

Modélisation des Conditions de Dissociation des Semi-clathrates de Gaz

Patrice PARICAUD, Ayako FUKUMOTO,
Didier DALMAZZONE, Walter FÜRST

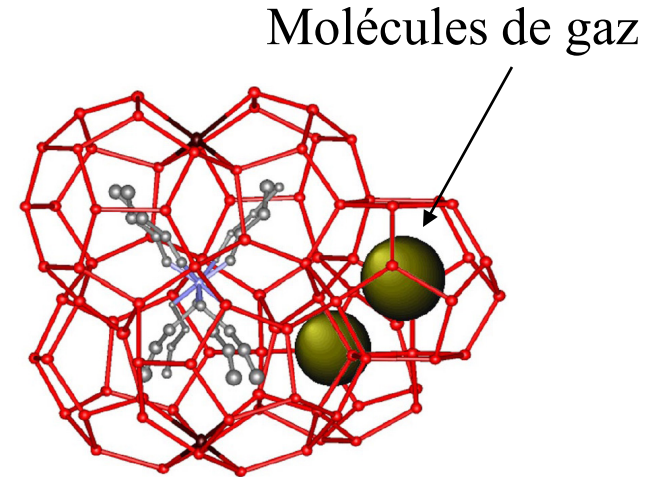


Journée Hydrates, SFT

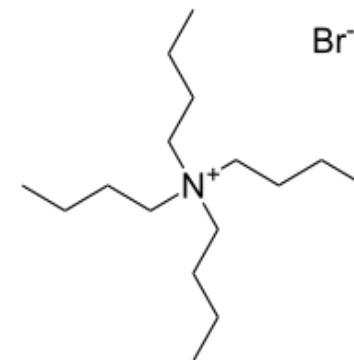
31 Janvier 2015, Paris

Semi-clathrate de gaz

- ❑ Hydrate: cristal avec structure proche de celle de la glace
- ❑ Semi-clathrate: formation à pression modérée et à des températures proche de l'ambient.
- ❑ Applications aux systèmes de refroidissement, aux stockages et à la séparation de gaz

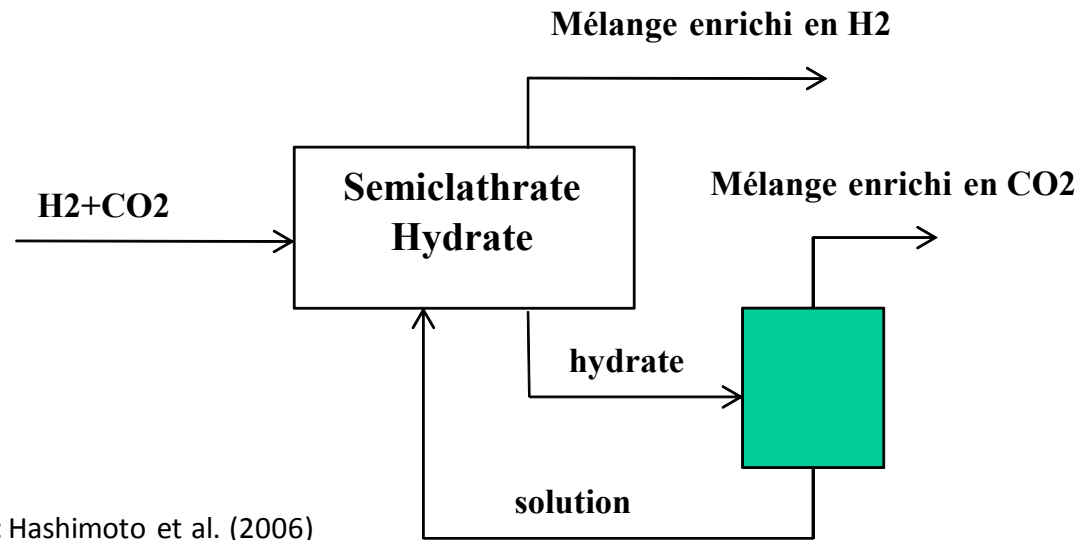
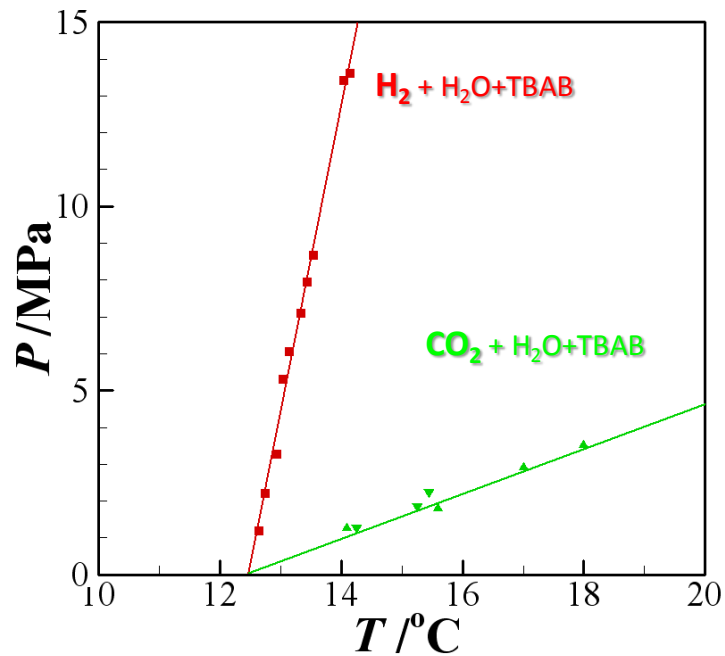


TBAB semi-clathrate hydrate
Shimada et. al., Acta Cryst. (2005).



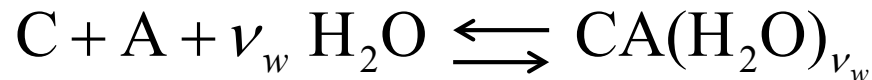
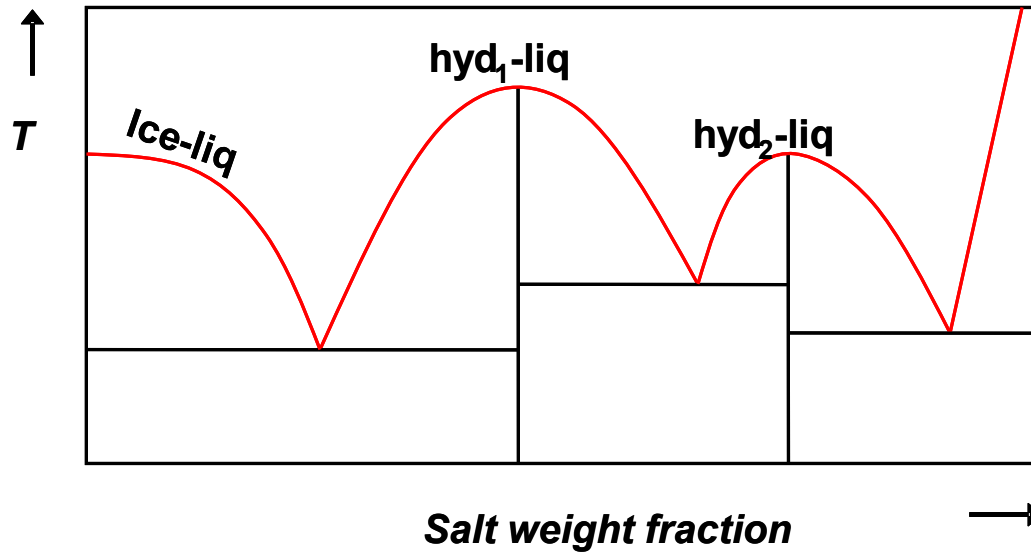
Application des Semi-Clathrates à la Séparation de gaz

Systèmes TBAB + eau + H₂ + CO₂



- : Hashimoto et al. (2006)
- ▲ : Arjmandi et al. (2007)
- ▼ : Deschamps and Dalmazzone (2009)

Equilibre solide-liquide des systèmes eau + sel



□ Condition d'équilibre SLE: $dG^{(sys)} = dG^{(liq)} + dG^{(hyd)} = 0$

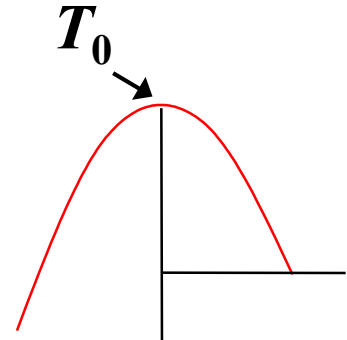
$$\nu_w \mu_w^{(liq)} + \mu_C^{(liq)} + \mu_A^{(liq)} - \left(\nu_w \mu_w^{(hyd)} + \mu_C^{(hyd)} + \mu_A^{(hyd)} \right) = 0$$

Equilibre solide-liquide des systèmes eau + sel

- Potentiel chimiques en phase liquide

$$\mu_i^{(liq)} = \mu_i^{(liq)ref} + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

- Condition d'équilibre hydrate-solution



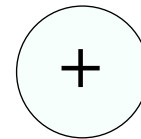
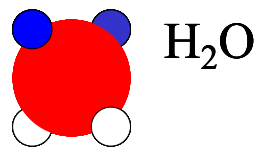
$$\Delta g_{dis} = \frac{\Delta g^0}{RT} + \ln(x_C \gamma_C) + \ln(x_A \gamma_A) + \nu_w \ln(x_w \gamma_w) = 0$$

avec

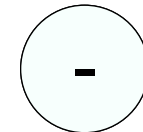
$$\frac{\Delta g^0}{RT} \approx \frac{\Delta h^0}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + \frac{\Delta v^0}{RT} (P - P_0) + \frac{\Delta g^0(T_0, P_0)}{RT_0}$$

Modèle thermodynamique pour les phases fluides: équation d'état SAFT-VRE

□ Modèles moléculaires



cation



anion

Ionic parameters: σ_i, ϵ_{iw}

□ Equation d'état

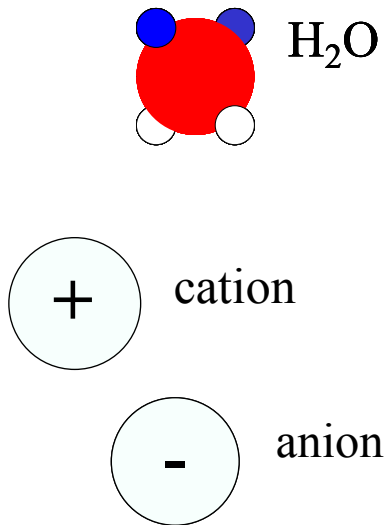
$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{mono.}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} + \frac{A^{ions}}{NkT}$$

□ Propriétés thermodynamiques

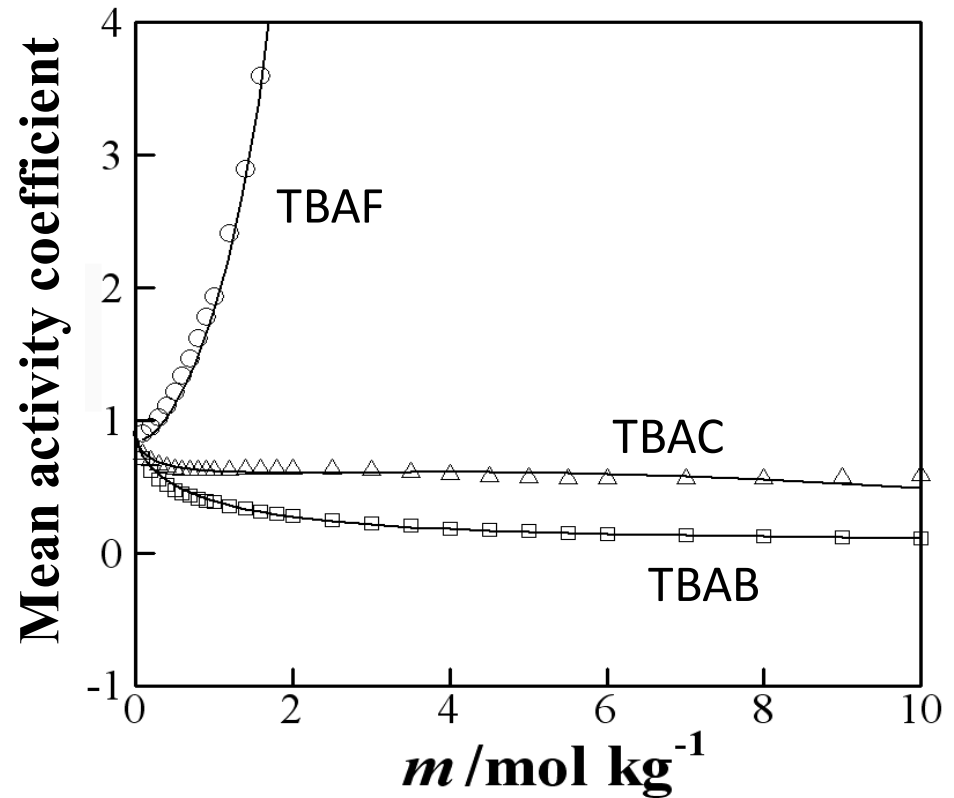
$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, N_i} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T, V; N_j, j \neq i} \quad \gamma_i = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \exp\left(\frac{\mu_i^{res} - \mu_i^{res(ref)}}{kT}\right)$$

Modélisation de solutions d'électrolytes

(coefficient d'activité moyen)

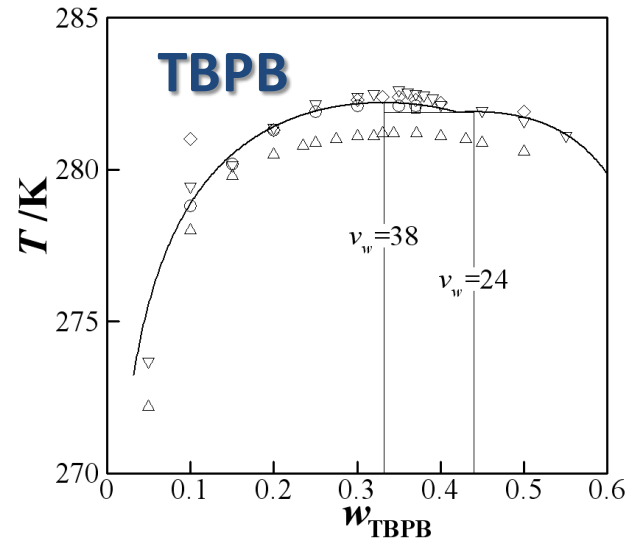
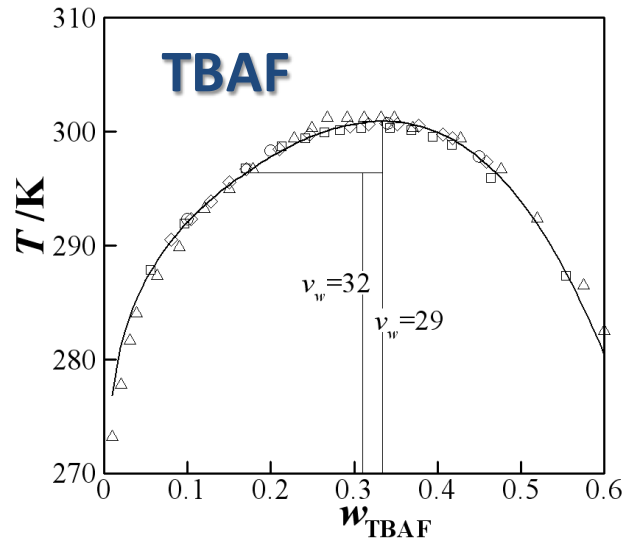
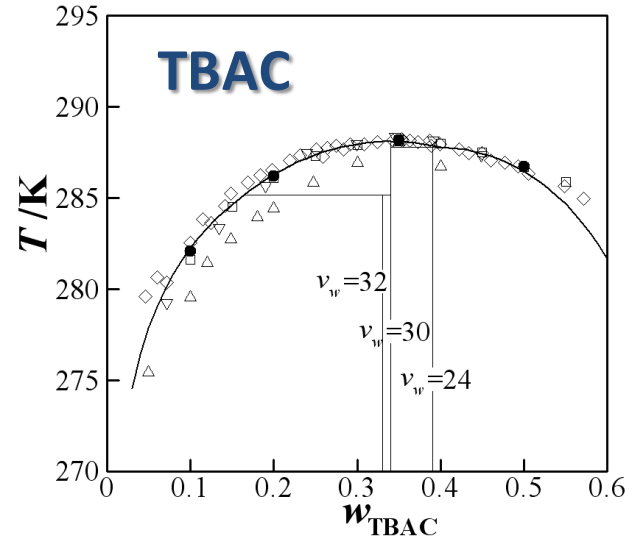
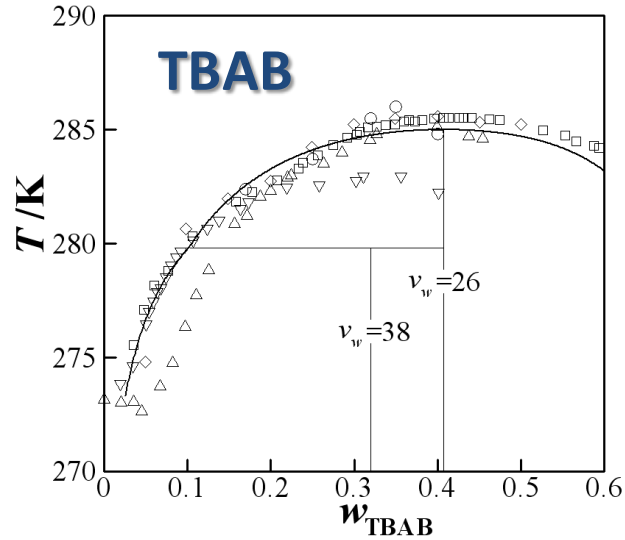


Ionic parameters: σ_i , ε_{iw}



Fukumoto et al, J Chem Eng Data (2014)

Modélisation des diagrammes de phases solide-liquide.



Enthalpies de dissociation des semi-clathrates

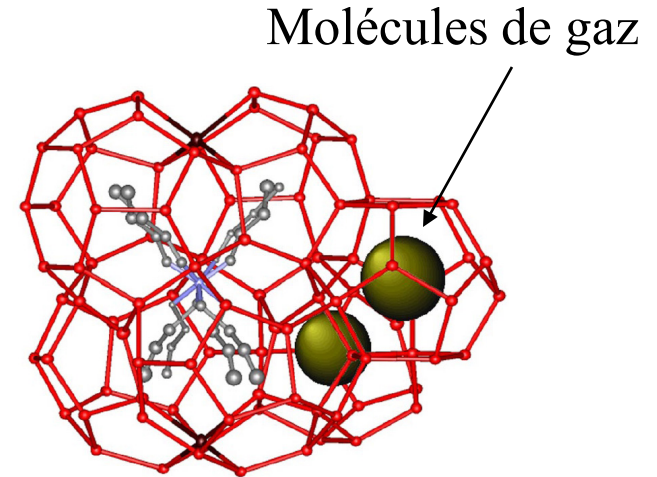
$$\Delta h_{dis} = -T^2 \partial(\Delta g_{dis} / T) / \partial T$$

Salt	ν_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-clathrate de gaz

□ Stabilisation de la phase hydrate par la présence de molécules de gaz

□ Modèle de Van der Waals -Platteeuw



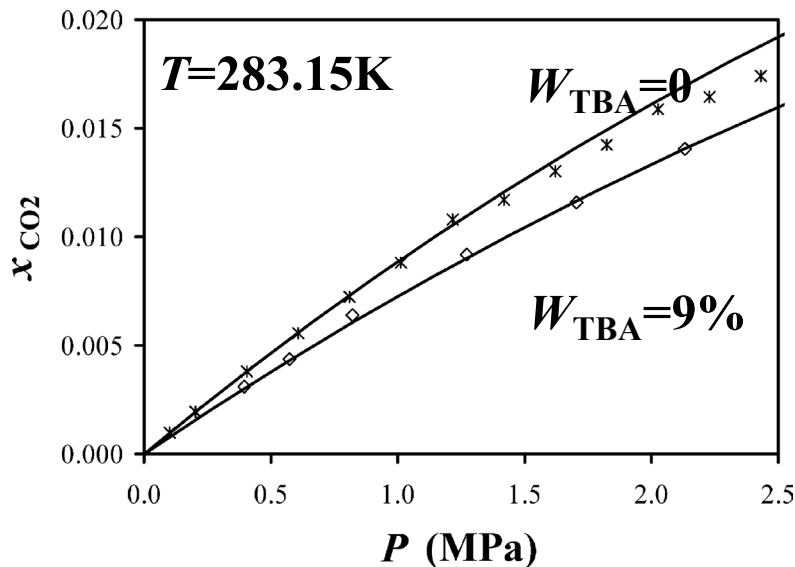
$$\mu^{(hyd,F)} = \mu^{(hyd,\beta)} - RT \sum_{i=1}^{N_{cav}} n_i \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{N_g} C_{ij} f_j \right)$$

avec $C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} V_{ij}^{cell} \exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}^{cell}}{kT} \right)$ f_j fugacité du gaz j

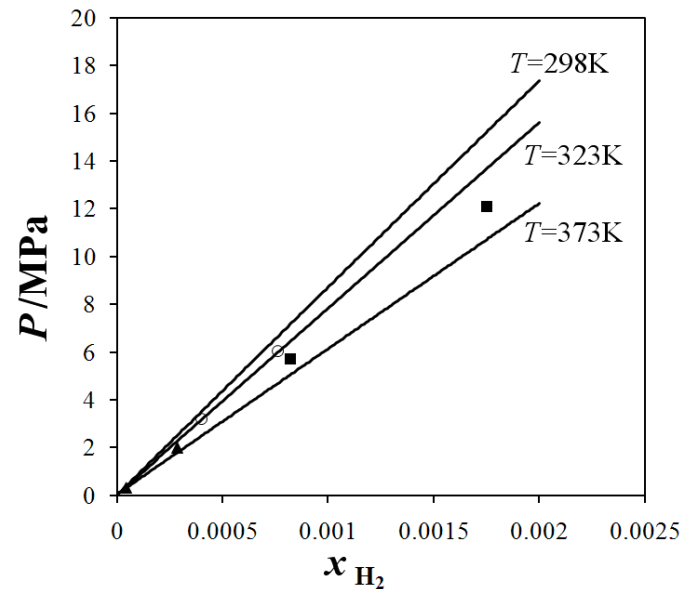
Modélisation des Phases Fluides avec SAFT-VRE

- ❑ Corps purs: modélisation liquide-vapeur (eau, CO2) et propriétés PVT (hydrogène)
- ❑ Mélanges: modélisation des équilibres liquide-vapeurs.

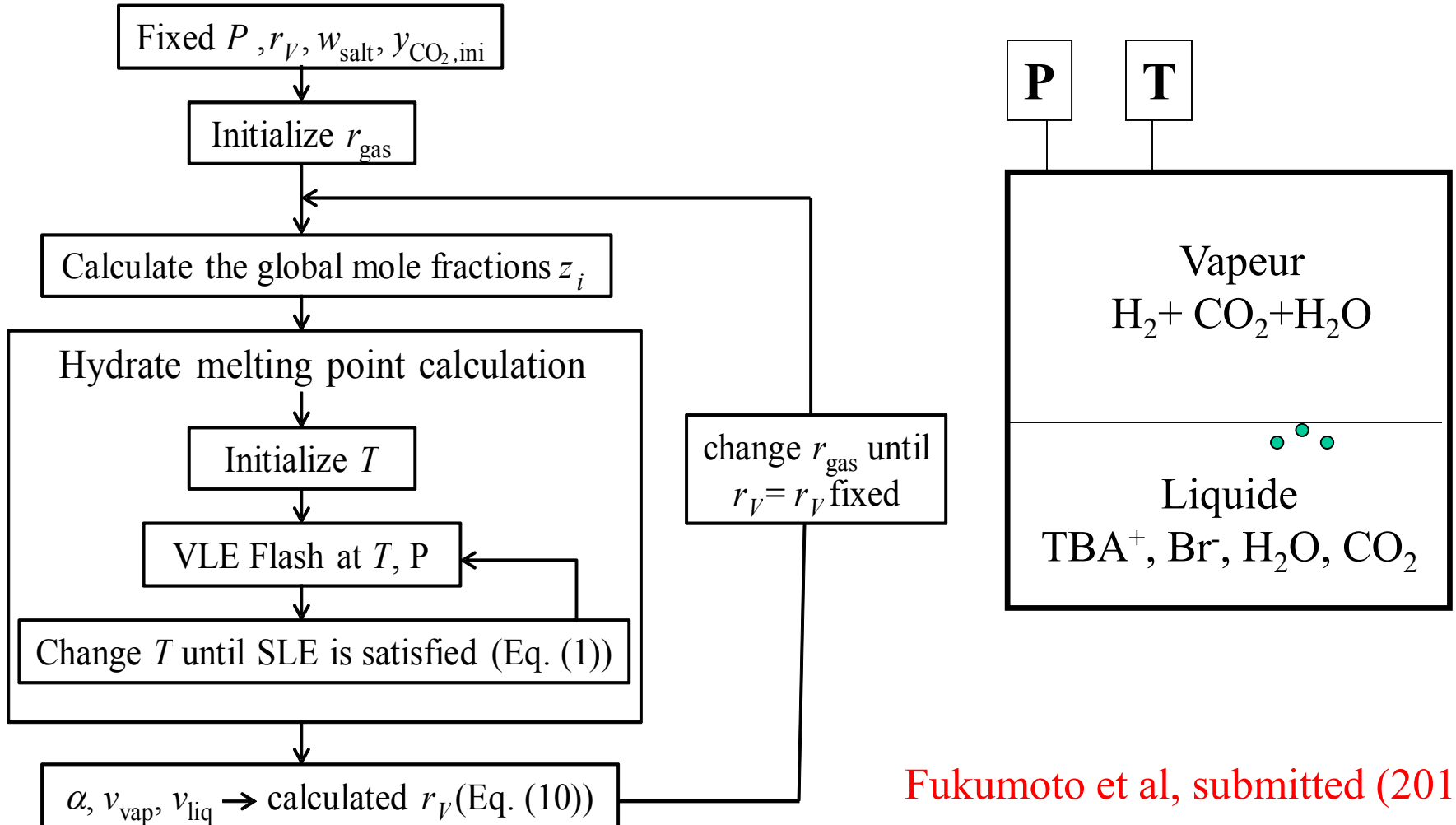
Eau - CO2 - TBAB



Eau - H2

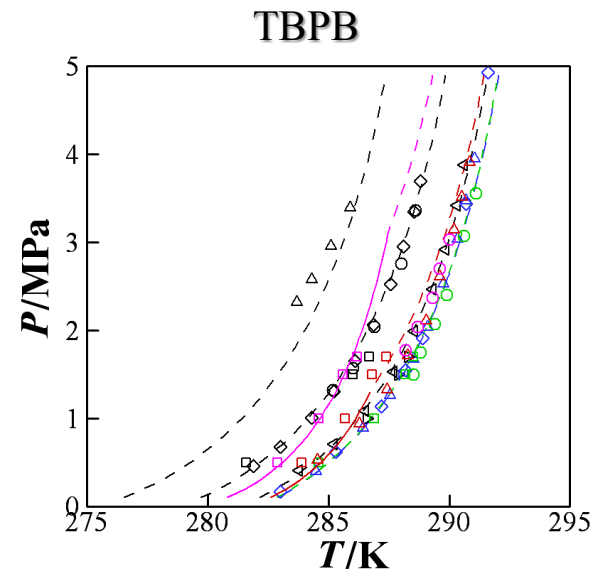
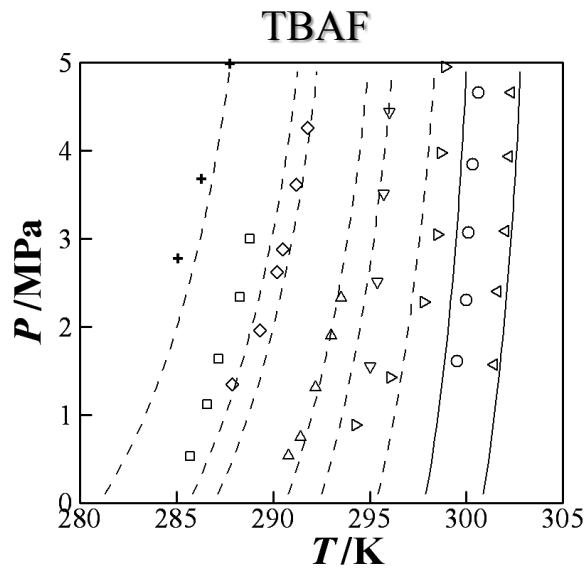
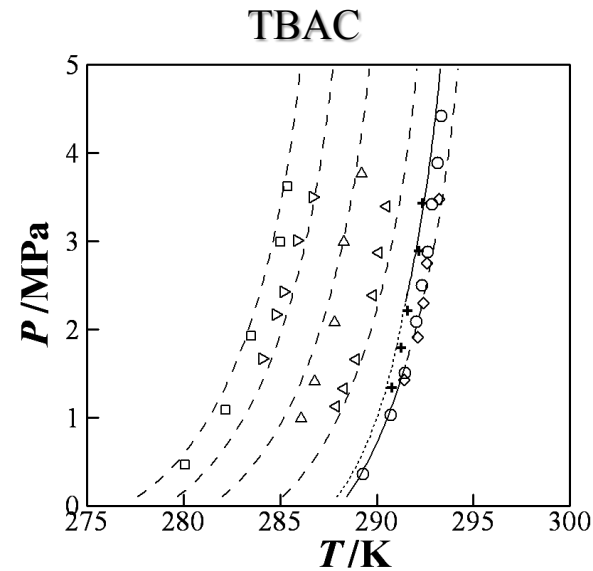
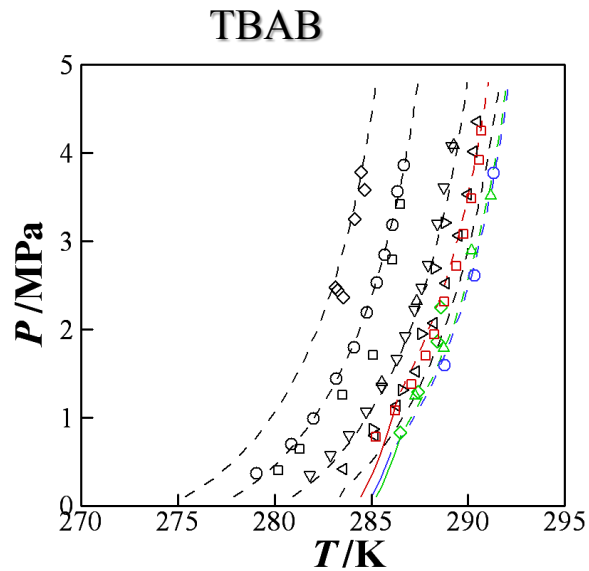


Résolution de l'équilibre solide-liquide-gaz

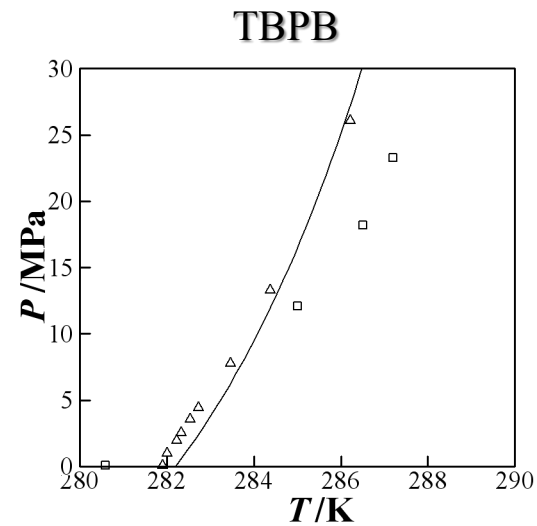
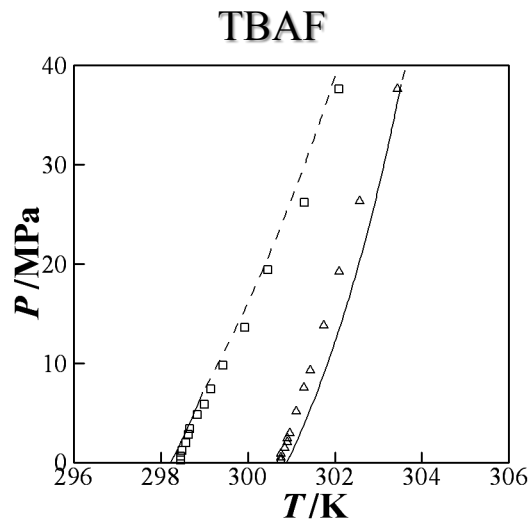
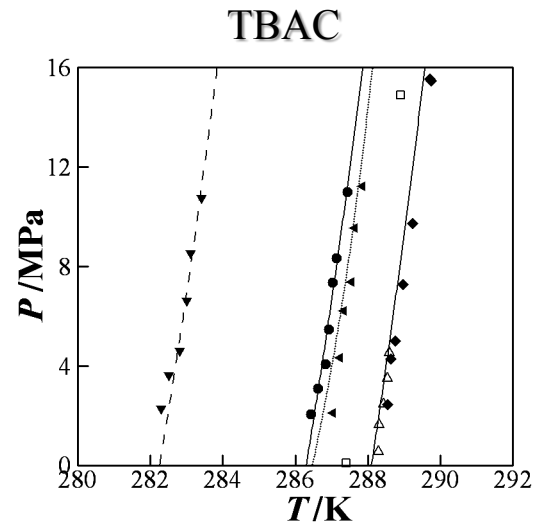
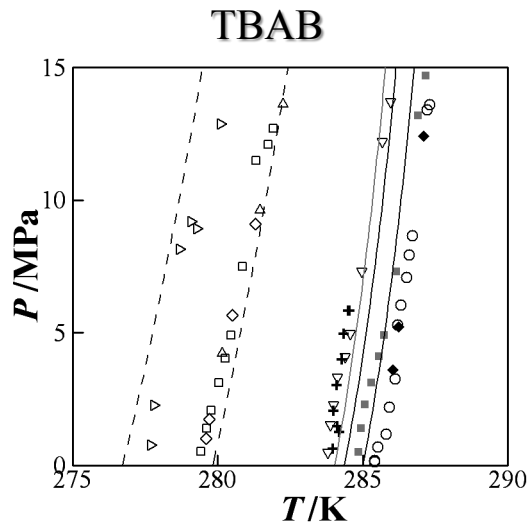


Fukumoto et al, submitted (2015)

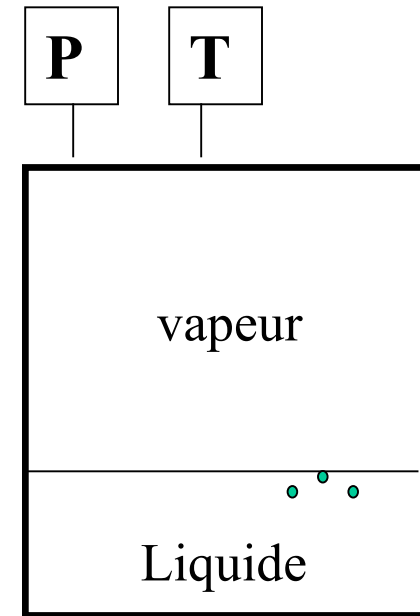
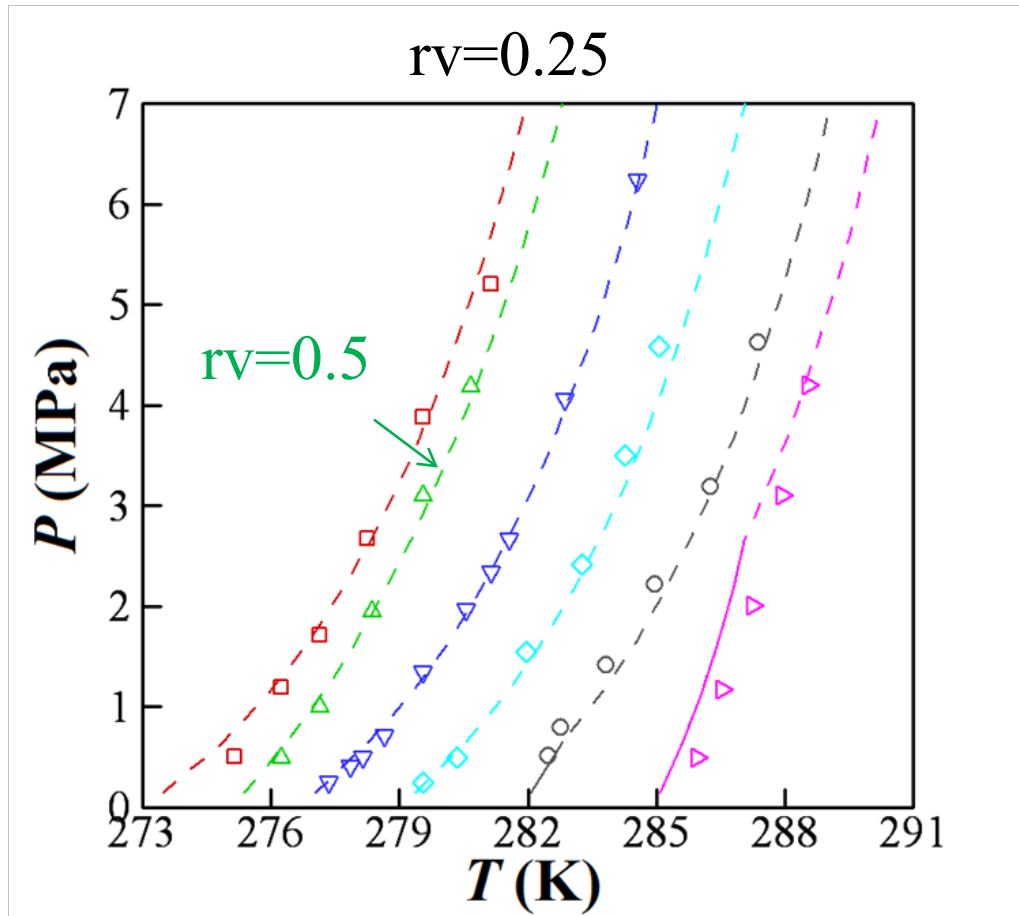
Diagrammes P-T des systèmes eau + sel + CO₂



Diagrammes P-T des systèmes eau + sel + H2



Diagrammes P-T des systèmes eau + TBAB + CO₂ (40%) + H₂ (60%)

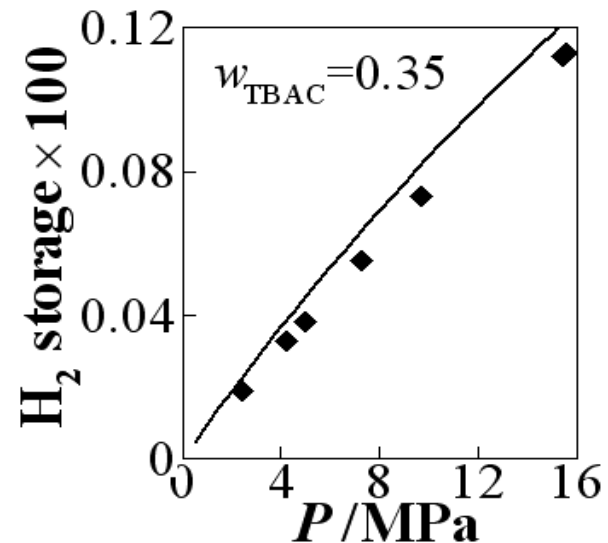


Prédiction des capacités de stockage de H₂ par les semi-clathrates

Modèle de Van der Waals -Platteeuw

Y_{ij} : fraction des cages i occupées par le gaz j

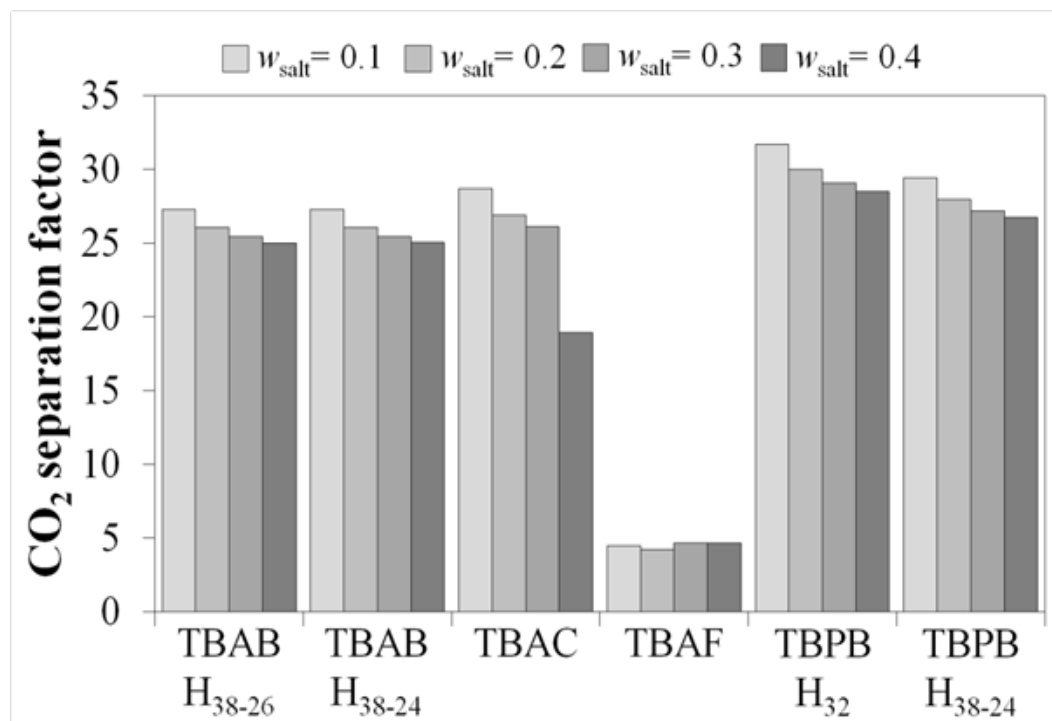
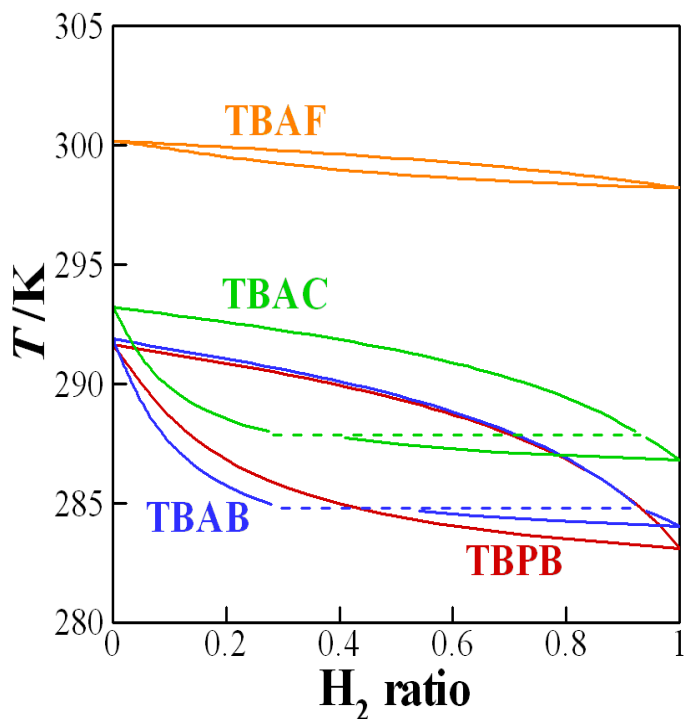
$$Y_{ij} = \frac{C_{ij} f_j}{1 + \sum_{k=1}^{N_g} C_{ik} f_k}$$



Prédiction des sélectivités des semi-clathrates pour la séparation de H₂ et 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



Conclusions

- ❑ Modèle thermodynamique pour les semi-clathrates, pour les binaires et systèmes multiconstituants
- ❑ Bonnes représentations des conditions de dissociations des hydrates et des enthalpies
- ❑ Sélectivité variant d'un sel à l'autre et diminuant avec la concentration en sel.
- ❑ Perspectives:
 - Package cape-open pour la simulation de procédé
 - Extension du modèle aux mélanges (méthane, N₂, ...)
 - Aspects cinétiques

Remerciements

- ❑ Coopérateurs: IRSTEA, LASIPS, Mines-ParisTech, ..
- ❑ Financements: chaire AREVA, ANR , Ademe.