

# Hydrates de gaz : généralités et exemples d'applications

# **PLAN DE LA PRÉSENTATION**

## **I. Quelques dates clefs**

## **II. Généralités sur les hydrates de gaz**

1. Qu'est-ce qu'un hydrate de gaz ?
2. Principales structures
3. Conditions de formation
4. Où se forment les hydrates de gaz ?

## **III. Applications industrielles des hydrates de gaz**

1. Dans la production d'huile et de gaz
2. Stockage géologique du CO<sub>2</sub>
3. Procédés potentiels à base d'hydrates de gaz

# I. Quelques dates clefs

**1810** : Cl<sub>2</sub> hydrate, Sir Humphry Davy

## Autres hydrates de gaz simples :

1828 : Br<sub>2</sub> hydrate, C. Löwig

1829 : SO<sub>2</sub> hydrate, A. de la Rive (J. Priestley 1778)

1882 : CO<sub>2</sub> hydrate, S. Wróblewski

1882 : H<sub>2</sub>S hydrate, R. de Forcrand

1888 : Hydrates of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,..., M.P. Villard

1896 : Ar hydrate, M.P. Villard

1923 : Xe hydrate, R. de Forcrand

## Hydrates de gaz mixtes :

1882 : CO<sub>2</sub>+PH<sub>3</sub> hydrates, H<sub>2</sub>S+PH<sub>3</sub> hydrates, L. Cailletet et al.

1882 : H<sub>2</sub>S+CHCl<sub>3</sub> hydrates, H<sub>2</sub>S+CH<sub>3</sub>Cl hydrates, ..., R. de Forcrand

**1934** : Des hydrates de gaz sont responsables du bouchage de lignes de transport de gaz naturel, E.G. Hammerschmidt

1936-1940 : Premières propositions sur les structures des hydrates, les hydrates sont des composés non-stoechiométriques, B.A. Nikitin

1946 : Les hydrates de gaz peuvent exister sous certaines conditions géologiques, I.N. Strizhev

1949-1958 : Identification (par diffraction RX) des structures I and II, M. von Stackelberg

1960 à aujourd'hui : le nombre d'études a explosé

Curiosité de laboratoire

Enjeu industriel

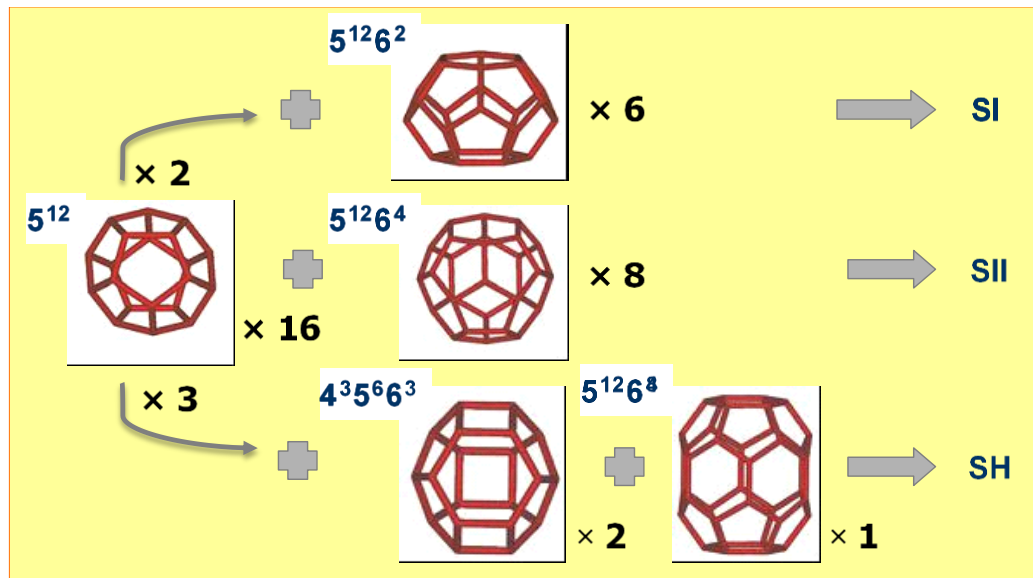
## II. Généralités sur les hydrates de gaz

### 1. Qu'est-ce qu'un hydrate de gaz ?

- Un composé cristallin non-stoechiométrique
- Il est constitué de cavités formées par des molécules d'eau, appelées « hôtes », liées par liaison H, au sein desquelles de petites molécules, dites « invitées », sont piégées.
- Les interactions de van der Waals entre les molécules « hôtes » et « invitées » stabilisent l'édifice.

### 2. Principales structures

Trois principales structures (SI, SII and SH) formées à partir des cages et combinaisons de cages ci-dessous (Figure 2).



**Figure 1:** Glace qui brûle, ([http://en.wikipedia.org/wiki/Methane\\_clathrate](http://en.wikipedia.org/wiki/Methane_clathrate))

**Figure 2:** Cellules unités et composition des structures I, II et H

Les principales propriétés géométriques des trois structures d'hydrates sont données Tableau 1.

La figure 3 montre les structures formées et l'occupation des cages par des molécules "invitées".

Structure	I (cubic)		II (cubic)		H (hexagonal)		
	small (Y)	Large (X)	small (Y)	large (X)	small (Y)	mid-sized (Z)	large (X)
<b>Cavity</b>							
<b>Description</b>	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
<b>Number of cavities/ unit cell</b>	2	6	16	8	3	2	1
<b>Mean radius of the cavity (Å)</b>	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
<b>Number of H<sub>2</sub>O/cage</b>	20	24	20	28	20	20	36
<b>Lattice size (Å)</b>	a = 12		a = 17.3		a = 12.2 and c = 10.1		
<b>Composition of ideal unit cell</b>	$6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$		$8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$		$1X \cdot 3Y \cdot 2Z \cdot 34H_2O$		

Tableau 1: Propriétés géométriques des hydrates de structure I, II et H

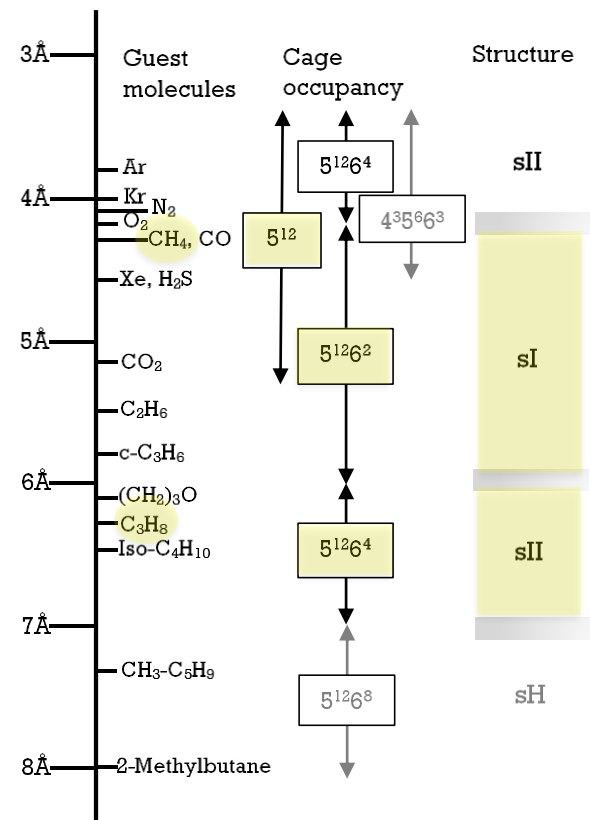
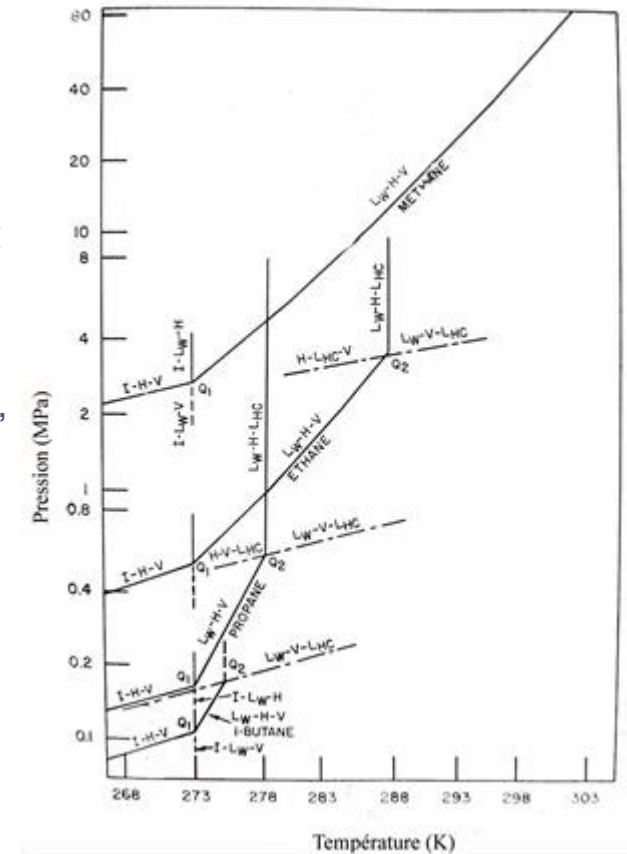


Figure 3: Molécules invitées, type d'hydrate formé et occupation des cages

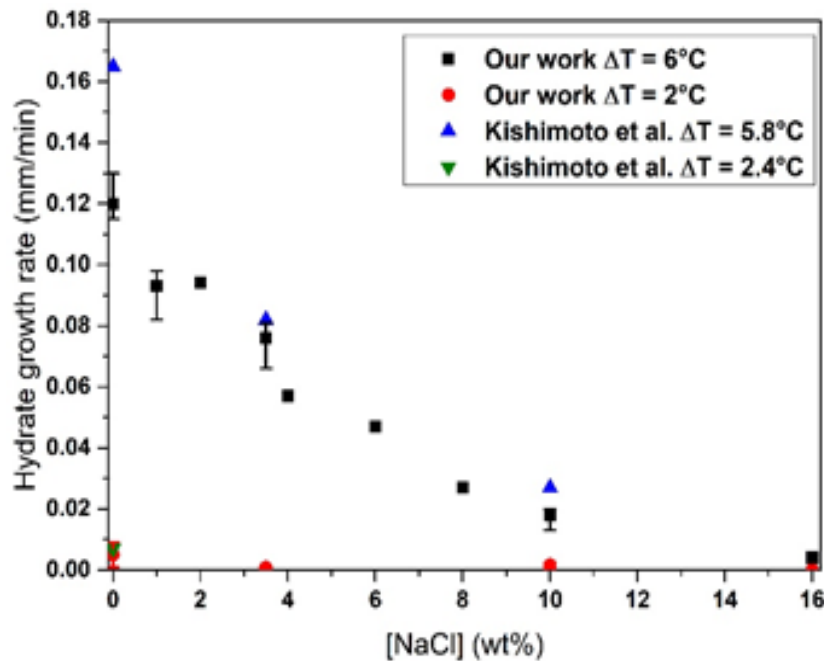
## 4. Conditions de formation

- La plupart des hydrates de gaz se forment à une pression “élevée” (quelques MPa) et une température “faible” (quelques ° C).
- Quelques hydrates de gaz se forment à  $P_{\text{atmo}}$  :  
Le tétrahydrofurane (THF) et le cyclopentane (CP) forment un hydrate SII pour  $T < 5,5$  et  $7,2$  ° C.  
L'oxyde d'éthylène (EO) forme un hydrate SI pour  $T < 11$  ° C.
- Selon P et T, la phase hydrate coexiste avec l'eau liquide ( $L_W$ ), la glace (I), et une phase hydrocarbonée liquide ( $L_{HC}$ ) ou gazeuse (V) (Figure 4).  
La zone de stabilité des hydrates est située à gauche des lignes pleines.
- Plusieurs logiciels (CSMGem, HWHyd, PVTsim...) permettent de prévoir les conditions d'équilibre.

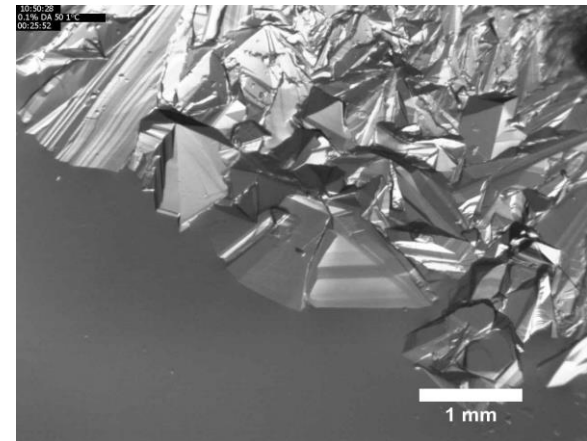


**Figure 4:** Diagrammes de phase de quelques hydrates de gaz simples. (tiré du livre de Sloan)

- Pour les systèmes non-agités, l'hydrate forme généralement une croute à l'interface eau/gaz (vidéo).
- La vitesse de croissance du film dépend en particulier du degré de sous-refroidissement ( $\Delta T = T_{eq} - T_{exp}$  à  $P_{exp}$ ) mais aussi d'autres paramètres comme la présence de sels (Figure 5).

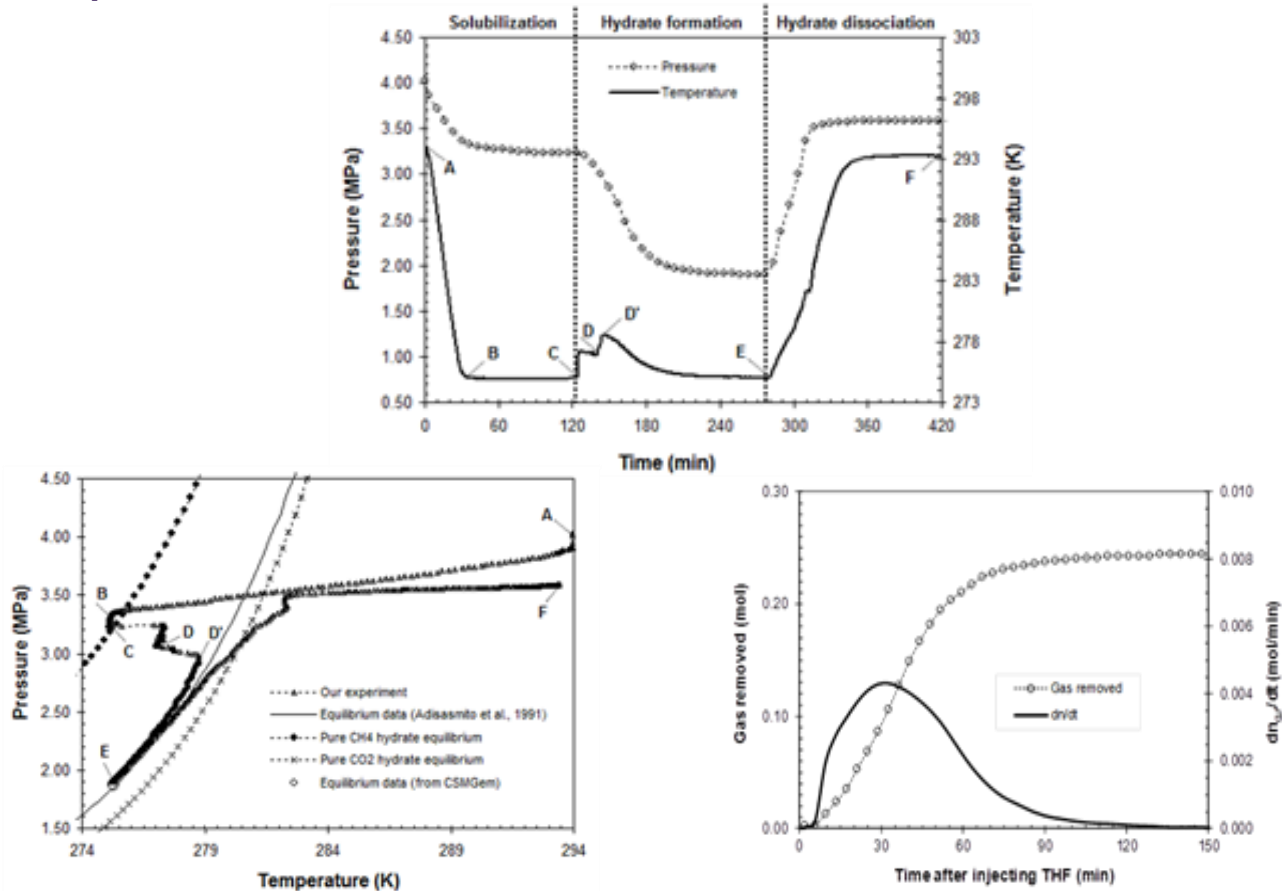


**Figure 5:** Vitesse de croissance de l'hydrate à l'interface eau/CP pour 2 sous-refroidissements et différentes salinités



**Photo :** Formation d'une croute d'hydrate à l'interface eau/CP

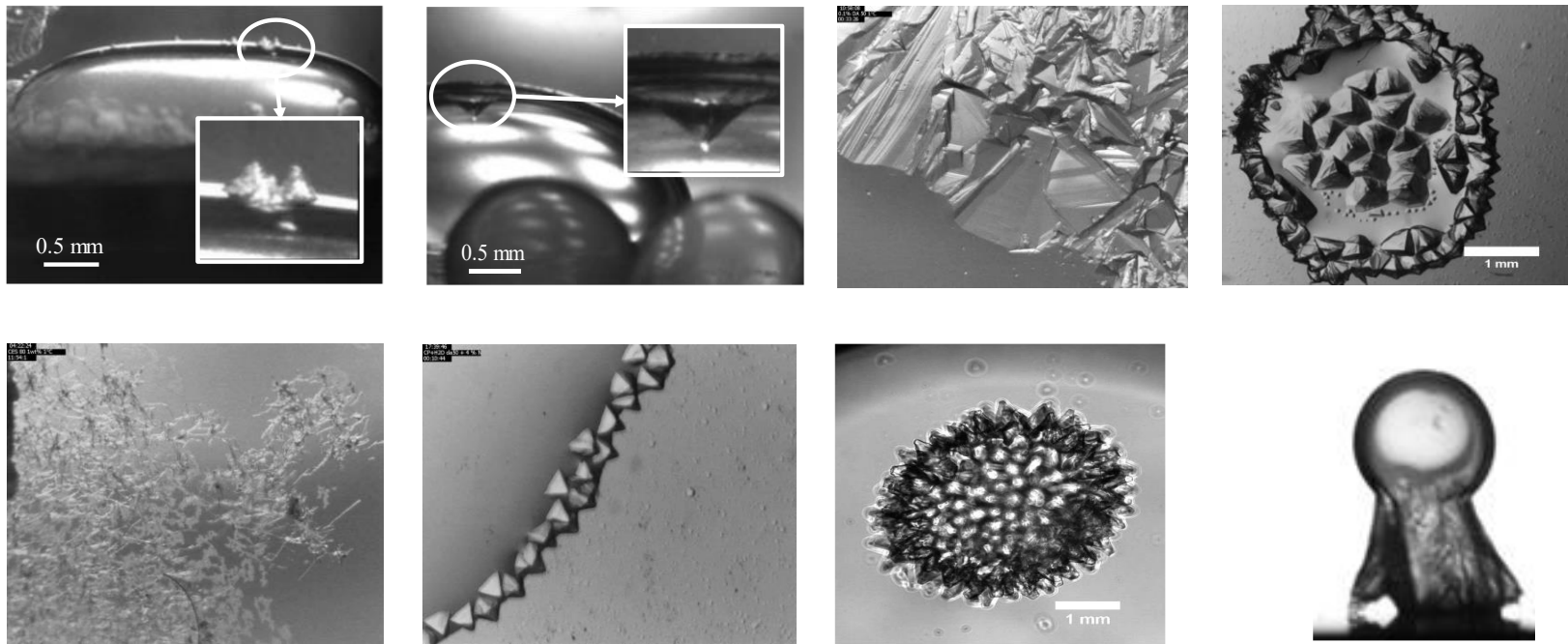
Pour les systèmes où la quantité d'hydrate formée est importante, la croissance de l'hydrate est souvent quantifiée à partir de la consommation de gaz (Figure 6) ou du taux de conversion de l'eau en hydrate.



**Figure 6:** Exemple de variations de P, T,  $N_g$  et  $dN_g/dt$  lors de la formation d'un hydrate de gaz



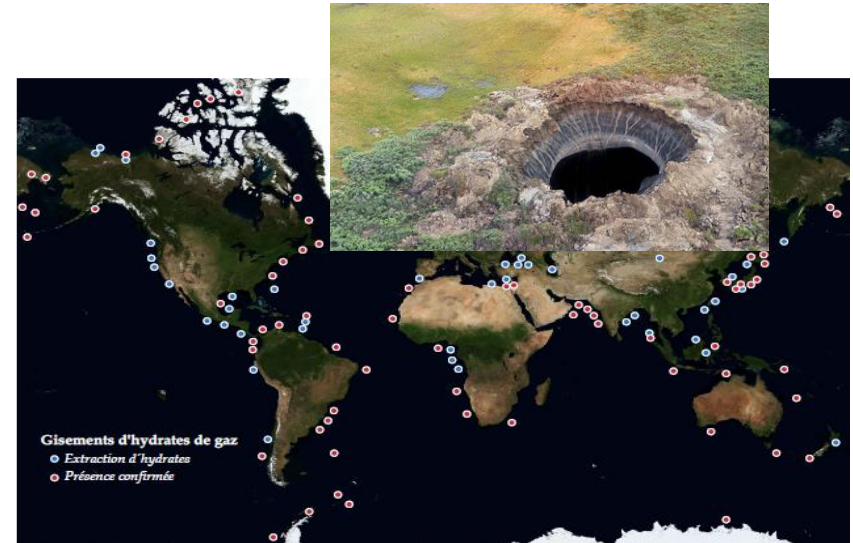
Des formes de cristaux et des schémas de croissance très variés selon les conditions et la présence d'autres composés (tensioactifs en particulier). (Figure 7)



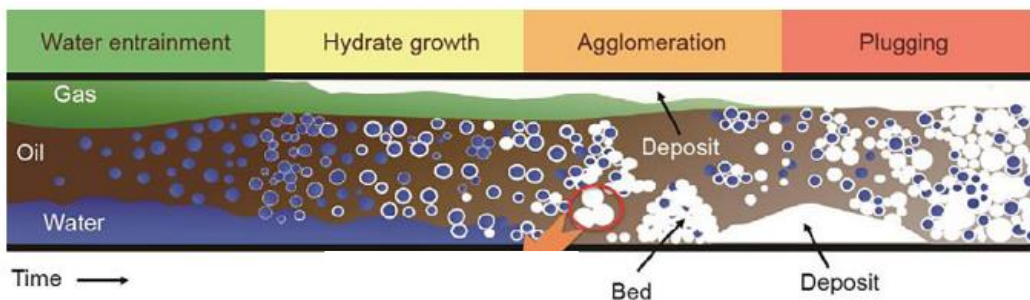
**Figure 7:** Exemples de cristaux d'hydrates de gaz et de schémas de croissance (tirés des travaux de thèse d'Henry Delroisse, 2017).

## 5. Où se forment les hydrates de gaz ?

- Les hydrates de méthane sont présents dans le permafrost, et dans les marges continentales (Figure 8). Selon les estimations, ils constituent une réserve de méthane comprise entre  $10^{15}$  to  $10^{17}$  m<sup>3</sup> → plus vaste réserve d'énergie fossile sur Terre, mais aussi une importante menace climatique.
- Les hydrates de gaz peuvent se former dans les pipelines d'hydrocarbures situés en offshore ou dans les régions froides (Figure 9).
- Indices de leur présence sur certaines comètes, planètes et satellites.



**Figure 8:** Dépôts d'hydrates de gaz identifiés sur Terre (tirée du mémoire de thèse d'Antoine Patt, 2020)



**Figure 9:** Formation d'hydrates de gaz dans les canalisations pétrolières (Ahmad et al., *Engineering* 2018 4 321-329)



<https://www.offshoreengineering.com/pipelines/flow-assurance-222/118-pipelines/flow-assurance/156-hydrates>

# III. Applications industrielles des hydrates de gaz

## 1. Dans la production d'huile et de gaz

### ■ Exploration

- Ils constituent des marqueurs sismiques, appelés « bottom simulating reflector » (BSR) (Figure 10) et peuvent donc être des indicateurs de zones à hydrocarbures, ainsi que des indicateurs thermiques
- Ils présentent un risque potentiel lors des opérations de forage, et leur décomposition entraîne un risque de déstabilisation des sédiments.

### ■ Production

- Risque de formation de bouchons → arrêt de la production  
→ pertes financières importantes et risques pour les installations

#### Méthodes de prévention:

- Thermiques (chauffage des canalisations)
- Injection de produits chimiques
  - Inhibiteurs thermodynamiques (MEG, MeOH, sels...) Décalent les conditions d'équilibre vers T↓ et P↑.
  - Inhibiteurs cinétiques (polymères) Retardent la cristallisation et/ou la croissance
  - Antiagglomérants (tensioactifs) Evitent l'agglomération des cristaux d'hydrates

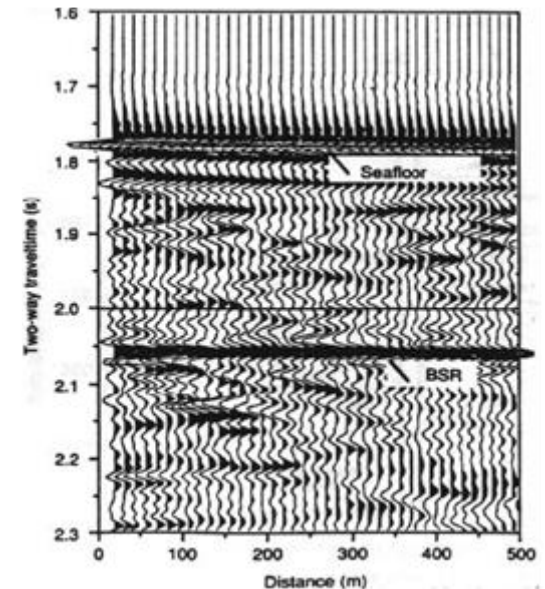


Figure 10: Exemple d'un BSR

## ▪ Stockage et transport du gaz naturel

- Capacité de stockage d'un hydrate de structure SII :
  - Max théorique :  $\sim 191 \text{ m}^3$  de gaz /  $\text{m}^3$  d'hydrate
  - Pratique (« help gas » (+8 % du volume de gaz) + cages non occupées + volume grains hydrates) :  $\sim 155 \text{ m}^3$  de gaz /  $\text{m}^3$  d'hydrate
- Conditions de formation et stockage :  $5\text{-}15^\circ \text{ C}$ , 10-25 bar
- Sécurité accrue comparé au LNG et CNG

## 2. Stockage géologique du CO<sub>2</sub>

Injection de CO<sub>2</sub> dans des hydrates naturels de CH<sub>4</sub> → remplacement du CH<sub>4</sub> au sein de la structure hydrate → production du CH<sub>4</sub> et stockage du CO<sub>2</sub> → évite la déstabilisation des sédiments

Concept testé sur champs par Univ Bergen et ConocoPhillips en 2012 en Alaska

### 3. Procédés potentiels à base d'hydrates de gaz

#### ▪ Stockage et distribution du froid

- Les hydrates de gaz sont des *matériaux à changement de phase* étudiés pour une utilisation dans des coulis pour la réfrigération secondaire.  
Ils sont stables pour des températures supérieures à 0° C et leur enthalpie de dissociation est comparable à celle de la glace.

#### ▪ Séparation/traitement des gaz

- La séparation de gaz (CO<sub>2</sub> en particulier) d'effluents gazeux (gaz de combustion, gaz naturels...) est étudiée. Elle s'appuie sur la « sélectivité » des hydrates vis-à-vis de certains gaz.

#### ▪ Dessalement de saumures

- Les sels sont exclus de la structure hydrate → production de cristaux d'hydrate + saumure concentrée → après séparation de la saumure, la fonte des cristaux produit une eau « pure ».

#### ▪ Stockage de l'hydrogène

- L'hydrogène peut former un hydrate de structure SII à (très) haute pression (300 MPa, 350 K)

#### **Principaux problèmes :**

- la cinétique de cristallisation de l'hydrate est généralement lente → moyens (chimiques et/ou mécaniques) pour l'accélérer
- si pression de formation trop élevée → ajout de promoteurs thermodynamiques (ex. THF, CP) ou formation de semi-clathrates (par ex de TBAB)
- le contrôle de la quantité d'hydrate formé est souvent difficile

## REFERENCES

Sloan, E. D.; Koh, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2008

Sloan, E. D.; Koh, C. A., Sum, A. K. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*; GPP, Elsevier: Burlington, 2011

Makogon, Y.F. *Hydrates of Hydrocarbons*; Pennwell Publishing Company, Tulsa, 1997

Ruffine, L.; Broseta, D.; Desmedt A. *Gas Hydrates 1: Fundamentals, Characterization and Modeling*; Wiley-ISTE, 2017

Ruffine, L.; Broseta, D.; Desmedt A. *Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications*; Wiley-ISTE, 2018

## GDR2026 Hydrates de Gaz

<https://hydrates.cnrs.fr/>

Plus d'information sur la présentation : [christophe.dicharry@univ-pau.fr](mailto:christophe.dicharry@univ-pau.fr)

**Merci de votre attention**

