



# 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



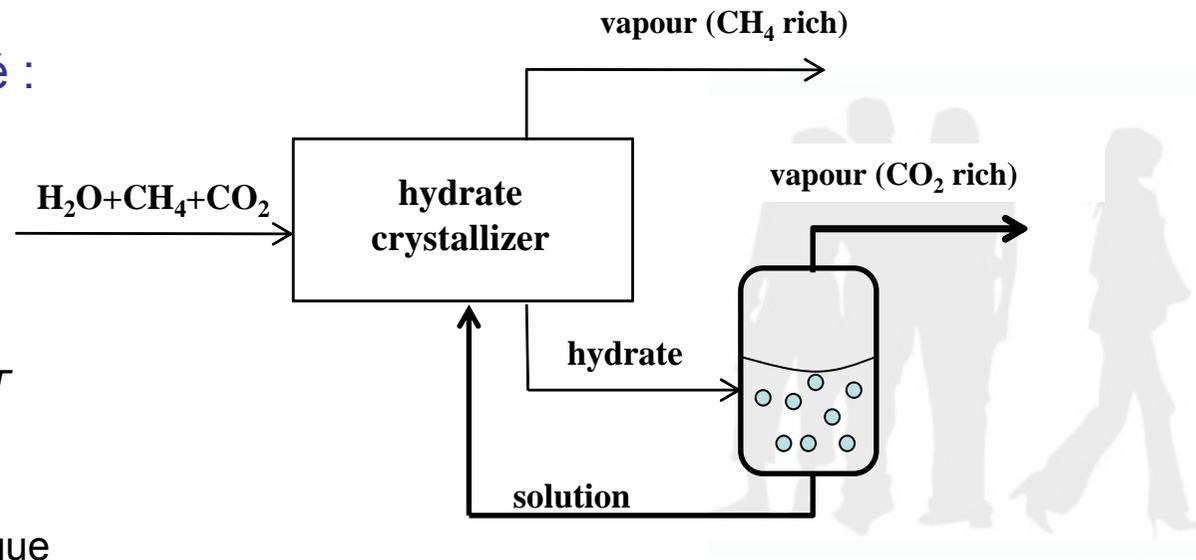
### Biogaz :

- $\text{CH}_4$  (50 – 60 %),  $\text{CO}_2$  (40 – 50 %),  $\text{H}_2\text{S}$  (1 – 2 %)
- Autres polluants (traces)

### Objectifs :

- Dépollution ( $\text{H}_2\text{S}$ , autres polluants)
- Valorisation énergétique ( $\text{CH}_4$ )
- Valorisation matière ( $\text{CO}_2$ )

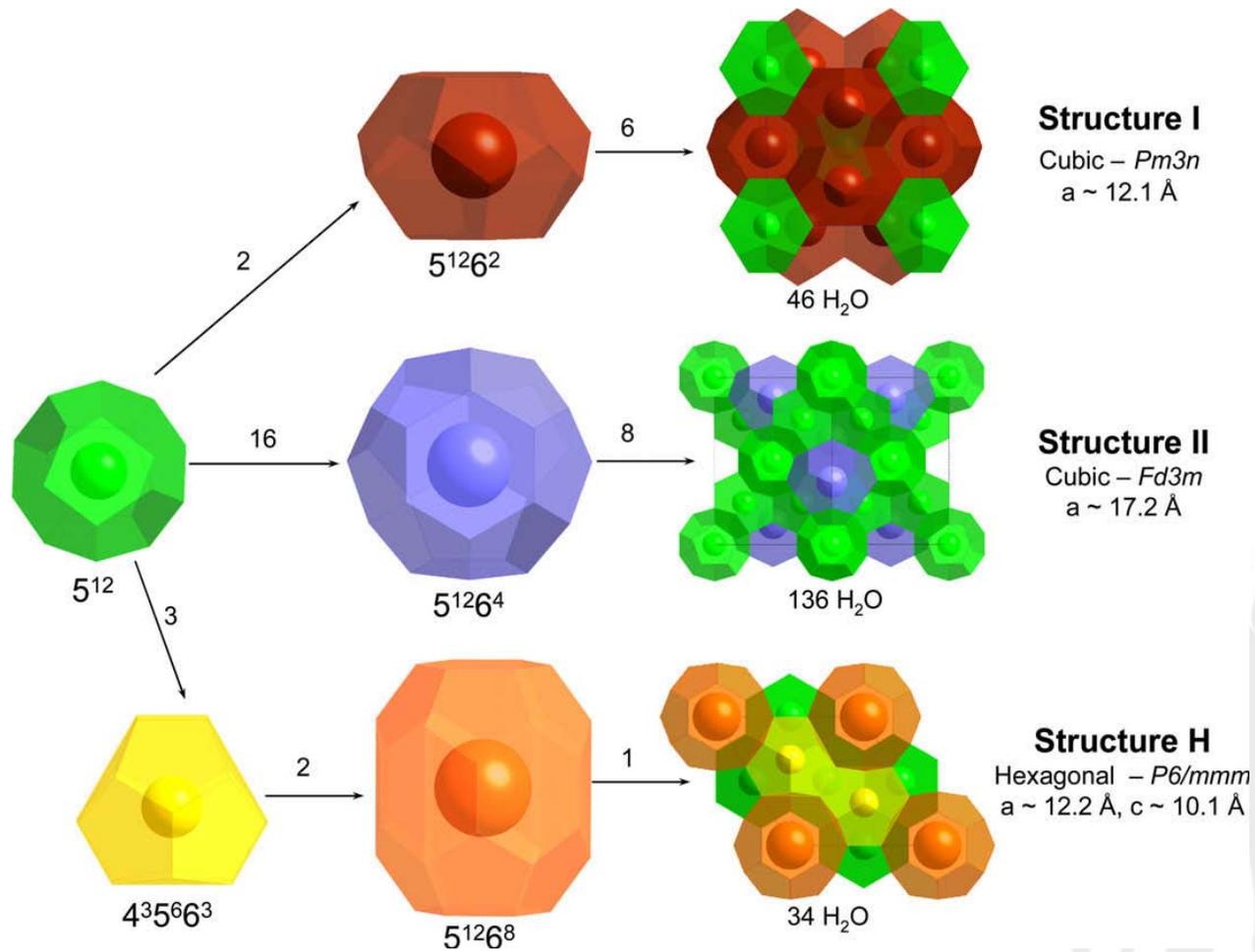
### Principe du procédé :



### 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 uw

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

$\beta$  : 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 :

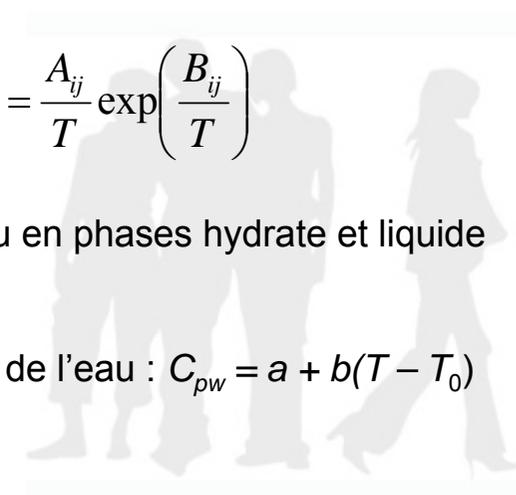
$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \exp \left( \frac{B_{ij}}{T} \right)$$

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

$v_w$ ,  $\mu_w$  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

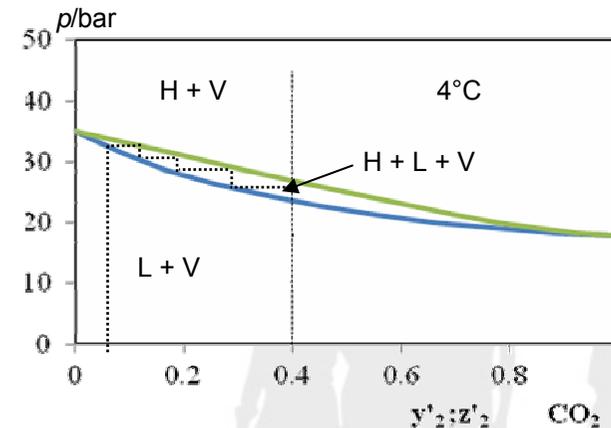
Cas d'un biogaz contenant 60 % CH<sub>4</sub> / 40 %CO<sub>2</sub>

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

4 étages nécessaires pour atteindre 95 % CH<sub>4</sub>

La présence de 1 % de H<sub>2</sub>S 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

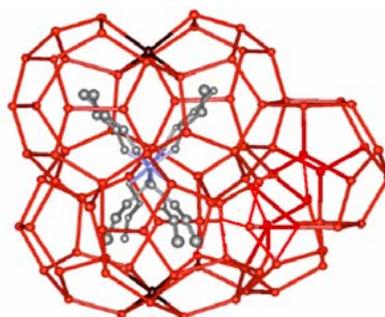


# Les hydrates semi-clathrates salins

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)

- $\text{H}_2\text{O}$  forme des cages polyédriques où sont insérées les branches  $n\text{-Bu}$  ou  $\text{iso-Am}$  du cation
- L'anion ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NO}_3\dots$ ) se substitue à une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans le réseau cristallin
- Ex. :

TBAB.32 $\text{H}_2\text{O}$



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
$\text{iAmBu}_3\text{NF} \cdot 32 \text{H}_2$	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

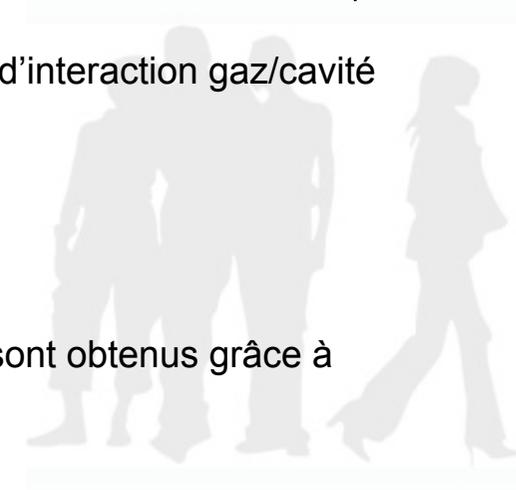
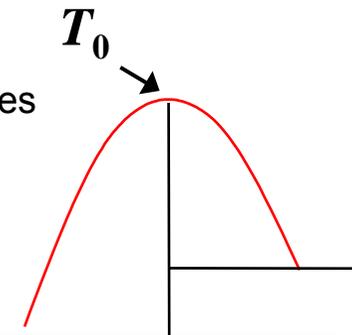
Le taux d'occupation des cavités est exprimé comme pour les clathrates par :

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

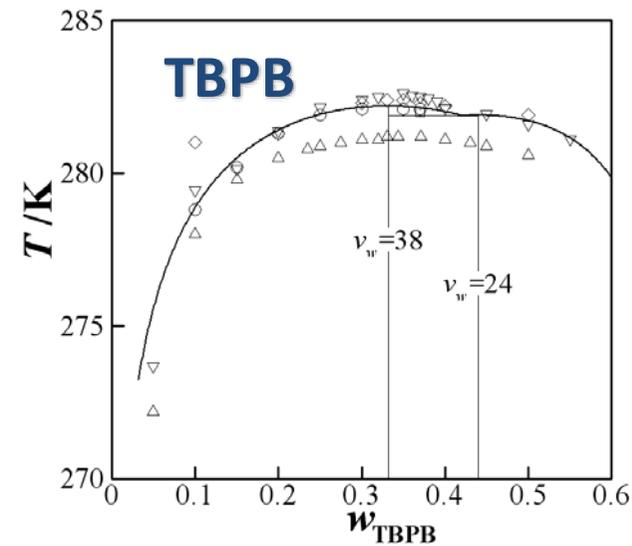
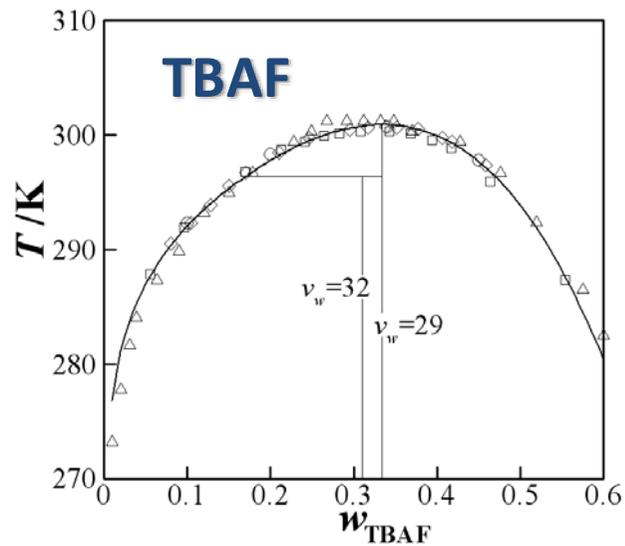
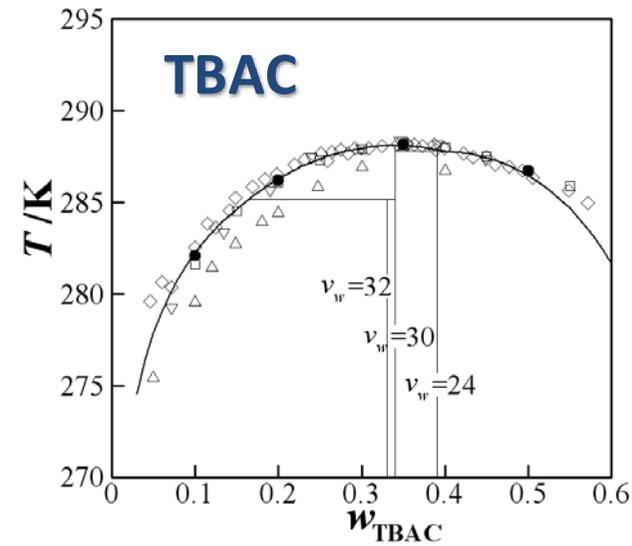
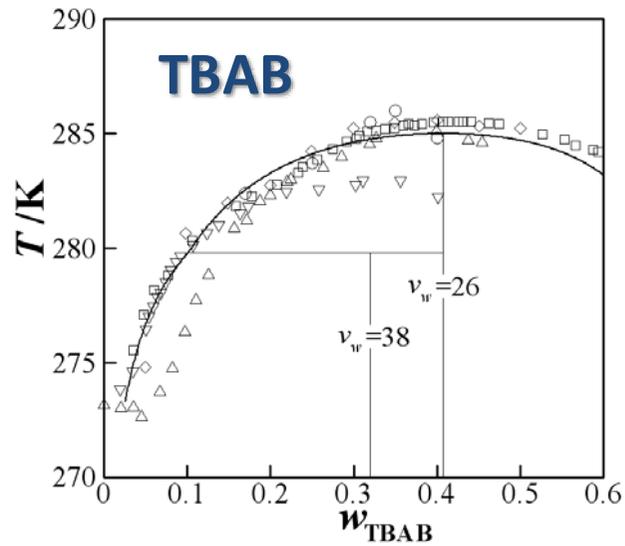
Les constantes de Langmuir sont calculées par l'approximation du potentiel d'interaction gaz/cavité par un potentiel de puits carré :

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

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



# Modélisation des semi-clathrates salins : résultats



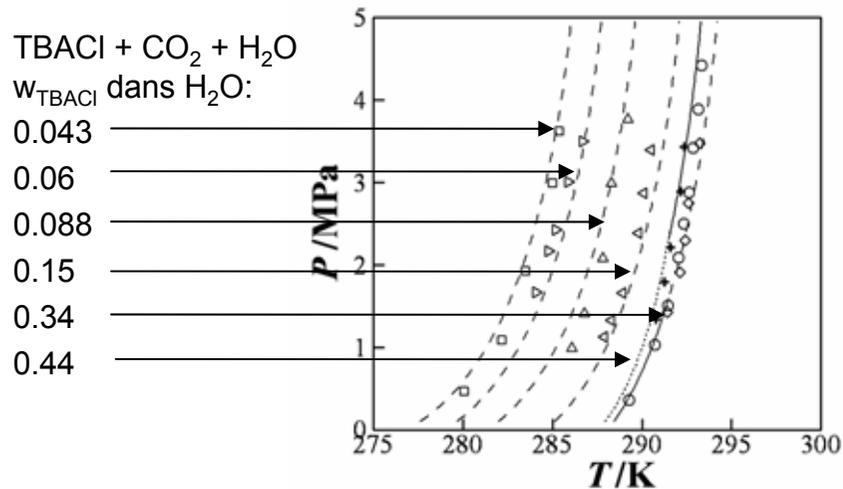
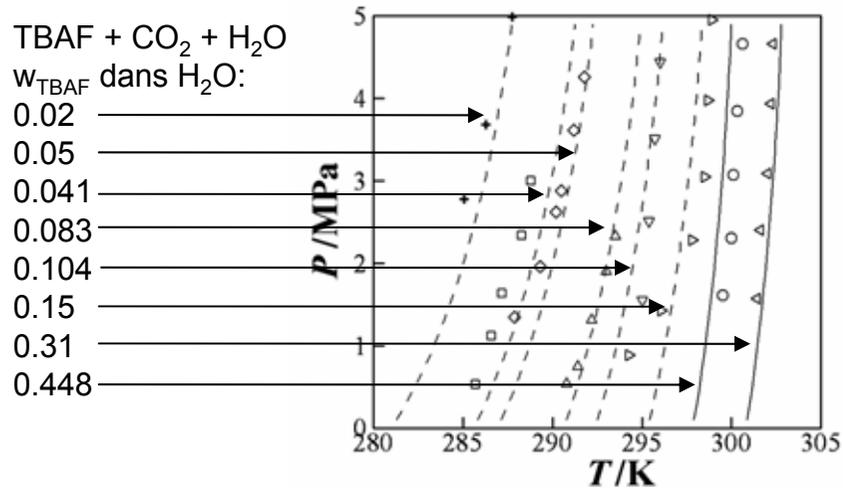
# Modélisation des semi-clathrates salins : résultats

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

Salt	$v_w$	$\Delta h_{dis}^{cal}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta h_{dis}^{exp}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
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



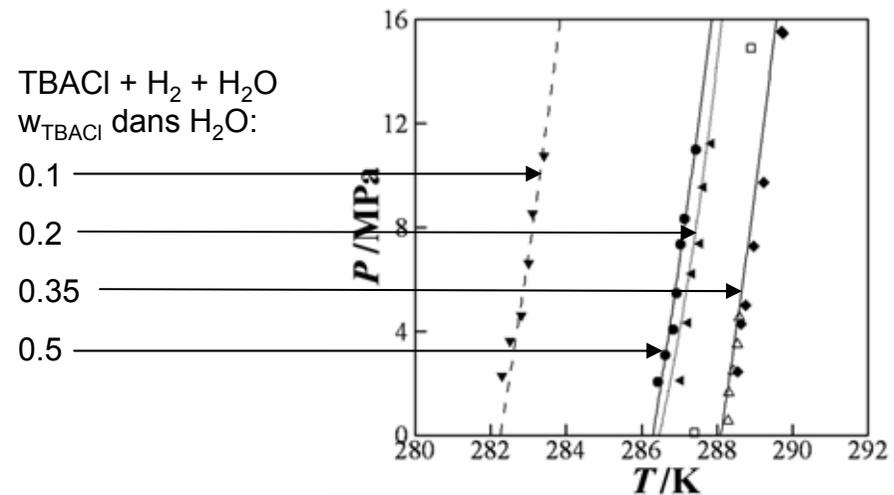
# Modélisation des semi-clathrates salins : résultats



## Modélisation des hydrates mixtes sel + gaz

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

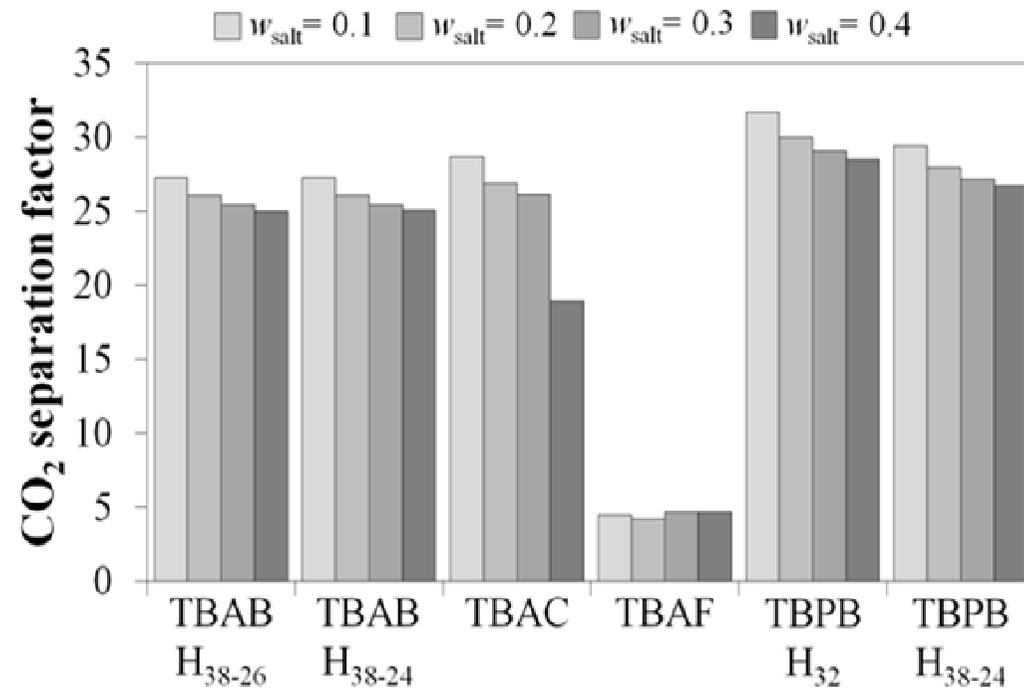
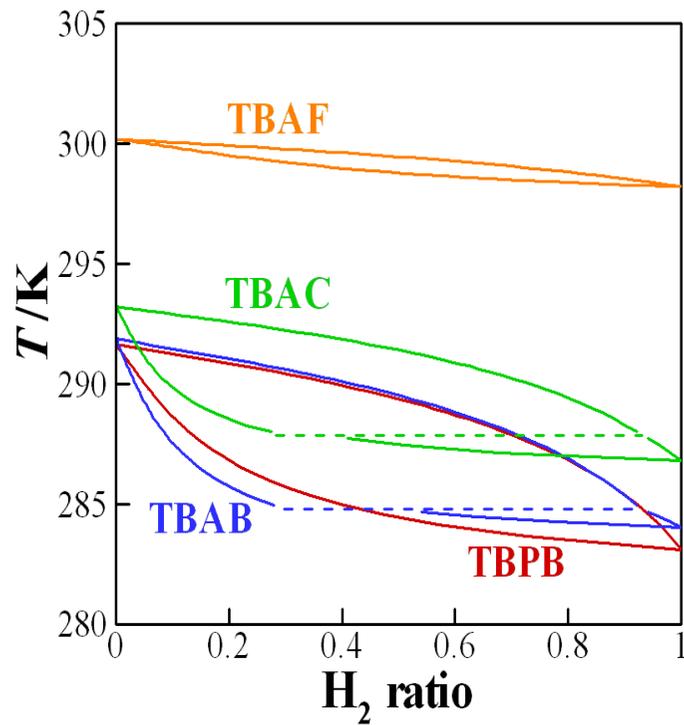
Les hydrates comportant des mélanges de gaz sont en cours d'étude



# Prédiction de la sélectivité des semi-clathartes : le cas H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>

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

P=5MPa





# Mesures thermodynamiques



# Dispositifs expérimentaux : HP-DSC

T : -50 ~ +120  C

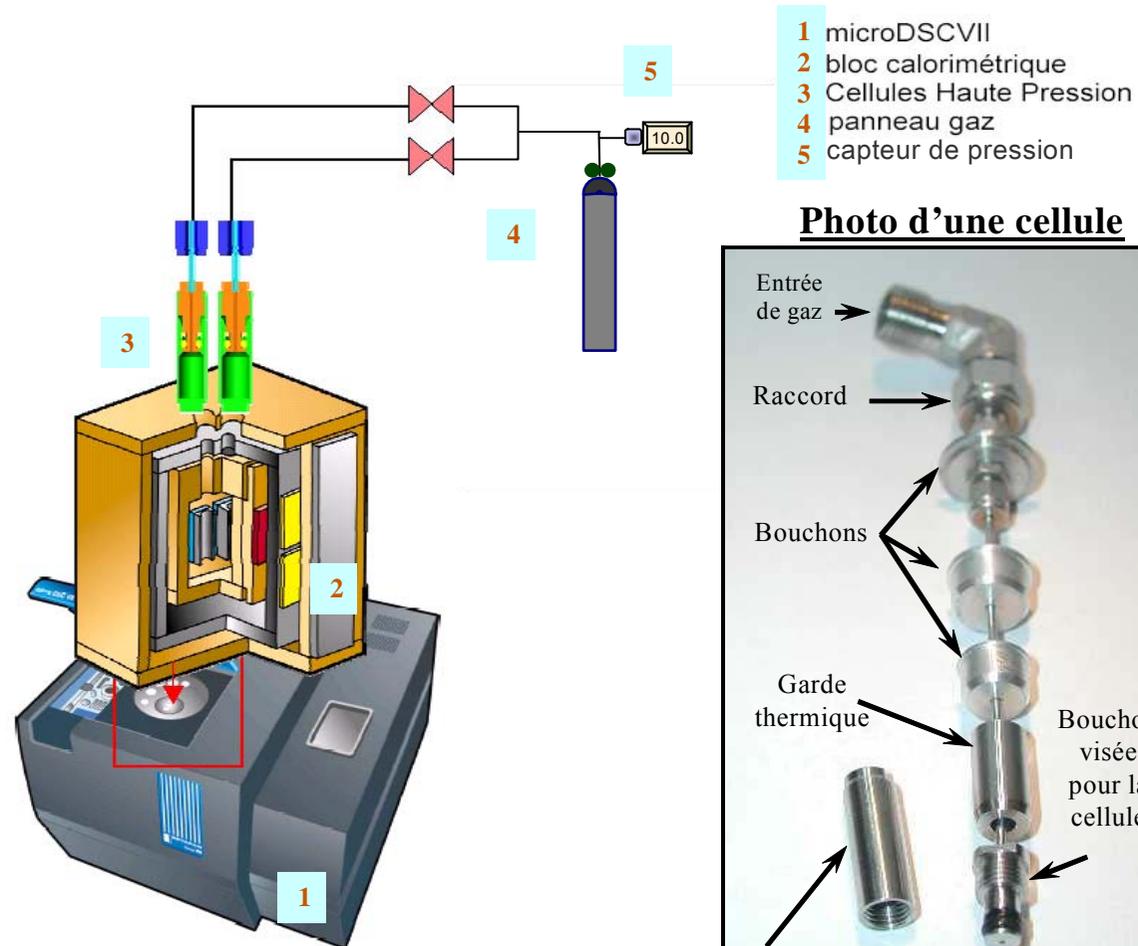
P<sub>max</sub> 400 bar

Mesures :

$T_{diss}$  à p imposée

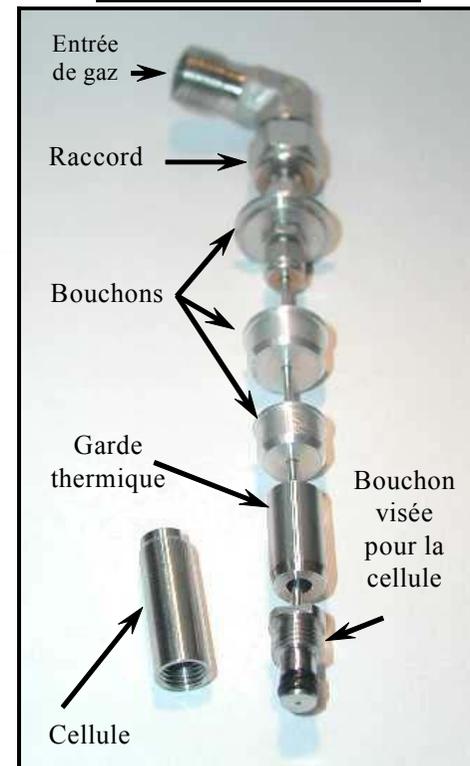
$\Delta_{diss}H$

$C_p$

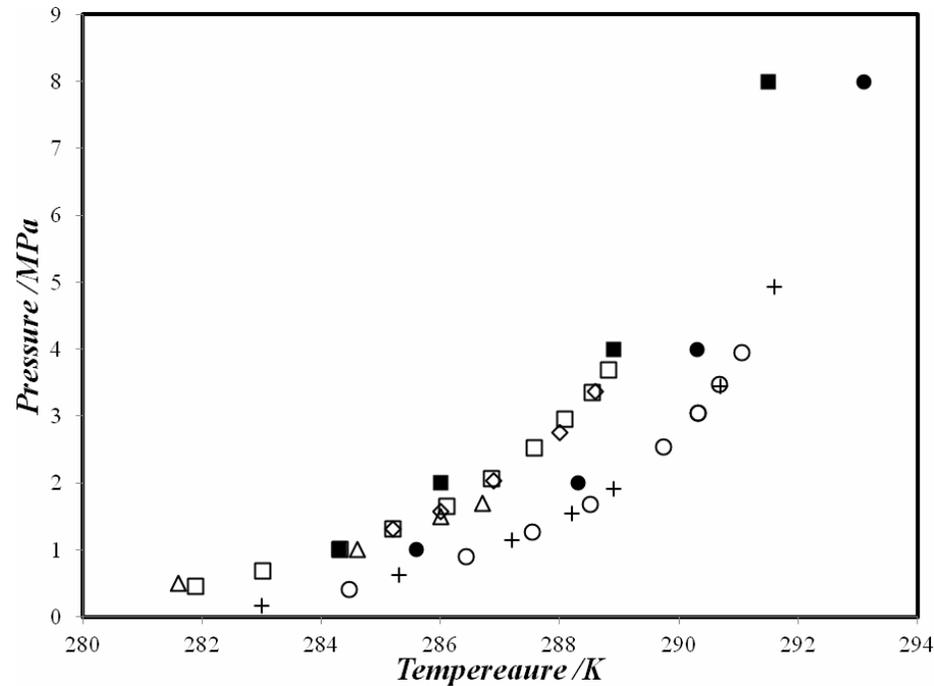


- 1 microDSCVII
- 2 bloc calorimétrique
- 3 Cellules Haute Pression
- 4 panneau gaz
- 5 capteur de pression

## Photo d'une cellule



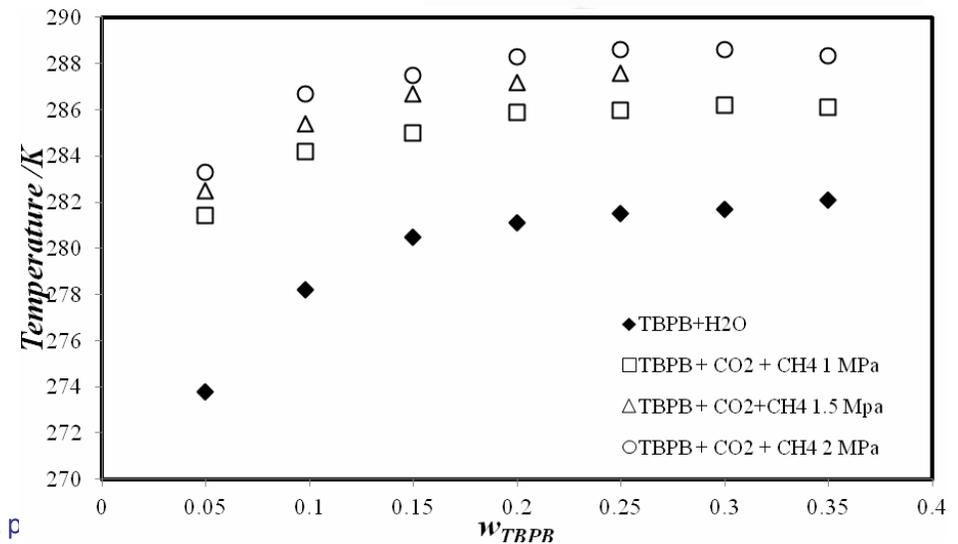
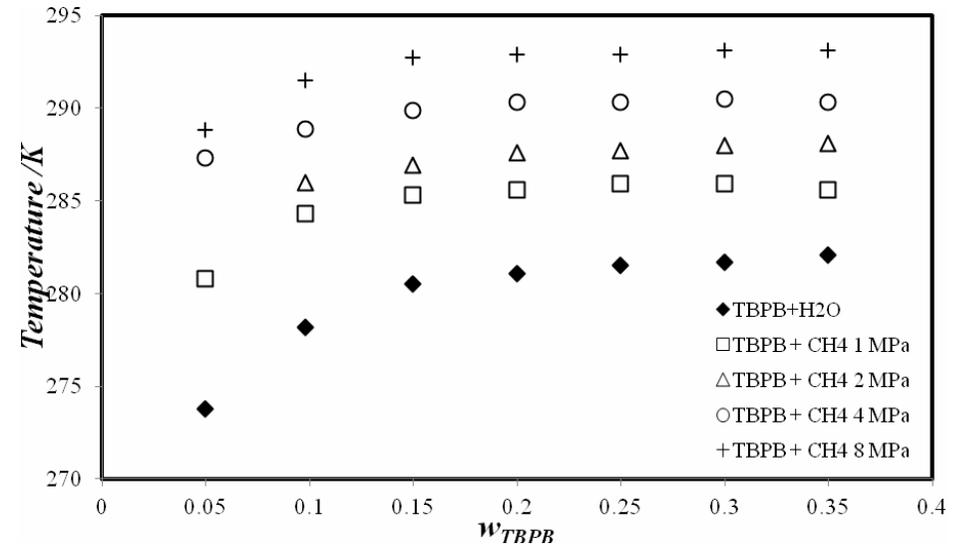
# Bromure de tétrabutylammonium (TBPB)



- TBPB + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.1$
- TBPB + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.35$
- TBPB + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.1$
- ◇ TBPB + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.1$
- △ TBPB + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.1$
- TBPB + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.35$
- + TBPB + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPB} = 0.35$

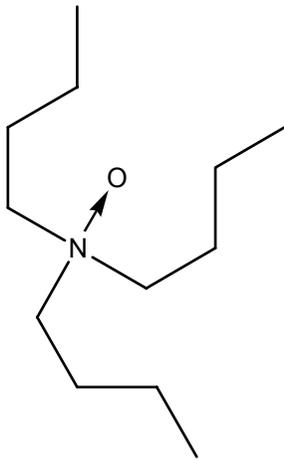
Journ

biogaz p

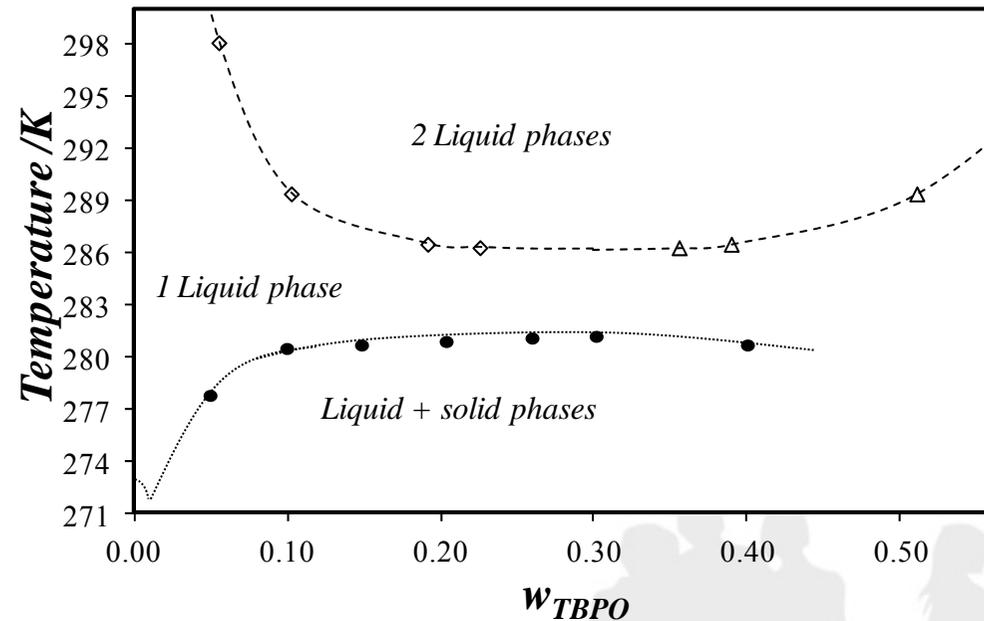


## Nouvel additif : tributylphosphine oxyde (TBPO)

### Caractéristiques du TBPO



- Forme des hydrates sous 8,9 °C
- TBPO n'est pas un sel  
→ structure ?
- Démixtion LL
- Affinité pour CH<sub>4</sub> supérieure / CO<sub>2</sub> ?

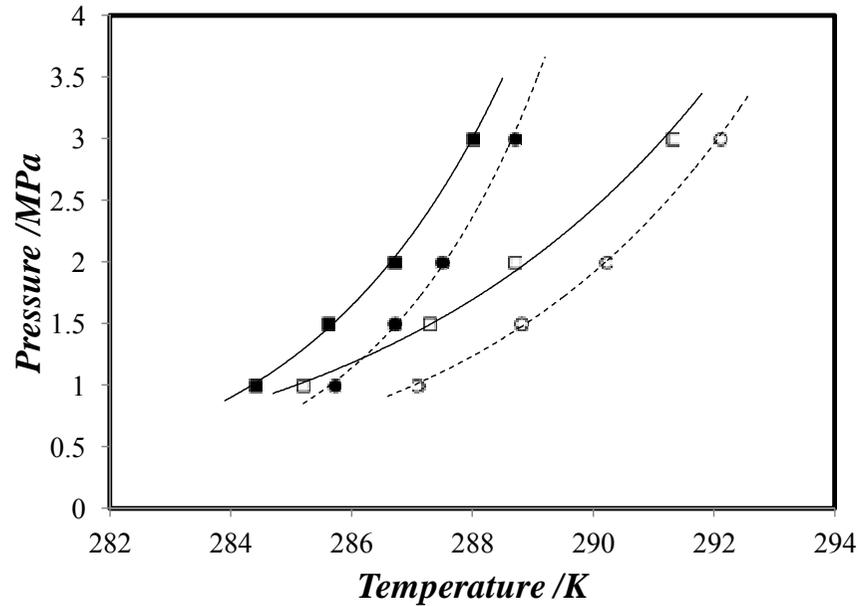


Solubilités (Higgins and Baldwin) :

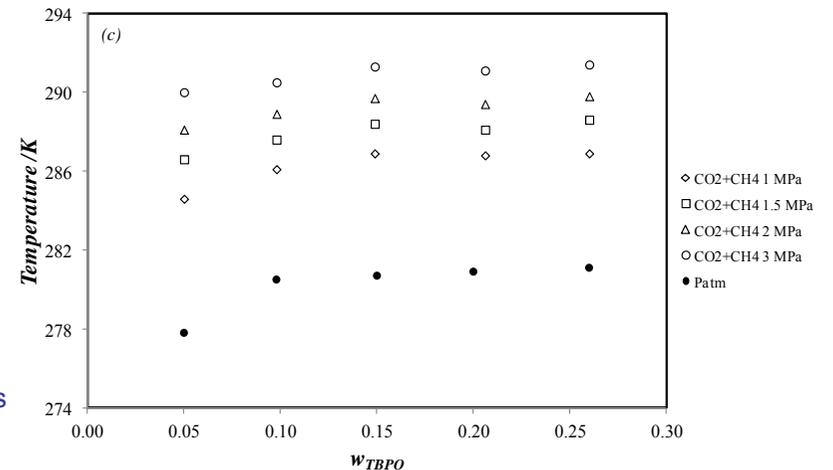
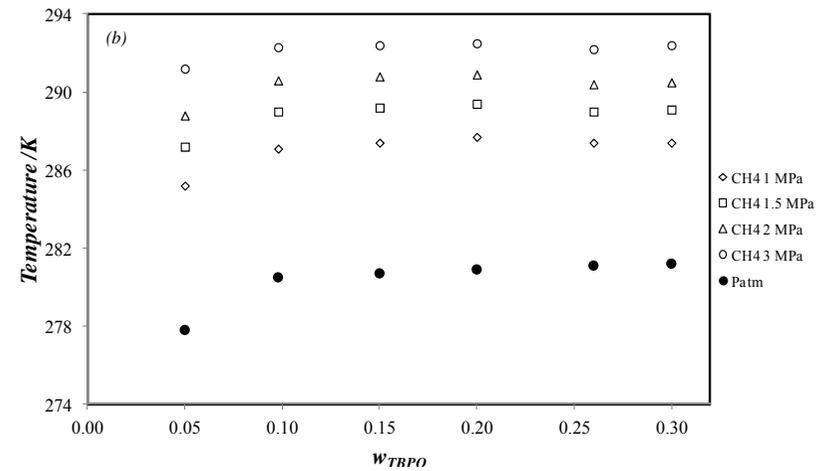
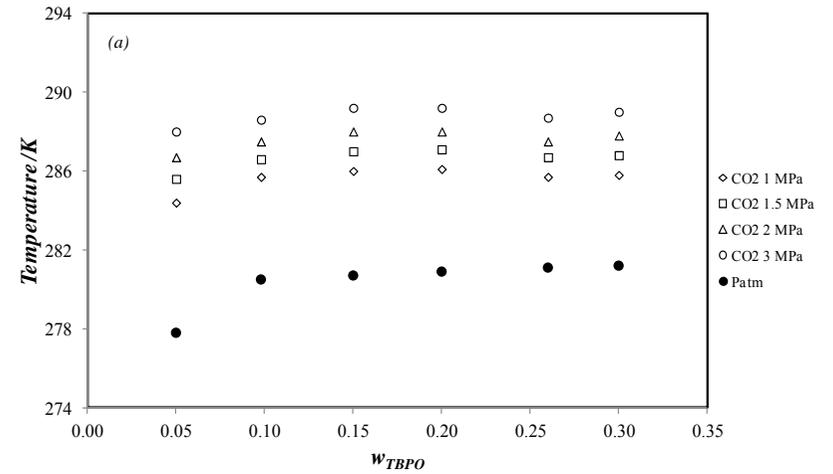
$\triangle$  eau dans TBPO ;  $\diamond$  TBPO dans l'eau

- dissociation du semi-clathrate de TBPO, ce travail

# Résultats : TBPO + CO<sub>2</sub> , TBPO + CH<sub>4</sub> et TBPO + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>



- TBPO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPO} = 0.05$
- TBPO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPO} = 0.26$
- TBPO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPO} = 0.05$
- TBPO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O,  $w_{TBPO} = 0.26$





# Mesures cinétiques



## Dispositifs expérimental : réacteur instrumenté

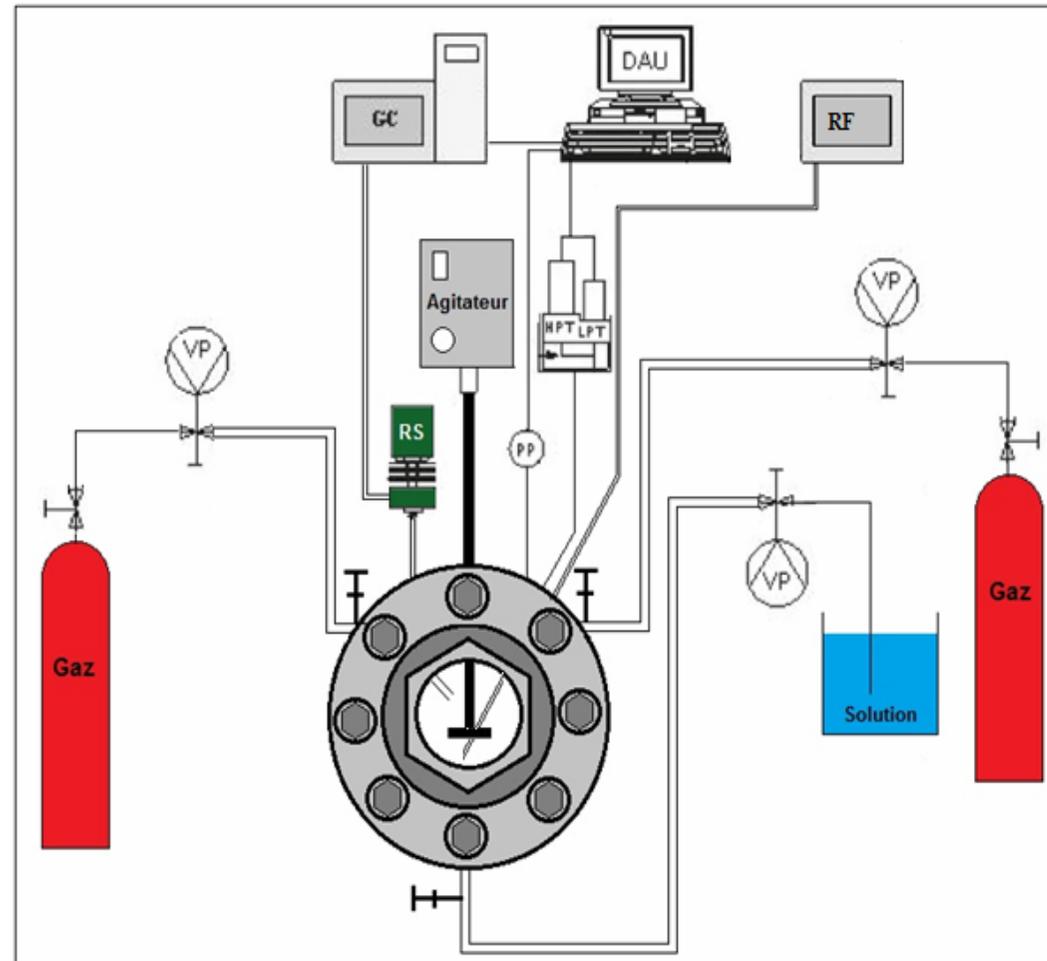
Réacteur agité de 400 ml

Capteurs  $p$ ,  $T$

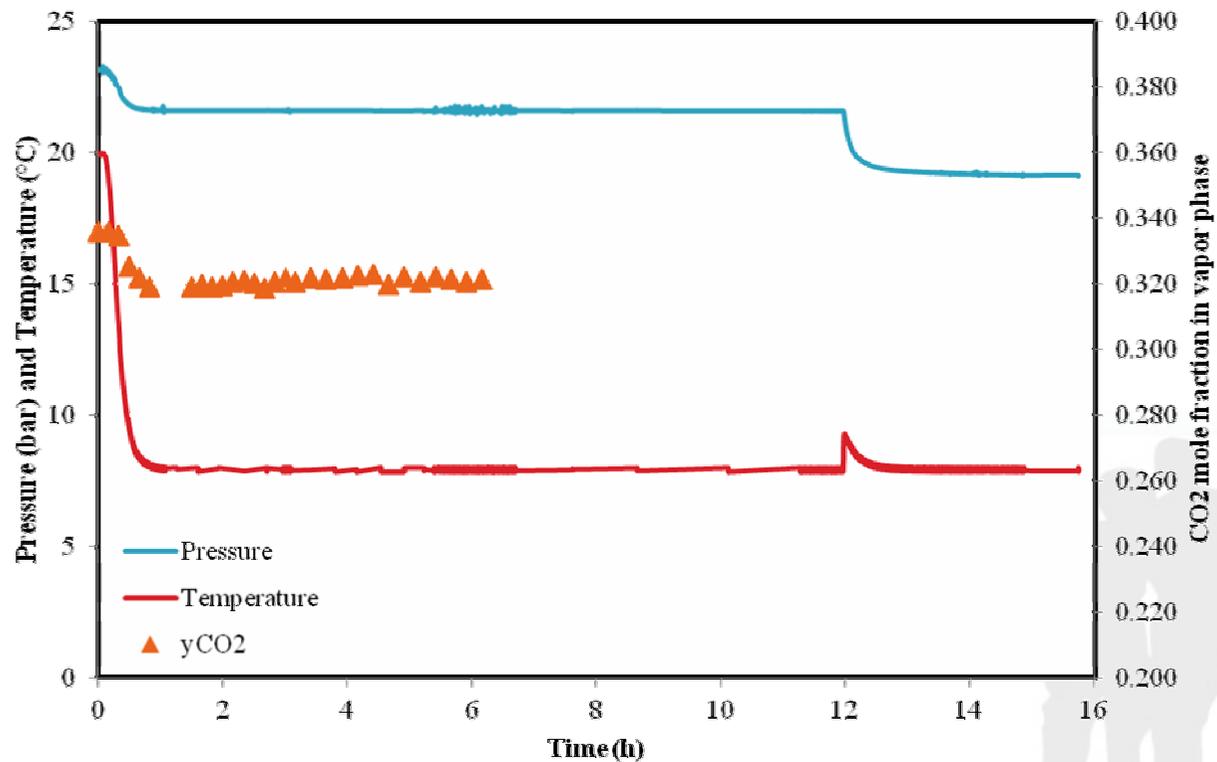
Echantillonnage en phase  
vapeur → analyseur GC

Echantillonnage en phase  
liquide → analyse par  
réfractométrie

Bilan matière → 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 :

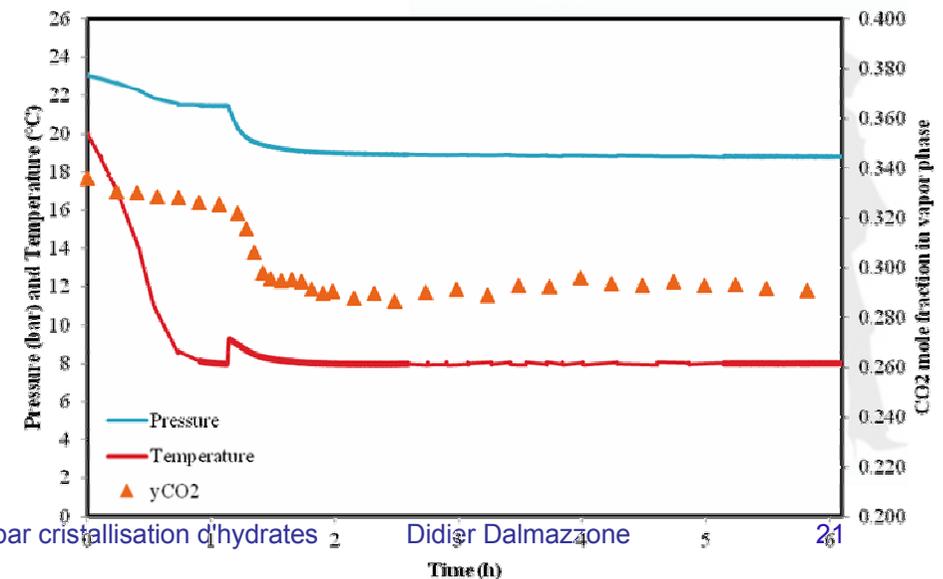
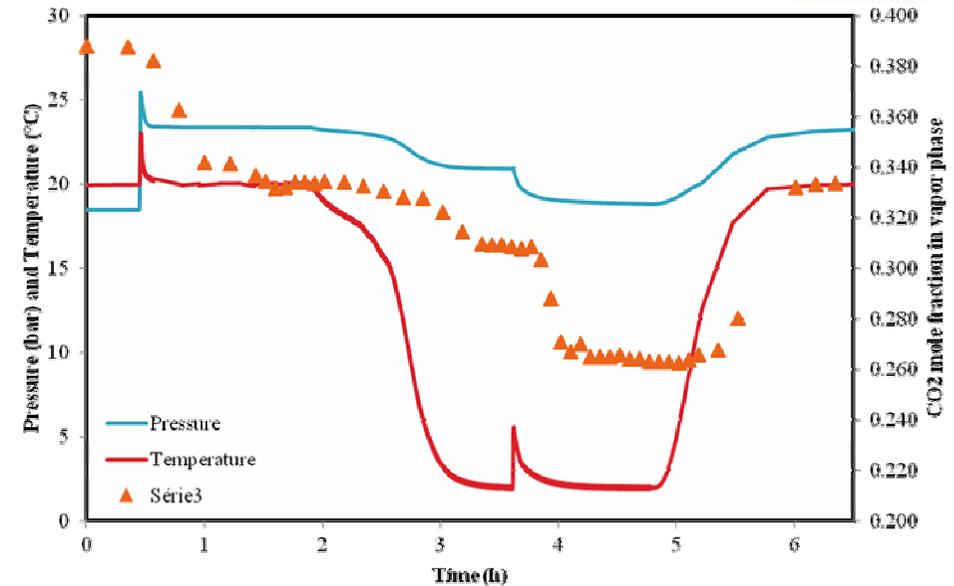
Application d'une force motrice faible :

$$T_{min} = 8 \text{ °C}$$

On mesure :

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

Vitesse d'abattement du CO<sub>2</sub> :  $dy_{CO_2}/dt$

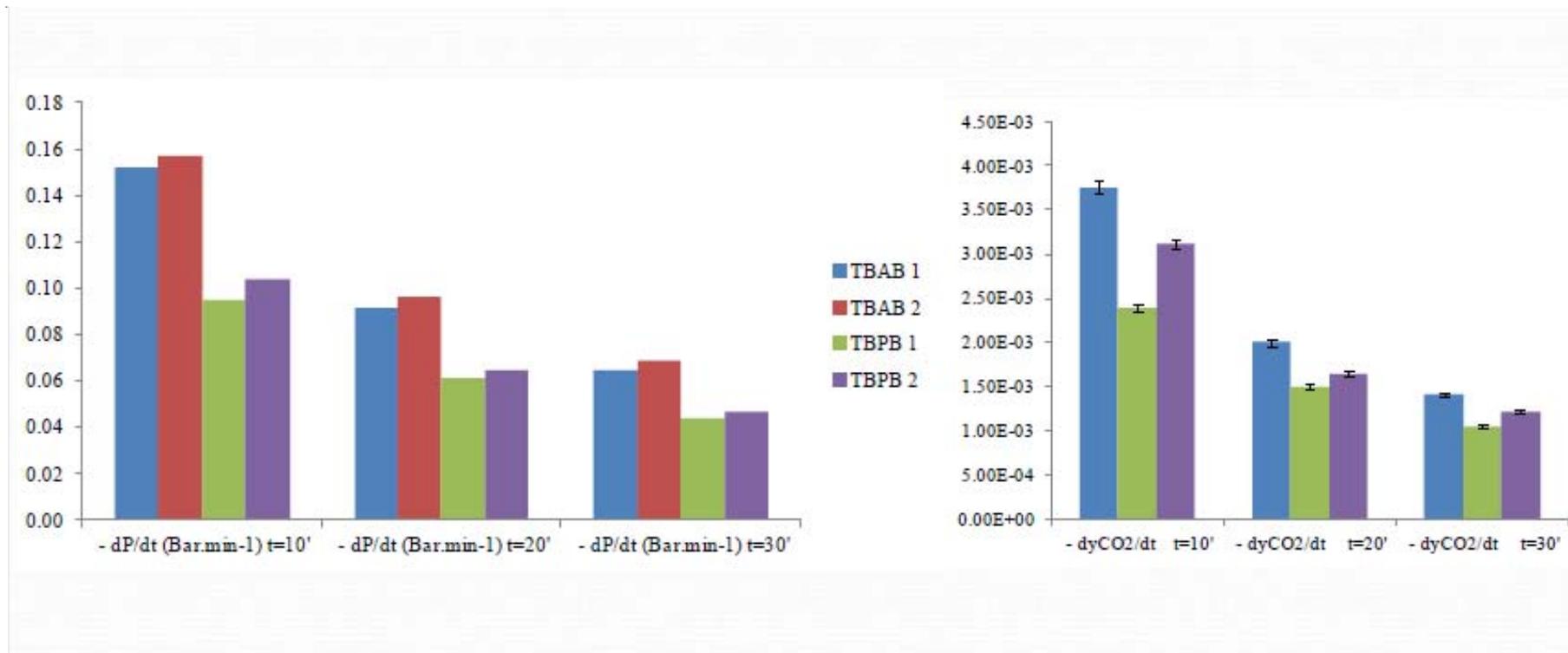


## Essais cinétiques sur deux semi-clathrates

Essais sur les hydrates de TBAB et TBPB en présence de biogaz synthétique (40 % CO<sub>2</sub> / 60 % CH<sub>4</sub>)

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

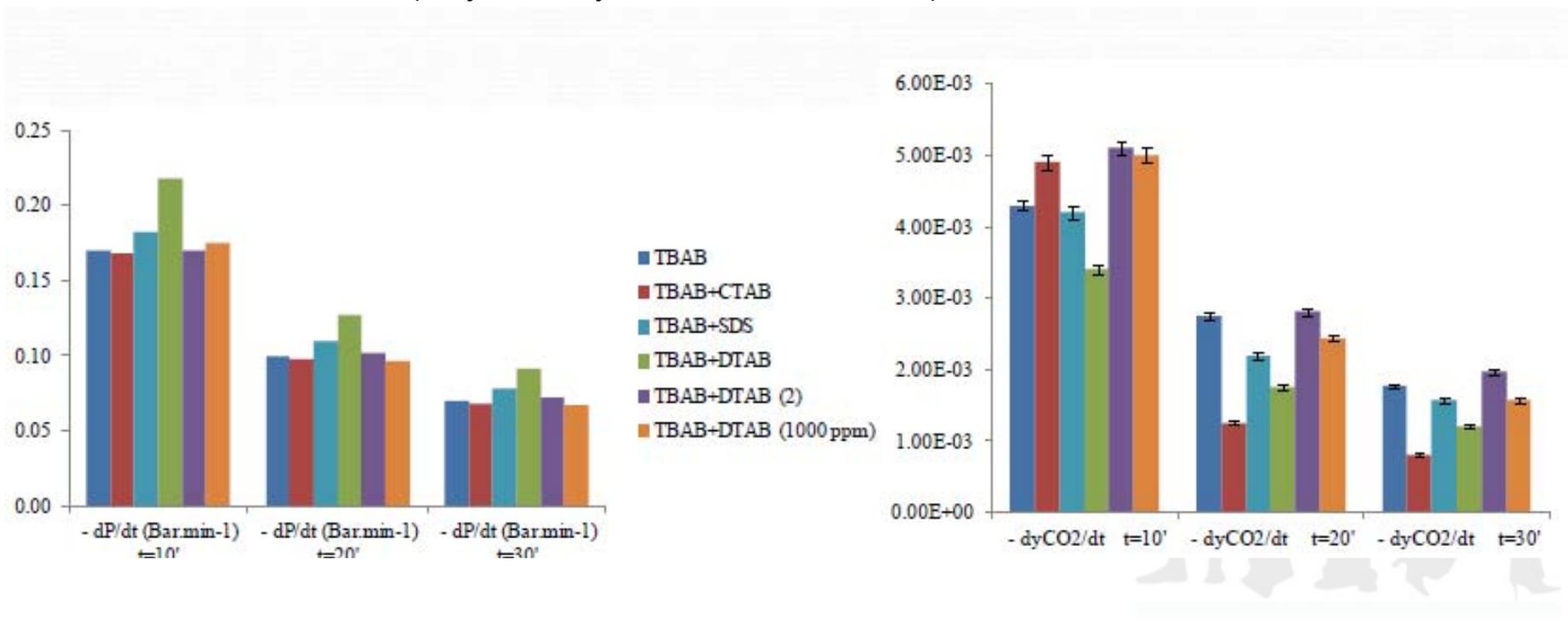


## Essai d'additifs cinétiques

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 CO<sub>2</sub> 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)

