



Séparation de biogaz par cristallisation d'hydrates Etude cinétique et thermodynamique

Didier Dalmazzone
Luiz Paulo Sales Silva

Plan de la présentation

- **Introduction**
 - Contexte et principe
 - Hydrates clathrates
 - Hydrates semi-clathrates
- **Mesures thermodynamiques**
 - Hydrates mixtes de TBPB
 - Hydrates mixtes de TBPO
- **Mesures cinétiques**
 - Dispositif et protocole expérimental
 - Essais cinétiques sur les hydrates de TBAB et TBPB
 - Test d'additifs cinétiques
- **Conclusion**



Contexte : le projet Bioval



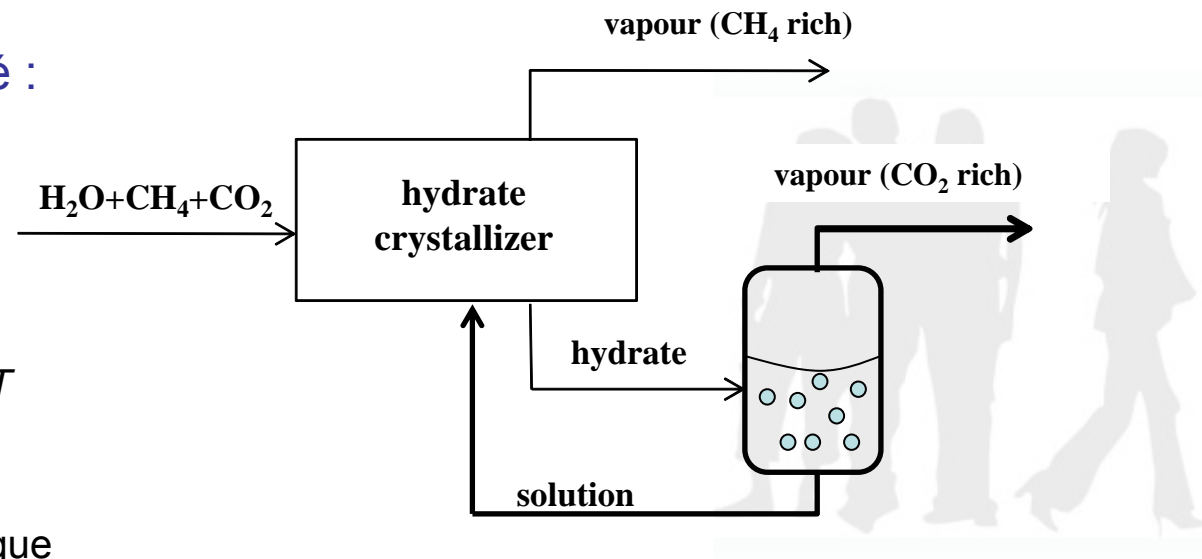
Biogaz :

- CH₄ (50 – 60 %), CO₂ (40 – 50 %), H₂S (1 – 2 %)
- Autres polluants (traces)

Objectifs :

- Dépollution (H₂S, autres polluants)
- Valorisation énergétique (CH₄)
- Valorisation matière (CO₂)

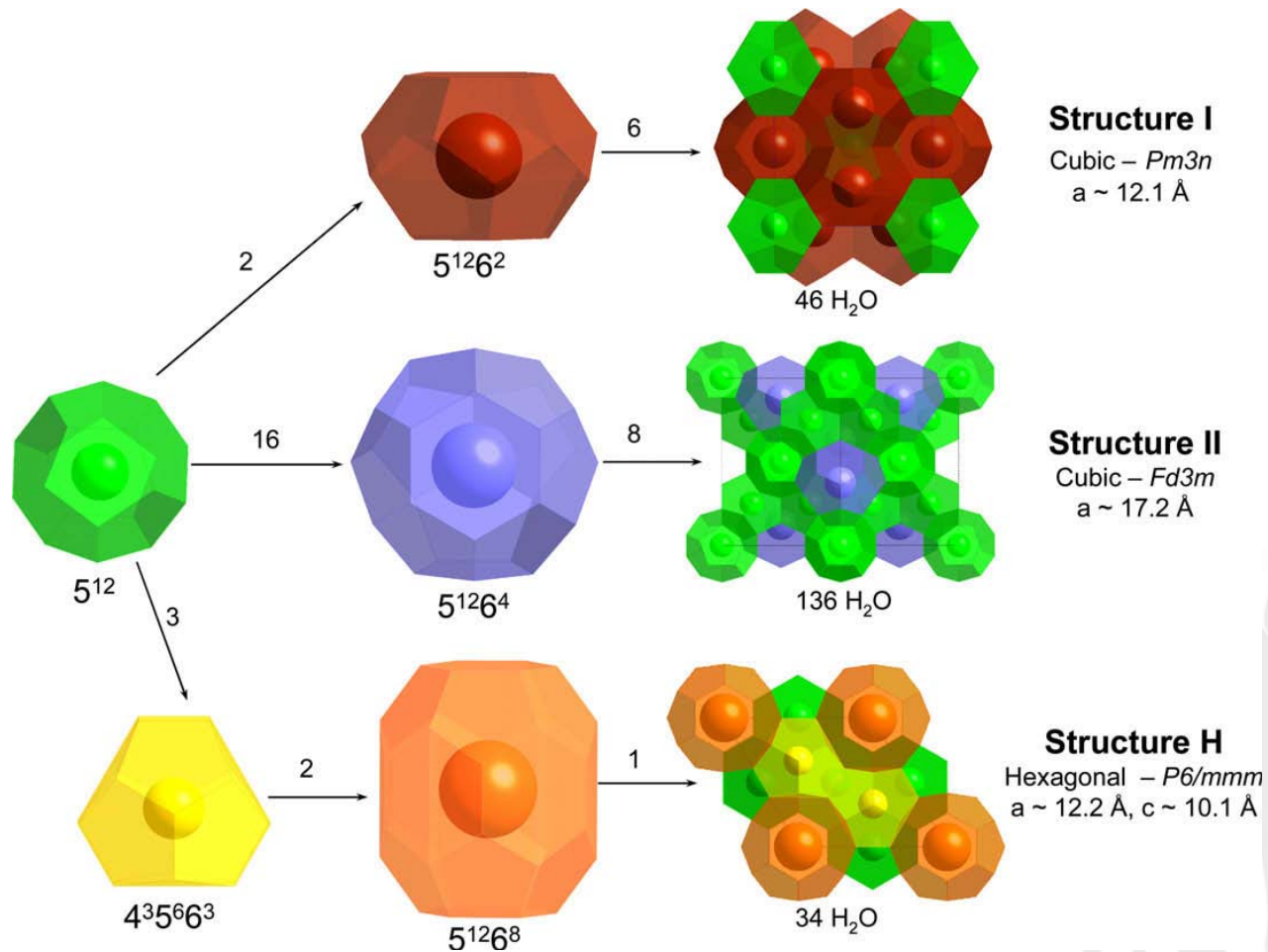
Principe du procédé :



Questions :

- Conditions p, T
- Sélectivité
- Cinétique
- Bilan énergétique

Les hydrates clathrates de gaz



Strobel et al. Chem. Phys. Let. 2009 478(4-6), 97-109

Modélisation des hydrates clathrates

Modèle classique de Van der Waals et PLaat w

$$\frac{\Delta v_w^{\beta-0} P}{RT} - \sum_i^{cavities} v_i \ln \left(1 + \sum_j^{guest} C_{ij} f_j \right) - \frac{\Delta \mu_{w,0}^{\beta-0}}{RT} + \frac{\Delta h_{w,0}^{\beta-0} + b/2 T_0^2 - a T_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \left(\frac{a - b T_0}{R} \right) \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{b}{2R} (T - T_0) - \ln a_w = 0$$

β : phase de référence (hydrate « vide »)

$T_0 = 273.15$ K ;

v_i : nombre de cavités de type i par maille élémentaire

f_j : fugacité de l'espèce j

C_{ij} : constante de Langmuir du couple gaz j / cavité i

Les C_{ij} sont estimées grâce à l'approximation de Parrish et Prausnitz :

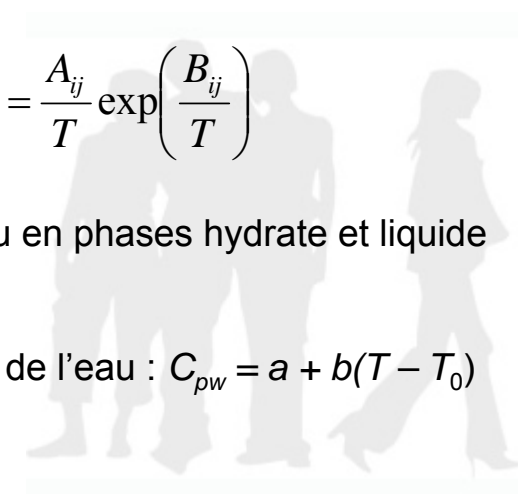
$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \exp \left(\frac{B_{ij}}{T} \right)$$

Les paramètres A_{ij} et B_{ij} sont tirés de la littérature

v_w , μ_w et h_w : volume molaire, potentiel chimique et enthalpie molaire de l'eau en phases hydrate et liquide

a_w : activité de l'eau en phase liquide

a et b représentent la dépendance en température de la capacité calorifique de l'eau : $C_{pw} = a + b(T - T_0)$



Séparation de gaz par cristallisation d'hydrates

Problèmes :

- La formation des hydrates clathrates requiert une pression élevée et une température basse (15 à 50 bar ; 0 à 5 °C)
- La compression des gaz et le refroidissement de l'eau sont coûteux
- Faible sélectivité → procédé multi étage

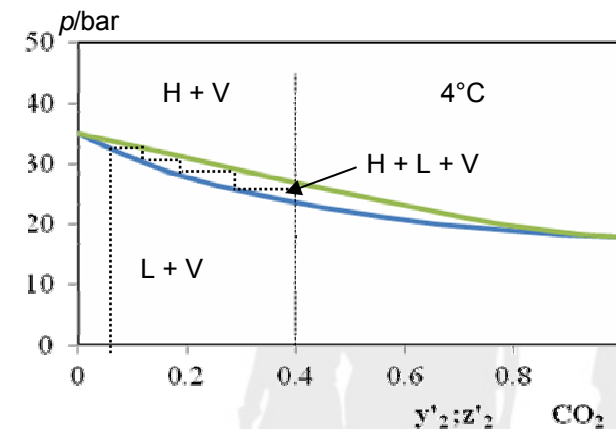
Cas d'un biogaz contenant 60 % CH₄ / 40 % CO₂

Conditions opératoires : 3 à 5°C; 23 à 30 bar

4 étages nécessaires pour atteindre 95 % CH₄

La présence de 1 % de H₂S permet de réduire la pression de formation mais rend le procédé plus complexe

→ Pour réduire la pression et augmenter la température de formation et la sélectivité : hydrates semi-clathrate mixte sel + gaz

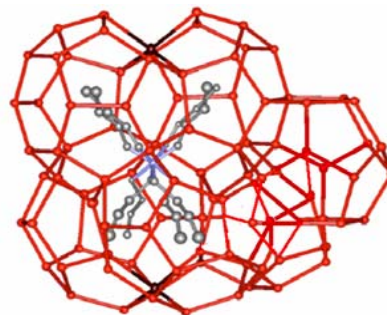


Les hydrates semi-clathrates salins

Les composés $[(n\text{-Bu})_k(\text{iso-Am})_{4-k}\text{N}^+ ; \text{X}^-]$ ou $[(n\text{-Bu})_k(\text{iso-Am})_{4-k}\text{P}^+ ; \text{X}^-]$ forment des hydrates à forte teneur en eau (Fowler 1940, McMullan et Jeffrey 1959, Dyadin et Udachin 1984)

- H_2O forme des cages polyédriques où sont insérées les branches $n\text{-Bu}$ ou iso-Am du cation
- L'anion ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NO}_3\dots$) se substitue à une molécule H_2O dans le réseau cristallin
- Ex. :

TBAB.32 H_2O



Shimada *et al.* Acta Crystallographica 2003

Hydrate	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{iAm}_3\text{BuNF} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	29,5
$\text{iAm}_2\text{Bu}_2\text{NF} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	30
$\text{iAm}_2\text{Bu}_2\text{NF} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	29,9
$\text{iAmBu}_3\text{NF} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	29,9
$\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	27,4
$\text{iAm}_4\text{NCl} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	29,8
$\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$	15,1
$\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	12,4
$\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	12,5
$\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	27,4
$\text{Bu}_4\text{NNO}_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	5,4
$\text{Bu}_4\text{PBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	8,9
$\text{iAm}_4\text{PBr} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$	30

Modélisation des semi-clathrates salins

L'équation d'équilibre tient compte de la dissociation du sel en phase aqueuse

$$\frac{\Delta v^0}{RT}(P - P_0) - \sum_{i=1}^{cavities} \nu_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^{guests} Y_{ij} \right) + \frac{\Delta g^0(T_0, P_0)}{RT_0} + \frac{\Delta h^0}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + \nu_C \ln(x_C \gamma_C) + \nu_A \ln(x_A \gamma_A) + \nu_w \ln(x_w \gamma_w) = 0$$

Le semi-clathrate (sans gaz) est pris comme phase de référence pour les hydrates mixtes

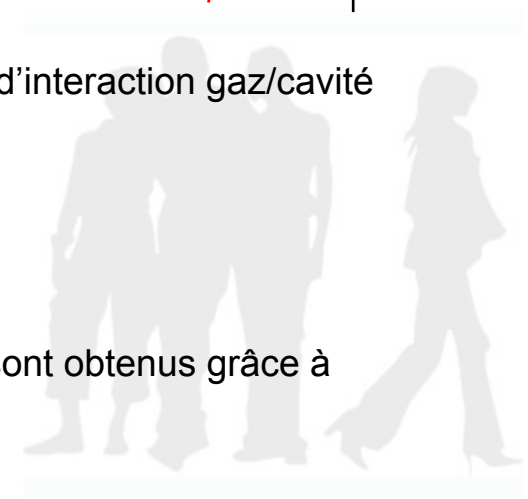
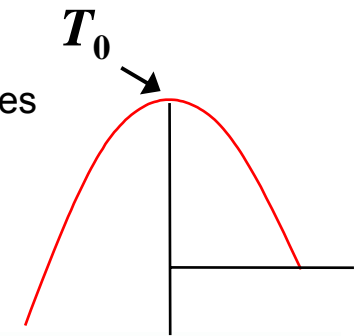
Le taux d'occupation des cavités est exprimé comme pour les clathrates par :

$$Y_{ij} = \frac{C_{ij} f_j}{1 + \sum_{k=1}^{N_g} C_{ik} f_k}$$

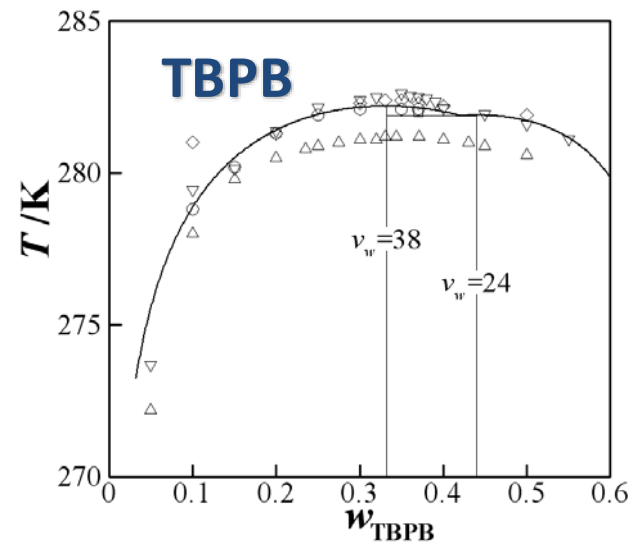
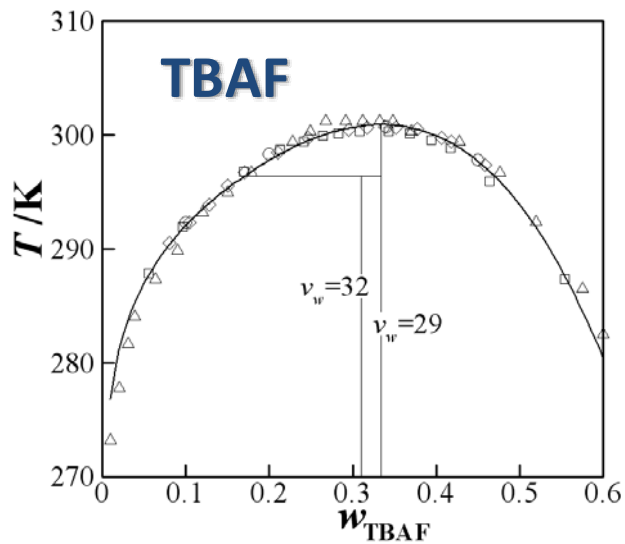
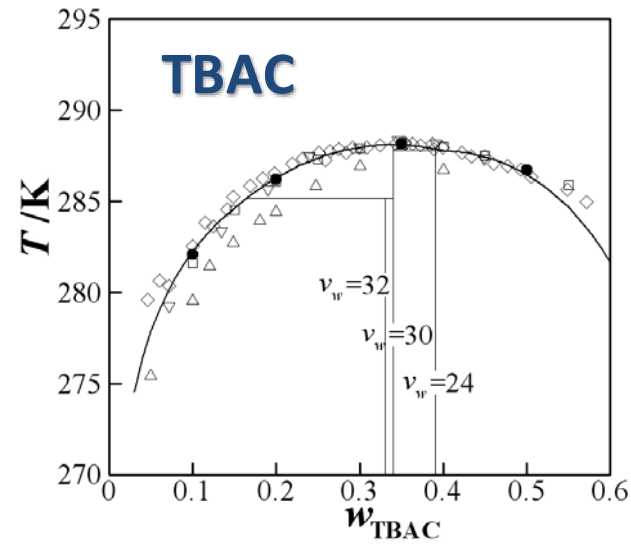
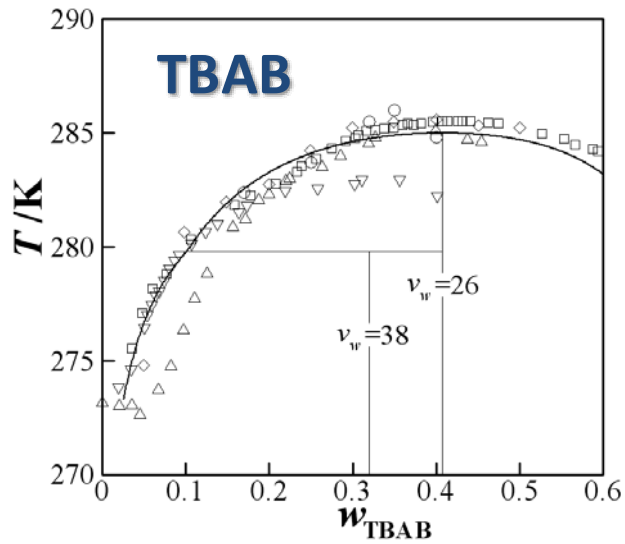
Les constantes de Langmuir sont calculées par l'approximation du potentiel d'interaction gaz/cavité par un potentiel de puits carré :

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} V_{ij}^{cell} \exp \left(\frac{\epsilon_{ij}^{cell}}{kT} \right)$$

Les fugacités et coefficients d'activité des espèces dans les phases fluides sont obtenus grâce à l'équation d'état SAFT-VRE



Modélisation des semi-clathrates salins : résultats



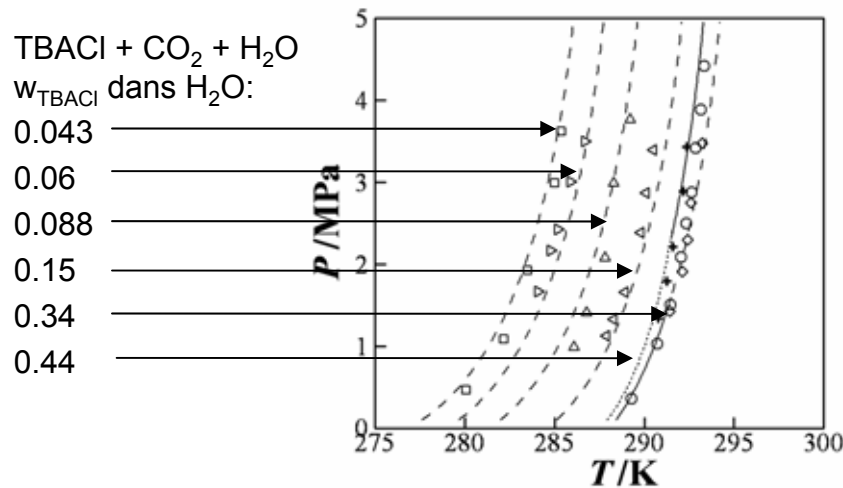
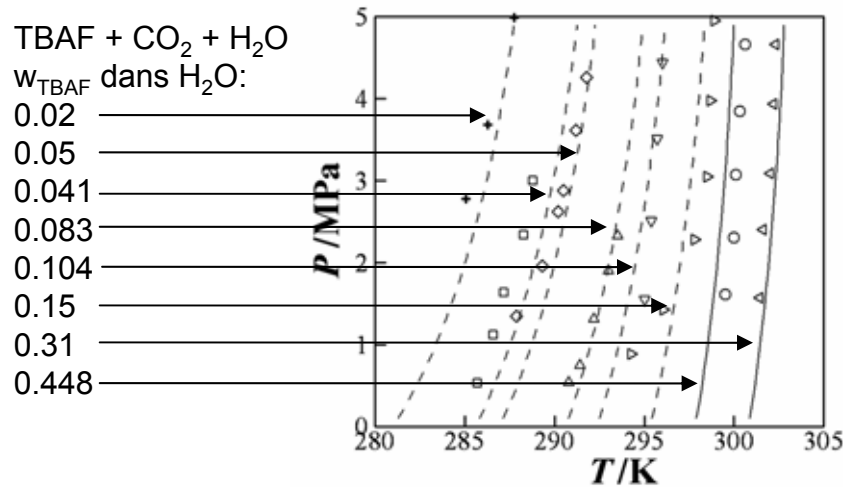
Modélisation des semi-clathrates salins : résultats

Prédiction des enthalpies de dissociation : $\Delta h_{dis} = -T^2 \partial(\Delta g_{dis} / T) / \partial T$

Salt	v_w	Δh_{dis}^{cal} (kJ·mol ⁻¹)	Δh_{dis}^{exp} (kJ·mol ⁻¹)
TBAB	38	199.2	201 , 219
	26	149.1	151 , 152 , 153
	32	179.1	179
TBAC	30	163.1	157 , 164
	24	141.1	128
	32	213.0	203
TBAF	29	202.3	174
	38	196.2	-
TBPB	32	186.3	187



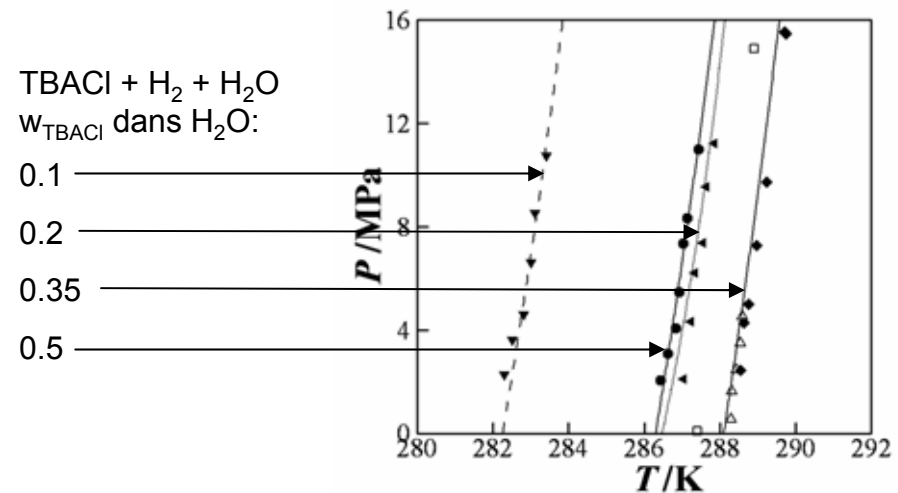
Modélisation des semi-clathrates salins : résultats



Modélisation des hydrates mixtes sel + gaz

Plusieurs hydrates semi-clathrates mixtes avec différents gaz ont été modélisés avec succès

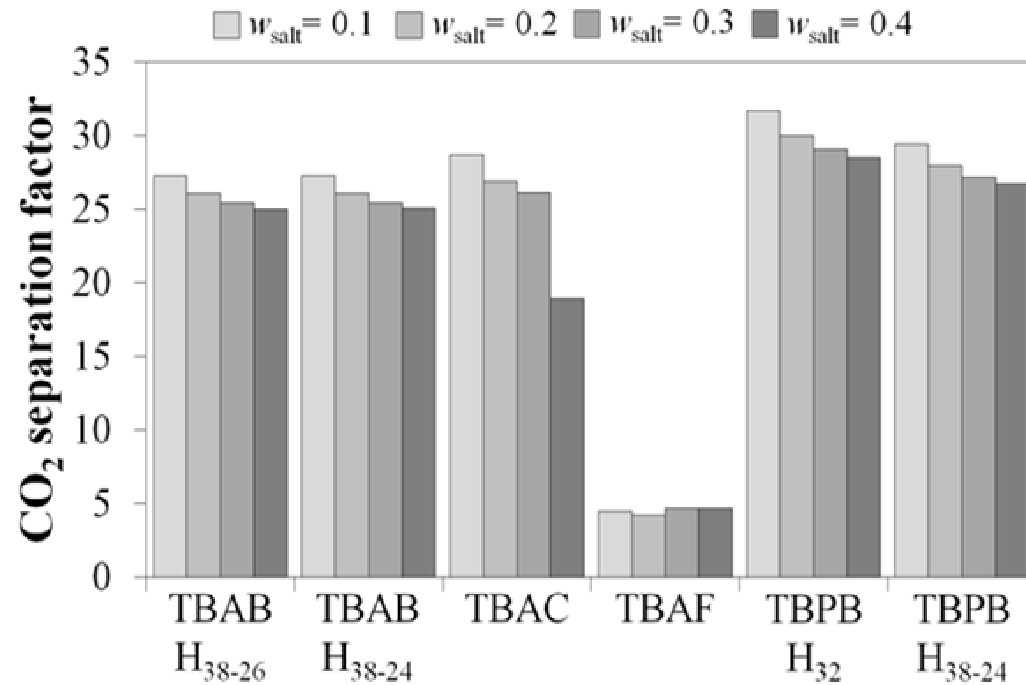
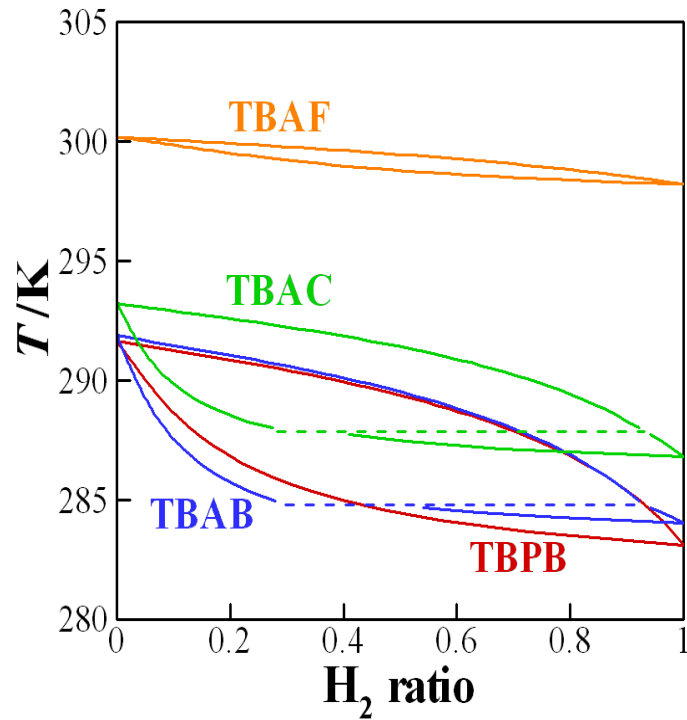
Les hydrates comportant des mélanges de gaz sont en cours d'étude

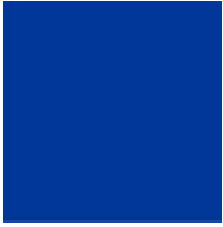


Prédiction de la sélectivité des semi-clathrates : le cas H₂ / CO₂

$$S = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{Hydrate}} / n_{\text{CO}_2}^{\text{Vapor}}}{n_{\text{H}_2}^{\text{Hydrate}} / n_{\text{H}_2}^{\text{Vapor}}}$$

P=5MPa





Mesures thermodynamiques



Dispositifs expérimentaux : HP-DSC

T : -50 ~ +120 °C

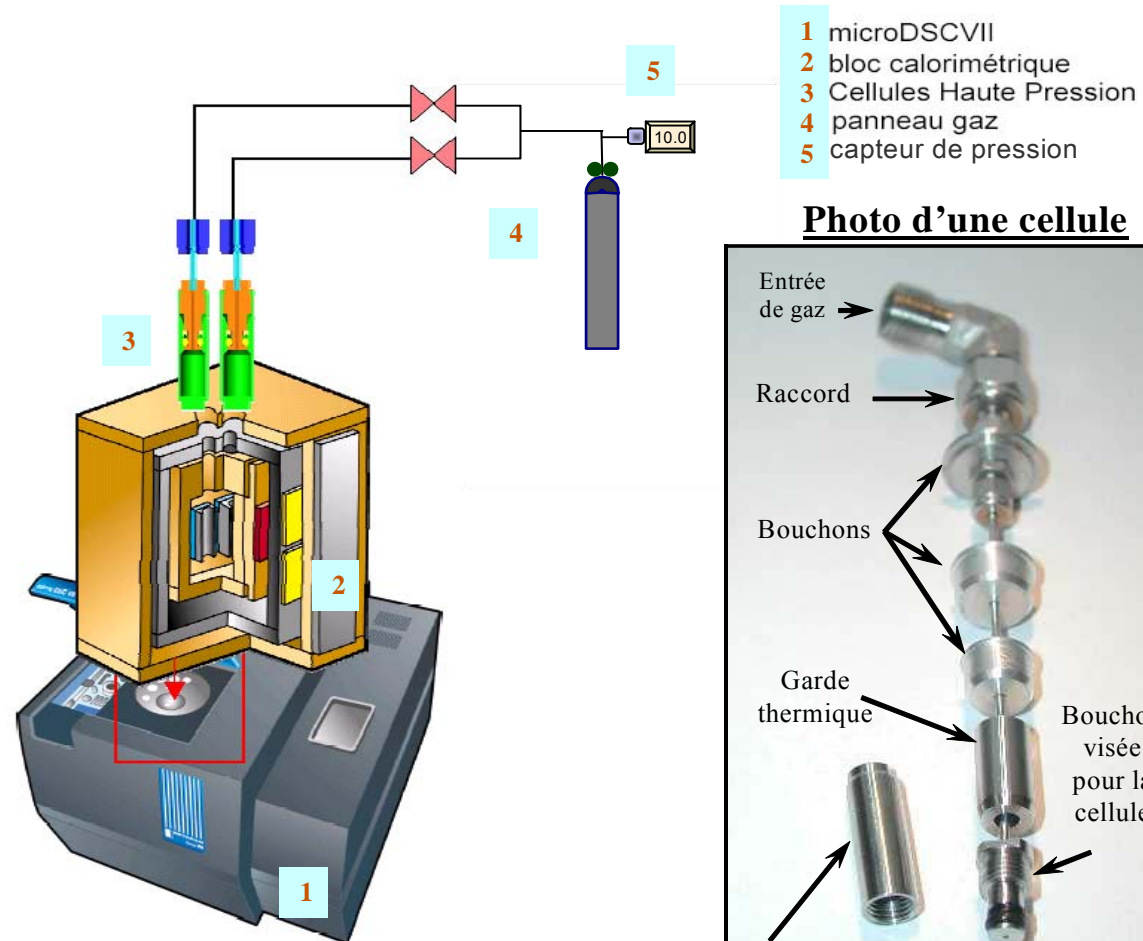
P_{max} 400 bar

Mesures :

T_{diss} à p imposée

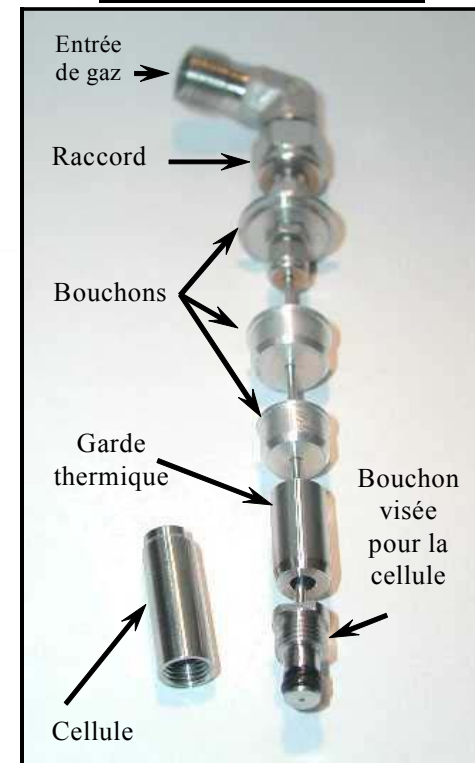
$\Delta_{diss}H$

C_p

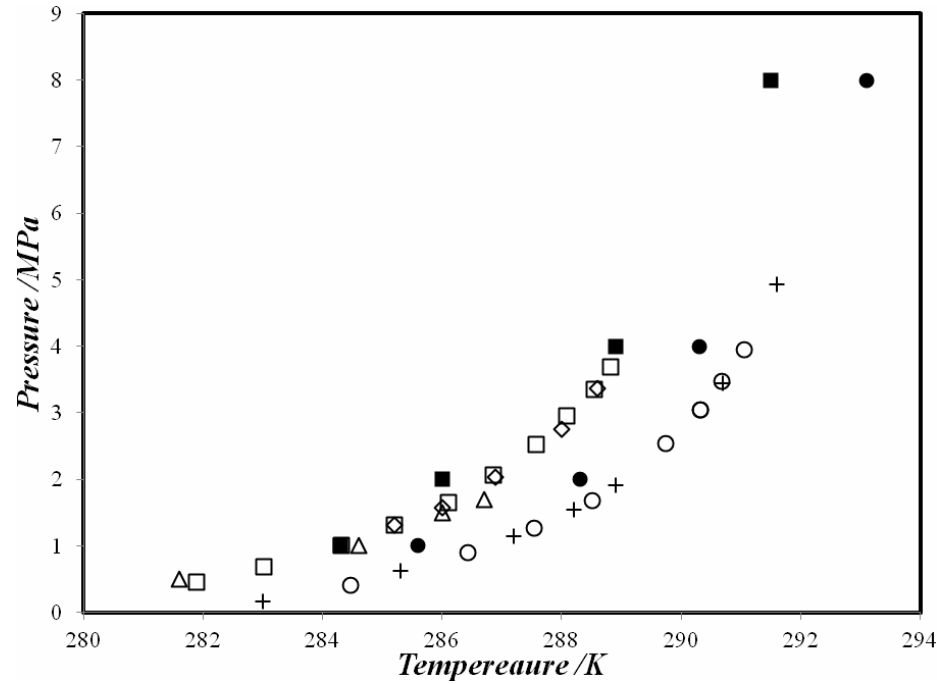


- 1 microDSCVII
- 2 bloc calorimétrique
- 3 Cellules Haute Pression
- 4 panneau gaz
- 5 capteur de pression

Photo d'une cellule



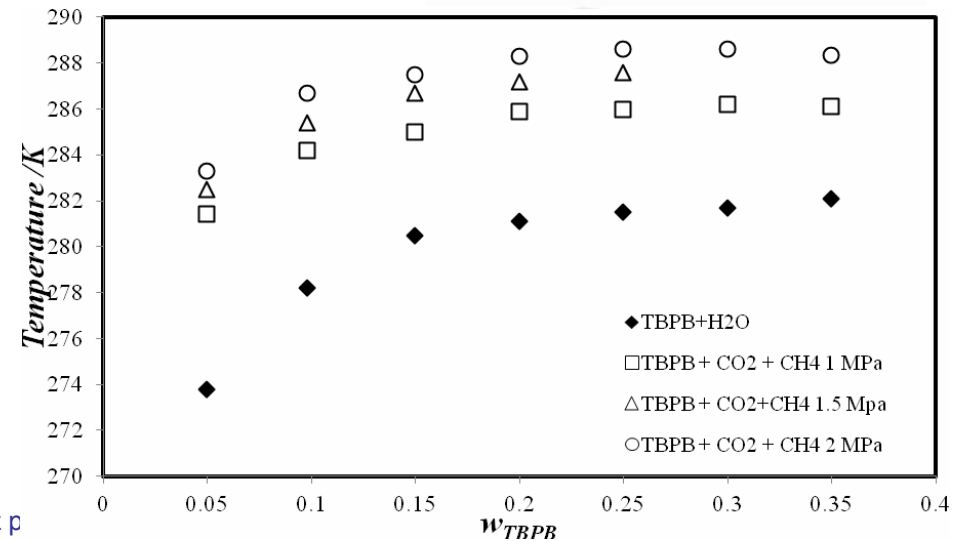
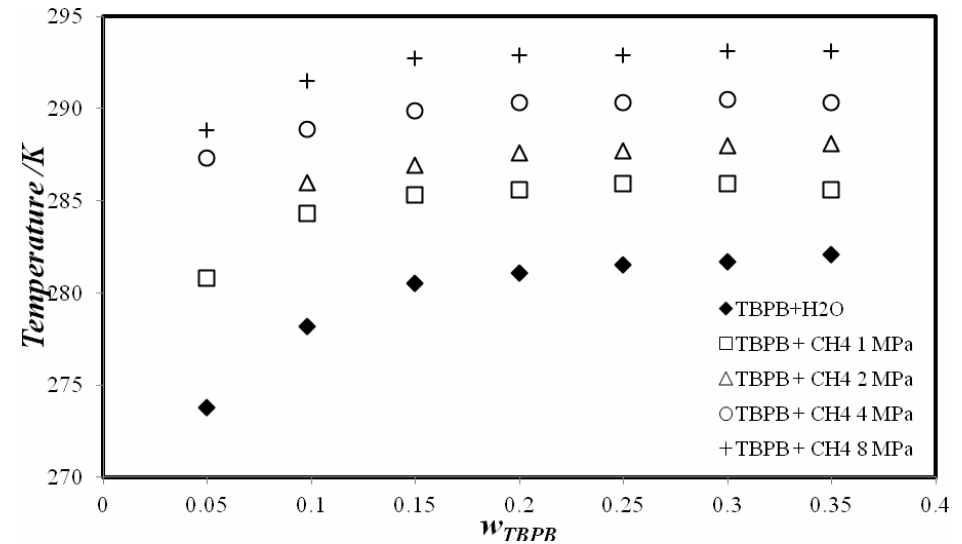
Bromure de t trabutylammonium (TBPB)



- TBPB + CH₄ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.1$
- TBPB + CH₄ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.35$
- TBPB + CO₂ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.1$
- ◇ TBPB + CO₂ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.1$
- △ TBPB + CO₂ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.1$
- TBPB + CO₂ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.35$
- + TBPB + CO₂ + H₂O, $w_{TBPB} = 0.35$

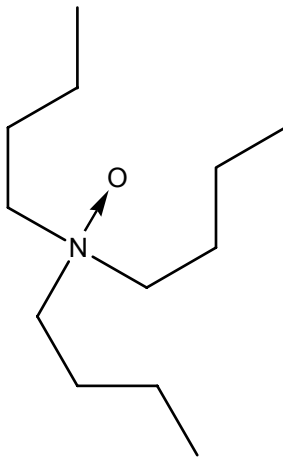
Journ

biogaz p

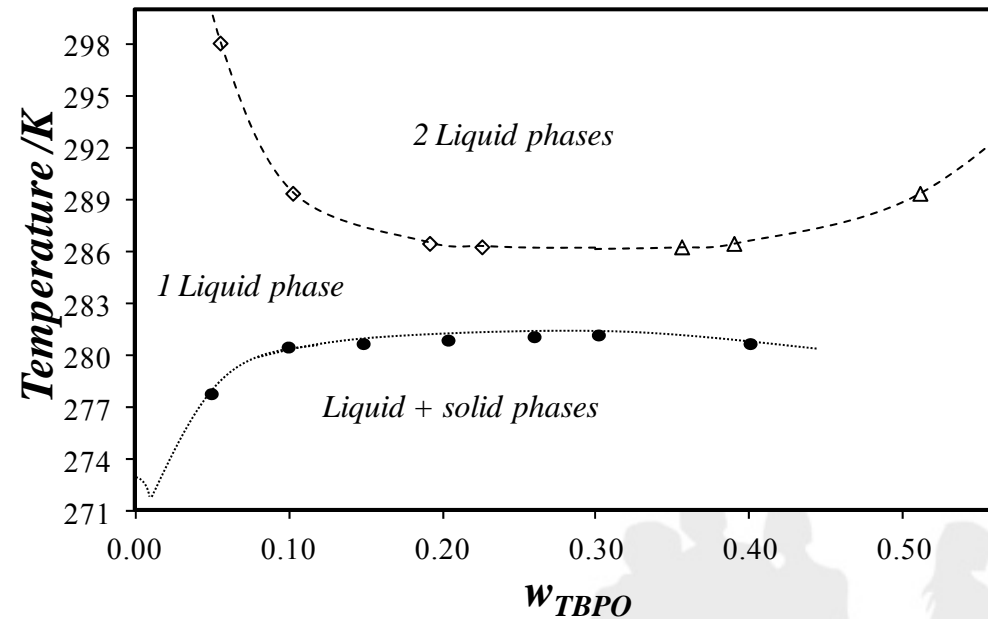


Nouvel additif : tributylphosphine oxyde (TBPO)

Caractéristiques du TBPO



- Forme des hydrates sous 8,9 °C
- TBPO n'est pas un sel
→ structure ?
- Démixtion LL
- Affinité pour CH₄ supérieure / CO₂ ?

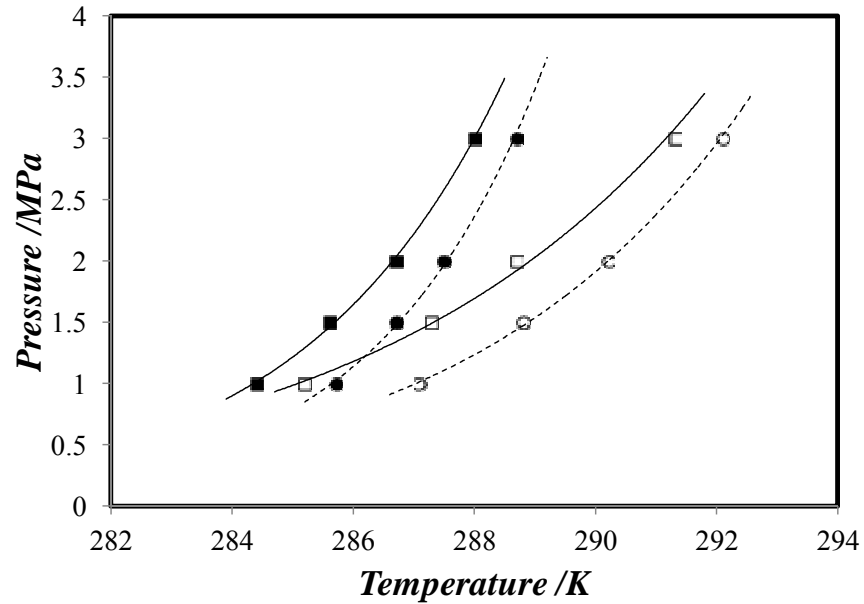


Solubilités (Higgins and Baldwin) :

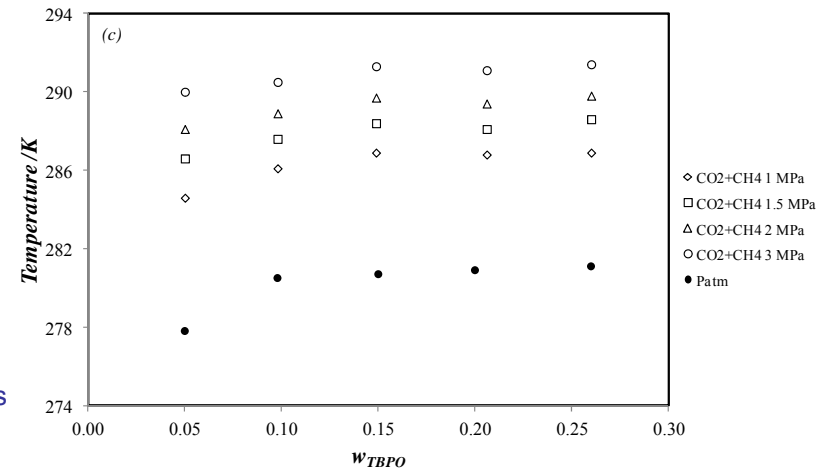
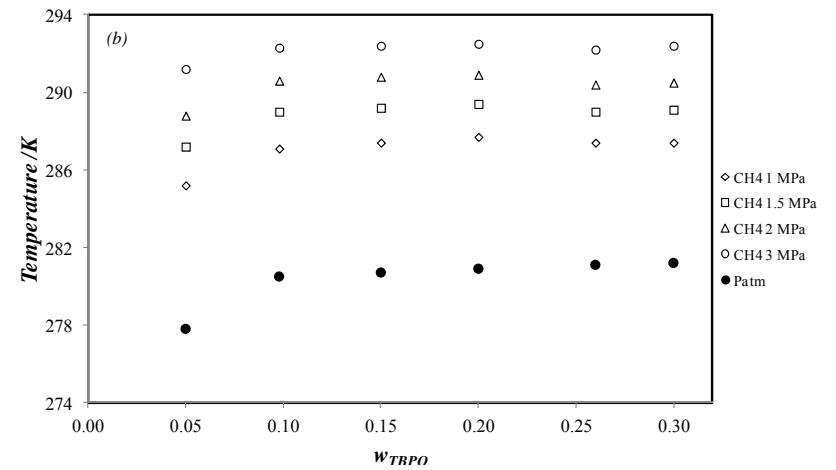
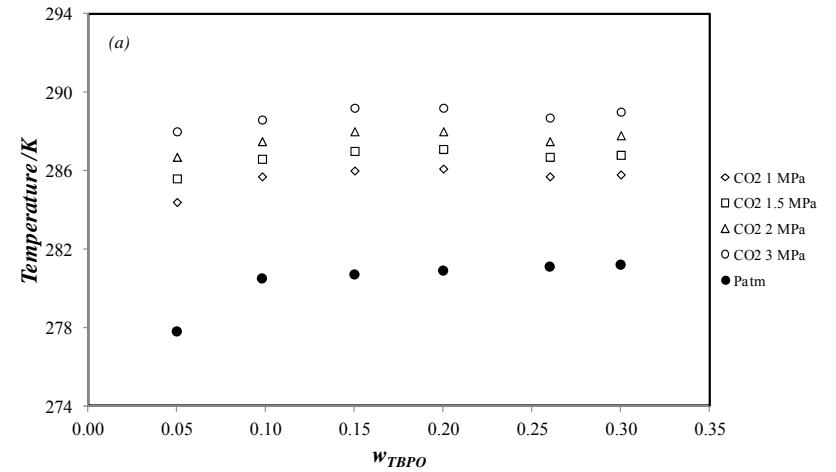
△ eau dans TBPO ; ◇ TBPO dans l'eau

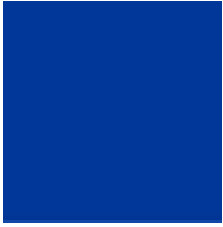
- dissociation du semi-clathrate de TBPO, ce travail

Résultats : TBPO + CO₂ , TBPO + CH₄ et TBPO + CO₂ + CH₄



- TBPO + CO₂ + H₂O, $w_{TBPO} = 0.05$
- TBPO + CO₂ + H₂O, $w_{TBPO} = 0.26$
- TBPO + CH₄ + H₂O, $w_{TBPO} = 0.05$
- TBPO + CH₄ + H₂O, $w_{TBPO} = 0.26$





Mesures cinétiques



Dispositifs expérimental : réacteur instrument 

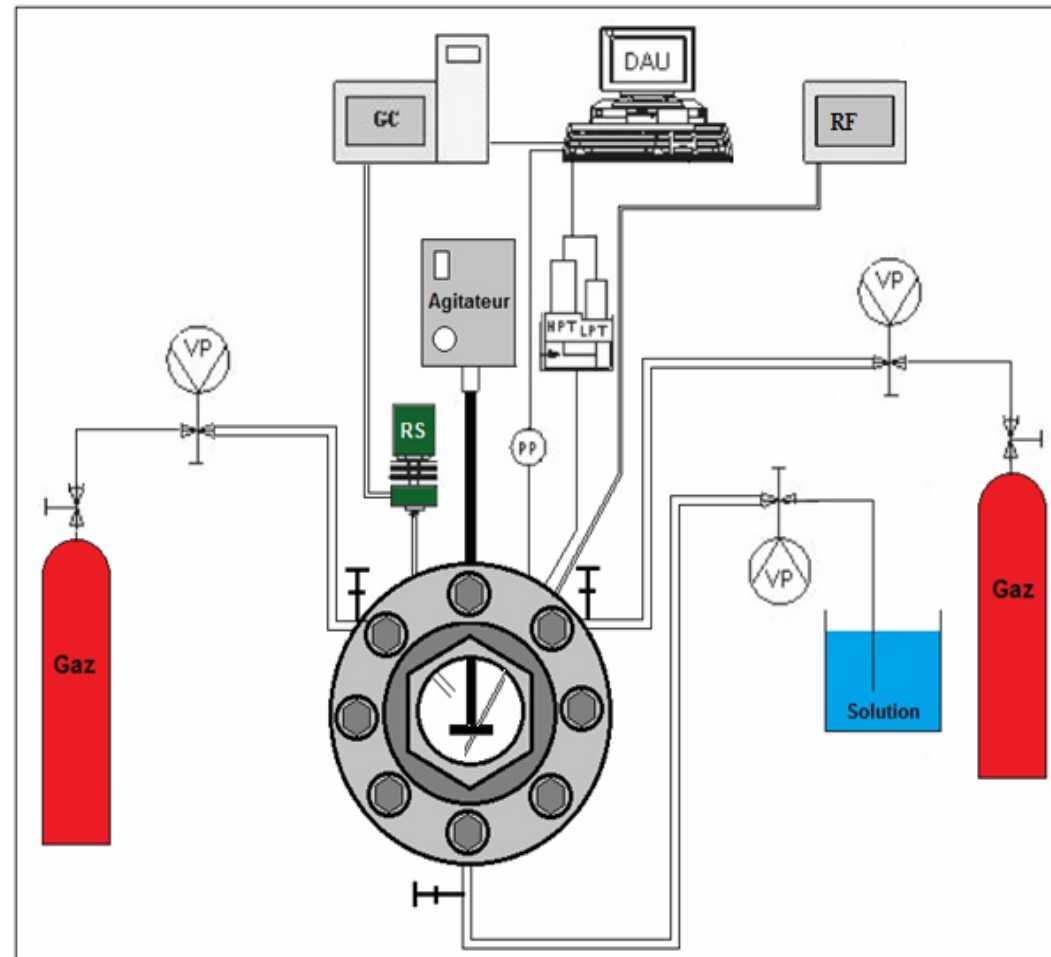
Réacteur agit  de 400 ml

Capteurs p , T

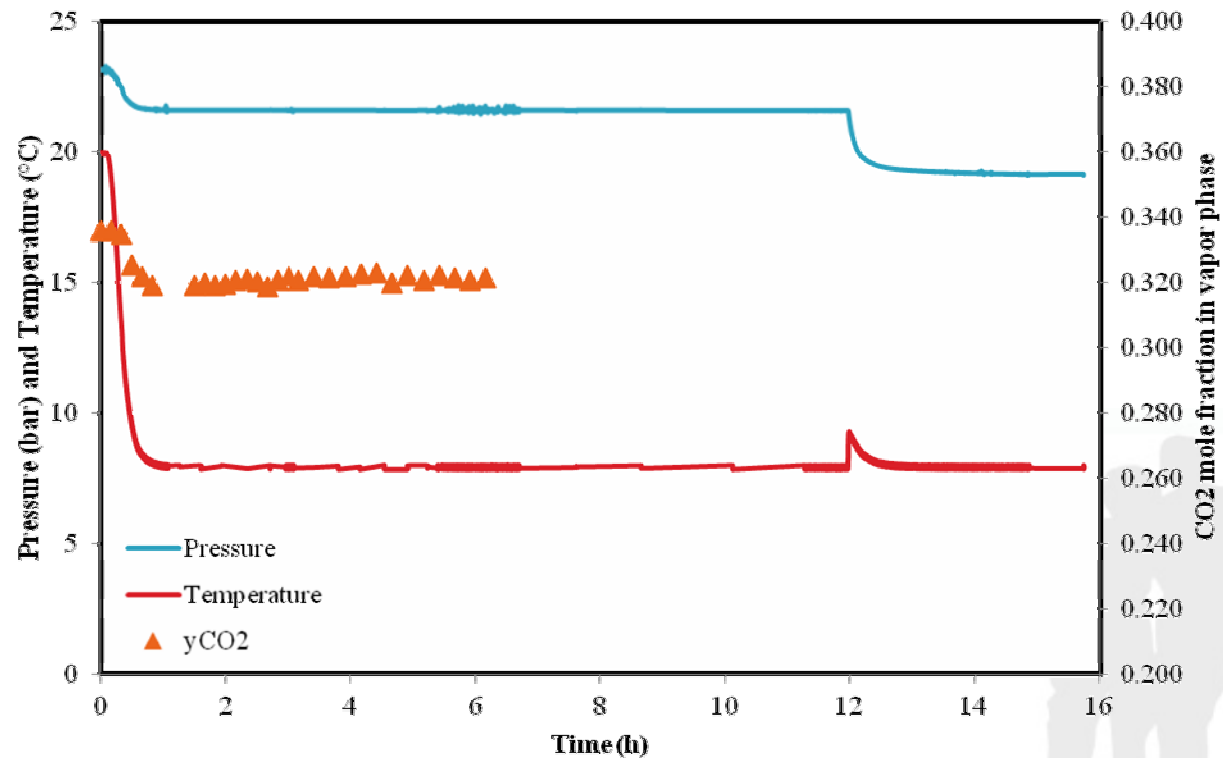
Echantillonnage en phase
vapeur \rightarrow analyseur GC

Echantillonnage en phase
liquide \rightarrow analyse par
réfractométrie

Bilan matière \rightarrow compositions
des phases



Temps d'induction



Mélange de gaz initial : $y_{CO_2} = 0.389 / y_{CH_4} = 0.611$
 60.07 mL de solution TBAB   10 %

Mode opératoire

Objectif : maîtrise du temps d'induction en exploitant l'effet mémoire

1er cycle :

Application d'une force motrice élevée :

$$T_{min} = 2 \text{ °C}$$

Dissociation à 18 °C

2ème cycle :

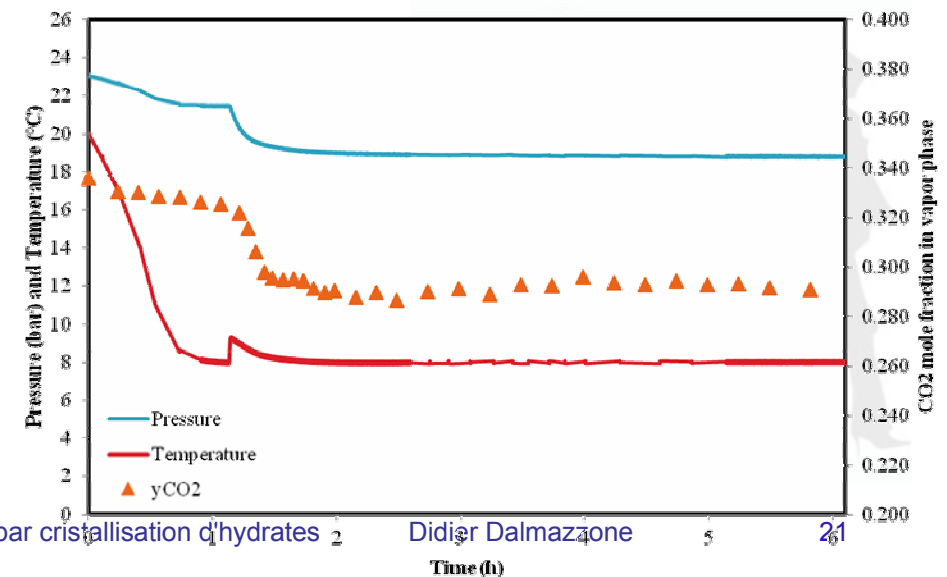
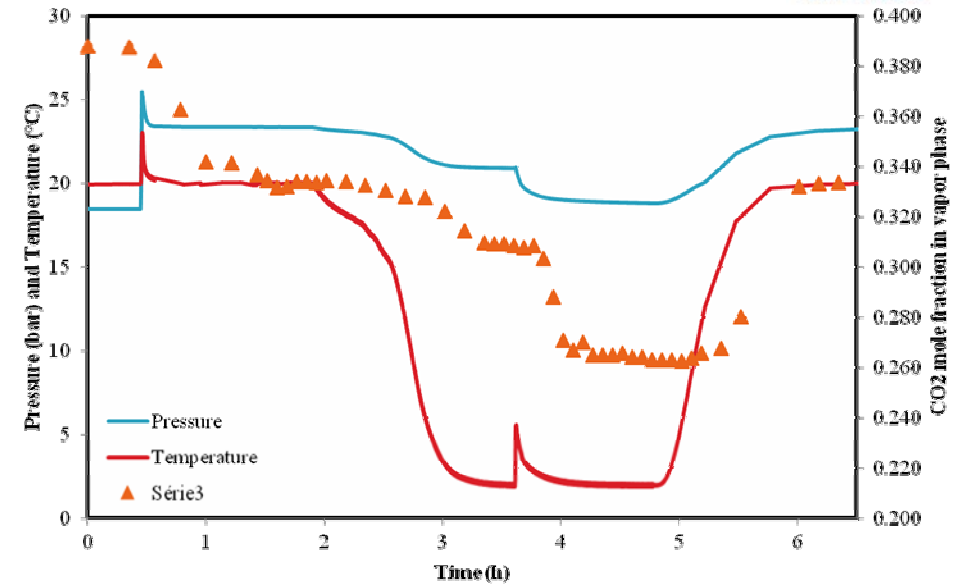
Application d'une force motrice faible :

$$T_{min} = 8 \text{ °C}$$

On mesure :

Vitesse de consommation des gaz : dp/dt
à $t = t_i + 0, 10, 20, 30 \text{ min}$

Vitesse d'abattement du CO₂ : dy_{CO_2}/dt

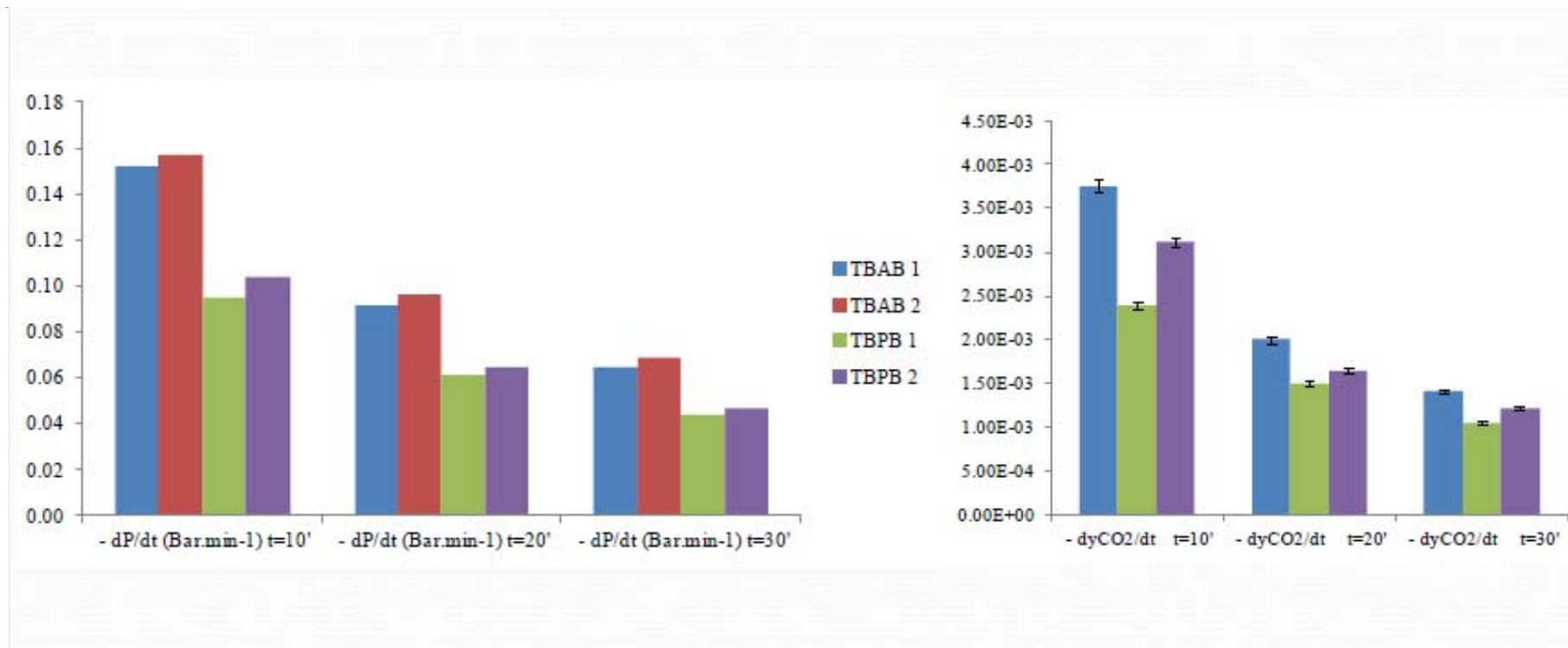


Essais cinétiques sur deux semi-clathrates

Essais sur les hydrates de TBAB et TBPB en présence de biogaz synthétique (40 % CO₂ / 60 % CH₄)

Les hydrates de TBAB entraînent une consommation de gaz plus rapide (~ 50 %)

L'effet sur la variation de composition du mélange de gaz est moins net mais bien réel

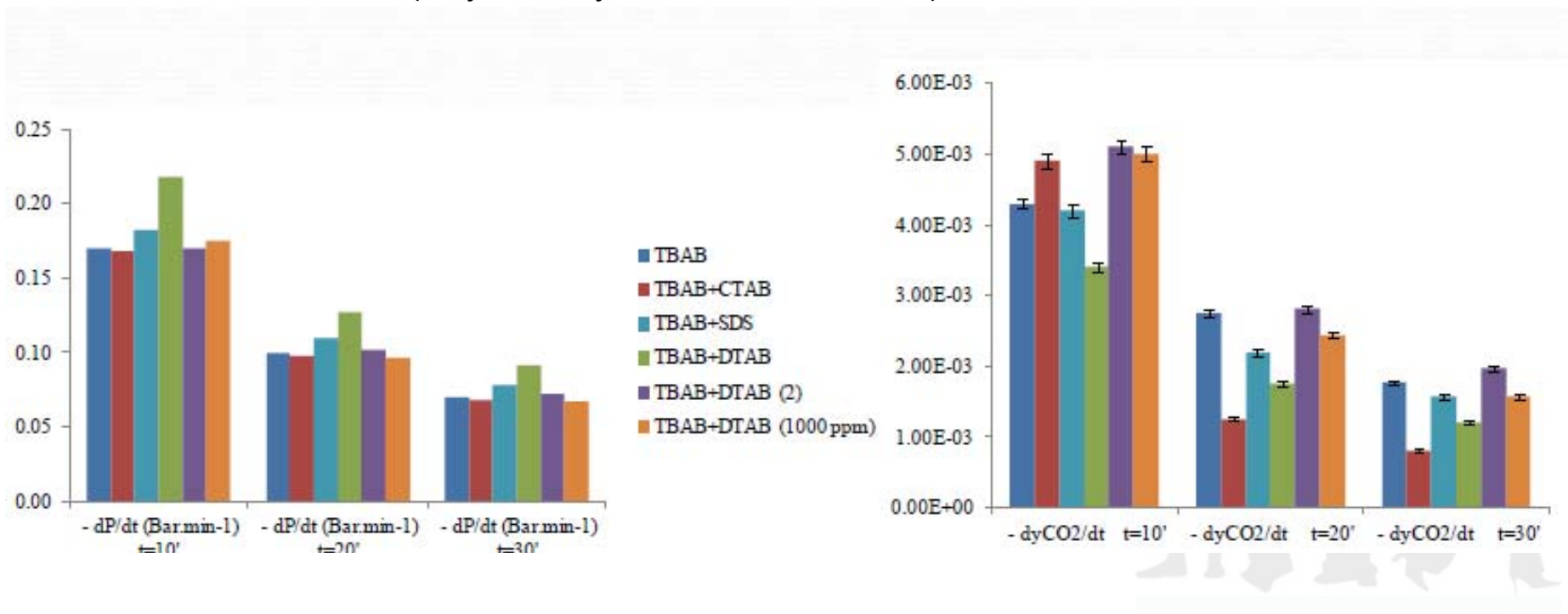


Essai d'additifs cinétiques

Eau + TBAB 10 % + biogaz synthétique

Trois additifs testés :

- SDS (sodium dodecyl sulfate)
- DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide)
- CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)



Conclusion

- Une plus grande affinité de la phase hydrate pour le CO₂ est confirmée dans tous les cas, sauf pour les hydrates de TBPO
- L'exploitation de l'effet mémoire réduit le temps d'induction lors de la cristallisation sous faible force motrice
- Les additifs cinétiques testés semblent avoir peu d'influence
- Les hydrates de TBAB se forment plus rapidement, ou consomment le gaz plus rapidement, que les hydrates de TBPB

Références

Journal of Physical Chemistry B, 115 (2), **2011**, 288-299.

Journal of Chemical Thermodynamics, 61, **2013**, 132-137.

Journal of Chemical and Engineering Data, 59(10), **2014**, 3193-3204.

Journal of Chemical and Engineering Data, 60(2), **2015**.

Fluid Phase Equilibria, **2015**, <10.1016/j.fluid.2015.09.042>

Remerciements

IDEX Paris Saclay

Air Liquide (Anne-Laure Lesort, Philippe Arpentinier, CRCD)

ECP (Moncef Stambouli, LGPM)

