

## Transferts thermique / masse dans un milieu poreux partiellement saturé en hydrates de méthane

Nicolas Tonnet, Jean-Michel Herri, Frédéric Gruy

*Ecole des Mines (SPIN-GENERIC)*

*158, cours Fauriel*

*42000 St-ETIENNE*

[tonnet@emse.fr](mailto:tonnet@emse.fr)

### Résumé :

*Les gisements de méthane hydratifiés pourraient représenter une ressource énergétique crédible dans les prochaines années. Ces composés solides, formés de gaz et d'eau, sont présents dans les sédiments marins ou continentaux dans des proportions supérieures aux réserves connues de pétrole, gaz et charbon.*

*La fusion de ces composés pour produire du gaz entraîne des mouvements de fluide et des effets thermiques importants. Etant en présence d'un milieu poreux, des gradients de pression peuvent apparaître et perturber la cinétique de dissociation : il est donc capital de prendre en compte l'écoulement des fluides dans ce milieu.*

*Nous présentons une vision globale de la dissociation des hydrates de méthane dans un milieu poreux partiellement saturé selon deux points de vue bien distincts : une vision « numérique » avec un modèle à l'appui et une « expérimentale » avec des résultats de dissociation.*

### Abstract :

*The methane hydrate bearing sediments could represent a credible energy resource in the next years. These solid compounds, composed of water and gas, are indeed present in the marine or continental sediments in amount higher than the known reserves of oil, gas and coal.*

*The dissociation of these compounds to produce gas involves significant movements of fluid and thermal effects. To evaluate the productibility of such fields, one needs to model thermal and mass transfers : pressure gradients can appear in the sediment and disturb dissociation. The difficulty consists in taking into account a mobile boundary between the solid which melts and the remainder of the sediment.*

*We present a global vision of methane hydrate dissociation in a sediment core partially saturated in methane hydrate according to two points of view : a "numerical" vision with a model and an "experimental" one with results of dissociation.*

**Mots-clefs : hydrate , dissociation , transfert de masse.**

### 1 Introduction

La récupération du méthane piégé dans des couches sédimentaires sous forme d'hydrates fait l'objet de nombreuses études théoriques, expérimentales voire pilotes. La dissociation de ces hydrates se révèle être l'étape clé de ce procédé et nécessite de comprendre précisément les phénomènes mis en jeu.

La dissociation, étape au cours de laquelle les hydrates fondent pour libérer de l'eau liquide et du méthane dissous ou gazeux est principalement gouvernée par des transferts thermiques. Cependant, étant au cœur d'une matrice sédimentaire, on peut légitimement se demander si d'autres transferts peuvent limiter la vitesse de dissociation : les transferts de masse (dus à la présence d'eau et de gaz dans ce milieu poreux) peuvent-ils influencer sur cette dissociation ?

Le travail présenté ici est une double approche numérique, et expérimentale, pour identifier le rôle des transferts de matière sur la vitesse de dissociation. Il s'agit donc d'une étude sur le couplage entre transferts thermiques et massiques.

## 2 Modèle de dissociation des hydrates

Cette partie présente un modèle 2D (généralisable 3D) multiphasique multi-composants dans lequel l'écoulement diphasique (eau, gaz) ainsi que le transfert thermique au cœur du sédiment sont considérés.

### 2.1 Système étudié

Notre système se compose de trois phases (liquide, gaz et hydrate) dans lesquelles on retrouve de l'eau et du méthane. L'équilibre local thermique est considéré du fait de vitesses d'écoulement faibles et de l'équilibre chimique. Les effets capillaires sont négligés dans le milieu poreux (taille de pores trop grandes  $> 150 \mu\text{m}$ , (Anderson *et al.*, 2001)).

Une carotte sédimentaire partiellement saturée en hydrates de méthane est prise en compte. On applique une dépressurisation (ou un réchauffement) afin d'amorcer la dissociation des hydrates : les hydrates se dissocient et libèrent de l'eau liquide et du méthane soit gazeux soit dissout (Fig.1). La libération de ces deux composés ayant lieu dans un milieu poreux, des gradients de pression peuvent apparaître, influencer sur la dissociation et engendrer des gradients de température : la dissociation peut donc se faire de façon hétérogène dans la carotte. Tous les phénomènes entre phases doivent être pris en compte dans notre modèle numérique (Fig.2). Les deux méthodes d'amorçage sont étudiées afin de comparer leurs effets sur le temps de dissociation et la production de méthane.

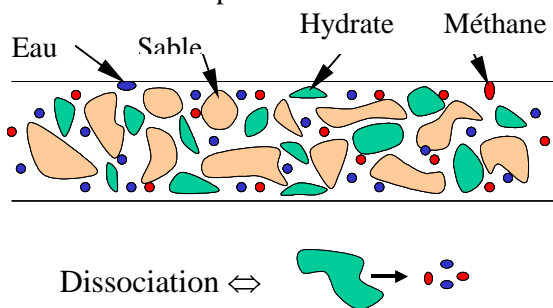


Fig.1 – Système physique et phénomène de dissociation

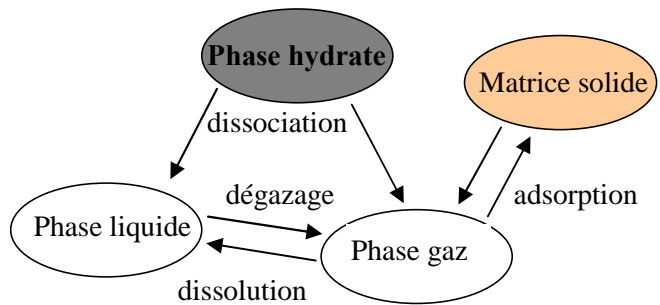


Fig. 2 – Interaction entre phases

### 2.2 Modèle numérique et exemple de résolution

Afin de définir correctement et en totalité le système, la définition de « variables primaires » est nécessaire dans le milieu poreux où deux zones bien distinctes coexistent : une zone dans laquelle les hydrates sont présents (en cours ou en attente de dissociation) et une zone où il n'y a plus d'hydrates ; ainsi, selon la zone dans laquelle nous nous situons, le nombre de variables primaires sera différent. Pour la zone de dissociation (où il y a des hydrates), quatre variables sont suffisantes : température, pression et saturations en hydrate et eau (qui correspondent aux fractions volumiques). Une des difficultés est de bien prendre en compte l'évolution de la frontière « mobile » entre ces deux zones.

La cinétique de dissociation des hydrates de méthane se traduit par l'équation (1) donnant la quantité d'hydrates dissociés en fonction de la pression dans le milieu poreux et de la température aux bords (Kim *et al.*, 1987) :

$$\gamma_H = -\frac{dn_H}{dt} = k_d A_s (f_e - f) \quad (1)$$

$\gamma_H$  est le nombre de moles de gaz dissocié au cours du temps ( $\text{mol.s}^{-1}$ ),  $n_H$  le nombre de moles de gaz dans la phase hydrate (mol),  $f$  la fugacité du gaz (bar),  $f_e$  la fugacité à l'équilibre (bar),  $k_d$  la variable de dissociation et  $A_s$  une variable géométrique ( $\text{m}^2$ ).

Le modèle se compose de quatre équations conservatives qui permettent de prévoir l'avancée du système au cours du temps :

- ✓ conservation massique pour chaque composant (eau, gaz et hydrate) : utilisation de la loi de Darcy polyphasique pour caractériser l'écoulement multiphasique (eau et gaz) au sein du milieu poreux (introduction des perméabilités relatives).
- ✓ conservation énergétique (hypothèse d'équilibre local thermique) : dans un volume élémentaire, une équation d'équilibre de l'énergie thermique est écrite en considérant toutes les phases.

Concernant la discrétisation spatiale, l'intégration sur un volume de contrôle et l'utilisation d'une méthode aux Volumes Finis est nécessaire afin d'assurer la convergence. Ainsi, la méthode CVFE (Control Volume Finite Element) est utilisée, combinée à un schéma « up-wind » pour les termes convectifs (Holstad, 2001). Pour la discrétisation en temps, une méthode totalement implicite est utilisée.

La résolution numérique se fait à l'aide d'une méthode de type Newton-Raphson ; l'algorithme inexact de Newton, combinée au solveur GMRES avec redémarrage et approximation de la Jacobienne, est programmé : augmentation du pas de temps et accélération de la convergence.

Les calculs sont effectués pour des carottes sédimentaires (géométrie cylindrique) dont la température à la paroi et la pression aux bords du cylindre sont fixées par l'utilisateur. Les résultats donnés ici sont obtenus pour une carotte de 10 cm de long et de 10 mm de diamètre partiellement saturée en hydrates de méthane ( $S_h = 0.9$ ). L'impact de la dépressurisation (ou du réchauffement) sur le temps de dissociation est clairement mis en évidence (Tab.1 ; les intensités et durées de réchauffage et de dépressurisation sont données : par exemple, pour le réchauffage, on augmente la température de la paroi de 2K avec un rampe de montée de 120 s) ; la perméabilité du milieu poreux joue également un rôle prépondérant dans la cinétique de dissociation des hydrates de méthane, limitant les transferts massiques au cœur du sédiment pendant cette étape et ralentissant donc la cinétique.

	Chauffage	Dépressurisation		Mélange
<b>Perméabilité</b>	2 K en 120 s	0,3 MPa en 120 s	0,6 MPa en 120s	0,3 MPa en 120 s 2 K en 120 s
1e-14 m <sup>2</sup>	78 min	155 min	77 min	45 min
1e-16 m <sup>2</sup>	86 min	167 min	86 min	50 min
1e-18 m <sup>2</sup>	95 min	188 min	95 min	56 min

Tableau 1 - Temps de dissociation d'une carotte sédimentaire en fonction de la perméabilité absolue du sédiment.

Les figures présentées ci-dessous sont des figures 2D (longueur\*diamètre) obtenues après une coupe longitudinale de la carotte sédimentaire (section rectangulaire) ; de plus, l'échelle n'est pas la même par souci de lisibilité. Tous les graphes (Fig.3-4) admettent deux symétries : une symétrie longitudinale due à la symétrie du procédé de dissociation (ici une dépressurisation) et au fait que nous négligeons les effets de la gravité et une symétrie radiale conséquence de l'uniformité des conditions initiales et aux bords. Pour la pression, la température et les saturations dans la carotte, des inhomogénéités apparaissent clairement au cours de la dissociation bien que les conditions initiales sont homogènes dans tout le domaine. Les gradients radiaux pour la saturation en hydrates et la température s'expliquent par le phénomène de dissociation à « cœur rétrécissant » dû au transferts thermiques radiaux entre les frontières (plus chaudes) et le cœur du sédiment (Davies *et al.*, 2006 ; Nguyen, 2005) ; en effet, quand la dissociation est amorcée, les hydrates de méthane sont déstabilisés et tendent vers un point d'équilibre par un abaissement de la température en leur sein : comme les frontières restent à la même température, un transfert thermique radial apparaît et génère ces hétérogénéités (les hydrates proches de la paroi « reçoivent » les premiers la chaleur et se

dissocient donc avant ceux au centre). Cependant, un gradient longitudinal apparaît également suite à la présence d'une matrice poreuse ; deux phénomènes vont se combiner pour l'expliquer :

- la carotte étant partiellement saturée en hydrates, la dépressurisation ne peut pas se transmettre immédiatement dans tout le domaine, elle se limite tout d'abord aux extrémités et la dissociation va donc commencer principalement à ses bords.

- les hydrates, en se dissociant, libèrent de l'eau liquide et du méthane gazeux au sein de la matrice poreuse ; cette libération peut causer une augmentation locale de la pression et donc des gradients de pression (selon la perméabilité du sédiment) ; ceux-ci influent sur la force motrice de la dissociation et peuvent la ralentir dans les zones centrales de la carotte.

De plus, la réaction de dissociation étant endothermique, la température est plus importante dans les régions où les hydrates n'ont pas encore ou juste commencés à se dissocier, c'est à dire dans les zones centrales de la carotte. Ces gradients et hétérogénéités sont observables et ne peuvent être négligés pour des carottes dont le rapport longueur/diamètre est supérieur à 10. Enfin, la perméabilité absolue  $K$  du sédiment a tendance, en diminuant, à accentuer ces gradients au sein du sédiment.

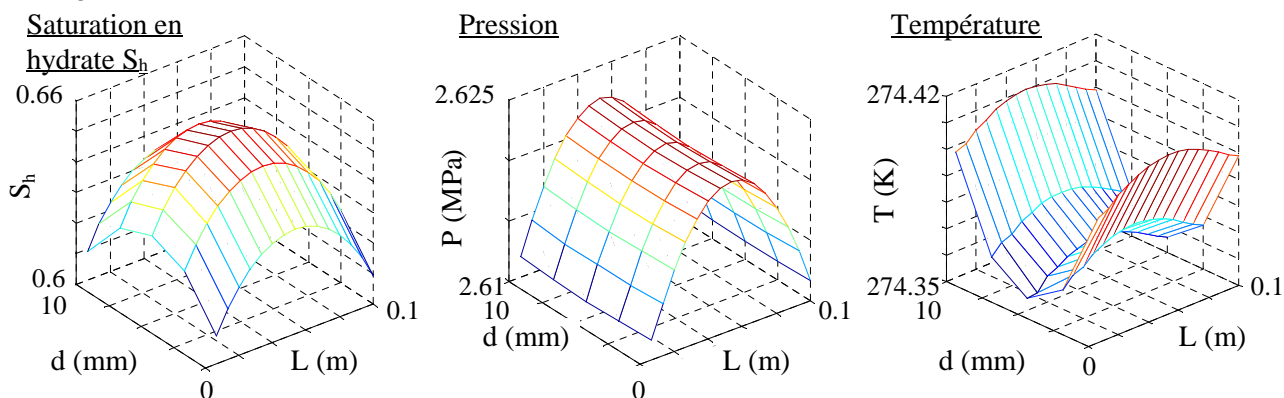


Fig. 3 - Saturation en hydrate, pression et température dans la carotte à  $t = 23$  min pour une dépressurisation symétrique de 0.6 MPa.

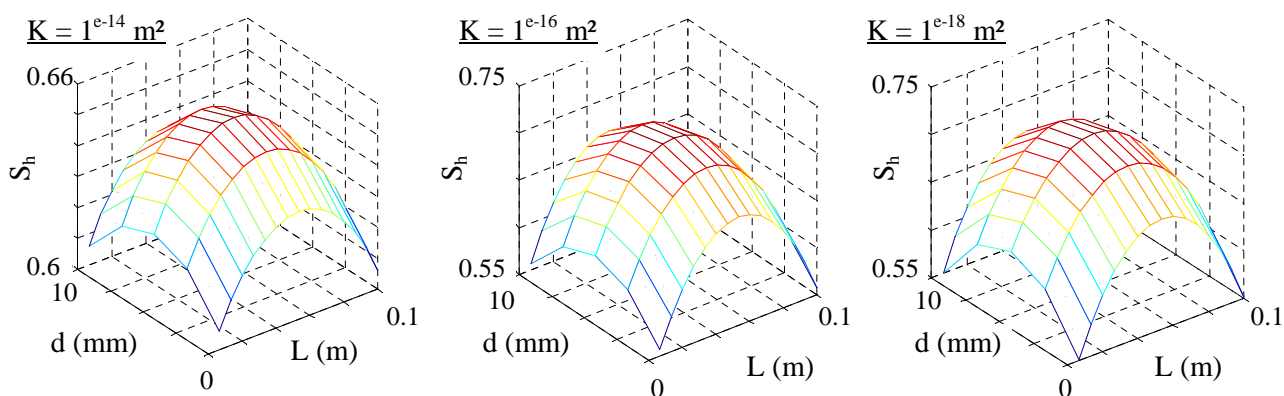


Fig. 4 - Influence de la perméabilité absolue  $K$  du sédiment sur la saturation en hydrate dans la carotte à  $t = 23$  min.

### 3 Outil expérimental

Le modèle numérique a donc permis de mieux comprendre et surtout de visualiser les différents phénomènes observables et mesurables au cours de la dissociation d'hydrates sédimentaires. A l'aide de ces calculs, le dimensionnement d'un outil expérimental est donc

possible : les gradients de température et de pression vont être mesurables expérimentalement et des courbes de cinétique de dissociation sont obtenues.

### 3.1 Schéma et procédé

L'objectif premier de cette expérience est de suivre l'évolution dans le temps de la dissociation des hydrates de méthane ; des zones sédimentaires sont donc mises en place dans lesquelles nous allons former des hydrates. La figure 5 donne une vision globale de l'expérience : les zones sédimentaires présentent le plus d'intérêt. Le système est composé de cinq zones sédimentaires, en série, en tube Inox de 1 pouce de diamètre dont la longueur varie entre 20 cm et 1 m (zones contrôlées en température de paroi par une double enveloppe). Afin de suivre l'évolution de la dissociation et les éventuels gradients, des capteurs de pression sont installés entre chaque section sédimentaire ; pour le suivi de la température, un système de bouchon en Téflon, équipé de filtres de différentes tailles de mailles (100 et 150  $\mu\text{m}$ ) a été mis en place afin de permettre aux sondes pt100 de plonger au cœur du sédiment et d'enregistrer l'évolution de la température en son sein et non uniquement aux bords. La pression est régulée à l'une des extrémités du système des carottes, mises en série. Une électrovanne déverse le méthane vers des ballasts. La pression de ces ballasts est mesurée et permet de calculer la quantité de méthane dissocié.

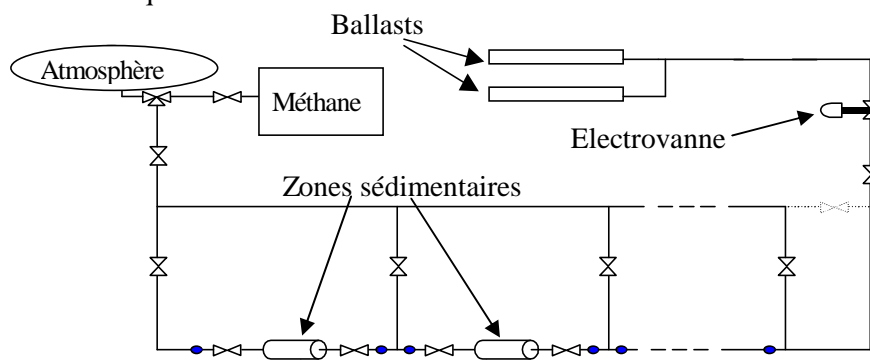


Fig.5 - Schéma de l'expérience

Le protocole expérimental se décompose en deux parties bien distinctes : tout d'abord, la formation des hydrates de méthane dans le sédiment (attente d'une journée avec un excès de méthane pour être sûr que la formation est achevée) puis la dissociation de ceux-ci (soit par réchauffage soit par dépressurisation) avec la récupération du méthane dissocié dans le ballast.

### 3.2 Résultats et interprétations

Le cœur de notre étude expérimental est de pouvoir distinguer et mettre en avant le(s) paramètre(s) influant sur la dissociation. Deux types de sédiment sont utilisés au cours de nos expériences que nous nommerons 1 et 2 : la taille moyenne de grains est de 250  $\mu\text{m}$  pour le sédiment 1 (sable russe) et de 150  $\mu\text{m}$  pour le sédiment 2 (silice) ; la porosité de ces deux milieux poreux est la même et égale à 37 %.

#### *Cinétique de dissociation*

Afin de pouvoir comparer des résultats de différentes expériences, la définition d'un outil adéquat est nécessaire : ainsi, nous nous intéresserons à des temps de  $\frac{1}{2}$  dissociation (temps au bout duquel la moitié des hydrates sont dissociés) en fonction du  $\Delta P$  Moteur ( $=|P - P_{eq}(T)|$ ).

En effectuant plusieurs expériences (à partir de saturations initiales identiques) pour lesquelles nous faisons varier le  $\Delta P$  Moteur, les courbes de cinétique de dissociation sont facilement obtenues ; pour les sédiments de type 1 et 2, les temps de  $\frac{1}{2}$  dissociation en fonction du  $\Delta P$  Moteur sont présentés (Fig.6). La figure 7 nous présente l'influence du sédiment sur la cinétique de dissociation.

Chaque courbe présentée ici est de profil « exponentiel inversé » et est propre à une géométrie donnée (carotte de 260 cm de long et 2 cm de diamètre). Ce profil apparaît que ce soit pour le sédiment de type 1 ou celui de type 2, profil en accord avec les résultats précédents

selon lesquelles plus  $\Delta P$  est élevé, plus la dissociation est rapide et plus  $t_{1/2}$  est faible : par exemple, pour le sédiment de type 1, si  $\Delta P$  passe de 0.4 à 0.8,  $t_{1/2}$  passe de 24 à 7 min.

Ces courbes sont propres à un sédiment donné ; sur la figure 7, la cinétique apparaît clairement plus rapide pour le sédiment de type 1 que pour celui de type 2 : ce résultat met en avant l'importance du milieu poreux et de sa perméabilité (moins le milieu est perméable, plus les gradients de pression seront importants, plus la réaction sera perturbée et donc ralentie).

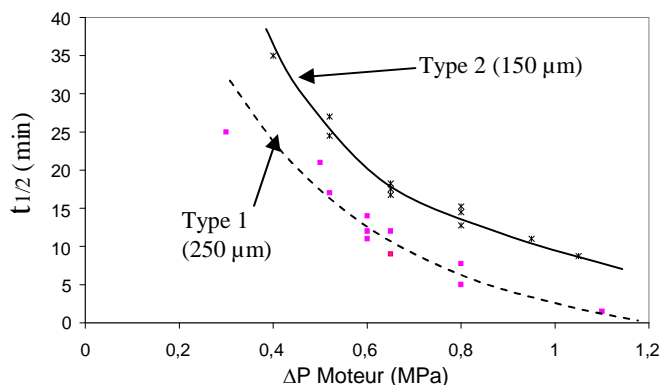


Fig. 6 - Temps de  $\frac{1}{2}$  dissociation pour sédiment type 1 et 2.

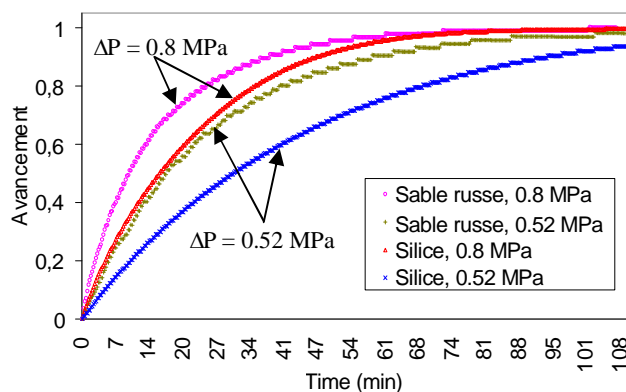


Fig. 7 - Influence du sédiment sur la cinétique de dissociation.

#### 4 Conclusions

A la fois numériquement et expérimentalement, la dissociation des hydrates de méthane dans une carotte partiellement saturée se révèle très sensible à la perméabilité du sédiment et à sa saturation initiale (eau, gaz et hydrate). Ces deux paramètres perturbent très fortement cette réaction et peuvent soit accélérer soit ralentir la cinétique d'un facteur 10. De plus, nous retrouvons bien les mêmes profils et les mêmes ordres de grandeur pour le temps de dissociation et la cinétique entre le modèle numérique développé et nos résultats expérimentaux. La glace, si elle est présente au cours de la dissociation, peut également être un obstacle à l'écoulement diphasique au sein du milieu poreux et ralentir la cinétique de dissociation des hydrates. Une dernière campagne d'expériences, avec un sédiment dont la taille des grains est encore plus fine ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ), est en cours afin de compléter et valider ces conclusions expérimentales.

#### Références

- Anderson, R.; Burgass, R.W.; Tohidi, B.; Ostergaard, K.K. A new experimental set-up for the study of formation and dissociation of methane hydrates in sediments. *63rd EAGE conference and Exhibition*, P567, Amsterdam, Pays-Bas, **2001**.
- Bonnefoy, O. Influence de cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux, *Ecole des Mines de St-Etienne, Habilitation thesis*, **2005**.
- Class, H.; Helmig, R.; Bastian, P. Numerical simulation of non-isothermal multiphase multicomponent processes in porous media. *Adv. Water Resour.* **2002**, 25 (5), 533-550.
- Davies, S.R.; Selim, M.S.; Sloan, E.D.; Bollavaram, P.; Peters, D.J. Hydrate plug dissociation. *AICHE, Wiley InterScience*, **2006**.
- Holstad, A. Temperature-driven fluid flow in porous media using a mixed finite element method and a finite volume method. *Adv. Water Resour.* **2001**, 24 (8), 843-862.
- Kim, H. C.; Bishnoi, P. R.; Heidemann, R. A.; Rizvi, S. S. H. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical engineering science* **1987**, 42 (7), 1645-1653.
- Nguyen Hong, D. Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines, *Ecole des Mines de St-Etienne, Habilitation thesis*, **2005**.