure et sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes CO₂-CH₄ et CO₂-N₂

Afin de mieux évaluer l'influence des sédiments sur la sélectivité des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄, il est important de rappeler les propriétés de ces deux hydrates lorsqu'ils sont formés en absence de particules sédimentaires.

a. L'hydrate mixte CO₂-CH₄

Les hydrates purs de méthane et dioxyde de carbone cristallisent en structure de type I. L'hydrate mixte formé à partir d'un mélange de ces deux gaz, quelle qu'en soit sa composition, forme également un hydrate de type I [SUM 97]. De plus, les hydrates purs de CH₄ et CO₂ ont des courbes d'équilibre très proches (voir [figure 1](#)). La courbe d'équilibre de l'hydrate mixte, quant à elle, dépend de la composition du mélange de gaz. Quelques exemples de courbes d'équilibre d'hydrates mixtes CO₂-CH₄ sont présentés en [figure 1](#) en fonction de la composition du mélange de gaz. Ces courbes montrent

que plus la teneur en CO₂ dans le mélange augmente, plus la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte se rapproche de celle de l'hydrate pur de CO₂.

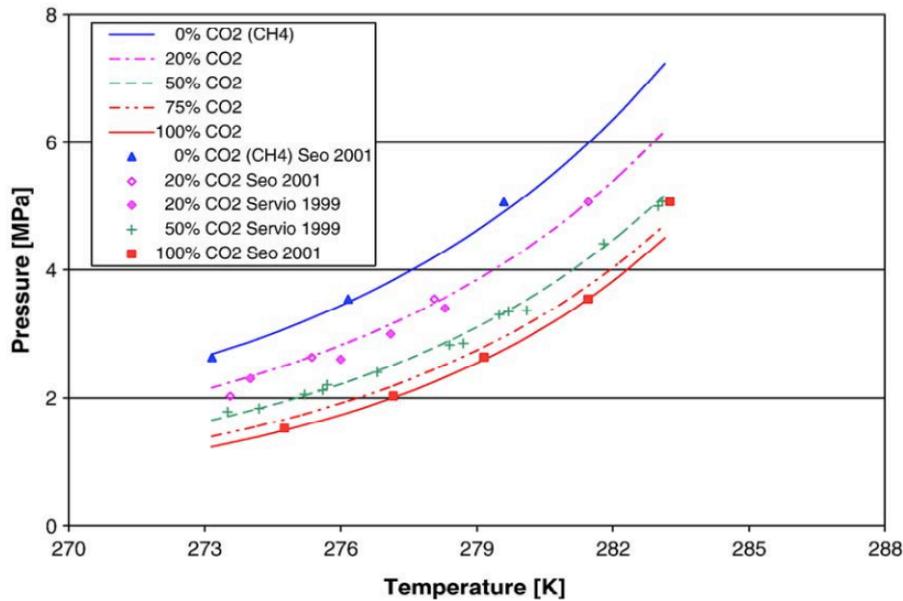


Figure 49 : Courbes d'équilibre d'hydrates purs et mixtes de méthane et dioxyde de carbone en fonction de la composition du mélange de gaz. [GOE 06]

La structure de plusieurs hydrates mixtes CO₂-CH₄ formés à partir de mélanges gazeux de différentes compositions (100% CH₄, 75% CH₄, 50% CH₄, 25% CH₄ et 100% CO₂) a été étudiée par diffraction des neutrons [EVE 15]. L'affinement Rietveld des diffractogrammes a permis de déterminer le taux d'occupation de chaque type de cage par chaque espèce invitée (voir figure 2). La première et la dernière ligne du tableau correspondent aux hydrates purs de CH₄ et CO₂, respectivement. Les données montrent que le CO₂ occupe la totalité des cages de l'hydrate et est donc présent dans les deux types de cages. Le méthane occupe également les deux types de cages, avec un taux d'occupation plus élevé dans les petites cages, mais l'hydrate n'est rempli qu'à 79%. En comparant l'occupation des grandes cages par CO₂ et CH₄, on constate que, quelle que soit la composition du mélange de gaz utilisée, CO₂ occupe davantage de LC que CH₄. De plus, lorsque la quantité de méthane dans le mélange de gaz est supérieure ou égale à celle du CO₂, c'est le méthane qui est majoritairement présent au sein des SC. Cependant, lorsque le CO₂ est le constituant majoritaire dans le mélange gazeux, il devient plus présent dans les SC comparé au méthane. De façon générale, dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-CH₄, les molécules de CO₂ sont principalement localisées dans les LC et les molécules de méthane dans les SC. De plus, la quantité totale de CO₂ contenue dans l'hydrate est supérieure à la quantité de méthane.

Target Composition	Large cage occ.		Small cage occ.		Content %		% Cages full
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
100% CH ₄	0.73(3)	–	0.93(5)	–	79(4)	–	79(4)
75% CH ₄	0.28(2)	0.42(1)	0.59(3)	0.09(2)	36(2)	34(1)	70(3)
50% CH ₄	0.08(3)	0.77(1)	0.54(4)	0.21(2)	20(3)	63(1)	83(5)
25% CH ₄	0.00(2)	0.98(2)	0.33(4)	0.47(3)	8(3)	85(2)	94(5)
0% CH ₄	–	1.00(6)	–	1.00(4)	–	100(6)	100(6)

Notes: The refined cage occupancies are applied to the two small cages and six large cages to calculate the percent of each gas present. The final column shows the percentage of all cages filled.

Figure 50 : Occupations des cages d'hydrates mixtes CO₂-CH₄ pour plusieurs compositions de la phase gazeuse (100% CH₄, 75% CH₄, 50% CH₄, 25% CH₄ et 100% CO₂) obtenus après analyse de diffractogrammes neutrons. Les échantillons ont été formés à 275 K et 4,13 MPa. [EVE 15]

Des modélisations ont été réalisées sur des hydrates mixtes CO₂-CH₄ afin d'étudier la distribution des molécules invitées [BEL 18]. La figure 3 montre des résultats obtenus dans le cas d'hydrates mixtes CO₂-CH₄ formés à partir d'un mélange de gaz à 50 %mol.

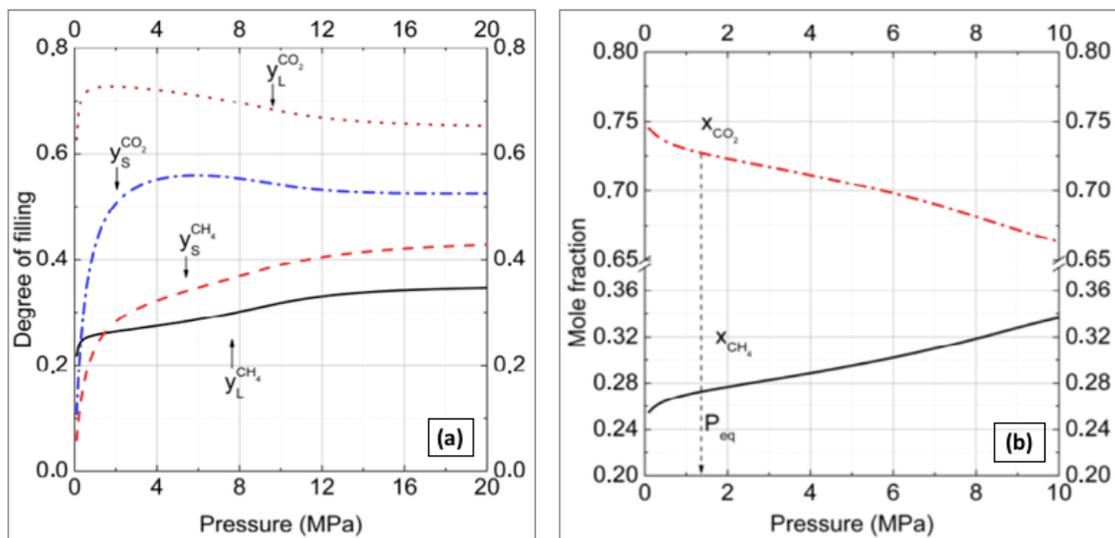


Figure 51 : (a) Degré de remplissage des LC (y_L) et des SC (y_S) dans l'hydrate mixte à 277 K formé à partir d'un mélange gazeux CO₂-CH₄ à 50 %mol. (b) Fractions molaires du CO₂ et du CH₄ dans l'hydrate mixte à 273 K formé à partir d'un mélange gazeux CO₂-CH₄ à 50 %mol. [BEL 18]

La figure 3-a montre le degré de remplissage de chaque type de cage par chaque type de gaz. L'occupation des LC et des SC par le CO₂ est favorisée comparée au méthane (en raison des interactions plus fortes des molécules de CO₂ avec l'eau). Dans le cas du CO₂, l'occupation des LC est préférée face à l'occupation des SC, et c'est l'inverse dans le cas du méthane, pour lequel l'occupation des SC est favorisée. La figure 3-b montre la fraction molaire des deux gaz au sein de l'hydrate en fonction de la pression. Cette figure montre que dans la gamme de pression étudiée, la quantité de CO₂ contenue dans la phase hydrate est toujours supérieure à celle du méthane. Cependant, la teneur en CO₂ diminue au fur et à mesure que la pression est augmentée alors que la teneur en méthane augmente avec la pression. Malgré cela, la quantité de CO₂ dans la phase hydrate reste majoritaire.

Ainsi, les résultats de ces modélisations sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Everett *et al.* [EVE 15]. Dans l'ensemble, les résultats montrent que le CO₂ est préférentiellement encapsulé au sein de l'hydrate mixte et qu'il occupe majoritairement les LC.

b. L'hydrate mixte CO₂-N₂

Les courbes d'équilibre des hydrates purs de CO₂ et N₂ sont plus éloignées que dans le cas des hydrates purs de CO₂ et CH₄. Cependant, de la même façon que pour l'hydrate mixte CO₂-CH₄, la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte CO₂-N₂ dépend de la composition du mélange gazeux (voir figure 2) et elle tend à se rapprocher de la courbe d'équilibre de l'hydrate pur de CO₂ lorsque la teneur en CO₂ augmente dans le mélange de gaz.

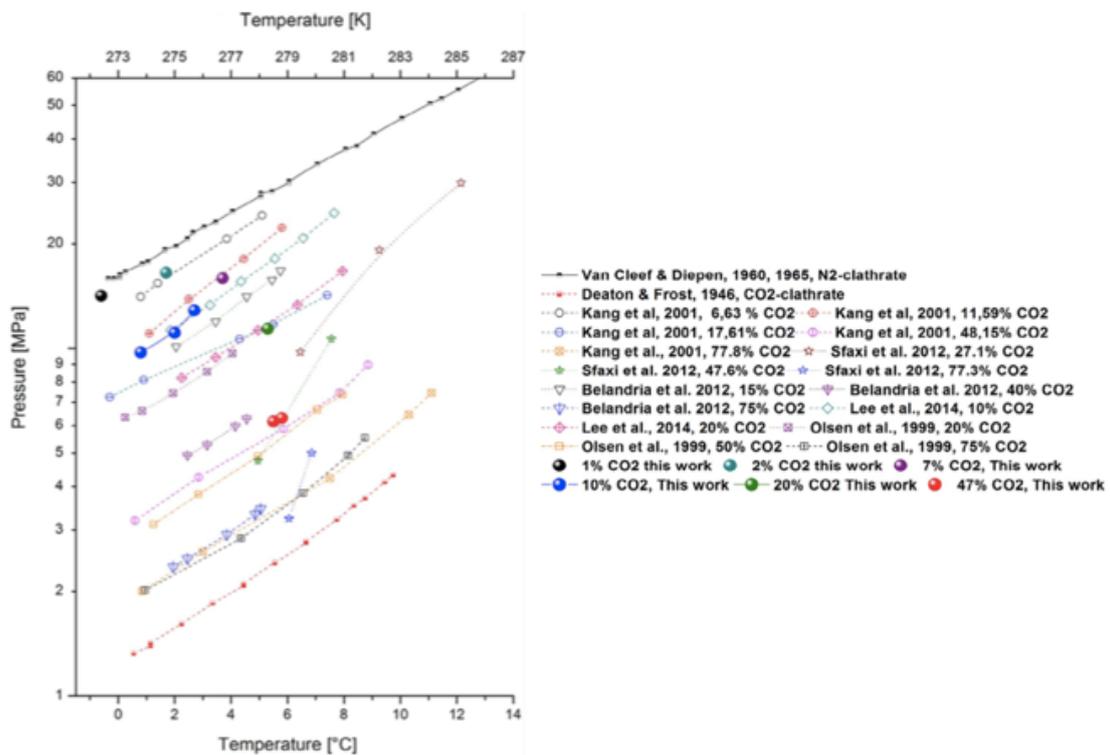


Figure 52 : Courbes d'équilibre des hydrates purs et mixtes de CO₂ et N₂ en fonction de la composition du mélange gazeux. [CHA 18]

L'hydrate pur de CO₂ se forme en sI [SUM 97], tandis que l'hydrate pur de N₂ se forme en sII [PET 18a]. La structure de l'hydrate mixte CO₂-N₂ a été étudiée en fonction de la composition du mélange de gaz et il a été montré que celui-ci se forme principalement en sI [SEO 04, PET 18c] (voir figure 3), la sII n'ayant été observée que pour un mélange contenant moins de 2 %mol de CO₂ [SEO 04].

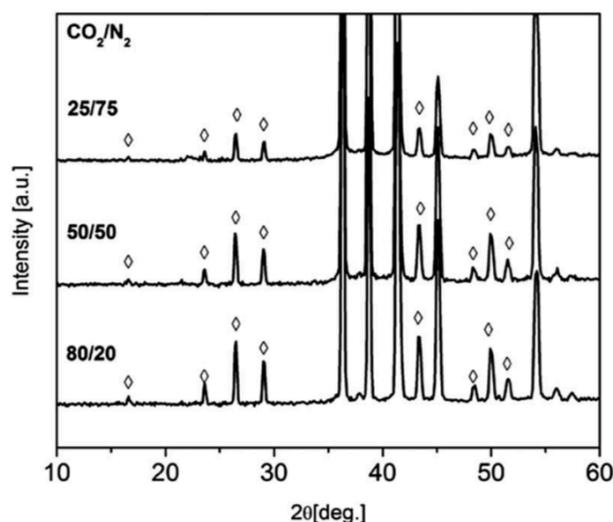


Figure 53 : Diffractogrammes neutrons (100K, 1 bar) d'hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés à partir de différents mélanges de gaz (indiqués sur la figure). Les losanges représentent les pics de Bragg de la *sl*. [PET 18c]

Plusieurs études par spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence l'encapsulation préférentielle du CO_2 au sein de la structure hydrate, quelle que soit la concentration en CO_2 dans le mélange gazeux [PET 18c, CHA 18]. Comme dans le cas de l'hydrate pur de dioxyde de carbone, les molécules de CO_2 remplissent préférentiellement les LC au sein de l'hydrate mixte. Seo *et al.* [SEO 04] ont montré que pour un mélange gazeux dont la concentration en CO_2 est inférieure à 33 %mol, les molécules de CO_2 n'occupent que les LC, les SC étant occupées par les molécules de N_2 . Au-delà de cette concentration, les molécules de CO_2 occupent les deux types de cages. Cette sélectivité en CO_2 a également été observée par diffraction des rayons X [YOO 06] sur des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés à partir de différents mélanges gazeux à basse température. L'analyse de la composition de l'hydrate a montré que les cages de l'hydrates sont favorablement occupées par une quantité considérable de molécules de CO_2 à basse température et que l'occupation des cages augmente quand la température diminue.

L'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ étudié dans ce travail de thèse a été préparé à partir d'un mélange gazeux à 50 %mol. Pour une telle concentration, Seo *et al.* [SEO 04] ont obtenu une concentration de 86 %mol en CO_2 dans la phase hydrate, après pressurisation d'une poudre de particules de glace à 272 K et 41 bar.

c. Influence des sédiments sur la sélectivité de ces deux hydrates mixtes

Il n'y a pas encore beaucoup d'études sur la sélectivité dans les hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés en présence de milieux sédimentaires.

Une étude récente a été réalisée dans le but d'étudier l'influence de trois analogues sédimentaires (silice pure SiO_2 , silicate de calcium Ca_2SiO_4 et silicate de sodium Na_2SiO_3) sur la

sélectivité d'un hydrate mixte CO₂-N₂ formé à 255 K et 28 bar [LEM 19]. Les résultats ont montré que la présence d'analogues sédimentaires a bien une influence sur la sélectivité dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-N₂. En effet, en présence des substituts minéralogiques utilisés, la sélectivité en CO₂ diminue comparée à celle d'un hydrate formé dans les mêmes conditions mais sans analogues. Cependant, l'hydrate reste quand même sélectif en CO₂ comparé au N₂. Cette diminution de la sélectivité est notamment due à la réactivité des alcalins avec l'eau et à la précipitation de carbonates de sodium ou calcium, ce qui concurrence la réaction de clathration et diminue la quantité de CO₂ disponible pour former l'hydrate. Il a été observé que la diminution de la sélectivité est d'autant plus marquée que la taille des particules sédimentaires diminue. Cependant, dans le cas de la silice pure qui est inerte chimiquement, aucune variation de la sélectivité n'a été observée en fonction de la taille des particules.

Aucune étude n'a été trouvée sur l'effet de sédiments sur la sélectivité d'un hydrate mixte CO₂-CH₄. Il aurait été intéressant de voir les résultats de cette même étude dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-CH₄. En effet, l'hydrate de méthane se forme dans des conditions plus douces (P-T) que l'hydrate de N₂. On peut supposer que l'effet sur la sélectivité n'aurait peut-être pas été le même qu'avec N₂ et peut-être que l'hydrate aurait été plus sélectif en CH₄ dans ce cas.

III. Mesure de la sélectivité par spectroscopie Raman

Cette partie a pour but de présenter la méthode utilisée pour mesurer la sélectivité à l'aide de la spectroscopie Raman.

a. Sélectivité moléculaire

L'intensité Raman I_i d'une espèce i est proportionnelle à la concentration $[i]$ de cette espèce, à la variation de la polarisabilité au carré $(\alpha'_i)^2$ et au facteur lié à l'instrumentation F_i (objectif, trou confocal, puissance laser, densité optique dans le volume illuminé). Le rapport des intensités Raman de deux espèces 1 et 2 s'écrit de la façon suivante :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{[1]}{[2]} \left(\frac{\alpha'_1}{\alpha'_2} \right)^2 \frac{F_1}{F_2} \quad (1)$$

Les conditions expérimentales étant identiques, $F_1 = F_2$, et en supposant que les polarisabilités des espèces étudiées sont identiques (ou du moins en supposant une variation très faible) dans les phases gaz et hydrates et au sein des deux types de cages, on peut simplifier l'équation (1) [PET 17a]. L'équation (1) s'écrit alors :

$$R = \frac{I_1}{I_2} \sim \frac{[1]}{[2]} \quad (2)$$

L'équation (2) sera considérée pour déterminer la sélectivité des hydrates mixtes étudiés. De façon générale, la sélectivité sera étudiée en mesurant le rapport des intensités Raman intégrées du CO₂ en phase gaz ou hydrate sur l'espèce X co-invité (X = N₂ ou CH₄) en phase gaz ou hydrate. Dans chaque cas, le rapport I_{CO₂}/I_X mesuré en phase hydrate est comparé à celui mesuré en phase gaz : si la valeur mesurée en phase hydrate est supérieure à celle mesurée en phase gaz, alors cela signifie que l'hydrate est sélectif en CO₂, et inversement.

Pour simplifier l'analyse de cette sélectivité, on utilise le paramètre β défini de la façon suivante :

$$\beta = \frac{R_{hyd}}{R_{gaz}} = \frac{\left(\frac{I_{CO_2}}{I_X}\right)_{hyd}}{\left(\frac{I_{CO_2}}{I_X}\right)_{gaz}} \quad (3)$$

Dans tous les cas, si β est supérieur à 1, la phase hydrate est sélective en CO₂. À l'inverse, si β est inférieur à 1, alors l'hydrate est plus sélectif en l'espèce X (N₂ ou CH₄).

b. Signatures Raman des espèces étudiées

Les sélectivités des différents systèmes étudiés ont été calculées à partir des intensités intégrées des signatures du CO₂, du CH₄ et du N₂ en phase hydrate et en phase gazeuse. La [figure 6a](#) montre les signatures Raman du CO₂ en phase gaz et en phase hydrate. La signature Raman d'une molécule de CO₂ est composée de deux bandes principales issues de la résonance de Fermi entre l'élongation symétrique ν_1 et l'harmonique de déformation ν_2 [LAL 01]. Les bandes caractéristiques du CO₂ en phase gazeuse sont localisées à 1286 cm⁻¹ et 1389 cm⁻¹. L'encapsulation des molécules de CO₂ est observée par un décalage vers les basses fréquences, à 1277 cm⁻¹ et 1382 cm⁻¹ respectivement.

Les signatures Raman du méthane en phase gazeuse et en phase hydrate sont présentées en [figure 6b](#). La bande caractéristique du méthane en phase gazeuse est localisée à 2917,6 cm⁻¹. Comme pour le CO₂, l'encapsulation des molécules de méthane est caractérisée par un décalage vers les basses fréquences. Cependant dans le cas du méthane, le signal est divisé en deux pics qui correspondent chacun à l'occupation d'un type de cage. Ainsi, le pic localisé à 2915 cm⁻¹ correspond à l'occupation des SC, et celui à 2905 cm⁻¹ à l'occupation des LC.

La [figure 6c](#) présente les signatures Raman du N₂ en phase hydrate et en phase gazeuse. Le signal du N₂ en phase gazeuse est localisé à ~2330 cm⁻¹. Comme dans le cas du méthane, en plus du décalage vers les basses fréquences, le signal du N₂ en phase hydrate est composé de deux pics. Ainsi, les signatures Raman du N₂ au sein des LC et des SC sont localisées à ~ 2323 et 2324 cm⁻¹, respectivement.

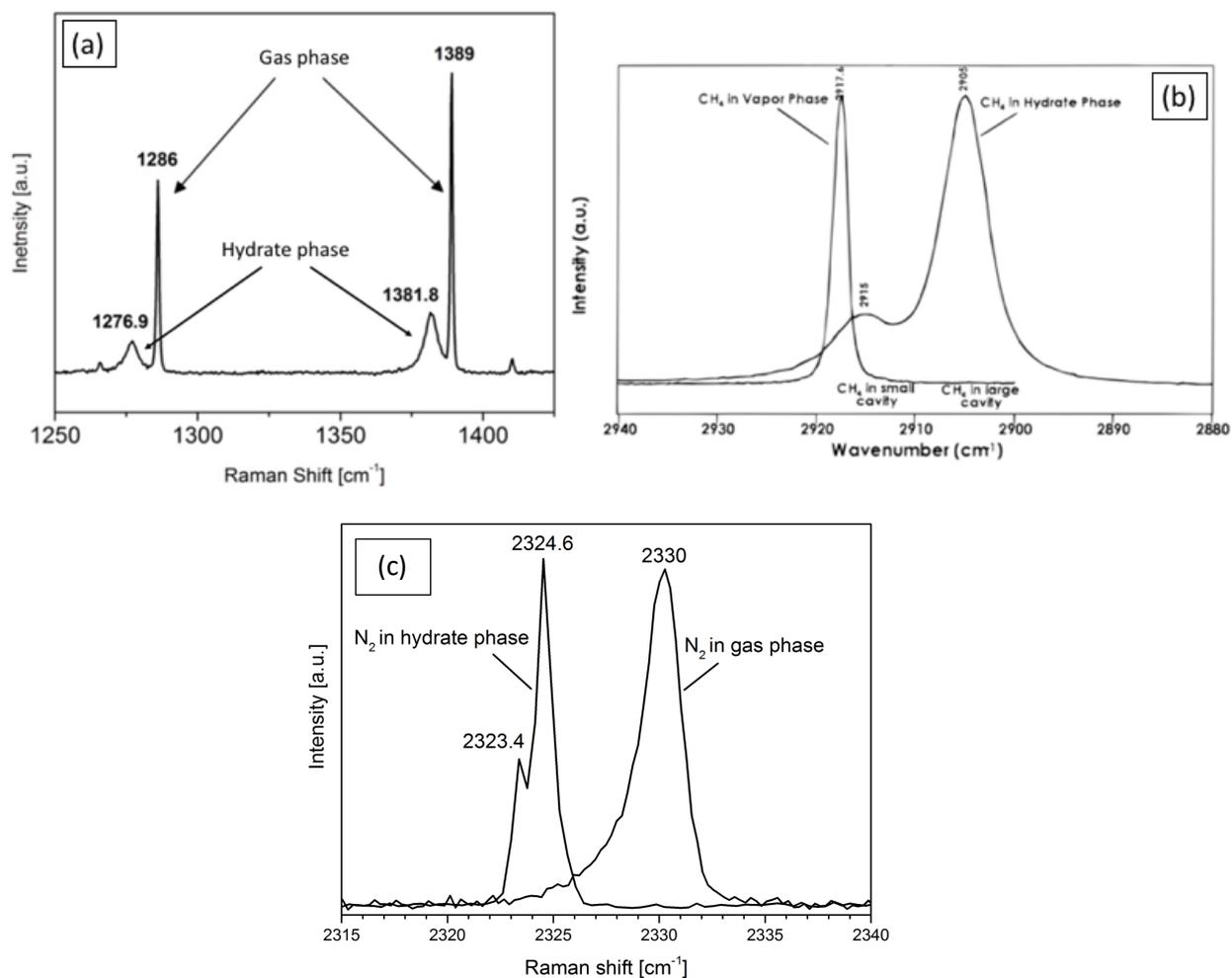


Figure 54 : Signatures Raman des molécules de (a) CO_2 [PET 17a], (b) CH_4 [SUM 97] et (c) N_2 en phase gazeuse et en phase hydrate.

Pour chaque spectre Raman enregistré, les pics sont ajustés, donnant ainsi accès aux intensités intégrées des espèces moléculaires d'intérêt. Ces aires sont ensuite utilisées pour calculer des rapports d'intensités et remonter à la sélectivité de l'échantillon.

c. Valeurs de références des mélanges gazeux

Le rapport des intensités $(I_{\text{CO}_2}/I_X)_{\text{gaz}}$ ($X = \text{N}_2$ ou CH_4) mesuré en phase gazeuse et correspondant au signal des mélanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à 50 %mol et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à 50 %mol a servi de référence pour déterminer la sélectivité en phase hydrate dans chacun des échantillons étudiés. La figure 7 montre les spectres enregistrés pour les phases gazeuses, à partir desquels les rapports $(I_{\text{CO}_2}/I_X)_{\text{gaz}}$ ont été mesurés.

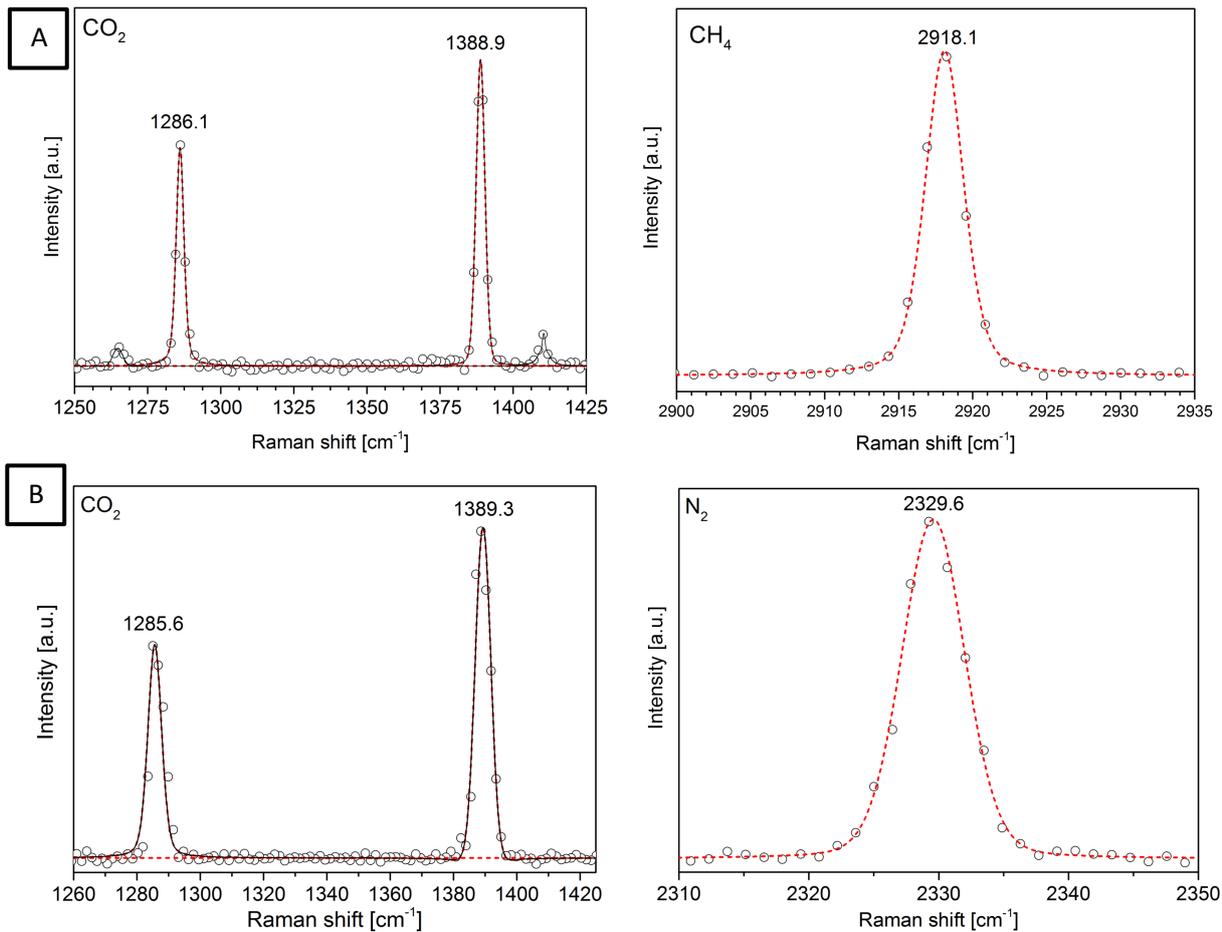


Figure 55 : Spectres Raman ajustés des signatures Raman des deux espèces moléculaires présentes dans la phase gazeuse enregistrés à 250 K et 30 bar dans le cas A) d'un mélange $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à 50 %mol, et B) d'un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à 50% mol.

Les valeurs obtenues pour les deux mélanges de gaz sont les suivantes :

$$R_{gaz} = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{CH}_4}} = 0.696 \pm 0.031 \quad \text{et} \quad R_{gaz} = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{N}_2}} = 1.28 \pm 0.11$$

Ces valeurs serviront de référence dans le calcul de la sélectivité des différents hydrates étudiés.

IV. Sélectivité moléculaire dans les hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ en présence d'analogues sédimentaires

La sélectivité a été étudiée à la fois sur des échantillons préparés ex-situ et in-situ. La méthode de préparation des échantillons est décrite dans le chapitre 2 (III-c-i et III-c-ii). Plusieurs tailles de billes et saturations initiales en eau ont été testées afin d'étudier leur influence sur la sélectivité dans des hydrates mixtes.

La sélectivité a été étudiée en fonction de la saturation initiale en eau pour deux tailles de billes différentes : 30-50 μm et 150-210 μm . La [figure 8](#) montre les rapports β mesurés en fonction de la saturation en eau dans le cas d'hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés en présence de billes de silice de 30-50 μm de diamètre. Les échantillons ont été formés à partir de la glace. Les valeurs obtenues sont comparées à une valeur de référence correspondant à la formation d'un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à partir de glace et d'un mélange gazeux à 50 %mol, sans sédiments, dans des conditions relativement proches [[PET 17a](#)].

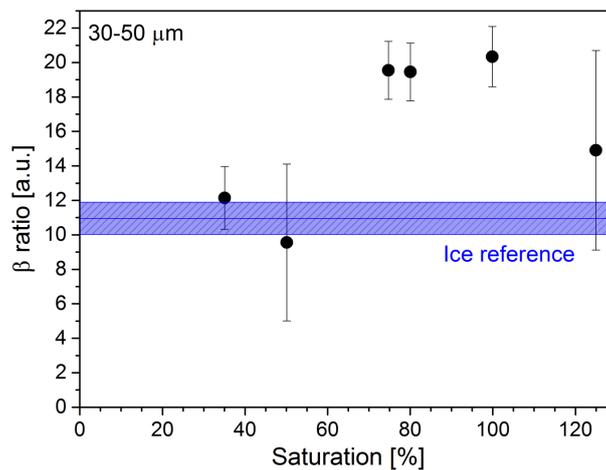


Figure 56 : Rapport β mesuré dans le cas d'hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés à partir d'un mélange gazeux à 50 %mol en présence de billes de verre de 30-50 μm de diamètre à 259 K et 25 bar mesuré en fonction de la saturation initiale en eau. La valeur de référence correspond à un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formé à partir de la glace sans sédiments à 270 K et 25 bar à partir d'un mélange gazeux à 50 %mol [[PET 17a](#)].

La première observation importante est que toutes les valeurs de sélectivité sont supérieures à 1, cela signifie que dans tous les cas l'hydrate piège préférentiellement le CO_2 par rapport au N_2 . Ensuite, pour de faibles saturations en eau (< 50 %), les valeurs de sélectivité obtenues avec les billes de silice de 30-50 μm sont du même ordre de grandeur que la valeur de référence pour un hydrate formé à partir de la glace. Au-delà d'une saturation en eau de 50 %, les valeurs obtenues en présence d'analogues sédimentaires sont légèrement supérieures à la valeur de référence. On peut remarquer que les valeurs de sélectivité obtenues pour des saturations initiales en eau de 75 à 100% sont relativement constantes. Puis au-delà de 100 % de saturation en eau, la sélectivité diminue à nouveau. Ainsi, avec les billes de 30-50 μm de diamètre, il n'y a pas de variation flagrante de la sélectivité en fonction de la saturation en eau, même si on devine quand même un maximum de sélectivité dans la gamme de saturation comprise entre 75 et 100%.

La [figure 9](#) montre les rapports β mesurés en fonction de la saturation en eau obtenus cette fois avec des billes de silice de 150-210 μm de diamètre. Comme précédemment, les valeurs obtenues sont comparées à la même valeur de référence correspondant à un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formé à partir de la glace [[PET 17a](#)].

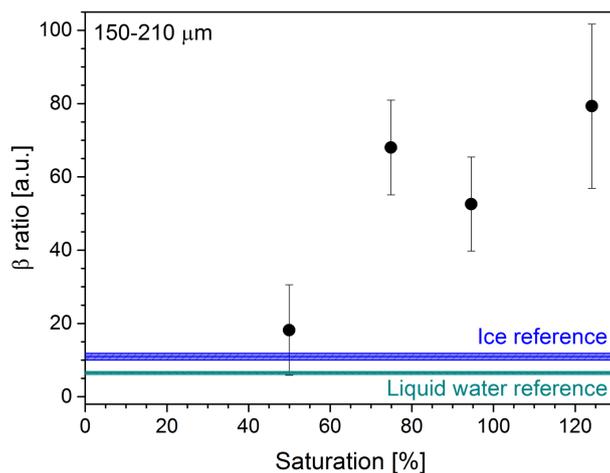


Figure 57 : Rapport β mesuré dans le cas d'hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formés à partir d'un mélange gazeux à 50 %mol en présence de billes de verre de 150-210 μm de diamètre à 259 K et 25 bar mesuré en fonction de la saturation initiale en eau. Les deux valeurs de référence sont issues de la littérature. Celle en bleu foncé correspond à un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formé à partir de la glace sans sédiments à 270 K et 25 bar à partir d'un mélange gazeux à 50 %mol [PET 17a]. Celle en bleu-vert correspond à un hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$ formé à partir de l'eau liquide sans sédiments à 276,7 K et 59,3 bar à partir d'un mélange gazeux composé à 47 % en CO_2 [CHA 18].

De même qu'avec les billes de silice de 30-50 μm , les valeurs de sélectivité étant toutes supérieures à 1, cela signifie que les hydrates étudiés sont plus sélectifs en CO_2 qu'en N_2 . À faible saturation en eau (< 50 %), la tendance observée est la même qu'avec les plus petites particules de silice, à savoir que la sélectivité mesurée en présence des analogues sédimentaires est très proche de la valeur de référence mesurée pour un hydrate formé à partir de la glace. Cependant, aux saturations plus élevées (> 75 %), les valeurs de sélectivité sont bien plus importantes qu'avec les billes de silice de 30-50 μm , bien qu'il n'y ait pas de tendance évidente observable. Dans le cas de systèmes sous-saturés (saturation < 100 %), la sélectivité semble être maximale autour de 75 % de saturation en eau. Cependant, la valeur maximale de sélectivité a été obtenue dans le cas d'un système sursaturé (125 %).

Au vu des résultats de l'étude de la cinétique de formation des hydrates en présence de particules sédimentaires présentés dans le chapitre précédent, ces données de sélectivité sont surprenantes. En effet, on aurait plutôt attendu l'inverse, c'est-à-dire observer des valeurs de sélectivité plus importantes en présence des plus petites billes. Une explication possible aux valeurs élevées de sélectivité mesurées avec les particules de silice de 150-210 μm (figure 9) est que la glace n'était pas formée au moment de la mise sous pression des cellules et l'hydrate a donc été formée à partir de l'eau liquide. En effet, les échantillons préparés avec les billes de silice de 30-50 μm sont tous restés au moins une nuit dans le bain thermostaté à -14°C (259 K) afin de former la glace avant d'être mis sous pression (25 bar). Au contraire, les échantillons préparés avec les billes de silice de 150-210 μm ne sont restés que 2h environ dans le bain à -14°C avant d'être mis sous pression (par manque de temps). Il est très probable dans ce cas que la glace n'ait pas eu le temps de se former avant la pressurisation. Une formation à partir de l'eau liquide pourrait expliquer ces valeurs élevées de sélectivité, car le CO_2 est beaucoup plus soluble

dans l'eau (1.69 g/L) que le N₂ (0.019 g/L). La grande solubilité du CO₂ dans l'eau facilite la diffusion du gaz à travers tout l'échantillon. La faible valeur de sélectivité mesurée à faible saturation en eau (50 %), pourrait s'expliquer de la façon suivante : CO₂ étant plus soluble dans l'eau que N₂, il va avoir tendance à se solubiliser, laissant ainsi une majorité de N₂ dans la phase gazeuse (car le système est fermé). Cependant, comme il y a peu d'eau dans l'échantillon, cela signifie qu'il y a beaucoup d'interface entre le gaz et l'eau et que les deux gaz peuvent être facilement piégés sous forme d'hydrate. À plus haute saturation en eau, les interfaces eau-gaz s'amenuisent, conduisant à un piégeage davantage sélectif en CO₂.

Une valeur de référence d'un hydrate mixte CO₂-N₂ formé à partir de l'eau liquide a été ajoutée sur la [figure 9](#) afin de comparer les valeurs de sélectivité obtenues avec les plus grosses billes à celle d'un hydrate formé sans sédiments. L'hydrate de référence en question a été formé à 276.7 K (3°C) et 59.3 bar à partir d'un mélange gazeux CO₂-N₂ composé à 47 %mol en CO₂ [CHA 18]. Comme le montre la [figure 9](#), la valeur de référence correspondant à cet hydrate (6.5 ± 0.4) est inférieure à toutes les valeurs de sélectivité mesurées avec les particules sédimentaires, et elle est aussi inférieure à la valeur de référence correspondant à un hydrate formé à partir de la glace (10.96 ± 0.94). Cependant, il est important de noter que les conditions thermodynamiques de cet hydrate de référence formé à partir de l'eau liquide sont très différentes de celles utilisées dans ce travail de thèse. Or les conditions thermodynamiques influencent beaucoup la composition d'un hydrate. Malheureusement aucune valeur de référence d'hydrate formé à partir de l'eau liquide n'a été trouvée dans des conditions P-T plus proches de celles utilisées ici.

Une valeur de sélectivité a également été mesurée pour un hydrate mixte CO₂-CH₄ formé en présence de billes de silice de 30-50 μm à une saturation initiale en eau de 90 % à 266 K (-7°C) et 55 bar. La sélectivité d'un hydrate de référence formé à partir de glace pilée dans les mêmes conditions, sans sédiments, a également été mesurée. Les valeurs des rapports β obtenues à partir des spectres présentés en [figure 10](#) sont respectivement 1.33 ± 0.16 et 1.05 ± 0.24 pour l'hydrate avec et sans billes. Pour rappel, la valeur de référence mesurée pour le mélange gazeux CO₂-CH₄ vaut 0.696 ± 0.031 . Les deux valeurs mesurées étant supérieures à 1, cela signifie que l'hydrate formé avec et sans billes dans ces conditions est plus sélectif en CO₂ qu'en CH₄, avec une sélectivité légèrement meilleure en présence des analogues sédimentaires. L'analyse de la sélectivité à partir d'échantillons formés ex-situ n'a pas pu être complétée et il n'est donc pas possible de conclure quant aux effets de taille de particules sédimentaires ou de saturation en eau sur la sélectivité dans les hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄.

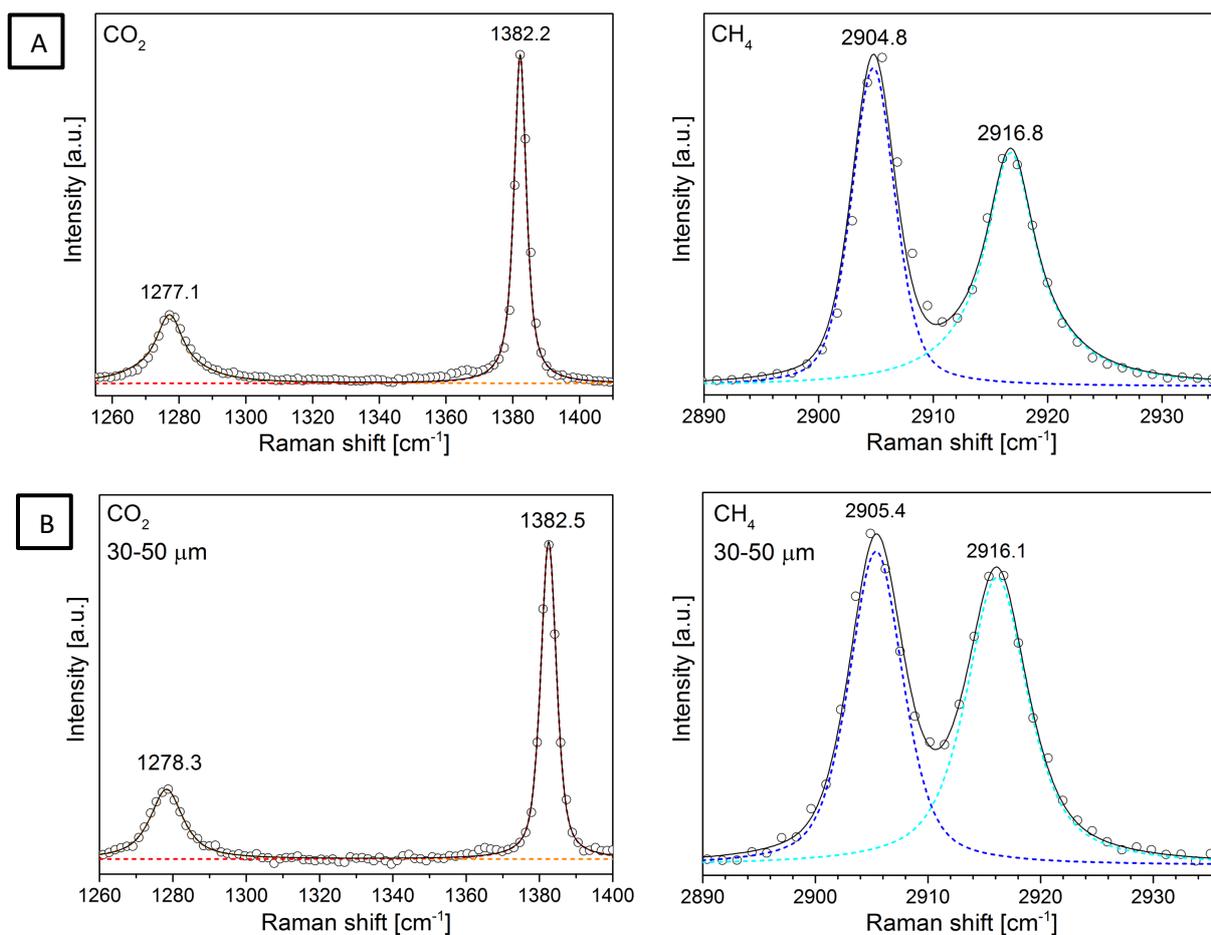


Figure 58 : Spectres Raman du CO₂ et du CH₄ en phase hydrate pour un échantillon d'hydrate préparé A) sans sédiments et B) avec sédiments (30-50 μm) à 266 K et 55 bar.

V. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude de la sélectivité moléculaire au sein d'hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ formés en présence de d'analogues sédimentaires. Des microparticules de silice ont été utilisées comme substituts de sédiments et pour chaque taille de particules, plusieurs saturations initiales en eau ont été testées. La spectroscopie Raman a été utilisée afin de caractériser les échantillons préparés et la sélectivité a pu être mesurée à partir des rapports des intensités Raman intégrées.

L'hydrate mixte CO₂-N₂ a été étudié en présence de billes de 30-50 μm et de 150-210 μm à plusieurs saturations initiales en eau. Le résultat majeur observé est que l'hydrate mixte CO₂-N₂, qu'il soit formé avec ou sans sédiments, est toujours plus sélectif en CO₂ qu'en N₂. Les valeurs obtenues en présence des plus petites billes de silice étaient légèrement plus élevées que la valeur mesurée pour un hydrate formé à partir de la glace dans les mêmes conditions mais sans sédiments. Bien qu'il semble y avoir une saturation en eau (entre 75 et 100 %) pour laquelle la sélectivité pourrait être maximale, il est difficile de conclure quant à un effet précis de la saturation en eau sur la sélectivité d'un hydrate formé

à partir de la glace. Avec les plus grosses billes, l'hydrate semble avoir été formé à partir de l'eau liquide donc malheureusement, les données obtenues avec les différentes tailles de billes ne sont pas comparables. Cependant, il faut noter que les sélectivités obtenues à partir de l'eau liquide sont bien plus importantes que celles mesurées pour les échantillons formés à partir de la glace, probablement dû à la forte solubilité du CO₂ dans l'eau.

Une valeur de sélectivité a également été mesurée dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-CH₄ formé à partir de la glace avec des billes de 30-50 µm de diamètre à une saturation initiale en eau de 90 % et comparé au même hydrate formé sans particules de silice. Les valeurs obtenues témoignent d'une encapsulation préférentielle du CO₂ dans l'hydrate comparé au méthane, avec une sélectivité légèrement meilleure en présence des particules sédimentaires. Cependant, ces valeurs de sélectivité restent proches de 1, valeur en-dessous de laquelle l'hydrate serait plus sélectif en méthane. Ainsi, il aurait été intéressant de pouvoir pousser l'étude plus loin dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-CH₄, pour voir si l'hydrate reste toujours davantage sélectif en CO₂, comme le montrent les résultats de la littérature, ou s'il est possible qu'il soit plus sélectif en méthane dans certaines conditions.

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats obtenus ici avec les particules sédimentaires sont contradictoires avec ceux de la littérature [LEM 19]. En effet, il avait été montré que la présence de particules sédimentaires entraînait une diminution de la sélectivité dans le cas d'un hydrate mixte CO₂-N₂, du fait d'une compétition entre la réaction de clathration et des réactions de carbonatations lorsque les particules sédimentaires sont constituées d'alcalins qui sont très réactifs en présence d'eau. Dans le cas présent, les valeurs de sélectivité obtenues avec les analogues sédimentaires sont globalement supérieures à celles obtenues dans le cas d'hydrates formés sans sédiments. La silice étant inerte chimiquement, elle n'entre pas en concurrence avec l'eau ou les différents gaz qui sont alors totalement disponibles pour former l'hydrate. De plus, l'utilisation de particules de silice et de faibles quantités d'eau (les systèmes sont loin d'être dilués !) permettent d'augmenter la surface spécifique de réaction pour la formation de l'hydrate en augmentant les interfaces de contact glace-gaz (ou eau-gaz).

Cette étude de la sélectivité de deux hydrates mixtes en présence de particules sédimentaires n'a pas pu être complétée entièrement et nécessiterait d'être approfondie. Cependant, les résultats obtenus montrent que même en présence de sédiments, le CO₂ est préférentiellement encapsulé au sein de l'hydrate comparé au N₂ ou au CH₄, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature pour des hydrates formés sans sédiments [PET 18c, CHA 18, BEL 18, EVE 15].

**CONCLUSION
GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES**

Pendant ce travail de doctorat, la diffraction des neutrons, la spectroscopie Raman et les calculs de chimie quantique (DFT) ont été utilisés pour aborder plusieurs problématiques majeures dans le contexte actuel de recherche sur les hydrates. Les hydrates de gaz naturels sont majoritairement formés dans des milieux enrichis en sédiments. Comprendre l'effet de ces sédiments sur la formation et les propriétés des hydrates de gaz est primordial d'un point de vue fondamental et appliqué. En particulier, peu d'études sur l'impact de ces impuretés minérales sur la cinétique de formation des hydrates et la sélectivité moléculaire au sein des hydrates mixtes existent à ce jour. De plus, une autre problématique de métastabilité structurale récemment mise en évidence, met en relation le taux de remplissage de l'hydrate au type de structure formé. Afin de mieux comprendre cet effet du remplissage des cages sur la formation préférentielle d'un type de structure, une analyse théorique de l'énergie de stabilisation de l'hydrate en fonction de son taux d'occupation est indispensable et permettra d'aider à l'interprétation des données expérimentales.

La première problématique abordée dans ce manuscrit est la question de la métastabilité structurale. Cette étude théorique (DFT) a été réalisée sur les hydrates purs de CO₂ et N₂ qui ont des propriétés structurales différentes : le premier forme une structure sI [SLO 08], tandis que le deuxième subit une transition structurale de la structure sI (cinétiquement favorisée) à la structure sII (thermodynamiquement stable) en à peine quelques jours [PET 18a]. De plus, les molécules de N₂, du fait de leur petite taille, ont la capacité d'occuper doublement les grandes cages de ces deux structures, contrairement au cas de l'hydrate de CO₂ dont les cages restent simplement occupées [HAN 16]. Une analyse de la stabilité en énergie de ces deux hydrates en fonction du taux de remplissage des cages a été réalisée dans le but d'interpréter ces observations expérimentales. Dans le cas de l'hydrate de CO₂, quel que soit le remplissage des cages, la structure sI est toujours la plus stable en énergie, comparée à la structure sII, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. L'analyse de l'énergie d'interaction hôte-invité (E^{GH}) montre que le remplissage des SC a un effet déstabilisant sur la structure, ce qui entraîne une augmentation plus importante du paramètre de maille que celle engendrée par le remplissage des LC, quelle que soit la structure considérée (sI ou sII). Du point de vue de l'énergie intermoléculaire E^{NB} , qui prend en compte les interactions hôte-hôte (E^{HH}) en plus des interactions hôte-invité (E^{GH}), la conclusion reste la même dans le cas de la structure sII, mais elle varie pour la structure sI. La structure la plus stable d'un point de vue énergétique reste la structure sI dont toutes les SC seraient vides. Cependant, bien que le remplissage de la moitié des SC ait un effet déstabilisant, quand ce taux de remplissage dépasse 50%, l'énergie de stabilisation diminue. Ces résultats montrent que le taux de remplissage des SC en particulier a une influence sur la structure de l'hydrate de CO₂. Dans le cas de l'hydrate de N₂, les résultats sont différents. À faible taux de remplissage des cages de l'hydrate, la structure sI est favorisée énergétiquement (E^{NB}). Quand le taux de remplissage des cages augmente, et notamment quand les LC commencent à être doublement occupées, la structure sII devient plus stable

que la structure sI d'un point de vue énergétique. Ainsi, dans le cas de l'hydrate de N_2 , c'est le remplissage des LC qui joue un rôle clé sur le type de structure adopté. L'analyse théorique de la stabilité structurale en énergie de ces deux hydrates a donc permis d'apporter des éléments de réponse quant à la problématique de la métastabilité structurale observée expérimentalement, montrant que le taux de remplissage de l'un ou l'autre type de cage peut influencer le type de structure formé. Les paramètres de maille théoriques obtenus ont été comparés à des résultats expérimentaux de la littérature, après correction de la compressibilité pour prendre en compte l'effet de la pression. Les valeurs obtenues sont proches des données expérimentales, avec un écart relatif inférieur à 2,5 %. Il serait intéressant de compléter ce travail en considérant également l'effet de la température. Toutefois, les simulations réalisées sur ces deux hydrates constituent une base pour l'étude de la stabilité structurale d'un hydrate mixte CO_2-N_2 , afin d'évaluer l'influence du taux de remplissage des cages et expliquer la sélectivité moléculaire au sein de l'hydrate mixte d'un point de vue énergétique.

Le travail expérimental réalisé dans cette thèse avait pour objectif d'étudier l'influence de sédiments sur la cinétique de formation des hydrates de CO_2 , CH_4 , CO_2-CH_4 et CO_2-N_2 , ainsi que sur la sélectivité moléculaire au sein des deux hydrates mixtes. Dans le but de limiter les caractéristiques des sédiments pouvant influencer les propriétés des hydrates, des particules de silice sphériques ont été utilisées comme substituts de ces sédiments. Cela permet de s'affranchir des effets possibles liés à la morphologie ou à la minéralogie des particules sédimentaires. L'objectif étant plutôt d'étudier l'impact de la granulométrie sur les propriétés des hydrates mentionnés ci-dessus. Pour cela, plusieurs tailles de particules de silice bien calibrées, allant de 70 nm à $\sim 200 \mu m$, ont été utilisées. Les tailles habituellement utilisées dans la littérature sont généralement supérieures à $30 \mu m$. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules constitue une originalité de ce travail de thèse.

La cinétique de formation des quatre hydrates mentionnés ci-dessus a été étudiée par diffraction des neutrons sur poudre dans les mêmes conditions thermodynamiques de formation ($P = 30-35$ bar et $T = 270$ K). Afin d'éviter la formation d'une couche d'hydrate massive en surface des échantillons et mieux sonder l'influence de la présence des particules de silice sur la cinétique de formation des hydrates, les poudres de silice ont été initialement saturées en eau à 75% (taux de remplissage de l'espace vide interparticulaire). Ces conditions nous permettent de limiter les facteurs d'influence à la taille des analogues sédimentaires et au gaz utilisé pour former l'hydrate. Le résultat majeur observé au cours de ce travail de thèse est l'effet important de la taille des particules de silice sur la cinétique de formation des différents hydrates de gaz étudiés. En effet, plus la taille des particules diminue, plus la formation de l'hydrate est rapide. Notamment avec les plus petites particules (70 nm), une conversion complète de la glace en hydrate a pu être observée en à peine une ou deux heures dans le cas des hydrates de CO_2 , CH_4 et CO_2-CH_4 . La cinétique de formation est globalement plus lente dans le cas de l'hydrate mixte

CO₂-N₂ que pour les trois autres hydrates considérés. C'est la première fois que la cinétique de formation de ces différents hydrates à partir de la glace est étudiée en présence de particules de silice de si petites tailles. Afin d'aider à l'interprétation de ces nouveaux résultats, des mesures ont été réalisées en diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) dans le but d'apporter quelques éléments de réponse quant à l'arrangement de l'eau dans l'espace interparticulaire (entre les billes de silice). Ces expériences ont permis de conclure que l'eau était plutôt localisée aux contacts inter-billes et non pas arrangée à leur surface sous forme d'une couche uniforme. Au fur et à mesure que la taille des billes de silice diminue, cet arrangement de l'eau offre une surface spécifique de réaction plus importante et un meilleur transport du gaz au sein de la matrice sédimentaire. L'analyse de la cinétique de formation de ces différents hydrates a également permis d'illustrer que le processus de formation d'un hydrate se fait en deux étapes : une première phase rapide de formation d'hydrate en surface de la glace, suivie d'une phase plus lente limitée par la diffusion des molécules d'eau et de gaz vers l'interface de réaction. Plus la taille des billes de silice diminue, plus la première phase rapide de réaction est prononcée, alors que la formation d'hydrates en présence des plus grosses particules est clairement dominée par le processus lent de diffusion. Un nouveau modèle a été proposé pour modéliser les données décrivant la formation de l'hydrate en trois étapes, caractérisées par trois constantes cinétiques : nucléation hétérogène et anisotrope, formation d'une couche d'hydrate à l'interface glace/gaz et croissance de cette couche en masse. Ce nouveau modèle a permis d'ajuster les données avec succès et de quantifier la cinétique de formation des différents hydrates étudiés.

L'influence des billes de silice sur la sélectivité moléculaire des hydrates mixtes CO₂-N₂ et CO₂-CH₄ a été étudiée par spectroscopie Raman. Les hydrates ont été formés en présence de particules de silice de 30-50 µm de diamètre à différentes saturations initiales en eau. Les valeurs de sélectivité mesurées ont été comparées à des valeurs de référence correspondants à des hydrates formés sans billes de silice issues de la littérature. Pour les deux hydrates mixtes étudiés, quelle que soit la saturation initiale en eau, le CO₂ reste toujours préférentiellement encapsulé au sein de l'hydrate par rapport à N₂ ou CH₄, comme lorsque les hydrates sont formés sans billes de silice. De plus, dans l'ensemble, les valeurs de sélectivité mesurées sont plus élevées que les valeurs de référence, montrant un effet promoteur de la présence des billes sur cette sélectivité. Dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-N₂, les résultats semblent montrer qu'il existerait une valeur de saturation initiale en eau, autour de 75 %, pour laquelle la sélectivité serait maximale. Dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-CH₄, une seule valeur de saturation en eau a pu être testée. Bien que la valeur de sélectivité obtenue témoigne de l'encapsulation préférentielle du CO₂ dans l'hydrate par rapport au CH₄, cette valeur reste proche de 1, valeur en-dessous de laquelle l'hydrate deviendrait plus sélectif en méthane. Ainsi, il serait intéressant de compléter les données obtenues pour l'hydrate mixte CO₂-CH₄ en testant plus de valeurs de saturation en eau, d'une part pour pouvoir valider l'effet de la saturation en eau sur la sélectivité, et d'autre part, pour vérifier si l'hydrate mixte CO₂-CH₄ reste toujours sélectif en CO₂. De manière globale, cette étude devrait être

poussée davantage, en testant également l'effet de la taille des particules sur la sélectivité moléculaire. Il serait également intéressant d'étudier la différence entre formation à partir de la glace et à partir de l'eau liquide, pour voir comment la solubilité des molécules influence la sélectivité moléculaire (des mesures préliminaires sont disponibles en [annexe 2](#)). Une étude complète de l'influence de ces paramètres pourrait permettre d'avoir un contrôle précis sur les conditions expérimentales de formation à appliquer en fonction du résultat désiré, notamment pour les systèmes de capture du CO₂ ou de séparation des gaz.

Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche ouvrent de nouvelles perspectives tant appliquées (échange CO₂-CH₄, séparation de gaz, par exemple) que fondamentales. Concernant les recherches au niveau fondamental, quelques pistes sont proposées ci-dessous.

Tout d'abord, dans ce travail de thèse on a fait le choix d'utiliser des billes de silice comme analogues sédimentaires parce qu'elles constituent un système modèle permettant d'appréhender l'influence de la granulométrie d'un composé siliceux sur les propriétés de cinétique et de sélectivité des hydrates de gaz. Cependant, bien que les sédiments naturels soient majoritairement composés de silice, ils contiennent également en plus faible proportion des argiles et des feldspaths. De plus, leur morphologie est plutôt irrégulière et non sphérique. Ainsi, il serait judicieux de compléter cette étude en incluant les effets de minéralogie et de morphologie sur les propriétés de ces hydrates afin de se rapprocher de plus en plus des systèmes naturels. En effet, les présents travaux ont pu mettre en évidence que l'arrangement de l'eau joue un rôle primordial sur la cinétique de formation en influant sur la surface spécifique de réaction, et indirectement sur le transport du gaz dans la matrice sédimentaire. Cependant la structuration de l'eau au sein de la matrice sédimentaire peut être impactée par la morphologie des grains de sédiments. D'après une étude récente, contrairement à la silice qui est inerte chimiquement, la présence de feldspaths alcalins dans la matrice sédimentaire peut inhiber la formation de l'hydrate dans le cas du CO₂ [LEM 19]. Cependant, seul l'hydrate de CO₂ a été testé et il serait intéressant de voir si les effets observés sont les mêmes pour tous les hydrates étudiés dans cette thèse. Enfin, l'étude en présence de minéraux argileux permettrait de compléter les effets de la minéralogie sur les propriétés des hydrates de gaz.

Un deuxième point important concerne l'analyse fondamentale de la sélectivité moléculaire. Des cartographies peuvent être réalisées spectroscopies Raman pour suivre la formation in-situ d'hydrates de gaz en présence de billes. L'objectif de cette étude est d'analyser les homogénéités ou inhomogénéités de sélectivité au sein de l'échantillon (c.à.d. savoir si la composition de l'hydrate est la même partout ou non). De plus ces cartographies permettraient de visualiser la distribution des hydrates au sein de la matrice sédimentaire et de localiser l'hydrate par rapport aux billes de silice. Quelques tests préliminaires ont été réalisés sur des échantillons d'hydrates mixtes formés dans des capillaires en

présence de billes de silice de 3-10 μm . Malheureusement, l'échantillonnage utilisé n'était pas assez fin pour permettre de distinguer la forme d'une bille. Encore une fois, la différence entre formation à partir de la glace ou de l'eau liquide serait intéressante à étudier. En effet, les premiers tests réalisés ont été effectués dans des capillaires. Dans le cas d'une formation à partir de l'eau liquide, l'hydrate peut se former n'importe où dans le capillaire du moment que le gaz a eu le temps de se solubiliser. Dans le cas d'une formation à partir de la glace cependant, l'hydrate se forme d'abord à l'interface en contact avec le gaz, puis l'hydrate croît par diffusion du gaz à travers l'hydrate vers la matrice sédimentaire glacée. Les différences de solubilité et de diffusion des espèces gazeuses peuvent influencer la sélectivité suivant la méthode de formation de l'hydrate utilisée (glace ou eau liquide). De telles mesures permettraient d'apporter des informations inédites sur la sélectivité dans des hydrates mixtes formés en présence de particules sédimentaires.

La dernière problématique concerne la diffusion du gaz à l'interface hydrate/sédiment. En effet, dans certains travaux de la littérature, il est fait état d'une couche d'eau quasi-liquide (QLL) localisée à l'interface entre l'hydrate (ou la glace) et les grains de sédiments [CHA 15, YAN 16b]. Un moyen de caractériser cette diffusion serait de coupler des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) avec des simulations de dynamique moléculaire (MD) à l'interface entre une couche de silice et un hydrate.

ANNEXES

Contenu

- Énergies potentielles non-liante, hôte-hôte et hôte-invité calculées avec la fonctionnelle PBE pour l'hydrate de CO₂ (sI et sII)
- Énergies potentielles non-liante, hôte-hôte et hôte-invité calculées avec la fonctionnelle vdW-DF pour l'hydrate de CO₂ (sI et sII)
- Énergies potentielles non-liante, hôte-hôte et hôte-invité calculées avec la fonctionnelle PBE pour l'hydrate de N₂ (sI et sII)
- Énergies potentielles non-liante, hôte-hôte et hôte-invité calculées avec la fonctionnelle vdW-DF pour l'hydrate de N₂ (sI et sII)

Labeling [θ_{sc}/θ_{LC}]	Clathrate structure I			Clathrate structure II		
	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}
[0.5/0.5]	-0.019	-0.612	-0.565	-0.013	-0.601	-0.553
[0/1]	-0.127	-0.583	-0.531	-0.123	-0.624	-0.596
[0.5/1]	-0.076	-0.584	-0.517	-0.050	-0.602	-0.544
[1/1]	-0.073	-0.584	-0.509	-0.018	-0.603	-0.515

Tableau 15 : Énergies potentielles par molécule (eV/molécule) calculées avec la fonctionnelle PBE pour un hydrate de CO₂ de type I et II. E^{NB} est l'énergie non-liante, E^{HH} est l'énergie hôte-hôte et E^{GH} est l'énergie hôte-invité. Tous les résultats des simulations réalisées sont présentés dans ce tableau.

Labeling [θ_{sc}/θ_{LC}]	Clathrate structure I			Clathrate structure II		
	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}
[0.5/0.5]	-0.519	-0.538	-0.536	-0.483	-0.533	-0.529
[0/1]	-0.544	-0.537	-0.538	-0.515	-0.537	-0.536
[0.5/1]	-0.529	-0.533	-0.532	-0.491	-0.537	-0.532
[1/1]	-0.521	-0.537	-0.535	-0.492	-0.534	-0.528

Tableau 16 : Énergies potentielles par molécule (eV/molécule) calculées avec la fonctionnelle vdW-DF pour un hydrate de CO₂ de type I et II. E^{NB} est l'énergie non-liante, E^{HH} est l'énergie hôte-hôte et E^{GH} est l'énergie hôte-invité. Tous les résultats des simulations réalisées sont présentés dans ce tableau.

Labeling [θ_{sc}/θ_{LC}]	Clathrate structure I			Clathrate structure II		
	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}
[0/1]	-0.549	-0.615	-0.045	-0.588	-0.619	-0.055
[1/0]	-0.588	-0.615	0.030	-0.546	-0.612	0.017
[0.5/1]	-0.538	-0.614	-0.038	-0.557	-0.62	-0.024
[1/0.5]	-0.555	-0.615	-0.003	-0.528	-0.605	-0.010
[1/1]	-0.528	-0.614	-0.030	-0.528	-0.619	-0.010
[1/1.125]				-0.508	-0.599	-0.016
[1/1.17]	-0.494	-0.586	-0.024			
[1/1.25]				-0.509	-0.606	-0.002
[1/1.33]	-0.482	-0.591	0.018			
[1/1.375]				-0.506	-0.606	-0.003
[1/1.5]	-0.464	-0.579	0.017	-0.506	-0.611	0.005
[1/1.625]				-0.488	-0.591	-0.004
[1/1.67]	-0.459	-0.585	0.026			
[1/1.75]				-0.496	-0.606	0.003
[1/1.83]	-0.443	-0.582	0.051			
[1/1.875]				-0.492	-0.606	0.011
[1/2]	-0.430	-0.569	0.028	-0.481	-0.597	0.009

Tableau 17 : Énergies potentielles par molécule (eV/molécule) calculées avec la fonctionnelle PBE pour un hydrate d'azote de type I et II. E^{NB} est l'énergie non-liante, E^{HH} est l'énergie hôte-hôte et E^{GH} est l'énergie hôte-invité. Tous les résultats des simulations réalisées sont présentés dans ce tableau.

Labeling [θ_{sc}/θ_{LC}]	Clathrate structure I			Clathrate structure II		
	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}	E^{GH}	E^{HH}	E^{NB}
[0/1]	-0.520	-0.536	-0.396	-0.531	-0.542	-0.35
[1/0]	-0.538	-0.546	-0.371	-0.514	-0.529	-0.38
[0.5/1]	-0.516	-0.536	-0.385	-0.520	-0.537	-0.373
[1/0.5]	-0.529	-0.545	-0.381	-0.516	-0.537	-0.379
[1/1]	-0.515	-0.535	-0.399	-0.515	-0.539	-0.376
[1/1.125]				-0.513	-0.539	-0.372
[1/1.17]	-0.507	-0.536	-0.359			
[1/1.25]				-0.503	-0.529	-0.368
[1/1.33]	-0.499	-0.535	-0.331			
[1/1.375]				-0.502	-0.528	-0.366
[1/1.5]	-0.498	-0.540	-0.321	-0.503	-0.533	-0.359
[1/1.625]				-0.498	-0.528	-0.355
[1/1.67]	-0.491	-0.540	-0.304			
[1/1.75]				-0.506	-0.539	-0.355
[1/1.83]	-0.485	-0.539	-0.293			
[1/1.875]				-0.503	-0.537	-0.356
[1/2]	-0.472	-0.529	-0.286	-0.508	-0.545	-0.352

Tableau 18 : Énergies potentielles par molécule (eV/molécule) calculées avec la fonctionnelle vdW-DF pour un hydrate d'azote de type I et II. E^{NB} est l'énergie non-liante, E^{HH} est l'énergie hôte-hôte et E^{GH} est l'énergie hôte-invité. Tous les résultats des simulations réalisées sont présentés dans ce tableau.

BIBLIOGRAPHIE

- [ADA 67] ADAMSON A. W., DORMANT L. M., OREM M., "Physical adsorption of vapors on ice I: Nitrogen", *J. Colloid Interface Sci.* 25, 206-217, **1967**.
- [ADE 10] ADEYEMO A., KUMAR R., LINGA P., RIPMEESTER J. A., ENGLEZOS P., "Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column", *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (3), 478-485, **2010**.
- [AND 03] ANDERSON R., LLAMEDO M., TOHIDI B., BURGASS R. W., "Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica", *J. Phys. Chem. B* 107, 3507-3514, **2003**.
- [ARC 07] ARCHER D., "Methane hydrate stability and anthropogenic climate change", *Biogeosciences* 4, 521-544, **2007**.
- [AVR 39] AVRAMI M., "Kinetics of phase change I - General theory", *J. Chem. Phys.* 7, 1103-1112, **1939**.
- [AVR 40] AVRAMI M., "Kinetics of phase change II - Transformation-time relations for random distribution of nuclei", *J. Chem. Phys.* 8, 212-224, **1940**.
- [BAB 13a] BABU P., YEE D., LINGA P., PALMER A., KHOO B. C., TAN T. S., RANGSUNGIVIT P., "Morphology of methane hydrate formation in porous media", *Energy Fuels* 27, 3364-3372, **2013**.
- [BAB 13b] BABU P., KUMAR R., LINGA P., "Pre-combustion capture of carbon dioxide in a fixed bed reactor using the clathrate hydrate process", *Energy* 50 (1), 364-373, **2013**.
- [BAB 15] 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* 85, 261-279, **2015**.
- [BAI 11] BAI D., CHEN G., ZHANG X., WANG W., "Microsecond molecular dynamics simulations of the kinetic pathways of gas hydrate formation from solid surfaces", *Langmuir* 27 (10), 5961-5967, **2011**.
- [BAL 19] BALLENEGGER V., "Cage occupancies in nitrogen clathrate hydrates from Monte-Carlo simulations", *J. Phys. Chem. C*, 123, 16757-16765, **2019**.
- [BED 14] BEDOURET L., JUDEINSTEIN P., OLLIVIER J., COMBET J., DESMEDT A., "Proton diffusion in the hexafluoro-phosphoric acid clathrate hydrate", *J. Phys. Chem. B* 118, 13357-13364, **2014**.
- [BEL 18] BELOSLUDOV V. R., BOZHKO Y. Y., SUBBOTIN O. S., BELOSLUDOV R. V., ZHDANOV R. K., GETS K. V., KAWAZOE Y., "Influence of N₂ on formation conditions and guest distribution of mixed CO₂+CH₄ gas hydrates", *Molecules* 23, 3336, **2018**.
- [BEN 20] BENMESBAH F. D., RUFFINE L., CLAIN P., OSSWALD V., FANDINO O., FOUMAISON L., DELAHAYE A., "Methane hydrate formation and dissociation in sand media: effect of water saturation, gas flowrate and particle size", *Energies* 13, 5200, **2020**.
- [BHA 15] BHATTACHARJEE G., KUMAR A., SAKPAL T., KUMAR R., "Carbon dioxide sequestration: influence of porous media on hydrate formation kinetics", *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 1205-1214, **2015**.
- [BIR 47] BIRCH F., "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals", *Phys. Rev.* 71, 809-824, **1947**.

[BIS 96] BISHNOI P. R., NATARAJAN V., “Formation and decomposition of gas hydrates”, *Fluid Phase Equilib.* 117, 168–177, **1996**.

[BLA 99] BLAIR T. C., McPHERSON J. G., “Grain-size and textural classification of coarse sedimentary particles”, *J. Sedim. Res.* 69, 6-19, **1999**.

[BLÖ 94] BLÖCHL P. E., “Projector Augmented-Wave Method”, *Phys. Rev. B* 50, 17953-17979, **1994**.

[BOH 03] BOHRMANN G., IVANOV M. K., FOUCHER J. P., SPIESS V., BIALAS J., GREINERT J., WEINREBE W., ABEGG F., ALOISI G., ARTEMOV Y., BLINOVA V., DREWS M., HEIDERSDORF F., KRABBENHÖFT A., KLAUCKE I., KRASTEL S., LEDER T., POLIKARPOV I., SABUROVA M., SCHMALE O., SEIFERT R., VOLKONSKAYA A., ZILLMER M., “Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes”, *Geo- Marine Letters* 23, 239-249, **2003**.

[BON 49] BOND D. C., RUSSELL N. B., “Effect of antifreeze agents on the formation of hydrogen sulphide hydrate”, *Trans. AIME* 179, 192, **1949**.

[BOS 11] BOSWELL R., COLLETT T. S., « Current perspectives on gas hydrate resources », *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1206-1215.

[BRO 17] BROSETA D., RUFFINE L., DESMEDT A., “Gas Hydrates 1: Fundamentals, characterization and modeling”, Wiley-ISTE, London, **2017**.

[BUC 02] BUCHER K., FREY M., “Petrogenesis of metamorphic rocks”, *Springer Science & Business Media*, **2002**.

[BUC 11] BUCHER K., GRAPES R., “Petrogenesis of metamorphic rocks”, *Springer Science & Business Media*, **2011**.

[BUR 12] BURKE K., “Perspective on density functional theory”, *J. Chem. Phys.* 136, 150901, **2012**.

[CAH 56] CAHN J. W., “The kinetics of grain boundary nucleated reactions”, *Acta Metall.* 4, 449-459, **1956**.

[CAS 15] CASCO M. E., SILVESTRE-ALBERO J., RAMIREZ-CUESTA A. J., REY F., JORDA J. L., BANSODE A., URAKAWA A., PERAL I., MARTINEZ-ESCANDELL M., KANEKO K., RODRIGUEZ-REINOSO F., “Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature”, *Nat. Commun.* 6, 6432, **2015**.

[CAS 16] CASCO M. E., REY F., JORDA J. L., RUDIC S., FAUTH F., MARTINEZ-ESCANDELL M., RODRIGUEZ-REINOSO F., RAMOS-FERANDEZ E. V., SILVESTRE-ALBERO J., “Paving the way for methane hydrate formation on metal-organic frameworks (MOFs)”, *Chem. Sci.* 7, 3658, **2016**.

[CHA 88] CHA S., OUAR H., WILDEMAN T., SLOAN E. D., “A third-surface effect on hydrate formation”, *J. Phys. Chem.* 92 (23), 6492–6494, **1988**.

[CHA 10] CHA I., LEE S., LEE J. D., LEE G. W., SEO Y., “Separation of SF₆ from gas mixtures using gas hydrate formation”, *Environ. Sci. Technol.* 44 (16), 6117–6122, **2010**.

[CHA 15a] CHAOUACHI M., FALENTY A., SELL K., ENZMANN F., KERSTEN M., HABERTHÜR D., KUHS W. F., “Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices

observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy”, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16, 1711–1722, **2015**.

[CHA 15b] CHAKRABORTY S. N., ENGLISH N. J., “Hydrogen-bond vibrational and energetic dynamical properties in sI and sII clathrate hydrates and in ice Ih: Molecular Dynamic insights”, *J. Chem. Phys.* 143, 154504, **2015**.

[CHA 13] CHARI V. D., SHARMA D. V. S. G. K., PRASAD P. S. R., MURTHY S. R., “Methane hydrates formation and dissociation in nano silica suspension”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 11, 7-11, **2013**.

[CHA 02] CHAZALLON B., KUHS W. F., “In-situ structural properties of N₂-, O₂- and air-clathrates by neutron diffraction”, *J. Chem. Phys.* 117, 308, **2002**.

[CHA 18] CHAZALLON B., PIRIM C., “Selectivity and CO₂ capture efficiency in CO₂-N₂ clathrate hydrates investigated by in-situ Raman spectroscopy”, *Chem. Engineering J.* 342, 171-183, **2018**.

[CHE 20] CHEN X., ESPINOZA D. N., LUO J. S., TISATO N., FLEMINGS P. B., “Pore-scale evidence of ion exclusion during methane hydrate growth and evolution of hydrate pore-habit in sandy sediments”, *Mar. Petrol. Geol.* 117, 104340, **2020**.

[CHO 16] CHONG Z. R., YANG S. H. B., BABU P., LINGA P., LI X. S., “Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges”, *Appl. Energy* 162, 1633–1652, **2016**.

[CHO 17] CHONG Z. R., YIN Z., TAN J. H. C., LINGA P., “Experimental investigations on energy recovery from water-saturated hydrate bearing sediments via depressurization approach”, *Applied Energy* 204, 1513-1525, **2017**.

[CHO 13] CHOUKROUN M., KIEFFER S. W., LU X., TOBIE G., “Clathrate hydrates: implications for exchange processes in the outer solar system.”, in: *Gudipati M.S. and Castillo-Rogez J. “The Science of Solar System Ices”, Astrophysics and Space Science Library 356, 2013*.

[CHR 94] CHRISTIANSEN R. L., SLOAN E. D., “Mechanisms and kinetics of hydrate formation”, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 715, 283-305, **1994**.

[COX 95] COX R., LOWE D. R., “A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover”, *J. Sedim. Res.* A65, 1-12, **1995**.

[COX 14] COX S. J., TOWLER M. D., ALFÈ D., MICHAELIDES A., “Benchmarking the performance of density functional theory and point charge force fields in their description of sI methane hydrate against diffusion Monte-Carlo”, *J. Chem. Phys.* 140, 174703, **2014**.

[COX 18] COX S. J., TAYLOR D. J. F., YOUNGS T. G. A., SOPER A. K., TOTTON T. S., CHAPMAN R. G., ARJMANDI M., HODGES M. G., SKIPPER N. T., MICHAELIDES A., “Formation of methane hydrate in the presence of natural and synthetic nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 3277-3284, **2018**.

[DAI 12] DAI S., SANTAMARINA J. C., WAITE W. F., KNEAFSEY T. J., “Hydrate morphology: Physical properties of sands with patchy hydrate saturation”, *J. Geophys. Res.* 117, B11205, **2012**.

[DAR 09] DARTOIS E., SCHMITT B., “Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum – Near infrared combination modes for astrophysical remote detection”, *Astron. Astrophys.* 504, 869-873, **2009**.

- [DAR 10] DARTOIS E., DEBOFFLE D., BOUZIT M., “Methane clathrate hydrate infrared spectrum-II – Near-infrared overtones, combination modes and cages assignments”, *Astron. Astrophys.* 514, A49, **2010**.
- [DAS 15] DASHTI H., ZHEHAO YEW L., LOU X., “Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 23, 195–207, **2015**.
- [DAV 11] DAVY H., “The Bakerian lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles to inflammable bodies”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 101, 1-35, **1811**.
- [DAV 71] DAVIDSON D. W. “The motion of guest molecules in clathrates hydrates”. *Can. J. Chem.* 49, 1224-1242, **1971**.
- [DAV 84] DAVIDSON D. W., HANDA Y. P., RATCLIFFE C. I., TSE J. S., POWELL B. M., “The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II”, *Nature* 311, 142-143, **1984**.
- [DEA 46] DEATON W. M., FROST E. M. Jr, “Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines”, *U.S. Bureau of Mines Monograph* 8, 101, **1946**.
- [DES 04] DESMEDT A., STALLMACH F., LECHNER R.E., CAVAGNAT D., LASSÈGUES J.C., GUILLAUME F., GRONDIN J., GONZALEZ M.A., “Proton dynamics in the perchloric acid clathrate hydrate HClO₄-5.5H₂O”, *J. Chem. Phys.* 121, 11916–11926, **2004**.
- [DES 12] DESMEDT A., BEDOURET L., PEFOUTE E., POUVREAU M., SAY-LIANG-FAT S., ALVAREZ M., “Energy landscape of clathrate hydrates”, *Eur. Phys. J. Special Topics* 213, 103-127, **2012**.
- [DES 13] Desmedt A., Lechner R.E., Lassègues J.C., Guillaume F., Cavagnat D., Grondin J., “Hydronium dynamics in the perchloric acid clathrate hydrate”, *Solid State Ionics* 252, 19-25, **2013**.
- [DES 15] DESMEDT A., MARTIN-GONDRE L., NGUYEN T. T., PETUYA C., BARANDIARAN L., BABOT O., TOUPANCE T., GRIM R. G., SUM A. K., “Modifying the flexibility of water cages by co-including acidic species within clathrate hydrate”, *J. Phys. Chem. C* 119, 8904-8911, **2015**.
- [DIC 95] DICKENS G. R., O’NEIL J. R., REA D. K., OWEN R.M., “Dissociation of oceanic methane hydrates as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene.” *Paleoceanography* 10 (6), 965-971, **1995**.
- [DIO 04] DION M., RYDBERG H., SCHRÖDER E., LANGRETH D. C., LUNDQVIST B. I., “Van der Waals density functional for general geometries”, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401, **2004**.
- [DOU 13] DOUZET J., KWATERSKI M., LALLEMAND A., CHAUVY F., FLICK D., HERRI J. M., “Prototyping of a real size air-conditioning system using a tetra-n-butylammonium bromide semiclathrate hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant - Experimental investigations and modelling”, *Int. J. Refrig.* 36 (6), 1616–1631, **2013**.
- [ENG 87a] ENGLEZOS P., KALOGERAKIS N., DHOLABHAI P. D., BISHNOI P. R., “Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane”, *Chem. Eng. Sci.* 42 (11), 2659–2666, **1987**.
- [ENG 87b] ENGLEZOS P., KALOGERAKIS N., DHOLABHAI P. D., BISHNOI P. R., “Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates”, *Chem. Eng. Sci.* 42 (11), 2647–2658, **1987**.

- [ENG 15] ENGLISH N. J., MACELROY J. M. D., “Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges”, *Chem. Engin. Sci.* 121, 133-156, **2015**.
- [EVE 15] EVERETT S. M., RAWN C. J., CHAKOUMAKOS B. C., KEFFER D. J., HUQ A., PHELPS T. J., “Insights into the structure of mixed CO₂/CH₄ in gas hydrates”, *American Mineralogist* 100, 1203-1208, **2015**.
- [FAL 11] FALENTY A., GENOV G., HANSEN T. C., KUHS W. F., SALAMATIN A. N., “Kinetics of CO₂ hydrate formation from water frost at low temperatures: experimental results and theoretical model”, *J. Phys. Chem. C* 115, 4022–4032, **2011**.
- [FAL 13] FALENTY A., SALAMATIN A. N., KUHS W. F., “Kinetics of CO₂- hydrate formation from ice powders: data summary and modeling extended to low temperatures” *J. Phys. Chem. C* 117, 8443–8457, **2013**.
- [FLE 62] FLETCHER N. H., “Surface structure of water and ice”, *Philos. Mag.* 7 (74), 255-269, **1962**.
- [FLE 88] FLEYFEL F., DEVLIN J. P., “FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed, and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide, tetrahydrofuran, and ethylene oxide containing decoupled D₂O”, *J. Phys. Chem.* 92, 631-635, **1988**.
- [FOU 04] FOURNAISON L., DELAHAYE A., CHATTI I., PETITET J. P., “CO₂ hydrates in refrigeration processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (20), 6521–6526, **2004**.
- [FRE 01] FREER E. M., SELIM M. S., SLOAN E. D., “Methane hydrate film growth kinetics”, *Fluid Phase Equil.* 185 (1–2), 65–75, **2001**.
- [FUJ 94] FUJIOKA Y., TAKEUCHI K., SHINDO Y., KOMIYAMA H., “Shrinkage of liquid CO₂ droplets in water” *Intl. J. Energy Res.* 19, 765, **1994**.
- [GE 19] GE B.-B., ZHONG D.-L., LU Y.-Y., “Influence of water saturation and particle size on methane hydrate formation and dissociation in a fixed bed of silica sand”, *Energy Procedia* 158, 5402-5407, **2019**.
- [GEN 04] GENOV G., KUHS W. F., STAYKOVA D. K., GORESHNIK E., SALAMATIN A. N., “Experimental studies on the formation of porous gas hydrates”, *Am. Mineral.* 89, 1228-1239, **2004**.
- [GIL 16] GILLAN M. J., ALFÈ D., MICHAELIDES A., “Perspective: How good is DFT for water?” *J. Chem. Phys.* 144, 130901(1-33), **2016**.
- [GOE 06] GOEL N., “In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues”, *J. Petroleum Science and Engineering* 51, 169-184, **2006**.
- [GOL 63] GOLDBERG E. D., “Mineralogy and chemistry of marine sedimentation”, *In Submar. Geol. (ed. F. P. Shephard), Harper and Row, New York*, 436-466, **1963**.
- [GOV 15] GOVINDARAJ V., MECH D., PANDEY G., NAGARAJAN R., SANGWAI J. S., “Kinetics of methane hydrate formation in the presence of activated carbon and nano-silica suspensions in pure water”, *J. Natural Gas Sci. Engineer.* 26, 810-818, **2015**.
- [HAF 69] HAFEMANN D. R., MILLER S. L., “Clathrate hydrates of cyclopropane”, *J. Phys. Chem.* 73, 1392-1397, **1969**.

- [HAM 34] HAMMERSCHMIDT E. G., "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", *Ind. Eng. Chem.* 26, 851, **1934**.
- [HAM 39] HAMMERSCHMIDT E. G., "Gas hydrate formations, a further study on their prevention and elimination from natural gas pipe lines", *Gas* 15, 30, **1939**.
- [HAN 06] HAND K. P., CHYBA C. F., CARLSON R. W., COOPER J. F., "Clathrate hydrates of oxidants in the ice shell of Europa", *Astrobiology* 6, 463-482, **2006**.
- [HAN 16] HANSEN T. C., FALENTY A., KUHS W. F., "Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit", *J. Chem. Phys.* 144, 054301, **2016**.
- [HAR 08] HARTLEN K. D., ATHANASOPOULOS A. P. T., KITAEV V., "Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays", *Langmuir* 24 (5), 1714-1720, **2008**.
- [HAS 06] HASHIMOTO S., MURAYAMA S., SUGAHARA T., SATO H., OHGAKI K., "Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H₂+tetrahydrofuran+water+tetra-n-butylammonium bromide+water mixtures containing gas", *Chem. Eng. Sci.* 61, 7884-7888, **2006**.
- [HAS 19] HASSANPOURYOUBAND A., YANG J., TOHIDI B., CHUVILIN E., ISTOMIN V., BUKHANOV B., "Geological CO₂ capture and storage with flue gas hydrate formation in frozen and unfrozen sediments: method development, real time-scale kinetic characteristics, efficiency, and clathrate structural transition", *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 5338-5345, **2019**.
- [HEE 16] HEESCHEN K. U., SCHICKS J. M., OELTZSCHNER G., "The promoting effect of natural sand on methane hydrate formation: Grain sizes and mineral composition", *Fuel* 181, 139-147, **2016**.
- [HEN 00] HENNING R. W., SCHULTZ A. J., THIEU V., HALPERN Y., "Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: formation from deuterated ice", *J. Phys. Chem. A* 104, 5066-5071, **2000**.
- [HER 99] HERRI J.-M., PIC J. S., GRUY F., COURNIL M., "Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing", *AIChE* 45 (3), 590-602, **1999**.
- [HER 11] HERRI J.-M., COURNIL M., CHASSEFIÈRE E., "Thermodynamic modelling of clathrate hydrates in the atmosphere of Mars", *G. Westbrook; B. Tohidi ; D. Long ; T. Minshull ; R. Anderson. 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edimbourg, United Kingdom.* pp.436, **2011**.
- [HIR 95] HIRAI S., OKAZAKI K., ARAKI N., YOSHIMOTO K., ITO H., HIJIKATA K., "Experiments for dynamic behavior of carbon dioxide in deep sea", *Energy Convers. Manag.* 36, 471, **1995**.
- [HIR 12] HIRATSUKA M., OHMURA R., SUM A. K., YASUOKA K., "Molecular vibrations of methane molecules in the structure I clathrate hydrate from *ab initio* molecular dynamics simulation", *J. Chem. Phys.* 136, 044508, **2012**.
- [HUO 01] HUO Z., FREER E., LAMAR M., SANNIGRAHI B., KNAUSS D. M., SLOAN E. D., "Hydrate plug prevention by anti-agglomeration", *Chem. Eng. Sci.* 56, 4979, **2001**.
- [HYO 05] HYODO M., NAKATA Y., YOSHIMOTO N., EBINUMA T., "Basic research on the mechanical behavior of methane hydrate - sediments mixture", *Soils Found.* 45, 75-85, **2005**.

- [IGA 10] IGAWA N., TAGUCHI T., HOSHIKAWA A., FUKAZAWA H., YAMAUCHI H., UTSUMI W., ISHII Y., “CO₂ motion in carbon dioxide deuterohydrate determined by applying maximum entropy method to neutron powder diffraction data”, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 899-905, **2010**.
- [IKE 99] IKEDA T., YAMAMURO MATSUO T., MORI K., TORII S., KAMIYAMA T., IZUMI F., IKEDA S., MAE S., “Neutron diffraction study of carbon dioxide clathrate hydrate”, *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1527, **1999**.
- [IKE 00] IKEDA T., MAE S., YAMAMURO O., MATSUO T., IKEDA S., IBBERSON R. M., “Distortion of host lattice in clathrate hydrate as a function of guest molecule and temperature”, *J. Phys. Chem. A* 104, 10623-10630, **2000**.
- [ITO 01] ITOH H., TSE J. S., KAWAMURA K., “The structure and dynamics of doubly occupied Ar hydrate”, *J. Chem. Phys.* 115, 9414-9420, **2001**.
- [JAC 10a] JACOBSON L. C., HUJO W., MOLINERO V., “Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11806-11811, **2010**.
- [JAC 10b] JACOBSON L. C., HUJO W., MOLINERO V., “Nucleation pathways of clathrate hydrates: Effect of guest size and solubility”, *J. Phys. Chem. B* 114, 13796-13807, **2010**.
- [JAV 03] JAVANMARDI J., MOSHFEGHIAN M., “Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon”, *Appl. Therm. Eng.* 23 (7), 845–857, **2003**.
- [JEN 14] JENDI Z. M., REY A. D., SERVIO P., "Ab initio DFT study of structural and mechanical properties of methane and carbon dioxide hydrates", *Molecular Simulation*, **2014**.
- [JIA 10] JIANG H., JORDAN K. D., “Comparison of the properties of xenon, methane and carbon dioxide hydrates from equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics simulations”, *J. Phys. Chem. C* 114, 5555-5564, **2010**.
- [JIA 17] JIA J., LIANG Y., TSUJI T., MURATA S., MATSUOKA T., "Elasticity and stability of clathrate hydrate: role of guest molecule motions", *Scientific reports* 7, 1290, **2017**.
- [KAN 01] KANG S. P., LEE H., LEE C. S., SUNG W. M., “Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran”, *Fluid Phase Equilibria* 185, 101-109, **2001**.
- [KAN 08] KANG S. P., LEE J. W., RYU H. J., “Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media”, *Fluid Phase Equilib.* 274, 68–72, **2008**.
- [KAN 14] KANG K. C., LINGA P., PARK K. N., CHOI S. J., LEE J. D., “Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻)”, *Desalination* 353, 84–90, **2014**.
- [KAY 86] KAYE G. W. C., LABY T. H., “Tables of physical constants”, 15th ed., Longman, NY, p. 219, **1986**.
- [KE 19] KE W., SVARTAAS T. M., CHEN D., “A review of gas hydrate nucleation theories and growth models”, *J. Natural Gas Science and Engineering* 61, 169-196, **2019**.

- [KHA 16] KHAN M. N., WARRIER P., PETERS C. J., KOH C. A., “Review of vapor-liquid equilibria of gas hydrate formers and phase equilibria of hydrates”, *J. Natural Gas Science and Engineering* 35, 1388-1404, **2016**.
- [KHU 17] KHURANA M., YIN Z., LINGA P., “A review of clathrate hydrate nucleation”, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, 11176-11203, **2017**.
- [KIE 06] KIEFFER S. W., LU X., BETHKE C. M., SPENCER J. R., MARSHAK S., NAVROTSKY A., “A clathrate reservoir hypothesis for Enceladus’ south polar plume”, *Science* 314, 1764-1766, **2006**.
- [KIM 15] KIM D., AHN Y.-H., KIM S.-J., LEE J. Y., LEE J., SEO Y.-J., LEE H., “Gas hydrate in crystalline-swelled clay: The effect of pore dimension on hydrate formation and phase equilibria”, *J. Phys. Chem. C* 119, 22148-22153, **2015**.
- [KIM 93] KIMURO H., YAMAGUCHI F., OHTSUBO K., KUSAYANAGI T., MORISHITA M., “CO₂ clathrate formation and its properties in a simulated deep ocean”, *Energy Convers. Manag.* 34, 1089, **1993**.
- [KIR 13] KIRSCHKE S., BOUSQUET P., CIAIS P., SAUNOIS M., CANADELL J. G., DLUGOKENCKY E. J., *et al.* “Three decades of global methane sources and sinks”, *Nat. Geosci.* 6, 813–23, **2013**.
- [KLI 12] KLIMES J., MICHAELIDES A., “Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory”, *J. Chem. Phys.* 137, 120901, **2012**.
- [KNE 07] KNEAFSEY T. J., TOMUTSA L., MORIDIS G. J., SEOL Y., FREIFELD B. M., TAYLOR C. E., GUPTA A., “Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample”, *J. Petrol. Sci. Eng.* 56, 108 – 126, **2007**.
- [KOH 11] KOH C. A., SLOAN E. D., SUM A. K., WU D. T., “Fundamentals and applications of gas hydrates”, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2, 237-257, **2011**.
- [KOH 12] KOH C. A., SUM A. K., SLOAN E. D., “State of the art: Natural gas hydrates as a natural resource”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 8, 132–138, **2012**.
- [KRE 93a] KRESSE G., HAFNER J., “Ab-initio molecular dynamics for liquid metal”, *Phys. Rev. B* 47, 558-561, **1993**.
- [KRE 93b] KRESSE G., HAFNER J., “Ab-initio molecular dynamics for open-shell transition metals”, *Phys. Rev. B* 48, 13115-13118, **1993**.
- [KRE 96a] KRESSE G., FURTHMULLER J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semi-conductors using plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15-50, **1996**.
- [KRE 96b] KRESSE G., FURTHMULLER J., “Efficient iterative scheme for ab-initio total-energy calculations using plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* 54, 11169-11186, **1996**.
- [KRE 99] KRESSE G., JOUBERT J., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* 59, 1758- 1775, **1999**.

[KRI 21] KRISHNAN Y., GHAANI M. R., DESMEDT A., ENGLISH N. J., “Hydrogen inter-cage hopping and cage occupancies inside hydrogen hydrate: Molecular-Dynamics analysis”, *Appl. Sci.* 11, 282, **2021**.

[KUH 06] KUHS W. F., STAYKOVA D. K., SALAMATIN A. N., “Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders”, *J. Phys. Chem. B* 110, 13283–13295, **2006**.

[KUH 97] KUHS W. F., CHAZALLON B., RADAELLI P. G., PAUER F., “Cage occupancy and compressibility of deuterated N₂-clathrate hydrate by neutron diffraction”, *J. Inclus. Phenom. Mol.* 29, 65-77, **1997**.

[KUM 11] KUMAR P., SATHYAMURTHY N., “Theoretical studies of host-guest interaction in gas hydrates”, *J. Phys. Chem. A* 115, 14276-14281, **2011**.

[KUM 14] KUMAR P., MISHRA B. K., SATHYAMURTHY N., “Density functional theoretic studies of host-guest interaction in gas hydrates”, *Comput. Theoret. Chem.* 1029, 26-32, **2014**.

[KUM 15] 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”, *Can. J. Chem.* 93, 1-8, **2015**.

[KVA 96] KVAMME B., “A new theory for the kinetics of hydrate formation”, In *Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, MONFORT J. P., Ed, 139, **1996**.

[KVA 15] KVAMME B., “Feasibility of simultaneous CO₂ storage and CH₄ production from natural gas hydrate using mixtures of CO₂ and N₂”, *Can. J. Chem.*, **2015**.

[KVE 98] KVENVOLDEN K. A., “A primer on the geological occurrence of gas hydrate”, in HENRIET J. P., and MIENERT J., eds., *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change, Volume 137: Special Publications: London, Geological Society*, 9-30, **1998**.

[KVE 01] KVENVOLDEN K. A., LORENSON T. D., “The global occurrence of natural gas hydrates”, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection, Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 124, edited by C. K. PAULL AND W. P. DILLON, 3–18, AGU, Washington, D. C, **2001**.

[LAL 01] LALANNE P., « Étude par spectrométrie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO₂/éthanol », *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, **2001**.

[LE 19] LE T. X., AIMEDIEU P., BORNERT M., CHABOT B., RODTS S., TANG A. M., “Effect of temperature cycle on mechanical properties of methane hydrate-bearing sediment”, *Soils and Foundations* 59, 814-827, **2019**.

[LE 20a] LE T. X., RODTS S., HAUTEMAYOU D., AIMEDIEU P., BORNERT M., CHABOT B., TANG A. M., “Kinetics of methane hydrate formation and dissociation in sand sediment”, *Geomechanics for Energy and the Environment*, 23, 100103, **2020**.

[LE 20b] LE T. X., BORNERT M., AIMEDIEU P., CHABOT B., KING A., TANG A. M., “An experimental investigation on methane hydrate morphologies and pore habits in sandy sediment using synchrotron X-ray computed tomography”, *Marine and Petroleum Geology* 122, 104646, **2020**.

[LEC 15] LECTEZ S., SIMON J.-M., MOUSIS O., PICAUD S., ALTWEGG K., RUBIN M., SALAZAR J. M., “A ~32-70 K formation temperature range for the ice grains agglomerated by comet 67P/Churyumov-Gerasimenko”, *ApJ Lett.* 805, L1, **2015**.

[LEE 05] LEE H., LEE J. W., KIM D. Y., PARK J., SEO Y. T., ZENG H., MOUDRAKOVSKI I. L., RATCLIFFE C. I., RIPMEESTER J. A., “Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage”, *Nature* 434 (7034), 743–746, **2005**.

[LEE 12] LEE H.-H., AHN S.-H., NAM B.-U., KIM B.-S., LEE G.-W., MOON D., SHIN H. J., HAN K. W., YOON J.-H., “Thermodynamic stability, spectroscopic identification and gas storage capacity of CO₂-CH₄-N₂ mixture gas hydrates: implications for Landfill gas hydrates”, *Environ. Sci. Technol.* 46, 4184-4190, **2012**.

[LEI 18] LEI L., SANTAMARINA J. C., “Laboratory Strategies for Hydrate Formation in Fine-Grained Sediments”, *J. Geophysical Research-Solid Earth* 123, 2583-2596, **2018**.

[LEI 19a] LEI L., SEOL Y., CHOI J. H., KNEAFSEY T. J., “Pore habit of methane hydrate and its evolution in sediment matrix – Laboratory visualization with phase-contrast micro-CT”, *Mar. Petrol. Geol.* 104, 451–467, **2019**.

[LEI 19b] LEI L., LIU Z., SEOL Y., BOSWELL R., DAI S., “An investigation of hydrate formation in unsaturated sediments using X-ray computed tomography”, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 124 (4), 3335–3349, **2019**.

[LEM 19] LEMAIRE M., « Sélectivité et piégeage de mélanges gazeux dans des hydrates de gaz en présence d’impuretés : étude par spectroscopie vibrationnelle et diffraction des neutrons », *Thèse de l’Université de Lille 1*, **2019**.

[LI 10] LI G., LIU D., XIE Y., “Study on thermal properties of TBAB–THF hydrate mixture for cold storage by DSC”, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2), 819–826, **2010**.

[LIA 16] LIANG S., LIANG D., WU N., YI L., HU G., “Molecular mechanism of gas diffusion in CO₂ hydrates”, *J. Phys. Chem. C* 120, 16298-16304, **2016**.

[LIN 07] LINGA P., KUMAR R., ENGLEZOS P., “Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures”, *Chem. Engineer. Sci.* 62, 4268-4276, **2007**.

[LIN 17] LINGA P., CLARKE M. A., “A review of reactor designs and materials employed for increasing the rate of gas hydrate formation”, *Energy Fuels* 31, 1-13, **2017**.

[LIU 18] LIU X., LIU D., XIE W., CUI X., CHEN Y., “Methane hydrate uptake of MCM-41 mesoporous molecular sieves with preadsorbed water”, *J. Chem. Eng. Data* 63, 1767-1772, **2018**.

[LO 17] LO H., LEE M.-T., LIN S.-T., “Water vacancy driven diffusion in clathrate hydrates: molecular dynamics simulation study”, *J. Phys. Chem. C* 121 (15), 8280-8289, **2017**.

[LON 94] LONG J. P., “Gas hydrate formation mechanism and its kinetic inhibition”, *Ph.D. Thesis Colorado School of Mines, Golden, CO* **1994**.

[LU 11] LU H., KAWASAKI T., UKITA T., MOUDRAKOVSKI I., FUJII T., NOGUCHI S., SHIMADA T., NAKAMIZU M., RIPMEESTER J., RATCLIFFE C., “Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments – constrained from experimental results”, *Marine and Petroleum Geology* 28, 1801-1805, **2011**.

[LUN 85] LUNINE J. I., STEVENSON D. J., “Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system”, *Astrophys. J. Supp. Series* 58, 493-531, **1985**.

- [LUS 16] LUSPAY-KUTI A., MOUSIS O., HÄSSIG M., FUSELIER S. A., LUNINE J. I., MARTY B., MANDT K. E., WURZ P., RUBIN M., “The presence of clathrates in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko”, *Sci. Adv.* **2016**.
- [MAK 10] MAKOGON Y. F., “Natural gas hydrates - A promising source of energy”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2 (1), 49–59, **2010**.
- [MAR 10] MARBOEUF U., MOUSIS O., PETIT J.-M., SCHMITT B., “Clathrate hydrates formation in short-period comets”, *ApJ* 708, 812-816, **2010**.
- [MAR 12] MARBOEUF U., SCHMITT B., PETIT J.-M., MOUSIS O., FRAY N., “A cometary nucleus model taking into account all phase changes of water ice: amorphous, crystalline and clathrate”, *A&A* 542, 1-24, **2012**.
- [MAR 64] MARSHALL D. R., SAITO S., KOBAYASHI R., “Hydrates at high pressures: Part I. Methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems”, *AIChE J.* 10, 202-205, **1964**.
- [MAS 10] MASLIN M., OWEN M., BETTS R., DAY S., DUNKLEY JONES T., RIDGWELL A., “Gas hydrates: past and future geohazard?”, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368, 2369-2393, **2010**.
- [MAS 66] MASON B., “Principles of Geochemistry (3rd ed.)”, *John Wiley & Sons, New York*, p. 310, **1966**.
- [MAX 01] MAX M. D., CLIFFORD S. M., “Initiation of Martian outflow channels: related to the dissociation of gas hydrate?”, *Geophys. Res. Lett.* 28 (9), 1787-1790, **2001**.
- [MEI 15] MEINDINYO R.-E. T., SVARTAAS T. M., NORDBØ T. N., BØE R., “Gas hydrate growth estimation based on heat transfer”, *Energy Fuels* 29, 587–594, **2015**.
- [MEK 14] MEKALA P., BUSCH M., MECH D., PATEL R. S., SANGWAI J. S., “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”, *J. Petrol. Sci. Eng.* 122, 1–9, **2014**.
- [MET 21] METAIS C., PETUYA C., ESPERT S., OLLIVIER J., MARTIN-GONDRE L., DESMEDT A., “Nitrogen hydrate cage occupancy and bulk modulus inferred from density functional theory-derived cell parameters”, *J. Phys. Chem. C* 125 (11), 6433-6441, **2021**.
- [MIL 61] MILLER S. L., “The occurrence of gas hydrates in the solar system”, *Chemistry* 47, 1798-1808, **1961**.
- [MOC 06] MOCHIZUKI T., MORI Y. H., “Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries - numerical heat-transfer study”, *J. Cryst. Growth* 290 (2), 642–652, **2006**.
- [MOH 12] MOHEBBI V., NADERIFAR A., BEHBAHANI R.M., MOSHFEGHIAN M., “Investigation of kinetics of methane hydrate formation during isobaric and isochoric processes in an agitated reactor”, *Chem. Eng. Sci.* 76, 58–65, **2012**.
- [MOO 03] MOON C., TAYLOR P. C., RODGER P. M., “Molecular dynamics study of gas hydrate formation”, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4706, **2003**.

- [MOR 98] MORI Y. H., “Clathrate hydrate formation at the interface between liquid CO₂ and water phases – a review of rival models characterizing hydrate films”, *Energy Convers. Manag.* 39, 1537, **1998**.
- [MOR 01] MORI Y. H., “Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates - application of a simplified heat transfer model”, *J. Cryst. Growth* 223, 206–212, **2001**.
- [MOR 03] MORI Y. H., “Recent Advances in Hydrate-based Technologies for Natural gas Storage - A Review”, *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 54 (Suppl.), 1–17, **2003**.
- [MOR 09] MORIDIS G. J., COLLETT T. S., BOSWELL R., KURIHARA M., REAGAN M. T., KOH C., SLOAN E. D. “Toward production from gas hydrates: Current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential”, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12 (05), 745–771, **2009**.
- [MOU 11] MOUSIS O., LUNINE J. I., PICAUD S., CORDIER D., WAITE J. H. Jr, MANDT K. E., “Removal of Titan’s atmospheric noble gases by their sequestration in surface clathrates”, *Astrophys. J. Letters* 740, **2011**.
- [MOU 13] MOUSIS O., CHASSEFIÈRE E., LASUE J., CHEVRIER V., ELWOOD MADDEN M. E., LAKHLIFI A., LUNINE J. I., MONTMESSIN F., PICAUD S., SCHMIDT F., SWINDLE T. D., “Volatile trapping in Martian clathrates”, *Space Sci. Rev.* 174, 213-250, **2013**.
- [MOU 18] MOUSIS O., RONNET T., LUNINE J. I., LUSPAY-KUTI A., MANDT K. E., DANGER G., PAUZAT F., ELLINGER Y., WURZ P., VERNAZZA P., LE SERGEANT D’HENDECOURT L., “Noble gas abundance ratios indicate the agglomeration of 67P/Churyumov-Gerasimenko from warmed-up ice”, *ApJ Lett.* 865, L11, **2018**.
- [MUL 93] MULLIN J. W., *Crystallization, 3rd edition*, Butterworth-Heinmann, Oxford, U.K., **1993**.
- [MUM 09] MUMMA M. J., VILLANUEVA G. L., NOVAK R. E., HEWAGAMA T., BONEV B. P., DISANTI M. A., MANDELL A. M., SMITH D. M., “Strong release of methane on mars in northern summer 2003”, *Science* 323, 1041-1045, **2009**.
- [NAK 98] NAKANO S., MORITOKI M., OHGAKI K., “High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the CO₂ hydrate system”, *J. Chem. Eng. Data* 43, 807-810, **1998**.
- [NAK 99] NAKANO S., MORITOKI M., OHGAKI K., “High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system”, *J. Chem. Eng. Data* 44, 254-257, **1999**.
- [NAM 15] NAMBIAR A., BABU P., LINGA P., “CO₂ capture using the clathrate hydrate process employing cellulose foam as a porous media”, *Can. J. Chem.* 93, 808-814, **2015**.
- [NAS 18] NASHED O., PARTOON B., LAL B., SABIL K. M., SHARIFF A. M., “Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation”, *J. Natural Gas Sci. Engineer.* 55, 452-465, **2018**.
- [NGU 20a] NGUYEN N. N., GALIB M., NGUYEN A. V., “Critical review on gas hydrate formation at solid surfaces and in confined spaces – why and how does interfacial regime matter?”, *Energy Fuels* 34, 6751-6760, **2020**.

- [NGU 20b] NGUYEN T.T., PÉTUYA C., TALAGA D., DESMEDT A., “Promoting the insertion of molecular hydrogen in tetrahydrofuran hydrate with the help of acidic additives”, *Front. Chem.* 8:550862, **2020**.
- [NIE 05] NIEMANN H. B., ATREYA S. K., BAUER S. J., CARIGNAN G. R., DEMICK J. E., FROST R. L., GAUTIER D., HABERMAN J. A., HARPOLD D. N., HUNTEN D. M., ISRAEL G., LUNINE J. I., KASPRZAK W. T., OWEN T. C., PAULKOVICH M., RAULIN F., RAAEN E., WAY S. H., “The abundances of constituents of Titan’s atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe”, *Nature* 438, 779-784, **2005**.
- [NIK 20] NIKITIN V. V., GESER N., DUGAROV A., DUCHKOV A. A., FOKIN M. I., ARKADY DROBCHIK N., SHEVCHENKO P. D., DE CARLO F., MOKSO R., “Dynamic in-situ imaging of methane hydrate formation and self-preservation in porous media”, *Mar. Petrol. Geol.* 115, 104234, **2020**.
- [NIN 15] NING F. L., GLAVATSKIY K., JI Z., KJELSTRUP S., VLUGT T. J. H., "Compressibility, thermal expansion coefficient and heat capacity of CH₄ and CO₂ hydrate mixtures using molecular dynamics simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 2869-2883, **2015**.
- [ORE 69] OREM M. W., ADAMSON A. W., “Physical adsorption of vapor on ice II: n-alkanes”, *J. Colloid Interface Sci.* 31, 278-286, **1969**.
- [ØST 01] ØSTERGAARD K. K., TOHIDI B., BURGASS R. W., DANESH A., TODD A. C., “Hydrate equilibrium data of multicomponent systems in the presence of structure-II and structure-H heavy hydrate formers”, *J. Chem. Eng. Data* 46, 703, **2001**.
- [OWE 77] OWEN T., BIEMANN K., RUSHNECK D. R., BILLER J. E., HOWARTH D. W., LAFLEUR A. L., “The composition of the atmosphere at the surface of Mars”, *J. Geophys. Res.* 82, 4635-4639, **1977**.
- [OWE 92] OWEN T., BAR-NUN A., KLEINFELD I., “Possible cometary origin of heavy noble gases in the atmospheres of Venus, Earth, and Mars”, *Nature* 358, 43–46, **1992**.
- [PAR 11] PARK K.-N., HONG S. Y., LEE J. W., KANG K. C., LEE Y. C., HA M.-G., LEE J. D., “A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B₃⁺)”, *Desalination* 274 (1–3), 91–96, **2011**.
- [PAT 18] PATT A., SIMON J.-M., PICAUD S., SALAZAR J. M., “A grand canonical Monte-Carlo study of the N₂, CO and mixed N₂-CO clathrate hydrates”, *J. Phys. Chem. C* 122, 18432–18444, **2018**.
- [PEF 17] PEFOUTE E., MARTIN-GONDRE L., OLLIVIER J., SOETENS J.-C., RUSSINA M., DESMEDT A., “Modeling the THF clathrate hydrate dynamics by combining molecular dynamics and quasi-elastic neutron scattering”, *Chem. Phys.* 496, 24-34, **2017**.
- [PER 96] PERDEW J. P., BURKE K., ERNZERHOF M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, **1996**.
- [PER 97] PERDEW J. P., BURKE K., ERNZERHOF M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396, **1997**.
- [PET 08] PETERS B., ZIMMERMANN N. E. R., BECKHAM G. T., TESTER J. W., TROUT B. L., “Path sampling calculation of methane diffusivity in natural gas hydrates from a water-vacancy assisted mechanism”, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (51), 17342-17350, **2008**.

- [PET 17a] PETUYA C., « Étude de la stabilité, de l'occupation des cages et de la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz par spectroscopie Raman », *Thèse de l'Université de Bordeaux*, **2017**.
- [PET 17b] PETUYA C., DAMAY F., TALAGA D., DESMEDT A., "Guest partitioning in carbon monoxide by Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* 121, 13798-13802, **2017**.
- [PET 18a] PETUYA C., DAMAY F., CHAZALLON B., BRUNEEL J-L., DESMEDT A., "Guest partitioning and metastability of the nitrogen gas hydrate", *J. Phys. Chem. C* 122, 566-573, **2018**.
- [PET 18b] PETUYA C., DAMAY F., DESPLANCHE S., AUPETIT C., DESMEDT A., "Ageing and Langmuir behavior of the cage occupancy in the nitrogen gas hydrate", *Crystals* 8, 145, **2018**.
- [PET 18c] PETUYA C., DAMAY F., DESPLANCHE S., TALAGA D., DESMEDT A., "Selective trapping of CO₂ gas and cage occupancy in CO₂-N₂ and CO₂-CO mixed gas hydrates", *Chem. Commun.* 54, 4290, **2018**.
- [PET 19] PETUYA C., MARTIN-GONDRE L., AUREL P., DAMAY F., DESMEDT A., "Unraveling the metastability of the SI and SII carbon monoxide hydrate with a combined DFT-neutron diffraction investigation", *J. Chem. Phys.* 150, 184705, **2019**.
- [PIN 13] PIÑERO E., MARQUARDT M., HENSEN C., HAECKEL M., WALLMANN K., "Estimation of the global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions", *Biogeosciences* 10, 959-975, **2013**.
- [PRA 06] PRASAD P. S. R., PRASAD K. S., THAKUR N. K., "FTIR signatures of type-II clathrates of carbon dioxide in natural quartz veins", *Curr. Sci.* 90, 1544-1547, **2006**.
- [PRI 05] PRIETO-BALLESTEROS O., KARGEL J. S., FERNÁNDEZ-SAMPEDRO M., SELSIS F., MARTÍNEZ E. S., HOGENBOOM D. L., "Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor", *Icarus* 177, 491-505, **2005**.
- [PRI 06] PRIETO-BALLESTEROS O., KARGEL J. S., FAIRÉN A. G., FERNÁNDEZ-REMOLAR D. C., DOHM J. M., AMILS R., "Interglacial clathrate destabilization on Mars: Possible contributing source of its atmospheric methane", *Geology* 34, 149-152, **2006**.
- [PRI 11] PRIEST J., SULTANIYA A., CLAYTON C., "Impact of hydrate formation and dissociation on the stiffness of a sand", *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, **2011**.
- [QIN 15] QIN J., KUHS W. F., "Calibration of Raman quantification factors of guest molecules in gas hydrates and their application to gas exchange processes involving N₂", *J. Chem. Eng. Data* 60, 369-375, **2015**.
- [RAD 02] RADHAKRISHNAN R., TROUT B. L., "A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO₂ hydrate clathrates", *J. Chem. Phys.* 117, 1786-1796, **2002**.
- [RAN 17] RANIERI U., KOZA M. M., KUHS W. F., KLOTZ S., FALANTY A., GILLET P., BOVE L. E., "Fast methane diffusion at the interface of two clathrate structures", *Nat. Commun.* 8, 1076, **2017**.
- [ROE 07] ROEX T., NASSIMBENI L. R., WEBER E., "Clathrates with mixed guests", *Chem. Commun.* 11, 1124-1126, **2007**.

- [ROM 10] ROMAN-PEREZ G., MOAIED M., SOLER J. M., YNDURAIN F., “Stability, adsorption and diffusion of CH₄, CO₂ and H₂ in clathrate hydrates”, *PRL* 105, 145901, **2010**.
- [RUF 18] RUFFINE L., BROSETA D., DESMEDT A., “Gas hydrates 2: Geosciences issues and potential industrial applications”, *ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc*, **2018**.
- [RUP 20] RUPPEL C. D., WAITE W. F., “Timescales and processes of methane hydrate formation and breakdown, with application to geologic systems”, *J. Geophysical Research: Solid Earth* 125, e2018JB016459, **2020**.
- [SAL 15] SALAMATIN A. N., FALENTY A., HANSEN T. C., KUHS W. F., “Guest migration revealed in CO₂ clathrate hydrates”, *Energy Fuels* 29, 5681-5691, **2015**.
- [SAS 03] SASAKI S., HORI S., KUME T., SHIMIZU H., “Microscopic observation and in situ Raman scattering studies on high-pressure phase transformations of a synthetic nitrogen hydrate”, *J. Chem. Phys.* 118, 7892-789, **2003**.
- [SCH 12] SCHERER G. W., ZHANG J., THOMAS J. J., “Nucleation and growth models for hydration of cement”, *Cement and Concrete Research* 42, 982-993, **2012**.
- [SEO 01] SEO Y.-T., LEE H., “Multi-phase hydrate equilibria of the ternary carbon dioxide, methane, and water mixtures”, *J. Phys. Chem. B* 105, 10084-10090, **2001**.
- [SEO 04] SEO Y.-T., LEE H., “Structure and guest distribution of the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrates as revealed by X-ray diffraction and ¹³C NMR spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B* 108, 530-534, **2004**.
- [SEO 13] SEOL J., LEE H., “Natural gas hydrate as a potential energy resource. From occurrence to production”, *Korean J. Chem. Eng.* 30, 771-786, **2013**.
- [SES 01] SESHADRI K., WILDER J. W., SMITH D. H., “Measurements of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica gels with different pore-size distributions”, *J. Phys. Chem. B* 105, 13, 2627-2631, **2001**.
- [SHI 02] SHIMIZU H., KUMAZAKI T., KUME T., SASAKI S., “In-situ observations of high-pressure phase transformations in a synthetic methane hydrate”, *J. Phys. Chem. B* 106, 30-33, **2002**.
- [SHI 13] SHI X. J., ZHANG P., “A comparative study of different methods for the generation of tetra-n-butyl ammonium bromide clathrate hydrate slurry in a cold storage air-conditioning system”, *Appl. Energy* 112, 1393-1402, **2013**.
- [SIA 15] SIANGSAI A., RANGSUNVIGIT P., KITTYANAN B., KULPRATHIPANJA S., LINGA P., “Investigation on the roles of activated carbon particle sizes on methane hydrate formation and dissociation”, *Chem. Eng. Sci.* 126, 383-389, **2015**.
- [SKO 94] SKOVBORG P., RASMUSSEN P., “A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates”, *Chem. Eng. Sci.* 49 (8), 1131-1143, **1994**.
- [SLO 98] SLOAN E.D., “Gas hydrates: review of physical/chemical properties”, *Energy & Fuels* 12, 191-196, **1998**.
- [SLO 91] SLOAN E. D., FLEYFEL F., “A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice”, *AIChE J.* 37, 1281-1292, **1991**.

- [SLO 08] SLOAN E. D., KOH C. A., “Clathrate hydrates of natural gases”, 3rd ed. Taylor & Francis-CRC Press: Boca Raton, FL, **2008**.
- [SON 15] SONG Y., WANG S., YANG M., LIU W., ZHAO J., WANG S., “MRI measurements of CO₂-CH₄ hydrate formation and dissociation in porous media”, *Fuel* 140, 126-135, **2015**.
- [STA 03] STAYKOVA D. K., KUHS W. F., SALAMATIN A. N., HANSEN T., “Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model”, *J. Phys. Chem. B* 107, 10299–10311, **2003**.
- [STE 98] STERN L. A., KIRBY S. H., DURHAM W. B., “Polycrystalline methane hydrate: Synthesis from superheated ice, and low temperature mechanical properties”, *Energy Fuels* 12, 201 – 211, **1998**.
- [STO 14] STOCKER T. F., QIN D., PLATTNER G.-K., TIGNOR M. M. B., ALLEN S. K., BOSCHUNG J., NAUELS A., XIA Y., BEX V., MIDGLEY P. M., “Climate change 2013: The physical science basis. Working group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change”, Cambridge University press. NB : rapport 2014 du GIEC.
- [SUG 02] SUGAHARA K., TANAKA Y., SUGAHARA T., OHGAKI K., “Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal”, *J. Supramol. Chem.* 2, 365-368, **2002**.
- [SUM 97] SUM A. K., BURRUSS R. C., SLOAN E. D., “Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B* 101, 7371-7377, **1997**.
- [SUN 03] SUN Z. G., WANG R., MA R., GUO K., FAN S., “Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters”, *Energy Convers. Manage.* 44 (17), 2733–2742, **2003**.
- [SUN 14] SUN S.-C., LIU C.-L., YE Y.-G., LIU Y.-F., “Phase behavior of methane hydrate in silica sand”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 69, 118–124, **2014**.
- [SUS 07] SUSILO R., RIPMEESTER J. A., ENGLEZOS P., “Methane conversion rate into structure H hydrate crystals from ice”, *AIChE J.* 53 (9), 2451-2460, **2007**.
- [TAK 00] TAKEYA S., HONDOH T., UCHIDA T., “In situ observation of CO₂ hydrate by X-ray diffraction”, *Annals N.Y. Acad. Sci.*, **2000**.
- [TAK 16] TAKEYA S., NAKANO K., THAMMAWONG M., UMEDA H., YONEYAMA A., TAKEDA T., HYODO K., MATSUO S., “CO₂ processing and hydration of fruit and vegetable tissues by clathrate hydrate formation”, *Food Chem.* 205, 122–128, **2016**.
- [TAY 07] TAYLOR C. J., MILLER K. T., KOH C. A., SLOAN E. D., “Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface”, *Chem. Eng. Sci.* 62, 6524-6533, **2007**.
- [THO 03] THOMAS S., DAWE R. A., “Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use”, *Energy* 28 (14), 1461–1477, **2003**.
- [THO 08] THOMAS C., PICAUD S., MOUSIS O., BALLENEGGER V., “A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan”, *Planet. Space Sci.* 56, 1607-1617, **2008**.
- [THO 09] THOMAS C., MOUSIS O., PICAUD S., BALLENEGGER V., “Variability of the methane trapping in Martian surface clathrates”, *Planet. Space Sci.* 57, 42-47, **2009**.

- [TOB 06] TOBIE G., LUNINE J. I., SOTIN C., “Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan”, *Nature* 440, 61-64, **2006**.
- [TOH 01] TOHIDI B., ANDERSON R., CLENNELL M. B., BURGASS R. W., BIDERKAB A. B., “Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels”, *Geology* 29, 867–870, **2001**.
- [TSI 07] TSIMPANOIANNIS I. N., LICHTNER P. C., “Parametric study of methane hydrate dissociation in oceanic sediments driven by thermal stimulation”, *J. Petroleum Sci. Engineering* 56, 165-175, **2007**.
- [TUR 09] TURNER D. J., MILLER K. T., SLOAN E. D., “Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions”, *Chem. Eng. Sci.* 64, 3996–4004, **2009**.
- [UCH 99] UCHIDA T., EBINUMA T., KAWABATA J., NARITA H., “Microscopic observations of formation processes of clathrate hydrate films at an interface between water and carbon dioxide”, *J. Cryst. Growth* 204, 348–356, **1999**.
- [UCH 02] 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”, *J. Phys. Chem. B* 106, 820–826, **2002**.
- [UCH 05] UCHIDA T., IKEDA I. Y., TAKEYA S., KAMATA Y., OHMURA R., NAGAO J., ZATSEPINA O. Y., BUFFETT B. A., “Kinetics and stability of CH₄-CO₂ mixed gas hydrates during formation and long-term storage”, *Chem. Phys. Chem.* 6, 646 – 654, **2005**.
- [UDA 01] UDACHIN K. A., RATCLIFFE C. I., RIPMEESTER J. A., “Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements”, *Journal of Physical Chemistry B* 105, 4200-4204, **2001**.
- [UDD 14] UDDEN J. A., “Mechanical composition of clastic sediments”, *Geological Society of America, Bulletin*, 25, 655–744, **1914**.
- [VAN 01a] VAN KLAVEREN E. P., MICHELS J. P. J., SCHOUTEN J. A., KLUG D. D., TSE J. S., “Stability and doubly occupied N₂ clathrate hydrates investigated by molecular dynamics simulations” *J. Chem. Phys.* 114, 5745, **2001**.
- [VAN 01b] VAN KLAVEREN E. P., MICHELS J. P. J., SCHOUTEN J. A., KLUG D. D., TSE J. S., “Molecular dynamics simulation study of the properties of doubly occupied N₂ clathrate hydrates”, *J. Chem. Phys.* 115, 10500, **2001**.
- [VEL 14] VELUSWAMY H. P., KUMAR R., LINGA P., “Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions”, *Appl. Energy* 122, 112–132, **2014**.
- [VEL 16a] VELUSWAMY H. P., WONG A. J. H., BABU P., KUMAR R., KULPRATHIPANJA S., RANGSUNVIGIT P., LINGA P., “Rapid methane hydrate formation to develop a cost-effective large-scale energy storage system”, *Chem. Eng. J.* 290, 161–173, **2016**.
- [VEL 16b] VELUSWAMY H. P., KUMAR S., KUMAR R., RANGSUNVIGIT P., LINGA P., “Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: Application to natural gas storage”, *Fuel* 182, 907–919, **2016**.

- [VEL 20] VELUSWAMY H. P., BHATTACHARJEE G., LIAO J., LINGA P., “Macroscopic kinetic investigations on mixed natural gas hydrate formation for gas storage application”, *Energy Fuels* 34, 15257-15269, **2020**.
- [VID 16] VIDAL-VIDAL A., PEREZ-RODRIGUEZ M., PIÑEIRO M. M., “Direct transition mechanism for molecular diffusion in gas hydrates”, *RSC Adv.* 6, 1966, **2016**.
- [VLA 16] Vlastic T. M., Servio P., Rey A. D., “Atomistic modeling of structure II gas hydrate mechanics: compressibility and equations of state”, *AIP Advances* 6, 085317(1-12), **2016**.
- [VON 49] VON STACKELBERG M., “Feste gas hydrate”, *Naturwissenschaften* 36, 327–359, **1949**.
- [WAI 09] WAITE W. F., SANTAMARINA J. C., CORTES D. D., BUGAN B., ESPINOZA D. N., GERMAINE J., JANG J., JUNG J. W., KNEAFSEY T. J., SHIN H., SOGA K., WINTERS W. J., YUN T.-S., “Physical properties of hydrate-bearing sediments”, *Rev. Geophys.* 47, RG4003, **2009**.
- [WAL 12] WALLMANN K., PINERO E., BURWICZ E., HAECKEL M., HENSEN C., DALE A., RUEPKE L., “The global inventory of methane hydrate in marine sediments: A theoretical approach”, *Energies* 5 (7), 2449-2498, **2012**.
- [WAN 02] WANG X., SCHULTZ A. J., HALPERN Y., “Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice”, *J. Phys. Chem. A* 106, 7304–7309, **2002**.
- [WAN 16] 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* 145, 565-572, **2016**.
- [WEN 22] WENTWORTH C. K., “A scale of grade and class terms for clastic sediments”, *Journal of Geology* 30, 377–392, **1922**.
- [WIN 13] WINKLER H.G., “Petrogenesis of metamorphic rocks”, *Springer Science & Business Media*, **2013**.
- [XU 15] XU C. G., LI X. S., “Research progress on methane production from natural gas hydrates”, *RSC Adv.* 5 (67), 54672–54699, **2015**.
- [YAA 62] YAALON D. H., “Mineral composition of average shale”, *Clay Mineral Bull.* 5, 31-36, **1962**.
- [YAN 16a] YAN K.-F., LI X.-S., CHEN Z.-Y., XIA Z.-M., XU C.-G., ZHANG Z., “Molecular dynamics simulation of the crystal nucleation and growth behavior of methane hydrate in the presence of the surface and nanopores of porous sediment”, *Langmuir* 32 (31), 7975–7984, **2016**.
- [YAN 16b] YANG L., FALENTY A., CHAOUACHI M., HABERTHÜR D., KUHS W. F., “Synchrotron X-ray computed microtomography study on gas hydrate decomposition in a sedimentary matrix”, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 17, 3717-3732, **2016**.
- [YAN 16c] YANG S. H. B., BABU P., CHUA S. F. S., LINGA P., “Carbon dioxide hydrate kinetics in porous media with and without salts”, *Applied Energy* 162, 1131-1140, **2016**.
- [YAN 19] YANG L., LIU Y., ZHANG H., XIAO B., GUO X., WEI R., XU L., SUN L., YU B., LENG S., LI Y., “The status of exploitation techniques of natural gas hydrate”, *Chinese J. Chem. Engineering* 27, 2133-2147, **2019**.

[YEO 09] YEON S.-H., SEOL J., SEO Y.-J., PARK Y., KOH D.-Y., PARK K.-P., HUH D.-G., LEE J., LEE H., “Effect of interlayer ions on methane hydrate formation in clay sediments”, *J. Phys. Chem. Lett. B* 113, 1245-1248, **2009**.

[YEO 11] YEON S.-H., SEOL J., KOH D.-Y., SEO Y.-J., PARK K.-P., HUH D.-G., LEE J., LEE H., “Abnormal methane occupancy of natural gas hydrates in deep sea floor sediments”, *Energy & Environ. Sci.* 4, 421-424, **2011**.

[YIN 18] YIN Z., KHURANA M., TAN H. K., LINGA P., “A review of gas hydrate growth kinetic models”, *Chemical Engineering Journal* 342, 9–29, **2018**.

[YOO 04] YOON J.-H., KAWAMURA T., YAMAMOTO Y., KOMAI T., "Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate: in-situ Raman spectroscopic observations", *J. Phys. Chem. A* 108, 5057-5059, **2004**.

[YOO 06] YOON J.-H., KAWAMURA T., OHTAKE M., TAKEYA S., KOMAI T., YAMAMOTO Y., EMI H., KOHARA M., TANAKA S., TAKANO O., UCHIDA K., “Highly selective encaging of carbon dioxide molecules in the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrate at low temperatures” *J. Phys. Chem. B* 110, 17595-17599, **2006**.

[YUA 13] YUAN Q., SUN C.-Y., LIU B., WANG X., MA Z.-W., MA Q.-L., YANG L.-Y., CHEN G.-J., LI Q.-P., LI S., ZHANG K., “Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO₂”, *Energy Conv. Manag.* 67, 257-264, **2013**.

[YUN 07] YUN T. S., SANTAMARINA J. C., RUPPEL C., “Mechanical properties of sand, silt and clay containing tetrahydrofuran hydrate”, *J. Geophys. Res.* 112, B04106, **2007**.

[ZAN 19] ZANG X., WAN L., LIANG D., “Investigation of the hydrate formation process in fine sediments by a binary CO₂/N₂ gas mixture”, *Chinese J. Chem. Engineering* 27, 2157-2163, **2019**.

[ZAN 12] ZANJANI N. G., MOGHADDAM A. Z., NAZARI K., MOHAMMAD-TAHERI M., “Increasing the storage capacity and selectivity in the formation of natural gas hydrates using porous media”, *Chem. Eng. Technol.* 35, 1973-1980, **2012**.

[ZAT 97] ZATSEPINA O. Y., BUFFETT B. A., “Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep-sea floor”, *Geophys. Res. Lett.* 24, 1567–1570, **1997**.

[ZAT 01] ZATSEPINA O. Y., BUFFETT B. A., “Experimental study of the stability of CO₂-hydrate in a porous medium”, *Fluid Phase Equilibria* 192, 85–102, **2001**.

[ZHA 15] ZHAO J., YANG L., LIU Y., SONG Y., “Microstructural characteristics of natural gas hydrates hosted in various sand sediments”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 22632, **2015**.

[ZHA 20] ZHAO J., LIANG H., YANG L., ZHANG X., SONG Y., SUM A. K., “Growth kinetics and gas diffusion in formation of gas hydrates from ice”, *J. Phys. Chem. C* 124, 12999–13007, **2020**.

[ZHO 12] ZHONG D., ENGLEZOS P., “Methane separation from coal mine methane gas by tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate formation”, *Energy Fuels* 26 (4), 2098–2106, **2012**.

[ZHO 13] Zhong D. L., Daraboina N., Englezos P., “Recovery of CH₄ from coal mine model gas mixture (CH₄/N₂) by hydrate crystallization in the presence of cyclopentane”, *Fuel* 106, 425–430, **2013**.

[ZHU 14] ZHU J., DU S., YU X., ZHANG J., XU H., VOGEL S. C., GERMANN T. C., FRANCISCO J. S., IZUMI F., MOMMA K., KAWAMURA Y., JIN C., ZHAO Y., “Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate”, *Nat. Commun.* 5, 1-9, **2014**.

Mots clés : Hydrates de gaz, dioxyde de carbone, azote, méthane, sédiments, billes de silice, cinétique de formation, stabilité structurale, sélectivité moléculaire, étude *in situ*, spectroscopie Raman, diffraction des neutrons, simulations DFT.

Résumé : Les clathrate hydrates de gaz sont des solides cristallins nanoporeux, constitués de molécules d'eau arrangées sous forme de cages dans lesquelles sont encapsulées des espèces moléculaires gazeuses. Du fait de leur abondance terrestre, les clathrate hydrates représentent une opportunité en tant que source énergétique primaire pour le futur. Ils jouent également un rôle clef dans les scénarii de formation planétaire et cométaire. Une observation commune aux clathrate hydrates d'origine terrestre et extraterrestre, est qu'ils sont principalement et naturellement formés en présence de sédiments ou impuretés minérales. L'impact de ces impuretés minérales sur les propriétés physico-chimiques des clathrate hydrates (sélectivité des gaz piégés, stabilité, cinétique de formation, etc...) constitue un enjeu primordial pour suivre l'évolution de l'abondance des espèces participant à la composition des dépôts d'hydrates sur Terre et dans les corps extraterrestres. La morphologie et la distribution des clathrate hydrates dépendant des propriétés (chimiques, granulométriques, etc.) de leur milieu naturel, la compréhension - à un niveau fondamental - de la sélectivité, de la thermodynamique, des mécanismes de formation et dissociation sur et au sein de minéraux est cruciale.

C'est dans ce cadre de recherche fondamentale que s'inscrit ce travail de doctorat. Des hydrates ont été synthétisés à partir de mélanges de CO₂, N₂ et CH₄ en présence de billes de silice, un substitut au milieu naturel des hydrates. Des calculs de chimie quantique dans l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés sur des hydrates purs de CO₂ et N₂. Cette étude a permis de révéler l'influence de l'occupation des cages sur la stabilité structurale des différents types d'hydrates formés. La diffraction des neutrons sur poudre a permis de suivre *in situ* la formation de ces systèmes dans des conditions de pression et de température mimant leur environnement naturel : une forte influence de la taille des particules sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates est révélée. La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la sélectivité moléculaire au sein d'hydrates mixtes (co-incluant plusieurs espèces) en présence de ces mêmes particules sédimentaires et les résultats tendent à montrer que ces dernières influencent également la sélectivité, par comparaison avec des systèmes formés sans analogues sédimentaires. L'ensemble de ces résultats originaux ouvre ainsi de nouvelles perspectives tant appliquées (séparation de gaz, promoteur cinétique), que fondamentales (hydrates en milieu naturel).

Keywords: Gas hydrates, carbon dioxide, nitrogen, methane, sediments, silica beads, formation kinetics, structural stability, molecular selectivity, *in situ* investigation, Raman spectroscopy, neutron diffraction, DFT simulations.

Abstract: Gas clathrate hydrates are nanoporous crystalline solids composed of hydrogen-bonded water molecules forming cages within which gaseous guest molecules are encapsulated. Clathrate hydrates are considered to be pivotal ingredients due to their natural occurrence. They constitute a great part of the Earth's seafloor sediments but are also involved as a byproduct in gas and oil pipeline blockages. They are also known to play a role in extraterrestrial planetary and cometary formation scenarii. A very important observation common to both terrestrial and extraterrestrial clathrate hydrates is that they are predominantly and naturally formed in the presence of porous dusty ice media, possibly enriched in minerals, hydrated salts and/or sediments. The impact of these mineral impurities onto the physical-chemistry properties of clathrate hydrates (trapped-gas selectivity, thermodynamic promotion or kinetics modification) is of prime importance to track the evolution of the abundances of species taking part in the compositions of hydrate-bearing deposits on Earth and on extraterrestrial bodies. Since the hydrate morphology and distribution both depend on the medium property (chemical composition, hydrophobicity, pore space, bulk stiffness), a fundamental understanding of the hydrate selectivity, thermodynamics, formation and dissociation mechanisms onto/into mineral-like media appears to be crucial.

This PhD work falls in that research context. Mixtures of CO₂, N₂ and CH₄ gases were used to synthesize hydrates in the presence of silica beads, used as surrogates for the natural hydrate environment. Quantum chemistry calculations (in the Density Functional Theory approximation) were performed on pure CO₂ and N₂ hydrates: this study revealed how cage occupancy influences the structural stability of the various types of formed hydrates. Powder neutron diffraction yields the formation of these systems to be followed *in situ*, i.e., under pressures and temperatures mimicking natural environments. It reveals a strong influence of sedimentary particle size on the hydrate formation kinetics. Raman spectroscopy was used to study the molecular selectivity within mixed hydrates (co-including several species) in the presence of the sedimentary particles and it is showed that the latter ones also influence the selectivity, in comparison with systems formed without sedimentary surrogates. This whole set of results open up new opportunities on both applied (gas separation, kinetic promoter) and fundamental (hydrates in natural environments) aspects.