

### Les hydrates de gaz ou clathrates d'eau et leurs perspectives d'application

par Norbert Gérard  
et René Pernolet

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides,  
Faculté des sciences Mirande, 21000 Dijon)

#### Historique

L'histoire des hydrates de gaz débute en 1810, avec la préparation de l'hydrate de chlore par H. Davy (1).

Tout au long du 19<sup>e</sup> siècle, ces corps, considérés comme des curiosités de laboratoire, font l'objet de nombreux travaux qui signent en France : Berthelot (2), Cailletet (3), de Forcrand (4), et Villard (5). Ces auteurs ont synthétisé les hydrates de quelques dizaines de gaz et de liquides organiques : halogènes, halogénures organiques, hydracides, dérivés du soufre et de l'oxygène et en dernier lieu, hydrocarbures légers. Puis l'intérêt pour ces corps décroît pour se manifester à nouveau à partir de 1930, période où se développe aux États-Unis l'utilisation du gaz naturel comme source d'énergie. En effet, on découvre que l'obturation fréquente des gazoducs, sous pression, résulte de la formation de bouchons d'hydrates des hydrocarbures légers présents dans les gaz naturels. De nombreuses études, à caractère plus ou moins appliqué, sont alors entreprises pour déterminer les conditions de formation et surtout de décomposition ou d'inhibition à la formation de ces composés : Hammerschmidt (6), Deaton et Frost (7).

C'est au cours de telles études que Hammerschmidt (6), en 1936 découvre que la dissociation de l'hydrate formé à partir d'un mélange d'hydrocarbures donne libère un mélange de gaz de composition très différente; il met ainsi en évidence l'aptitude au fractionnement sélectif des hydrates de gaz.

#### Formation

Une des caractéristiques des hydrates de gaz réside dans la difficulté d'empêcher leur formation lorsque ces derniers constituent des substances parasites (gazoducs) alors qu'il est difficile d'obtenir une formation contrôlée de ces composés, même lorsqu'on apporte à la reproductibilité des paramètres pression, température, la précision qui est celle du laboratoire.

La réaction de formation  $M + nH_2O \rightarrow M \cdot nH_2O$  exothermique (de l'ordre de 15 kcal par mole de gaz pour les hydrates d'hydrocarbures en  $C_2$ ) nécessite la germination et la croissance d'une phase solide, l'hydrate, à partir de la phase gazeuse et de l'eau, sans que l'on sache d'ailleurs précisément si cette dernière doit être sous forme liquide, solide ou encore à l'équilibre entre ces deux phases.

Le procédé le plus courant consiste à agiter de l'eau à une température voisine de 0 °C et sous des pressions s'échelonnant de quelques centaines de torr à quelques milliers de bars, selon le gaz. Les appareils utilisés sont soit des bombes (figure 1), soit des systèmes dérivés du tube à compression de Cailletet (figure 2).

L'hydrate se présente sous la forme d'un solide blanc, semblable à de la neige, qui peut offrir l'aspect de pyramides à base carrée, Villard (5).

Devant la difficulté d'initiation de la formation des hydrates de gaz, les auteurs ont insisté sur les moyens d'obtention de la germination : agitation énergique, parfois en présence de billes : Barrer et Edge (8), addition d'impuretés ou de germes issus d'une première formation : Villard (5), Dewerd et Roncier (9). Il semble qu'actuellement, de

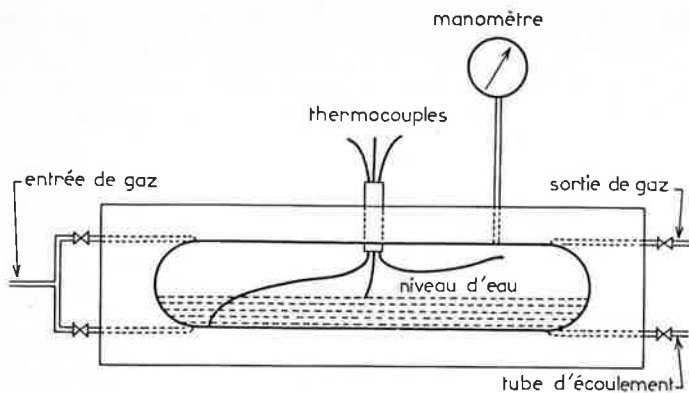


Figure 1. Appareil de Deaton et Frost pour l'étude des hydrates de gaz (7).

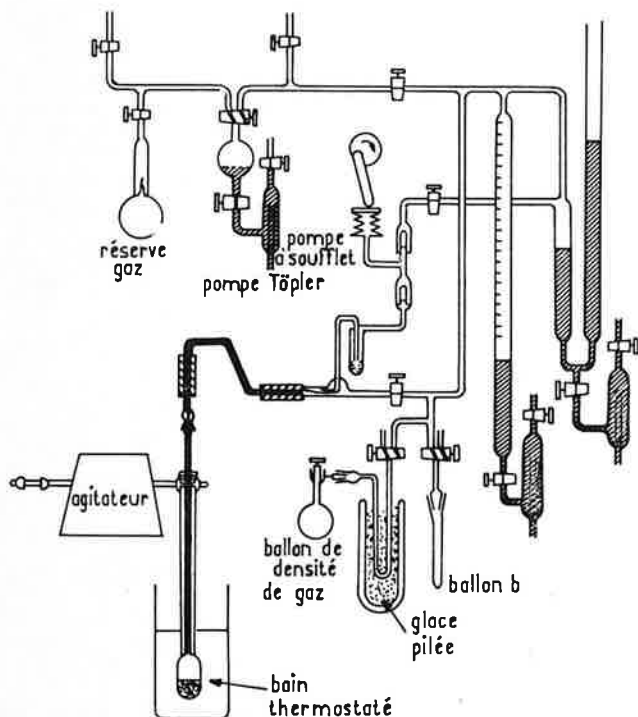
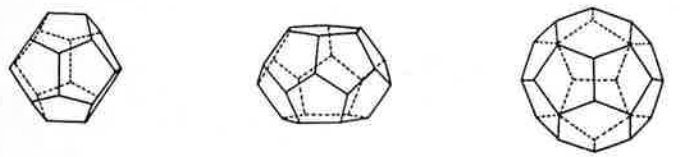


Figure 2. Appareil de Barrer et Edge (8) pour l'étude de la clathration sélective.

bons résultats, sur le plan de la reproductibilité des conditions expérimentales de formation, soient obtenus à partir de films liquides maintenus par tension superficielle sur des cadres métalliques : Pernolet (10).

### Structures

Dans les hydrates de gaz, l'édifice cristallin est constitué par l'assemblage des molécules d'eau liées par liaison hydrogène suivant des directions proches de celles du tétraèdre régulier. Ce réseau délimite des cages polyédriques creuses à 12, 14 ou 16 faces (figure 3) dont



Dodécaèdre pentagonal

Tétradécaèdre

Hexadécaèdre

Figure 3. Sites polyédriques délimités par les molécules d'eau dans les hydrates de gaz.

l'intérieur peut être occupé par une molécule de gaz; les cages, de volumes différents, sont arrangées suivant deux types de structures cubiques simples que l'on désigne habituellement : structures I et II, de paramètres respectifs 12 et 17 Å (figures 4 et 5). Selon la taille des molécules de gaz, le réseau d'un hydrate simple, c'est-à-dire ne comprenant qu'un gaz, sera du type I ou du type II; de plus, dans la structure I, les molécules de gaz peuvent encore occuper soit presque tous les sites, comme dans l'hydrate de méthane, soit presque tous les « gros » sites seulement, comme dans l'hydrate d'éthane : Galloway et coll. (13). L'hydrate double, qui résulte de l'occupation par deux espèces chimiques différentes des deux types de sites présents dans la structure II, abrite dans les petites cages des molécules d'encom-

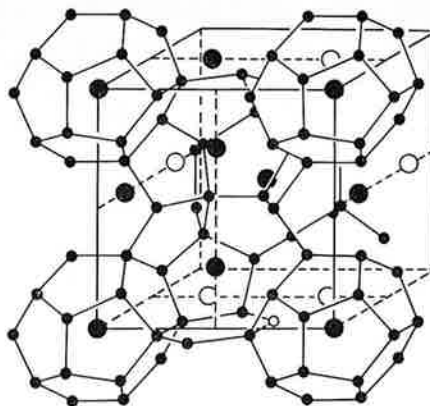


Figure 4. Maille élémentaire des hydrates de gaz (12). Structure I ( $a = 12 \text{ \AA}$ ).

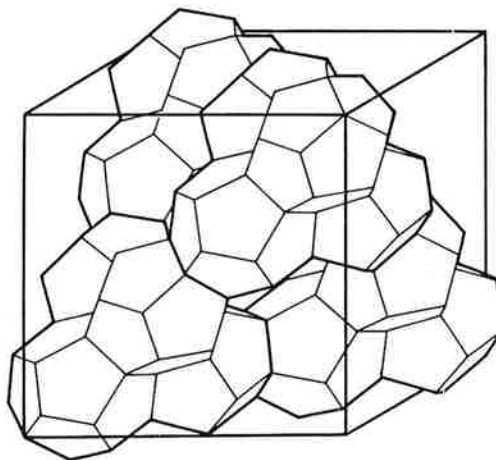


Figure 5. Maille élémentaire des hydrates de gaz (11). Structure II ( $a = 17 \text{ \AA}$ ).

brement stérique faible comme  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{CO}_2$ , gaz rares... et dans les autres, de « grosses » molécules. Ces petites molécules sont appelées « Hilfgase » par Von Stackelberg et Meinhold (14) parce qu'elles augmentent la température de décomposition de l'hydrate par rapport à celle de l'hydrate simple du gaz considéré. L'hydrate mixte, du point de vue structural, semble être un mélange des hydrates simples de chacun des gaz.

### Formule

Les différents types d'hydrates formés et les écarts à la stœchiométrie dans le remplissage des sites conduisent à des formules des types ci-dessous. Deux systématiques de formulation subsistent simultanément; généralement, le nombre de molécules d'eau est rapporté à une molécule de gaz, ce qui conduit aux formules suivantes :

Hydrates simples		Hydrates doubles
Structure I	Structure II	Structure II
$\text{CH}_4$ , 5,75 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8$ , 2 $\text{H}_2\text{S}$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_4$ , 7,67 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$ , 2 $\text{H}_2\text{Se}$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$

Certains auteurs, Jeffrey et Mac Mullan (15), ont préconisé une formule basée sur le nombre de molécules contenues dans la maille unité :

Hydrates simples		Hydrates doubles
Structure I	Structure II	Structure II
8 $\text{CH}_4$ , 46 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{C}_3\text{H}_8$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{C}_3\text{H}_8$ , 16 $\text{H}_2\text{S}$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$
6 $\text{C}_2\text{H}_4$ , 46 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{CHCl}_3$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{CHCl}_3$ , 16 $\text{H}_2\text{Se}$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$

## Applications des hydrates de gaz

Les applications possibles des hydrates de gaz sont liées à leur structure particulière de clathrates, c'est-à-dire de composés cages; cette structure leur permet de retenir emprisonnées de manière sélective des molécules gazeuses de formes et de tailles appropriées à celles des différents sites, sous des pressions partielles qui peuvent être considérables.

Actuellement, les applications semblent retenir l'attention à propos des hydrates de gaz : la purification des systèmes de phases hétérogènes eau-gaz, le stockage des hydrocarbures gazeux et le piégeage de substances gazeuses.

L'application des hydrates à la purification des systèmes eau-gaz constitue un domaine qui a été fait l'objet d'un certain nombre de travaux et qui, d'autre part, reste riche de possibilités potentielles. La purification par formation d'hydrates peut être orientée selon trois processus différents : l'hydratation fractionnée, l'hydratation sélective de la phase gazeuse, l'hydratation sélective de la phase liquide.

### L'hydratation fractionnée

Elle résulte de la formation d'un hydrate mixte des différents constituants de la phase gazeuse dont la composition finale diffère de celle de cette phase initiale; la décomposition du solide restitue la phase gazeuse. L'hydratation fractionnée peut résulter soit de la formation des seuls hydrates mixtes comme c'est le cas pour les hydrocarbures légers de formules comprises entre  $C_1$  et  $C_4$  : Hammerschmidt (6), soit d'hydrates doubles mixtes, comme par exemple, dans le cas du système chloroforme-air qui conduit à un enrichissement en oxygène tel que la phase gazeuse libérée de l'hydrate renferme autant d'oxygène que d'azote : Von Stackelberg (16) en 1949. L'étude systématique du fractionnement des mélanges gazeux, par Barrer et coll. (8, 17, 18), et en particulier des mélanges de gaz rares, par Barrer et Edge (8), en 1967, aboutit aux observations suivantes :

- les facteurs de fractionnement sont souvent très grands, ils augmentent avec l'abaissement de la température de formation et traduisent le caractère très sélectif de la clathration envers le gaz inerte le plus lourd du mélange;
- lors de la formation des hydrates de structures I et II de mélanges gazeux binaires, la clathration est sélective vis-à-vis de molécules d'abord suffisamment petites pour pénétrer facilement dans les cavités du réseau de l'eau et ensuite, sphériques et condensables;
- les molécules et atomes sphériques comme le méthane et les gaz rares sont hydratés plus facilement que d'autres telles que l'azote, l'éthylène ou l'éthane, d'aptitude à la condensation comparable ou plus importante parce que les entropies de rotation des molécules sphériques dans les phases clathrate et gazeuse sont voisines.

### L'hydratation sélective de la phase gazeuse

Elle résulte de conditions, pression, température, etc..., telles que seul un des gaz donne l'hydrate. L'utilisation de cette méthode conduit en général à des produits de très haute pureté. Il est ainsi possible de séparer le protoxyde d'azote de synthèse, de l'air qui constitue l'impureté, en formant son hydrate sous dix atmosphères à 0 °C; l'hydrate stable à -20 °C est séparé du gaz : Villard (5). C'est également le cas du nitrométhane de la meilleure qualité commerciale qui peut encore être purifié par ce procédé : Lippert et coll. (19).

### L'hydratation sélective de la phase liquide

La séparation résulte de la formation de l'hydrate d'un gaz donné et de l'eau contenue dans la phase. Ce procédé a été préconisé, entre autres, pour le dessalement de l'eau de mer par Barduhn et coll. (20) et simultanément pour l'extraction du chlorure de sodium : Sugi et Saito (21), par formation des hydrates d'hydrocarbures légers : Pavlov et Medviedev (22), de dichloromonofluorométhane (le fréon R 21) : Sugi et Saito (21), de chlore et de gaz carbonique : Barduhn et coll. (23).

Le procédé de séparation à l'hydrate dans la phase liquide, bien que présentant des pertes théoriques d'énergie moindres que pour d'autres procédés, se heurte au problème de l'élimination de la phase liquide adsorbée sur les cristaux : Pavlov et Medviedev (22).

### Le stockage des hydrocarbures

Historiquement, la formation d'hydrates dans les canalisations sous pression a conduit les responsables des industries gazières à envisager l'utilisation de ces corps pour le stockage et le transport. Ce procédé apparaît sur le plan théorique comme nécessitant moins d'énergie que la liquéfaction pour des volumes emmagasinés importants. Récemment, une équipe de chercheurs russes a émis l'hypothèse de l'existence de masses considérables d'hydrates de gaz naturels dans la partie supérieure de la croûte terrestre : Vasiliev et coll. (24). De nombreuses zones continentales de l'Alaska, du Canada et de l'U.R.S.S. (25 % de la surface des continents) et 90 % du manteau sédimentaire du fond des océans présentent des conditions de température et de pression propres à la formation et à l'accumulation d'hydrates

de gaz : Vasiliev et coll. (25). Cette hypothèse a été confirmée par la découverte des vastes gisements de Tyumen, en U.R.S.S. Selon Chersky et Makogon (26), chaque mètre cube d'hydrate renferme jusqu'à 200 m<sup>3</sup> de gaz et certaines réserves sont plusieurs fois supérieures à celles des gisements gazeux d'hydrocarbures naturels.

### Le piégeage d'entités chimiques

Certains auteurs ont préconisé l'utilisation d'hydrates pour le piégeage et le stockage de substances radioactives chimiquement inertes telles que le krypton 85 : Rotariu et coll. (27), ou au contraire, pour la conservation d'entités chimiques très réactives comme certains ions, radicaux et molécules en prévenant ainsi leur diffusion et leur recombinaison. C'est ainsi que par photolyse U.V. de molécules telles que  $CH_3SH$ ,  $C_2H_5SH$ ,  $H_2S$ , fixées dans des hydrates simples Goldberg (28), en 1964, a mis en évidence des radicaux et molécules :  $CH_3S^\bullet$ ,  $C_2H_5S^\bullet$ ,  $HS^\bullet$  et  $S_2$ ; les molécules d'hydrogène libérées diffusent de l'hydrate.

### Conclusion

L'étude bibliographique des hydrates de gaz montre que ceux-ci présentent de nombreuses possibilités potentielles d'application dont certaines ont déjà fait l'objet de travaux au niveau du laboratoire. Sur le plan fondamental, les recherches ont été relativement nombreuses mais peut-être souvent orientées dans quelques directions seulement, cependant que des domaines demeurent pratiquement inexplorés. Au plan de l'application et de la technologie, les études ont été rarement développées jusqu'au stade semi-industriel (sauf peut-être pour le dessalement de l'eau de mer). On peut cependant noter que les procédés faisant intervenir les hydrates de gaz présentent souvent, par rapport aux autres techniques, l'avantage de nécessiter moins d'énergie ce qui, dans le contexte actuel, devrait susciter un regain d'intérêt pour ces corps.

### Bibliographie

- (1) H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1811, 101, 30.
- (2) M. Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.*, 1856, 3<sup>e</sup> série, 46, 490; 1878, 5<sup>e</sup> série, 14, 368.
- (3) L. Cailletet, *J. Pharm. et Chim.*, 1878, 4<sup>e</sup> série, 27, 88 ou *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1878, 29, 110.
- (4) R. de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.*, 1883, 28, 5.
- (5) P. Villard, *Ann. Chim. Phys.*, 1897, 7<sup>e</sup> série, 11, 289.
- (6) E. G. Hammerschmidt, *Industr. Engng. Chem.*, 1934, 26, 851; *Amer. Gas Assoc. Monthly*, 1936, 18 (7), 273.
- (7) W. M. Deaton and E. M. Frost, *Amer. Gas Assoc. Monthly*, 1937, June, 219.
- (8) R. M. Barrer and A. V. J. Edge, *Separation Science*, 1967, 2 (2), 145.
- (9) F. Dewerdet et M. Roncier, Communication au 88<sup>e</sup> congrès de l'Association technique de l'industrie du gaz en France, Évian, 1971.
- (10) R. Pernolet, Thèse de doctorat de spécialité, Dijon, 1973.
- (11) M. Von Stackelberg und H. R. Muller, *Naturwissenschaften*, 1951, 38, 456.
- (12) M. Von Stackelberg und H. R. Muller, *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 25.
- (13) T. J. Galloway, W. Ruska, P. S. Chappellear and R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Fundam. U.S.A.*, 1970, 9 (2), 237.
- (14) M. Von Stackelberg und W. Meinhold, *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 40.
- (15) G. A. Jeffrey and R. K. Mac Mullan, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 43.
- (16) M. Von Stackelberg, *Naturwissenschaften*, 1949, 36, 327, 359.
- (17) R. M. Barrer and W. I. Stuart, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 1957, 242, 172.
- (18) R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 2239, 2253, 2262.
- (19) E. L. Lippert Jr., H. A. Palmer and F. F. Blankenship, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, 1950, p. 115.
- (20) A. J. Barduhn, H. E. Towlson and Y. C. Hu, R and D Prog. Report No. 44, Office of Saline Water, U.S. Dept. of Interior, Washington, D.C., Sept, 1960.
- (21) J. Sugi et S. Saito, *Chim et Industr.*, 1968, 100 (8).
- (22) Pavlov et Medviedev, Institut des Sciences Techniques, ville de Achkhabad, Turkménistan, U.R.S.S.
- (23) A. T. Bozzo, H. S. Chen, J. R. Kass and A. J. Barduhn, Proc. 4th. International Symposium on Fresh Water from the Sea, Heidelberg (R.F.A.), 1973, 3, 437.
- (24) V. G. Vasiliev, Y. F. Mokogon, F. A. Trebin, A. A. Trofimuk et N. V. Cherskiy, Coll. « Discoveries in the U.S.S.R, 1968-1969 », TCh II P I, Moscow, 1970.
- (25) V. G. Vasiliev, Y. F. Mokogon, A. A. Trofimuk et N. V. Cherskiy, 12<sup>e</sup> Congrès mondial du Gaz, Nice, 1973, I.G.U./A, 11-73.
- (26) N. Cherskiy et Y. Makogon, *Oil and Gas International*, 1970, 10 (8), 82.
- (27) G. J. Rotariu, E. L. Hoskins and D. M. Hatori, *U.S. Atomic Energy Comm., T.I.D.*, 17223.
- (28) P. Goldberg, *J. chem. Phys.*, 1964, 40, 427.