

*XI<sup>e</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation. Saint Etienne, 9 au 11 octobre 2007, N°96, 2-910239-70-5*

## **Dissociation des hydrates de méthane dans un milieu poreux : modèle et outil expérimental**

**TONNET Nicolas, HERRI Jean-Michel\*, GRUY Frédéric**

*ENSM-SE Centre SPIN, Département GENERIC, LPMG (UMR CNRS 5148) 158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 02*

### **Résumé**

Les gisements de méthane hydratifères 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 saturée selon deux points de vue bien distincts : une vision « numérique » avec un modèle à l'appui et une « expérimentale » avec des résultats de dissociation.

### **Mots-Clés:**

*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 postulé du fait de vitesses d'écoulement

---

\* Corresponding Author: [herri@emse.fr](mailto:herri@emse.fr)

faibles et de l'équilibre chimique. Les effets capillaires sont négligés dans le milieu poreux (taille de pores trop grandes > 150 μm, (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 (Figure 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 (Figure 2). Les deux méthodes d'amorçage sont étudiées afin de comparer leurs effets sur le temps de dissociation et la production de méthane.

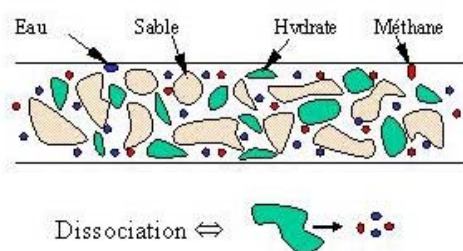


Figure 1. Système physique et phénomène de dissociation

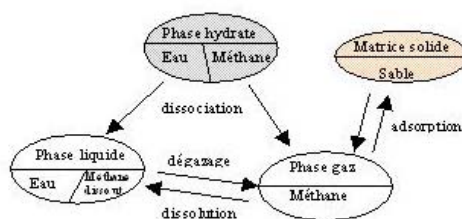


Figure 2. Interactions entre phases

## 2.2 Modèle numérique et résolution

Afin de définir correctement et en totalité le système, l'introduction 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 une équation 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) :

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

$\gamma_H$  est le taux de méthane dissocié,  $n_H$  le nombre de moles de gaz dissocié,

$f$  la fugacité du gaz,

$f_e$  la fugacité à l'équilibre,

$k_d$  et  $A_g$  des constantes géométriques.

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) : équation dans laquelle la loi de Darcy est introduite pour l'écoulement dans le milieu poreux.
- 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 (Saad, 2000). Pour la grille, afin de suivre le plus précisément possible la frontière de dissociation (entre la zone avec et celle sans hydrates) et du fait d'un caractère potentiellement raide, un maillage adaptatif est introduit dans le modèle.

Les calculs sont effectués pour des carottes sédimentaires (géométrie cylindrique) dont la température à la paroi et la pression aux deux extrémités du cylindre sont fixées par l'utilisateur. Les résultats donnés ici sont obtenus pour une carotte de 10 cm de long et de 1 cm 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 (Tableau 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.

*Tableau 1. Temps de dissociation d'une carotte sédimentaire en fonction de la perméabilité*

	<b>Chauffage</b>	<b>Dépressurisation</b>		<b>Mélange</b>
<b>Perméabilité</b>	2K en 120s	0.3MPa en 120s	0.6MPa en 120s	0.3MPa en 120s 2K en 120s
1.00E-14m <sup>2</sup>	78 min	155 min	77 min	45 min
1.00E-16m <sup>2</sup>	86 min	167 min	86 min	50 min
1.00E-18m <sup>2</sup>	95 min	188 min	95 min	56 min

Un point important pour le modèle et pour sa validité est d'observer que le temps de dissociation pour une dépressurisation de 0.6 MPa et celui pour un réchauffement de 2K sont égaux : résultat en accord avec la courbe d'équilibre des hydrates de méthane (si on reste sur la courbe, une variation de 0.6 MPa pour la pression est équivalente à une variation de 2K pour la température).

Les figures présentées ci-dessous sont des figures 2D (longueur\*diamètre) obtenue 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 (Figures 3 et 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 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.

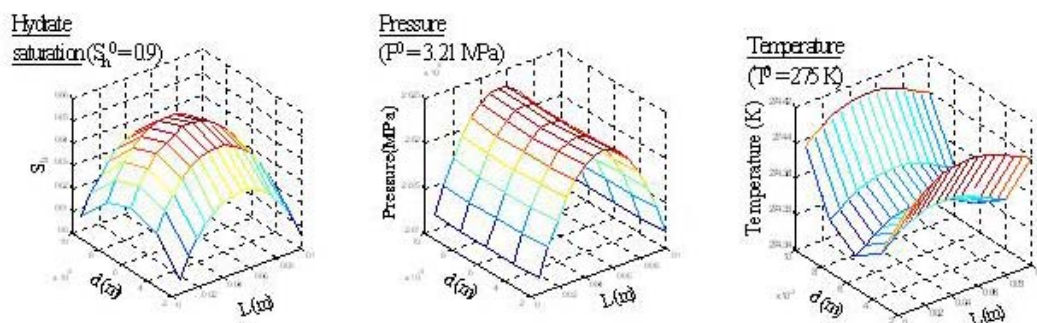


Figure 3. Saturation en hydrate, pression et température dans la carotte sédimentaire à  $t = 23$  min pour une dépressurisation symétrique de 0.6 MPa

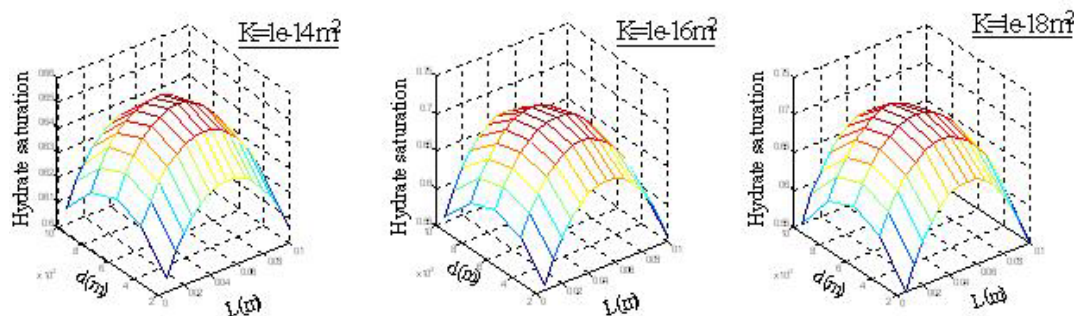


Figure 4. Influence de la perméabilité absolue  $K$  du sédiment sur la saturation en hydrate pour  $t = 23$  min

### 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 en fonction de différents paramètres (mouillage, dépressurisation, sédiment) sont obtenues.

#### 3.1 Schéma et protocole expérimental

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.

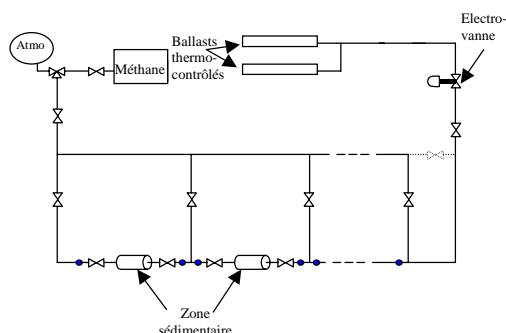


Figure 5. Schéma de l'expérience

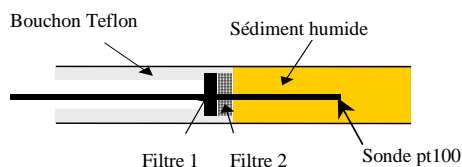


Figure 6. Bouchon des zones sédimentaires

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. Chaque carotte est contrôlée en température de paroi par une double enveloppe. Pour le reste de l'expérience, nous utilisons des tubes Inox de ¼ de pouce de diamètre. 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. Afin de suivre

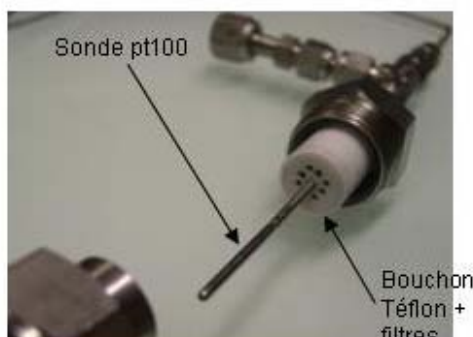
l'évolution de la dissociation et les éventuels gradients, des capteurs de pression sont installés entre chaque section sédimentaire ; pour le suivi de la température, un système de bouchon en Téflon, équipé de filtres de différentes tailles de mailles (100 et 150  $\mu\text{m}$ ) a été mis en place afin de permettre aux sondes pt100 de plonger au cœur du sédiment et d'enregistrer l'évolution de la température

Les photos 1 et 2 permettent d'avoir une idée plus précise de l'outil expérimental : les 5 zones sédimentaires (verticales), les tuyaux liés aux cryostats, les alimentations en méthane et le système des bouchons en Téflon pour les sondes pt100 sont facilement reconnaissables.

Le protocole expérimental se décompose en deux parties bien distinctes : tout d'abord, la formation des hydrates de méthane dans le sédiment puis la dissociation de ceux-ci (soit par réchauffage soit par dépressurisation) avec la récupération du méthane dissocié.



*Photo 1. Vue globale de l'expérience*



*Photo 2. Bouchon téflon*

La formation d'hydrates de méthane nécessite des conditions bien particulières en pression et température ; ainsi, les zones sédimentaires sont réfrigérées à une température de 3°C. Elles sont remplies d'un sédiment préalablement mouillé par des cristaux de glace (le mouillage est variable et nous verrons plus loin qu'il joue un rôle sur la dissociation). Une fois l'équilibre thermique atteint, la pression en méthane est augmentée afin d'atteindre 10 MPa : la formation d'hydrates peut commencer. Une attente (20h minimum) est nécessaire afin d'être sûr que la formation est terminée (le suivi de ce phénomène est aisée car il est consommateur de méthane, la pression diminue donc ; le début de la cristallisation est également détectable grâce aux pics de température liés à l'exothermie de la cristallisation).

Une fois les hydrates formés, la dissociation peut être effectuée. Nous nous intéresserons ici à la dissociation par dépressurisation. La pression dans le système est diminuée jusqu'à 4 MPa (les hydrates sont encore stables) et nous attendons l'équilibre thermique. Ensuite, la pression à une extrémité des zones sédimentaires (cf Figure 5) est rapidement abaissée à une valeur opératoire afin d'amorcer la dissociation (nous déstabilisons les hydrates en « franchissant » la courbe

d'équilibre : on descend en-dessous de la pression d'équilibre). A partir de cet instant, l'évolution de la température et de la pression à différents endroits du système est enregistrée ; le capteur de pression sur le ballast nous permet d'obtenir la cinétique de dissociation des hydrates. Lorsque la pression dans le système n'évolue plus, on peut considérer que la dissociation est terminée, il ne reste plus d'hydrates dans le sédiment.

### 3.2 Résultats et interprétations

Le cœur de notre étude expérimental est de pouvoir distinguer et mettre en avant les paramètres clés de la dissociation des hydrates de méthane dans un milieu poreux ; nous diviserons donc nos résultats en paragraphes qui traiteront chacun d'un paramètre influant sur ce phénomène et sur la cinétique de dissociation des hydrates dans une carotte sédimentaire. Deux types de sédiment ont été 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, soit 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 ( $=|P - P_{\text{eq}}(T)|$ ), soit à l'avancement ( $P/P_{\text{final}}$  ballast) de la dissociation en fonction du temps.

En effectuant plusieurs expériences (à partir de données initiales identiques) pour lesquelles nous faisons varier le  $\Delta P$  Moteur, les courbes de cinétique de dissociation sont facilement obtenues ; ainsi, pour les sédiments de type 1 et 2, les temps de  $\frac{1}{2}$  dissociation en fonction du  $\Delta P$  Moteur sont présentés (Figure 7).

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 lesquels plus  $\Delta P$  est élevé, plus la dissociation est rapide et plus  $t_{\frac{1}{2}}$  est faible : par exemple, pour le sédiment de type 1, si  $\Delta P$  passe de 0.4 à 0.8,  $t_{\frac{1}{2}}$  passe de 24 à 7 min. La cinétique de dissociation ne suit donc pas une loi linéaire selon le facteur  $\Delta P$  Moteur.

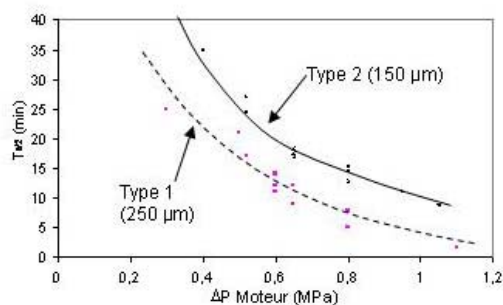


Figure 7. Temps de  $\frac{1}{2}$  dissociation pour sédiment type 1 et 2 (mouillage initial de 12 %)

Ces courbes sont également propres à un sédiment donné ; en effet, 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 : la pression va augmenter localement, la force motrice de la dissociation va donc diminuer et celle-ci aura une cinétique plus lente).

#### Rôle du mouillage

Le mouillage du sédiment (indispensable afin de former des hydrates en son sein) s'effectue à l'aide de cristaux de glace, distribués de la façon la plus homogène possible. Ces cristaux sont ensuite fondus. La quantité de cristaux de glace introduite nous fournit le pourcentage massique d'eau dans le milieu poreux (% par rapport à la masse totale sédiment + eau) et peut donc être variable entre les expériences (sachant que la saturation en eau correspond à un pourcentage

massique de 20 %). Dans un milieu poreux, un écoulement diphasique se met en place au cours de la dissociation. La quantité d'eau (et donc d'hydrate) initiale va influencer sur cet écoulement et donc indirectement sur la cinétique de dissociation. De façon logique, plus il y a d'hydrates au début de la dissociation, plus l'écoulement se fera difficilement. Nous constatons (Figure 8) que la cinétique de dissociation diminue lorsque le mouillage augmente. Cela démontre le rôle prépondérant des transferts de matière.

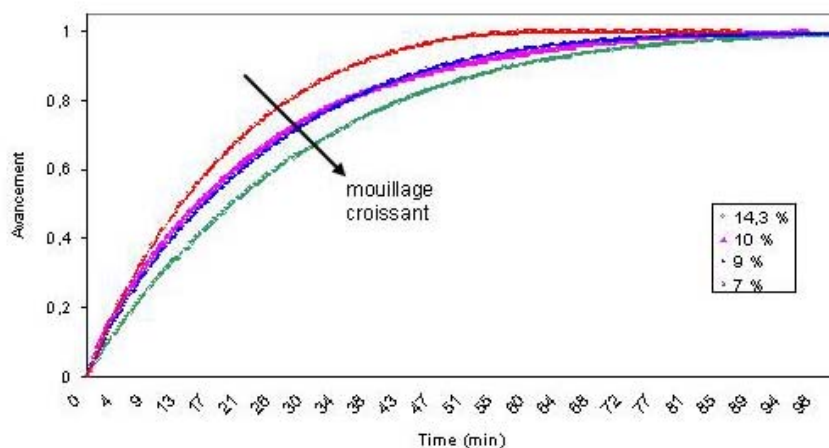


Figure 8. Variation de la cinétique selon le mouillage initial

### Influence du sédiment

Grâce à l'utilisation de deux sédiments différents, nous avons pu observer expérimentalement l'impact de la matrice poreuse sur la cinétique de dissociation et sur la présence de gradients de pression et de température. Ainsi, et comme nous avons déjà pu commencer à le noter ci-dessus, la cinétique de dissociation est plus lente pour le sédiment de type 2 que pour celui de type 1 (Figure 9 ; pour un  $\Delta P$  et un mouillage égaux, la dissociation est plus longue pour la silice avec une taille de grains moyenne de 150  $\mu\text{m}$ ). De plus, des gradients de pression, bien plus marqués que pour le sable russe, apparaissent au cours de la dissociation pour la silice : phénomène caractéristique et révélateur d'un transfert de masse bien présent, présentant une influence du premier ordre.

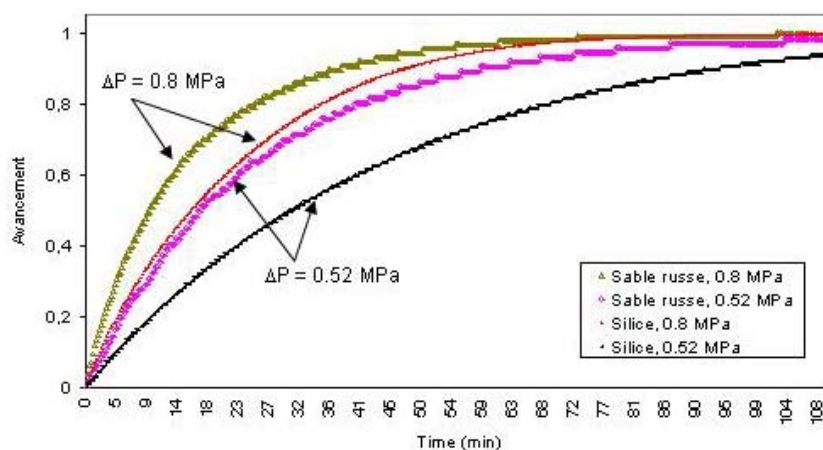


Figure 9. Influence du sédiment sur la cinétique de dissociation

### Présence de glace

De nombreuses études ont été faites sur la présence de glace au moment de la dissociation (si la pression de dissociation est inférieure à 2,6 MPa, la température au cours de la dissociation descend en-dessous de 0°C et la formation de glace est favorisée).

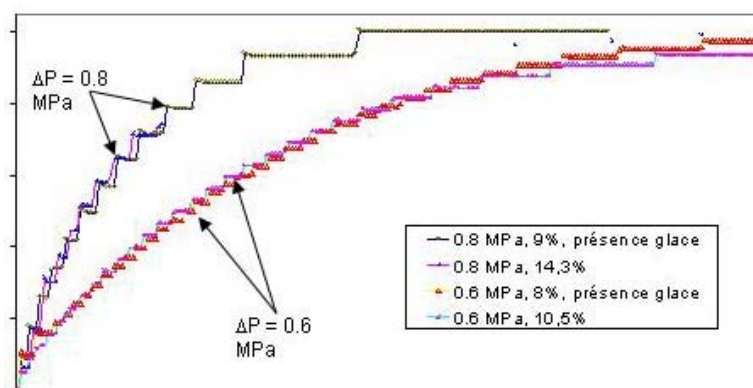


Figure 10. Perturbation due à la glace

Mais peu nous permettent de visualiser clairement expérimentalement l'impact sur la cinétique. Ainsi, la Figure 10 permet d'observer simplement le rôle de perturbateur que joue la glace au moment de la dissociation : logiquement, si l'on compare les deux premières courbes, on pourrait s'attendre à une cinétique plus rapide pour la première (car  $\Delta P$  égale à la deuxième mais mouillage inférieur, cf Figure 10), cependant la présence de glace au moment de la dissociation va la ralentir et la cinétique se révèle être la même pour ces deux expériences.

## 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.

## Remerciements

Les auteurs de ce travail remercient le fond européen de soutien à la collaboration vers les pays de l'ex-Union Soviétique (programme INTAS), ainsi que les partenaires du projet [Université de Göttingen (Prof. W.F.Kuhs), Heriot Watt University (Prof. B.Tohidi), Université de Moscou (Prof. E.Chuvilin)].

## Références

Ahmadi, G.; Ji, C.; Smith, D. H., 2004. Numerical solution for natural gas production from methane hydrate dissociation. J. Pet. Sci. Eng. 41(4), 269-285.

*XI<sup>e</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation. Saint Etienne, 9 au 11 octobre 2007, N°96, 2-910239-70-5*

- Anderson, R.; Burgass, R.W.; Tohidi, B.; Ostergaard, K.K., 2001. A new experimental set-up for the study of formation and dissociation of methane hydrates in sediments. 63<sup>rd</sup> EAGE conference and Exhibition, P567, Amsterdam, Pays-Bas
- Bastian, P., 1999. Numerical computation of multiphase flows in porous media. Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Habilitation Thesis
- Bonnefoy, O., 2005. Influence de cristaux d'hydrates de gaz ou de glace sur la perméabilité d'un milieu poreux, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Class, H.; Helmig, R.; Bastian, P., 2002. Numerical simulation of non-isothermal multiphase multicomponent processes in porous media. 1. An efficient solution technique. *Adv. Water Resour.* 25(5), 533-550.
- Davies, S.R.; Selim, M.S.; Sloan, E.D.; Bollavaram, P.; Peters, D.J. Hydrate plug dissociation., 2006. AICHE Wiley InterScience
- Durgut, I.; Parlaktuna, M., 1996. A numerical method for the gas production process in gas hydrate reservoirs. 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, France, June 2-6
- Holstad, A., 2001. Temperature-driven fluid flow in porous media using a mixed finite element method and a finite volume method. *Adv. Water Resour.* 24(8), 843-862.
- Kim, H. C.; Bishnoi, P. R.; Heidemann, R. A.; Rizvi, S. S. H., 1987. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science* 42(7), 1645-1653.
- Nguyen Hong, D., 2005. Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières sous-marines, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Saad, Y., 2000. Iterative methods for sparse linear systems, SIAM Edition
- Yousif, M. H.; Abass, H. H.; Selim, M. S.; Sloan, E. D., 1991. Experimental and theoretical investigation of methane gas hydrate dissociation in porous media, *SPE Reservoir Engineering*
- Doron, P., D. Barnea, 1993. A three-layer model for solid-liquid flow in horizontal pipes. *International Journal of Multiphase Flow* 19, 1029.
- Doron, P., D. Barnea, 1995. Pressure drop and limit deposit velocity for solid-liquid flow in pipes. *Chemical Engineering Science* 50, 1595.
- Doron, P., D. Barnea, 1996. Flow pattern maps for solid-liquid flow in pipes. *International Journal of Multiphase Flow* 22, 273.
- Firth, B.A., 1976. Flow properties of coagulated colloidal suspensions. I. Energy dissipation in the flow units. *Journal of Colloid and Interface Science* 57, 248.
- Firth, B.A., R.J. Hunter, 1976a. Flow properties of coagulated colloidal suspensions II. Experimental properties of the flow curve parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 57, 257.
- Firth, B.A., R.J. Hunter, 1976b. Flow properties of coagulated colloidal suspensions. III-The elastic floc model.. *Journal of Colloid and Interface Science* 57, 266.
- Firth, B.A., R.J. Hunter, 1980. Flow properties of coagulated colloidal suspensions V. Dynamics of floc growth under shear. *Journal of Colloid and Interface Science* 76, 107.
- Graham, A.L., R.D. Steele, R.B. Bird, 1984. Particle clusters in concentrated suspensions. 3. Prediction of suspension viscosity. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23, 420.
- Leighton, D., A. Acrivos, 1986. Viscous resuspension. *Chemical Engineering Science* 41, 1377.
- Midoux, N., 1993. Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Lavoisier, Paris.
- Richardson, J.F., W.N. Zaki, 1954. Sedimentation and Fluidisation: Part 1. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32, 35-53