A yellow banner at the top of the slide. On the left, there are six portraits of scientists: Marcel Veron, Jean-Baptiste Biot, Pierre Louis Dulong, Pierre Vernotte, Joseph Fourier, and Sadi Carnot. To the right of the portraits are symbols representing energy: a white tree, two white wind turbines, and a yellow sun with rays. On the far right, there is a stylized logo for SFT (Société Française de Thermique) with the letters in blue, red, and yellow.

Marcel Veron

Jean-Baptiste Biot

Pierre Louis Dulong

Pierre Vernotte

Joseph Fourier

Sadi Carnot

Société Française de Thermique

Journée Thématique

Les hydrates de leur caractérisation à leur application

Vendredi 30 Janvier 2015

Nouveaux défis de la caractérisation aux applications

Nouveaux défis de la caractérisation aux applications



Principales sources

Sloan ED, Koh CA

Clathrate hydrates of natural gases
CRC Press, Boca Raton 2008

Carlo Giavarini • Keith Hester

Gas Hydrates - Immense Energy Potential and Environmental Challenges
Springer-Verlag London Limited 2011

Jean-Philippe TORRÉ (LFC R - UPPA)

CATHY Plateforme expérimentale multi-échelles pour l'étude et la **CA**rac**T**érisation
d'**HY**drates de gaz

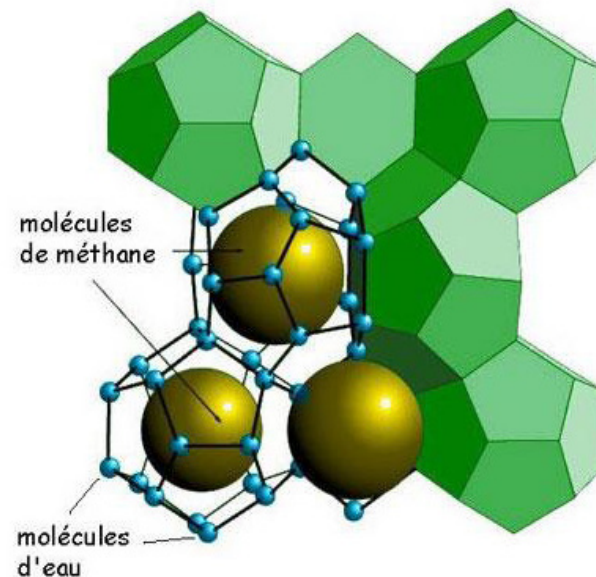
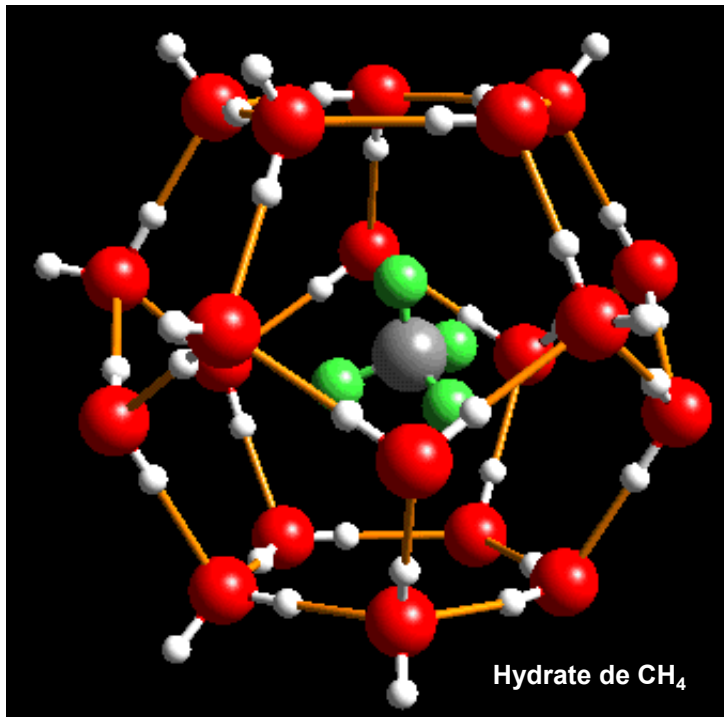
Bases de données

ISI Web of Science
Scopus

Vous avez dit hydrates ?

Les clathrates hydrates (ou « hydrates ») sont des solides (ressemblant à de la glace), constitués de molécules d'eau formant un réseau tridimensionnel de cages à l'intérieur desquelles sont emprisonnées des molécules de petites tailles ($< 10 \text{ \AA}$).

Si la molécule dite « molécule invitée » est un gaz \rightarrow hydrate de gaz



Conditions de formation:

Haute Pression
(qq. MPa)

Basses températures
(qq. °C au dessus de 0 °C)

Hydrates



Hydrate de CO_2



(Photo credit: Peter Walz, MBARI)

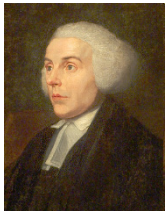
Hydrate de CH_4

Un brin d'histoire...

1778

J. Priestley

observe des cristaux ressemblant à de la glace en faisant buller du SO_2 dans de l'eau à 0°C



Joseph Priestley (1733 – 1804)

1811

H. Davy

obtient des cristaux similaires avec du Chlore qu'il nomme. « hydrates »



H. Davy (1778 – 1829)



M. Faraday (1791 – 1867)

1934

E.G. Hammerschmidt

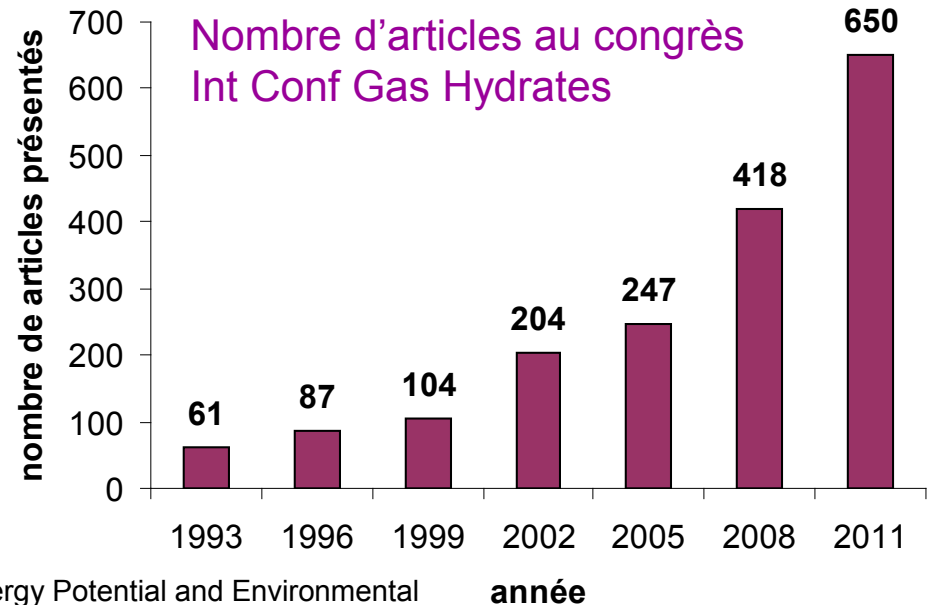
attribue les bouchons dans les gazoducs US à des hydrates de gaz

1965

Makogon

prouve que les hydrates existent à l'état naturel

2015



Source : Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges 2011

Pourquoi les hydrates sont ils intéressants ?

- **Curiosité scientifique !**

- **Flow assurance**

- 200 M\$ US /an pour l'industrie oil & gas →

- **Sources potentielles de CH₄**

- > 230 dépôts naturels d'hydrate

- **Moyen de transport/stockage de gaz**

- H₂, CH₄, CO₂

- **Procédés de traitement de l'eau**

- désalinisation

- **Stockage et transport de l'énergie (froid / MCP)**

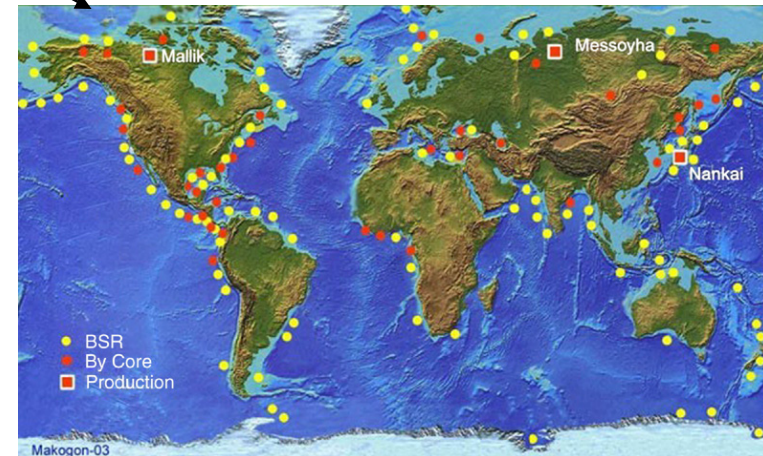
- réfrigération industrielle et climatisation

- **Procédés de séparation de gaz / Capture du CO₂**

- post-combustion (N₂/CO₂) et gaz de production (CH₄/CO₂)



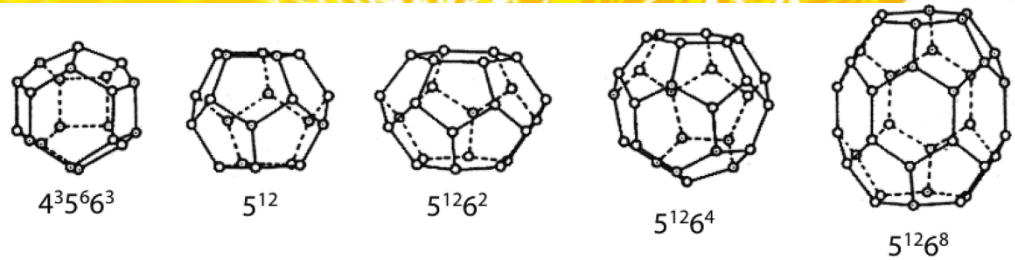
From Petrobras



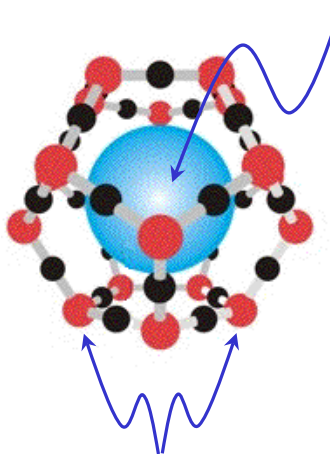
from Makogon et al. (2007). Journal of Petroleum Science and Engineering. 56,14–31.

Différentes structures possibles ...

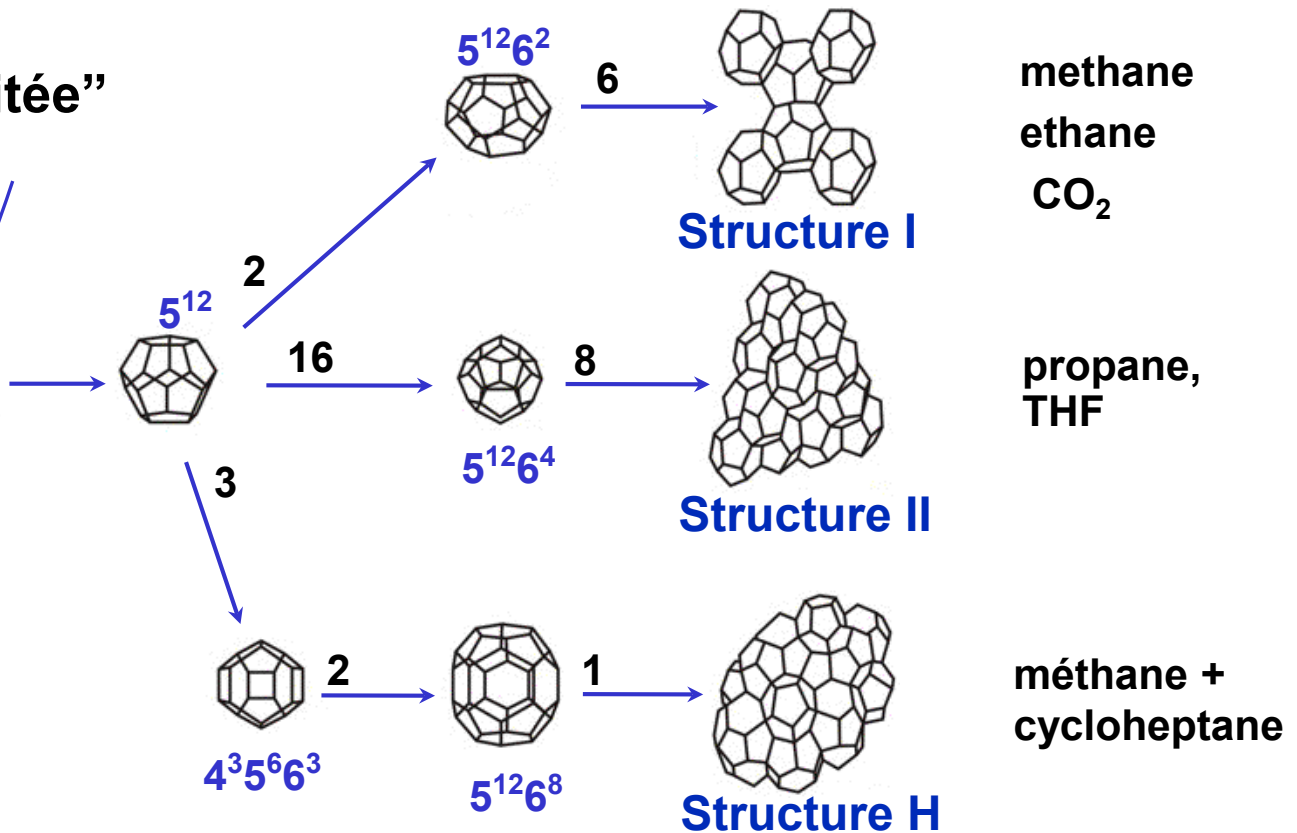
La stabilité de chaque structure est déterminée par les molécules invitées occupant les cavités



molécule "invitée"
(CH_4 , CO_2 ...)



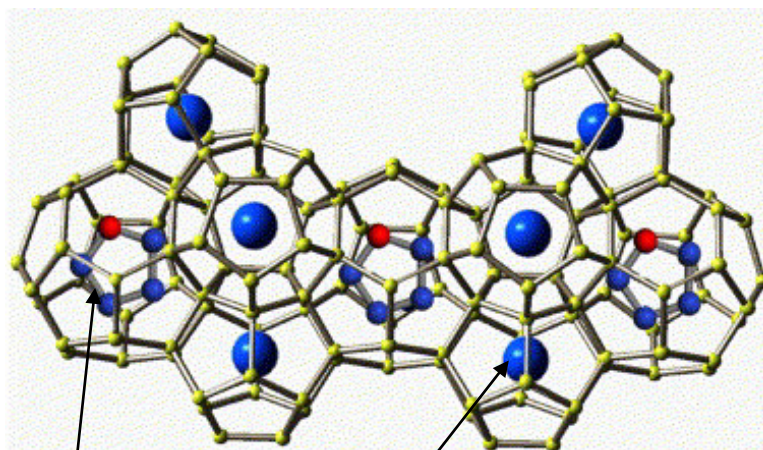
cage:
molécules d'eau



(diagram from Andrew Aslam, Imperial College)

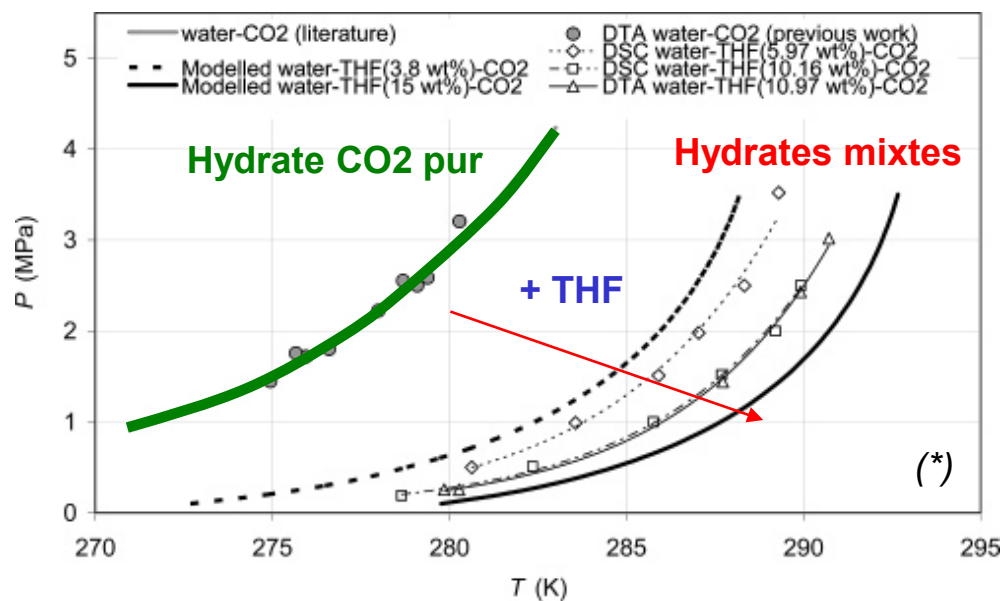
... qui peuvent se combiner

Hydrate mixte THF+CO₂



THF

CO₂



(*) Delahaye et al. (2006)

thermodynamique

cinétique

sélectivité

technologique

Nombreuses questions ...

Structures ?

Diagrammes de phases ?

Equilibres de phases ?

Enthalpies ?

Propriétés physiques ?

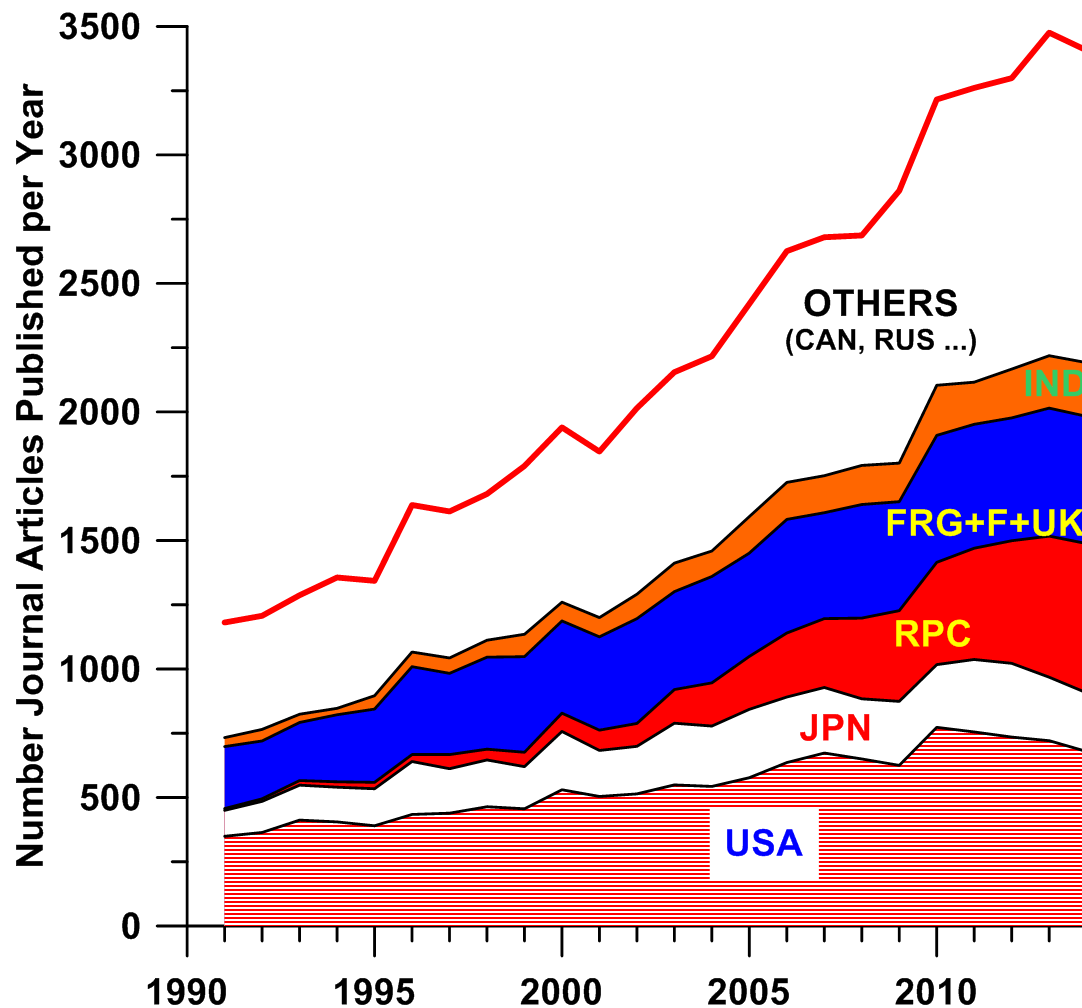
Mécanismes ?

→ Identification des besoins

- **Nécessité d'avoir des outils et méthodes analytiques performantes** pour l'étude et la **détermination de mécanismes** de formation/dissociation d'hydrates de gaz, et **pour l'acquisition de données thermo-physiques relatives** aux d'hydrates de gaz
- Outils nécessaires pour **quantifier l'influence du facteur d'échelle** sur les propriétés mesurées et les mécanismes appréhendés

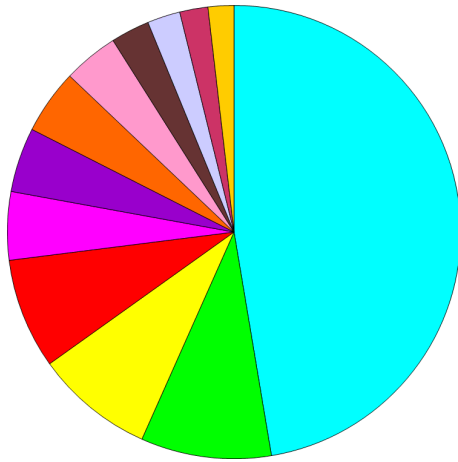
Collaborations croisées nécessaires et indispensables

Articles en RCL de 1991 à 2014 sur Hydrate OR clathrate



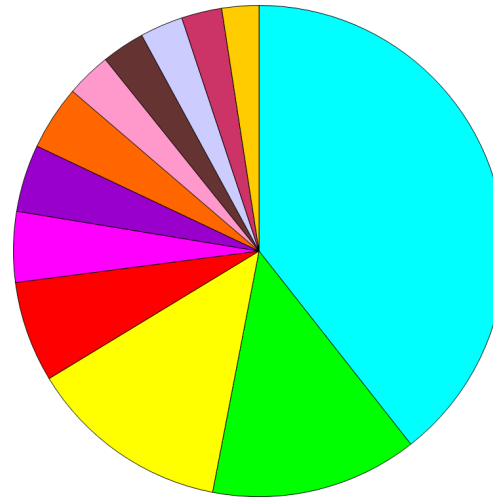
Répartition thématique des articles de revue sur hydrates ou clathrates, 1991, 2002 et 2013

1991
1180 ref. biblio



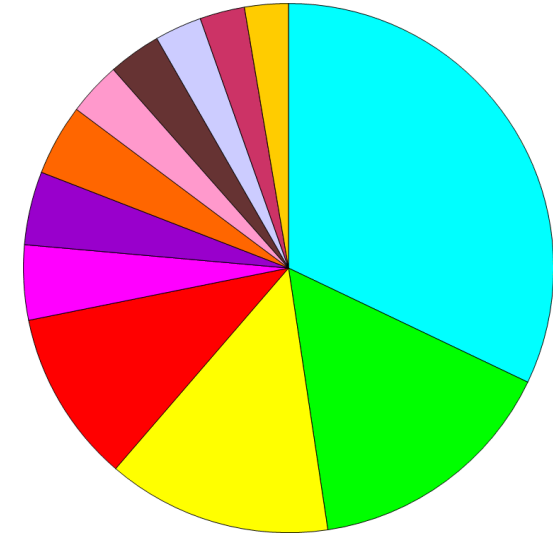
CHEMISTRY
BIOCHEMISTRY MOLECULAR BIOLOGY
PHYSICS
MATERIALS SCIENCE
BIOPHYSICS
PHARMACOLOGY PHARMACY
ENGINEERING
CRYSTALLOGRAPHY
MICROSCOPY
CONSTRUCTION BUILDING TECHNOL.
NEUROSCIENCES NEUROLOGY
POLYMER SCIENCE

2002
2015 ref. biblio



CHEMISTRY
PHYSICS
MATERIALS SCIENCE
ENGINEERING
BIOCHEMISTRY MOLECULAR BIOLOGY
GEOLOGY
CRYSTALLOGRAPHY
POLYMER SCIENCE
PHARMACOLOGY PHARMACY
BIOPHYSICS
GEOCHEMISTRY GEOPHYSICS
ENVIRONMENTAL SCIENCES ECOLOGY

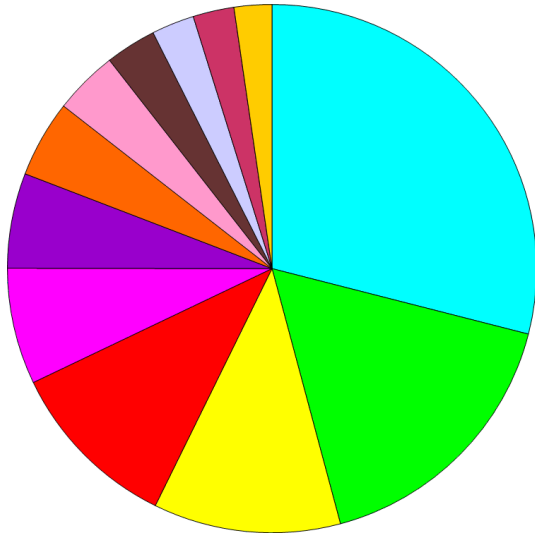
2013
3470 ref. biblio



CHEMISTRY
MATERIALS SCIENCE
ENGINEERING
PHYSICS
ENERGY FUELS
SCIENCE TECHNOLOGY OTHER TOPICS
GEOLOGY
GEOCHEMISTRY GEOPHYSICS
CONSTRUCTION BUILDING TECHNOL.
CRYSTALLOGRAPHY
BIOCHEMISTRY MOLECULAR BIOLOGY
POLYMER SCIENCE

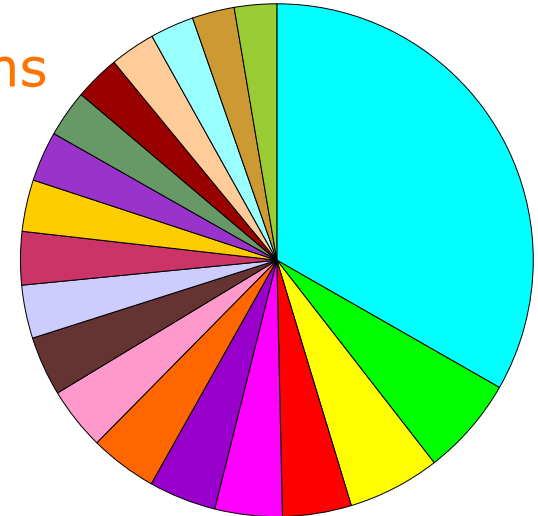


730 ref. biblio



CHEMISTRY
 MATERIALS SCIENCE
 ENGINEERING
 PHYSICS
GEOCHEMISTRY GEOPHYSICS
 SCIENCE TECHNOLOGY OTHER TOPICS
 CONSTRUCTION BUILDING TECHNOLOGY
 GEOLOGY
THERMODYNAMICS
ASTRONOMY ASTROPHYSICS
 CRYSTALLOGRAPHY
 POLYMER SCIENCE

Institutions



CNRS
 CEA
 PIERRE MARIE CURIE UNIVERSITY PARIS 6
 UNIVERSITY OF KWAZULU NATAL
 PRES UNIVERSITY OF LYON
 PRES UNIVERSITE DE TOULOUSE
 JOSEPH FOURIER UNIVERSITY
 UNIVERSITY OF AIX MARSEILLE
 UNIVERSITY OF PARIS SUD PARIS XI
 UNIVERSITY OF NANTES ANGERS LE MANS
 PRES UNIVERSITE LILLE NORD DE FRANCE
 PRES UNIVERSITY SORBONNE PARIS CITE
 UNIVERSITY OF PAUL SABATIER TOULOUSE III
 INSTITUTE LAUE LANGEVIN
 UNIVERSITY OF LORRAINE
 MINES PARISTECH
 UNIVERSITY OF NANTES
 UNIVERSITY OF LILLE I
 UNIVERSITY OF CLAUDE BERNARD LYON 1

Programme de la journée

09:10	Auteurs	Affiliation	Titre
09:00	ACCUEIL		
09:30	Bédécarrats, Pons		Introduction : nouveaux défis de la caractérisation aux applications
09:40	Dalmazzone Didier	ENSTA	Enjeux de la caractérisation
10:05	Paricaud Patrice	ENSTA	Modélisation thermodynamique des semi-clathrates
10:30	Haillet Didier et al.	LaTEP-UPPA	Caractérisation des hydrates par calorimétrie (DSC) : application aux hydrates mixtes CO ₂ +tetrahydrofurane (THF) et CO ₂ + 1,3 dioxolane (DIOX)
10:55	PAUSE CAFE		
11:15	Torré Jean-Philippe	LFC-R	Utilisation de tensioactifs et de composés organiques pour promouvoir la formation d'hydrates de gaz: application dans les procédés de capture du CO ₂
11:40	Dicharry Christophe	LFC-R	Méthodes expérimentales pour rompre/réduire la métastabilité des systèmes dans la zone de stabilité des hydrates
12:05	Broseta Daniel	LFC-R	Étude de la formation/dissociation des hydrates de gaz par des méthodes de goutte et millifluidiques
12:30	REPAS		
14:00	Delahaye Anthony	IRSTEA-GPAN	Valorisation des hydrates pour le stockage et le transport de froid
14:25	Oignet JérémY	IRSTEA-GPAN	Étude thermique des coulis d'hydrates en réacteur et boucle dynamique
14:50	PAUSE CAFE		
15:10	Bouillot Baptiste	EMSE - SPIN-LGF	Applications industrielles des hydrates de gaz : pilotes et prototypes : Flow Assurance, Captage du CO ₂ , Climatisation industrielle,
15:35	Pons Michel	LIMSI	Thermodynamique des boucles de réfrigération secondaire
16:00	Bédécarrats, Pons		Perspectives
16:05	FIN		

