

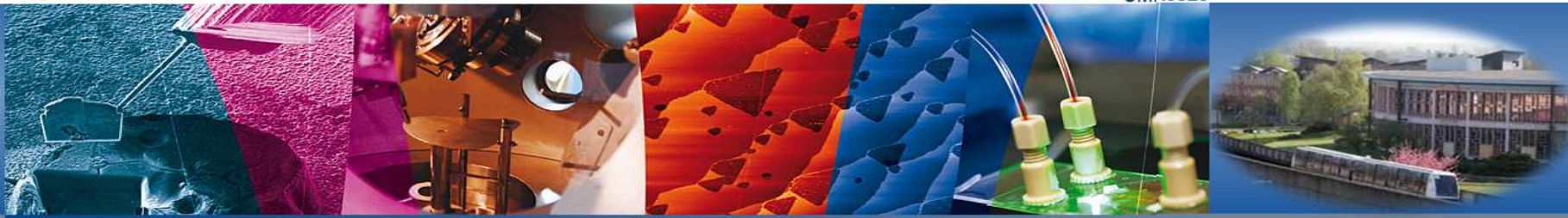
Journée SFT Paris, 22 janvier 2016



English Français

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

UMR8523



Etude de la capture de CO_2 et N_2 dans des semi-clathrates de TBAB par spectroscopie Raman: influence des gaz piégés sur la structure

Bertrand CHAZALLON

Laboratoire PhLAM, UMR CNRS 8523

59 Enseignants-Chercheurs, 13 Chercheurs CNRS, 19 personnels techniques et administratifs

Equipes: 5

- Physique des Atomes Froids
- Physico-Chimie Moléculaire Théorique
- Dynamique non-linéaire des systèmes optiques et biologiques
- Photonique

- **Spectroscopie et applications**  Groupes « Analyse de Traces » (ANATRAC)

C. Focsa (PR), M. Ziskind (MCF-HDR), Y. Carpentier (MCF), C. Pirim (MCF), B. Chazallon (PR)

o Etudes d'intérêt environnemental

▪ Interactions glace - gaz d'intérêt atmosphérique:

- Processus atmosphériques hétérogènes (solubilité dans la glace, processus d'incorporation)
- Aérosols naturels ou anthropiques et leur activité glaciogène dans l'atmosphère
- Caractérisation de la phase adsorbée des particules de suies issues des processus de combustion

o Caractérisation en MALDI d'échantillons biologiques

1 thèse en cours

2 thèses en cours +
1 post-doc (Labex)

▪ Hydrates de méthane et applications des hydrates au captage du CO₂ + Projet ANR MI2C

Démarrage d'1 thèse (2016)

o Caractérisation de Plasma produit par ablation Laser } 1 thèse en cours

Techniques expérimentales et compétences:

o Spectroscopie optique et masse: Diffusion Raman, Spectroscopie IRTF, Interférométrie, Spectrométrie de masse, Désorption Laser

o Diffraction X/Neutrons

o Applications:

- Techniques du vide: Dépôt à partir de la phase vapeur (glace, hydrates), croissances de couches minces (glace amorphe, cristalline), équilibre de phase, analyse phase gaz etc
- Techniques hautes pressions: jusqu'à 200 bar et très haute pression (Gpa) (cellule à enclume diamant) synthèse d'hydrates à haute pressions, glace etc...

Exemples d'appareillages disponibles dans le groupe:

- 2 Spectromètres de masse à temps de vol avec dispositif de contrôle et d'acquisition + couplage Laser à colorant impulsif 220-400 nm, Lasers OPO accordable (2.5 - 4 μm) pompé par laser Nd:YAG, Laser excimère à 157 nm, source à 118 nm (cellule Xe)
- MALDI-TOF-MS (dispositif commun)
- Cryostat He UHV, cryostat LiqN₂ pour la microscopie
- 2 spectromètres de masse quadripolaire
- Chambre froide et enceinte de préparation monocristaux de glace (-10°/-30°C, -4°/+4°C)
- Générateur de gaz étalon pour mélanges de gaz calibrés
- Micro-spectromètre Raman (Renishaw) + micro-FTIR (Bruker)
- Hygromètre cryogénique

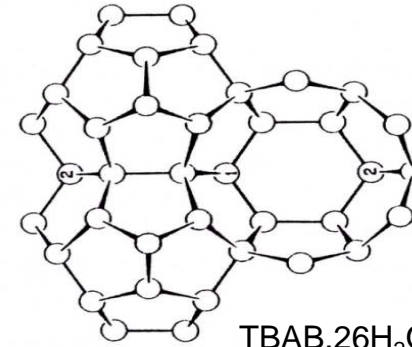
Thermodynamic Promoters: alkyl-amines

$[(n-C_4H_9)_4N^+] X^- \cdot yH_2O$, with $X = F, Cl, Br, I, CH_3CO_2, \dots$

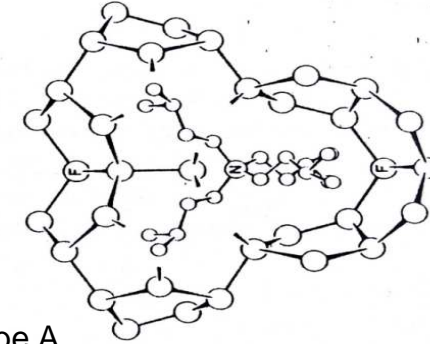
$[(i-C_5H_{11})_4N^+] X^- \cdot \gamma H_2O$, with $X = F, Cl, Br, I, CH_3CO_2, \dots$

Structure: semi-clathrates

(Fowler, et al., 1940, McMullan & Jeffrey, 1959)

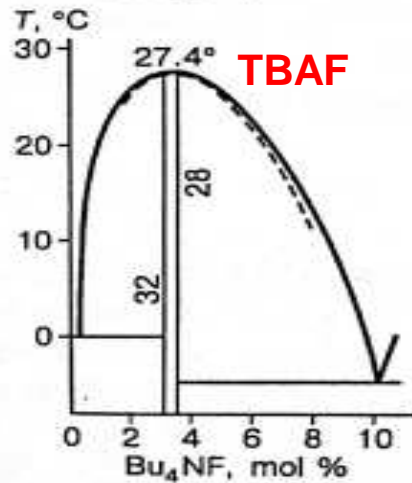


TBAB.26H₂O Type A

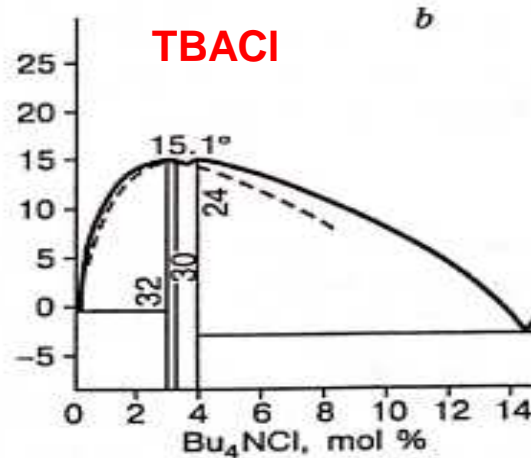


Davidson, 1973

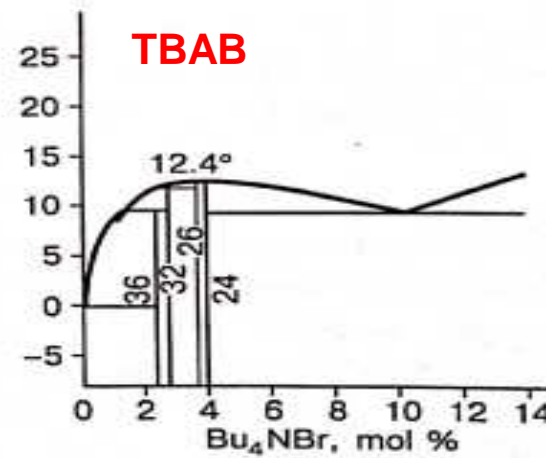
Phase diagrams Aladko et al., J.Struct.Chem. 2002



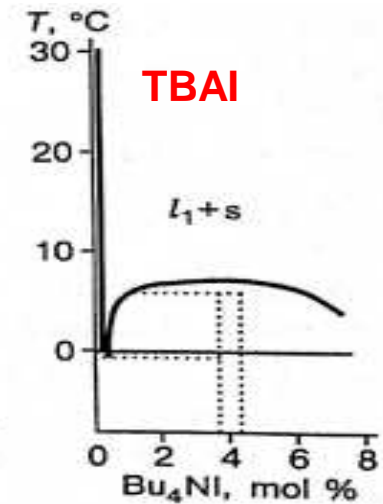
Atom radius : 0.71 Å



Atom radius : 0.99 Å

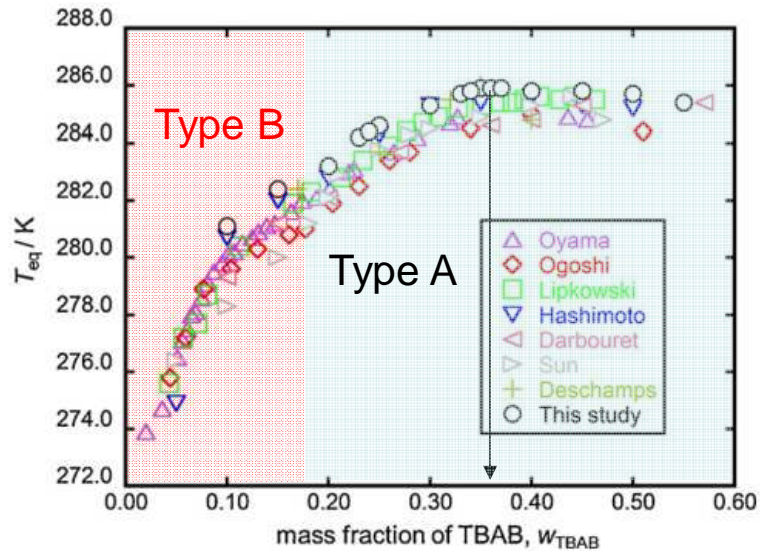


Atom radius : 1.14 Å



Atom radius : 1.33 Å

Attribution des structures en fonction du nombre d'hydratation, de la composition, du point de fusion



Structure type A ($n = 32$):

-Type A: Tetragonal ($P4_2/m$)

Unit cell cavity content:

$$10 \times 5^{12} + 16 \times 5^{12}6^2 + 4 \times 5^{12}6^3 \text{ (10D16T4P)}$$

$$a = 23.41 \text{ \AA}, c = 12.56 \text{ \AA}$$

(Shimada et al., 2003 ; McMullan & Jeffrey 1959)

→ Agreement with Rodionova et al., 2013:

Group 1: $c = 12.6 \text{ \AA}$

Group 2: $c = 38 \text{ \AA}$

Group 3: $c = 50.5 \text{ \AA}$

Stablest structure at $w_{TBAB} > 18.8 \text{ wt\%}$?

- Composition (wt frac.): $0.35 < w_{TBAB} < 0.37$
- Melting point: 285.9 K (12.75°C)
- Hydration number: $30 < n < 33$

Sato et al., 2013

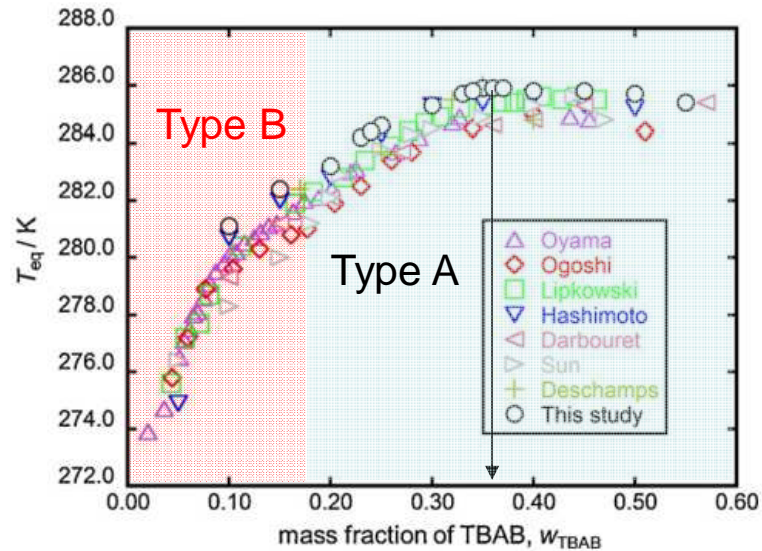
Mc Mullan & Jeffrey, 1959

Discrepancy

- ~~• $w_{TBAB} = 0.4$~~
- ~~• 285.15 K (12°C)~~
- ~~• $n = 26$~~

Oyama et al., 2005 and others

Attribution des structures en fonction du nombre d'hydratation, de la composition, du point de fusion



Structure type B ($n = 38$):

-Type B: Orthorhombic ($Pmma$)

Unit cell cavity content:

$$6 \times 5^{12} + 4 \times 5^{12}6^2 + 4 \times 5^{12}6^3 \text{ (6D4T4P)}$$

$$a = 21.06 \text{ \AA}, b, c = 12.018 \text{ \AA}$$

(Shimada et al., 2005 ; Dyadin & Udachin, 1984)

Structure solved

Stablest structure at $w_{TBAB} < 18.8 \text{ wt\%}$?

- Composition: $w_{TBAB} = 0.32$ (wt frac.)
- Melting point: 283 K (9.85°C)
- Hydration number: $n = 38$

Shimada et al., 2005

Dyadin & Udachin, 1984

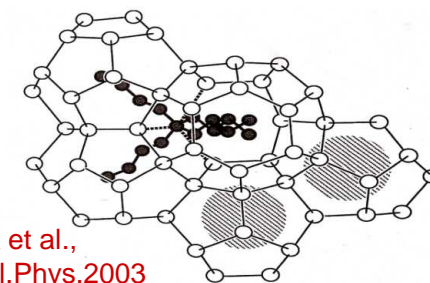
Structural properties of TBAB semi-clathrates

Semi-clathrates	T _m (melting) /K (°C)	Space group	Unit cell / Å	Unit cell cavity content
Bu ₄ NBr.2.3H ₂ O	296.65 (23.5)	R3c	a/α = 16.6/90°; b/β = 16.6/90°; c = 38.85/120°	
Bu ₄ NBr.3H ₂ O	288.15 (15)			
Bu ₄ NBr.24H ₂ O	285.55 (12.4)	C2/m	a = 28.5 ; b = 16.9 ; c = 16.5 ; β = 125°	
Bu ₄ NBr.26H ₂ O	288.35 (12.2)	P4/mmm	a = 23.9 ; c = 50.8	
Bu ₄ NBr.32H ₂ O	284.75 (11.6)	P4/m	a = 33.4 ; c = 12.7 (Dyadin & Udachin, 1984)	
Bu ₄ NBr.32H ₂ O	285.65 (12.5)	P4 ₂ /m	a = 23.6 ; c = 12.5 (McMullan & Jeffrey, 1959; Rodionova et al., 2013)	10 x 5 ¹² + 16 x 5 ¹² 6 ² + 4 x 5 ¹² 6 ³ (Type A)
Bu ₄ NBr.36H ₂ O	282.65 (9.5)	Pmmm	a = 21.3 ; b = 12.9 ; c = 12.1 (Dyadin & Udachin, 1984)	
Bu ₄ NBr.38H ₂ O 2 TBAB / Unit cell	283 (9.85)	Pmma	a = 21.06 ; b = 12.6 ; c = 12.02 Shimada et al., 2005	6 x 5 ¹² + 4 x 5 ¹² 6 ² + 4 x 5 ¹² 6 ³ (Type B)

- 5¹² cages are vacant
- selective trapping (CH₄/C₃H₈ and CH₄/C₂H₆)

→ Applications

- refrigeration & air conditioning
- Gas separation and CO₂ capture



Shimada et al.,
Jp.J.Appl.Phys.2003

Objectifs de notre étude

1) Mélange ternaire: $\text{CO}_2 + \text{TBAB} + \text{H}_2\text{O}$

- Etude des courbes d'équilibre et détermination de la structure
 - Concentration en TBAB initiale 5 wt% et 40 wt%
- Technique d'investigation: Spectroscopie micro-Raman

2) Mélange ternaire: $\text{N}_2 + 5\text{wt}\% \text{TBAB} + \text{H}_2\text{O}$

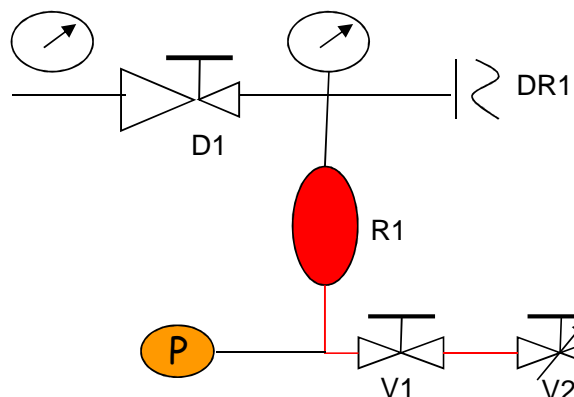
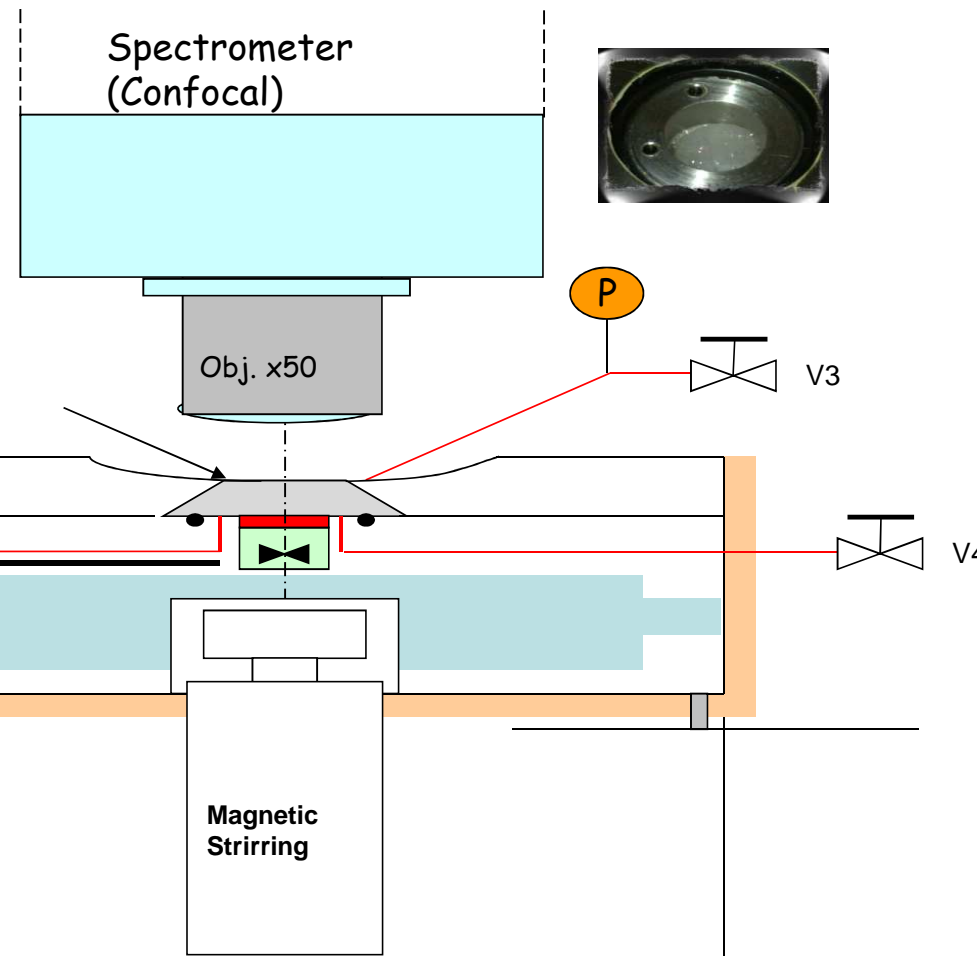
3) Mélange quaternaire: $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 5\text{wt}\% \text{TBAB} + \text{H}_2\text{O}$

DISPOSITIFS et METHODES

Optical High pressure reactor

$P_{max} = 20 \text{ MPa}$

Working temperature : Room \rightarrow -55°C

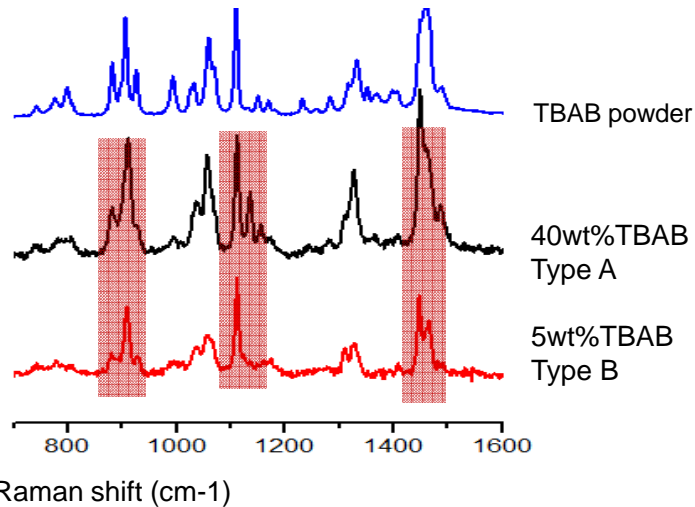
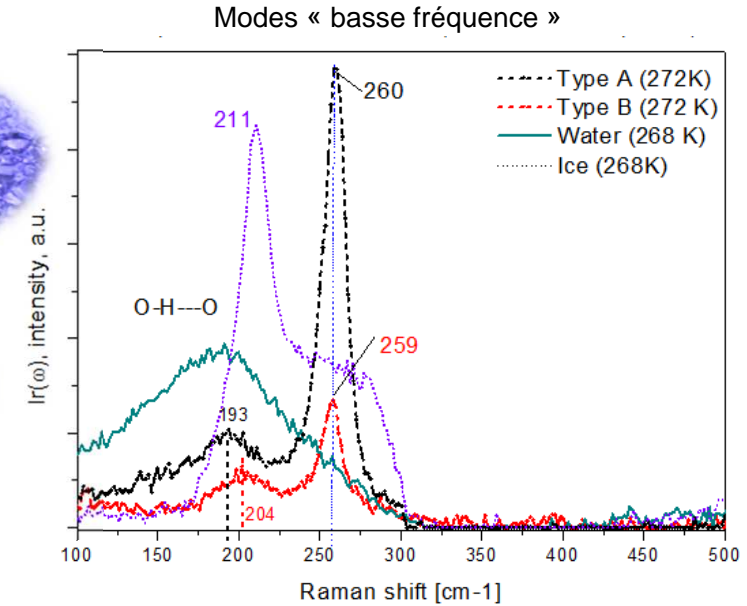
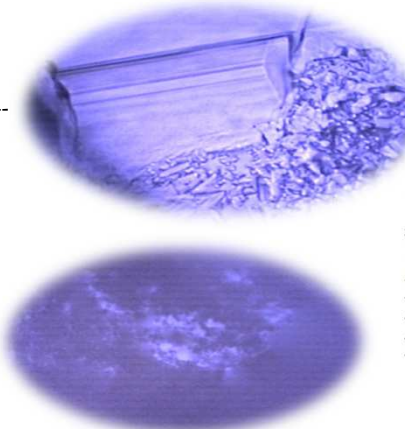
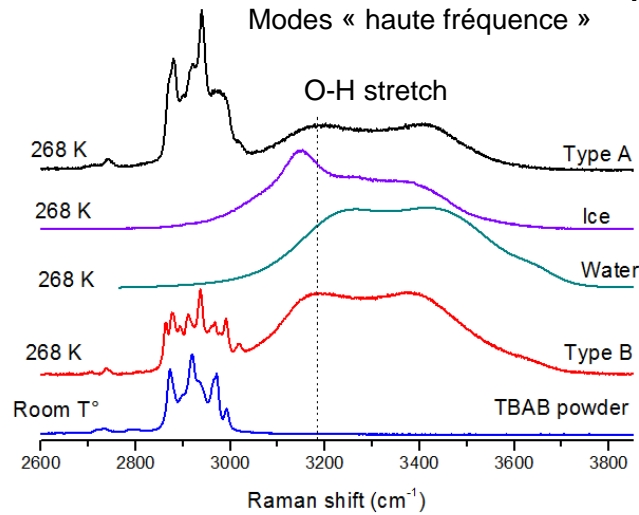


Set-up: BXFM –free space Raman spectroscopy
Laser: $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, Laser power at sample: 5 mW
Grating: 1800 g/mm, Obj.: 50x LWD, CCD: 1/2 inch

□ Système TBAB-H₂O :

- 5wt% → Type B
- 40 wt% → Type A

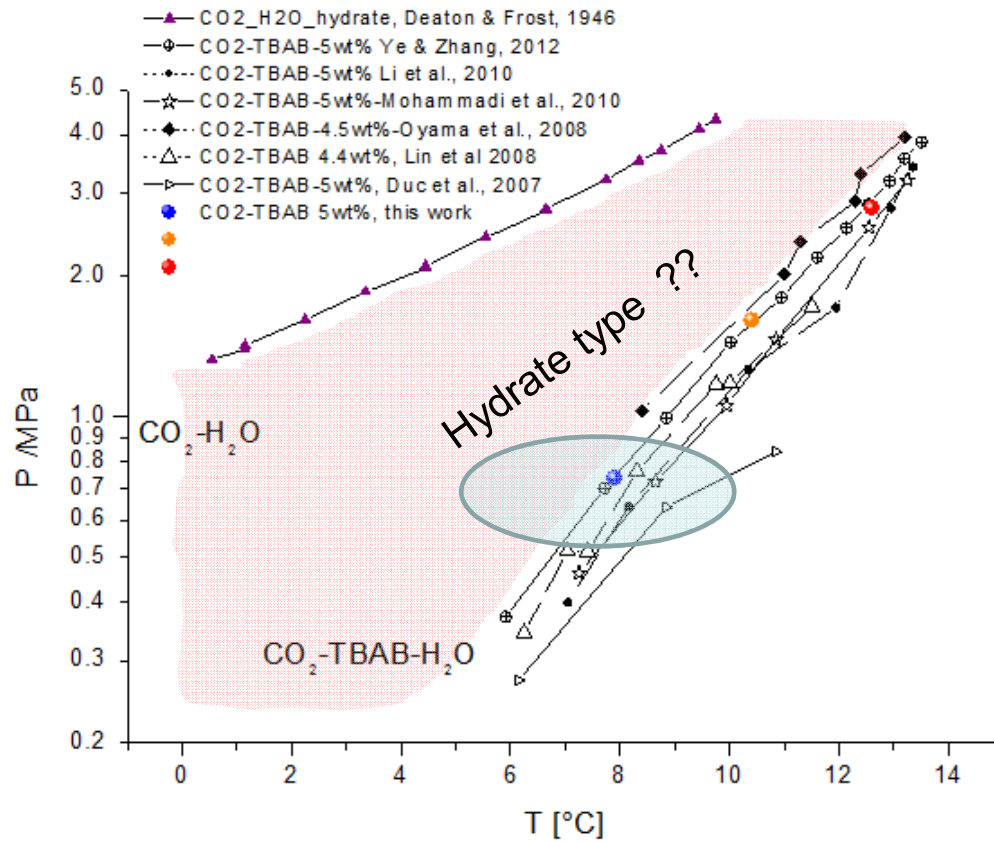
TBAB-H₂O Raman results



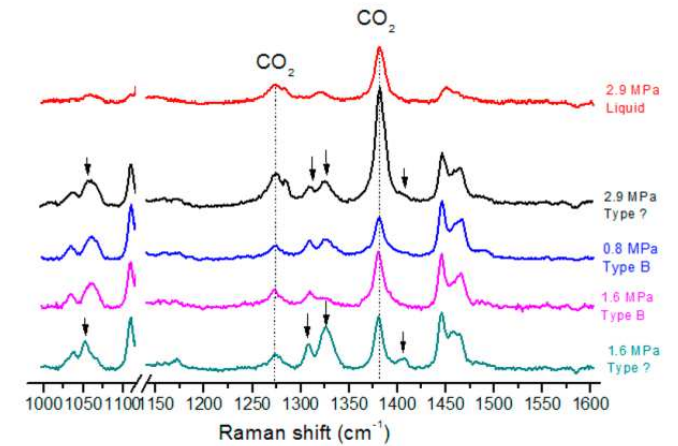
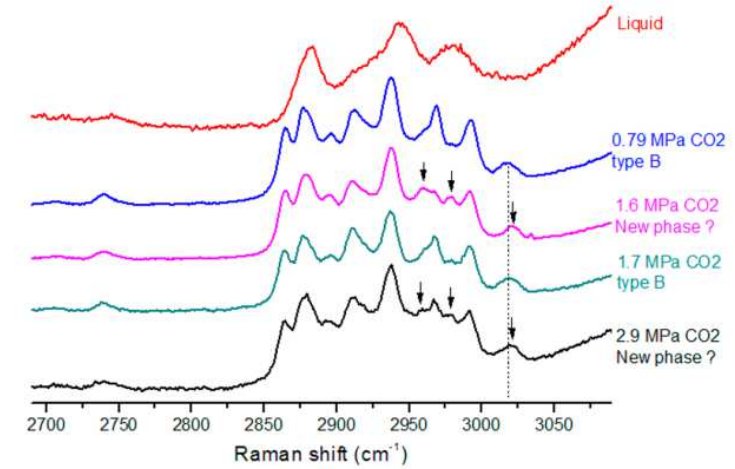
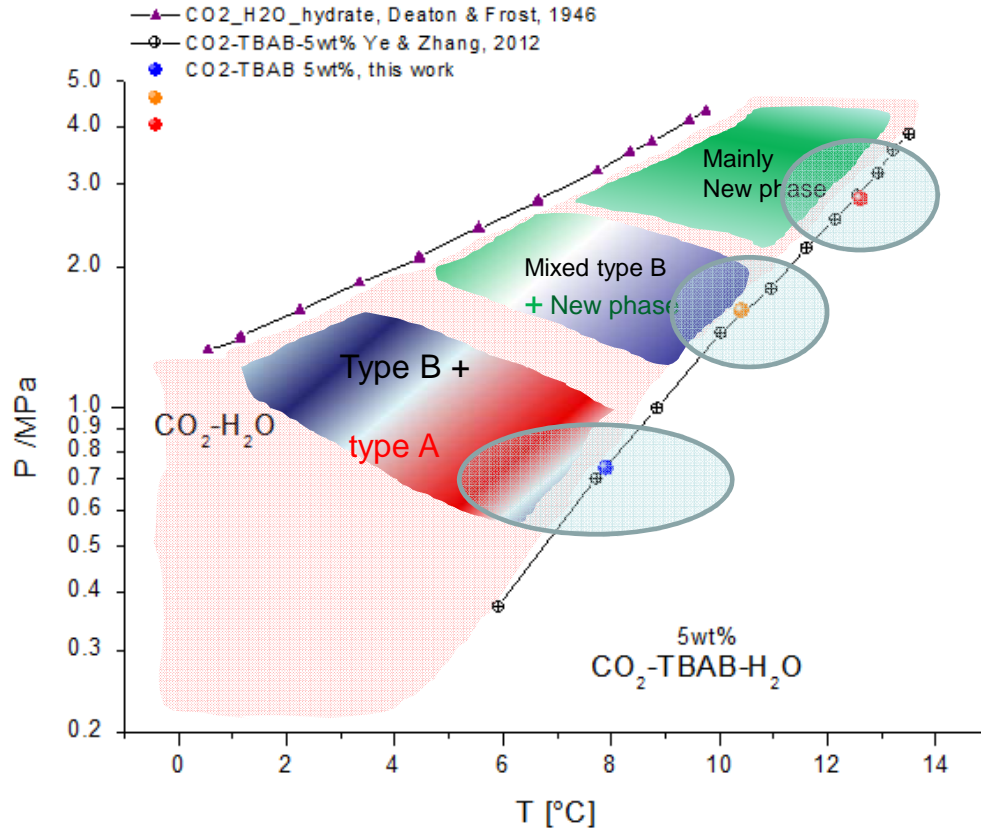
Bon accord avec Hashimoto et al., 2008

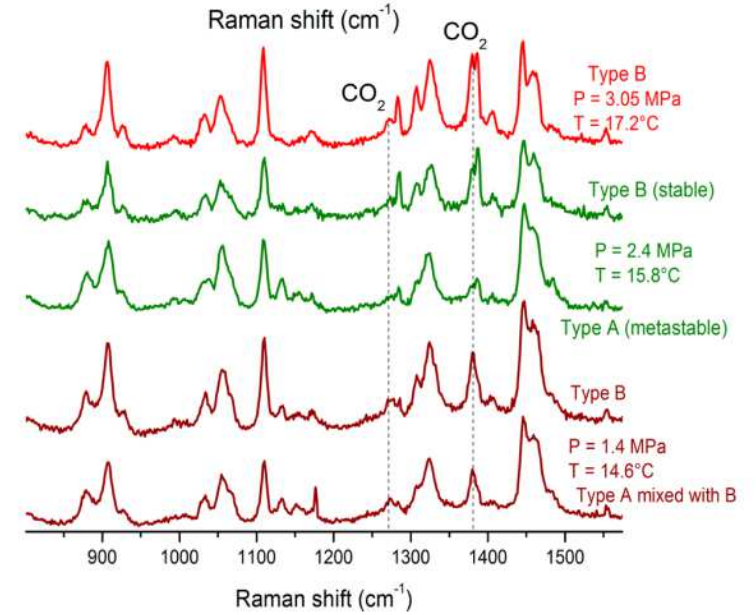
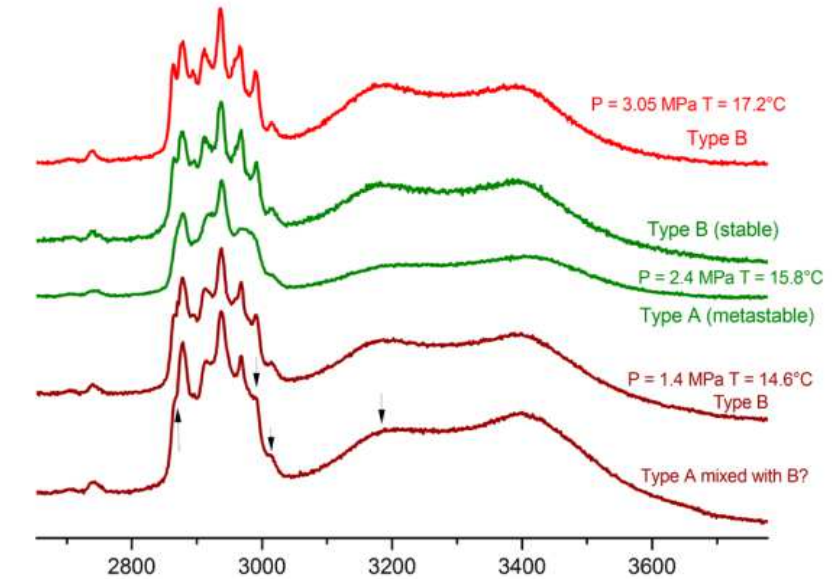
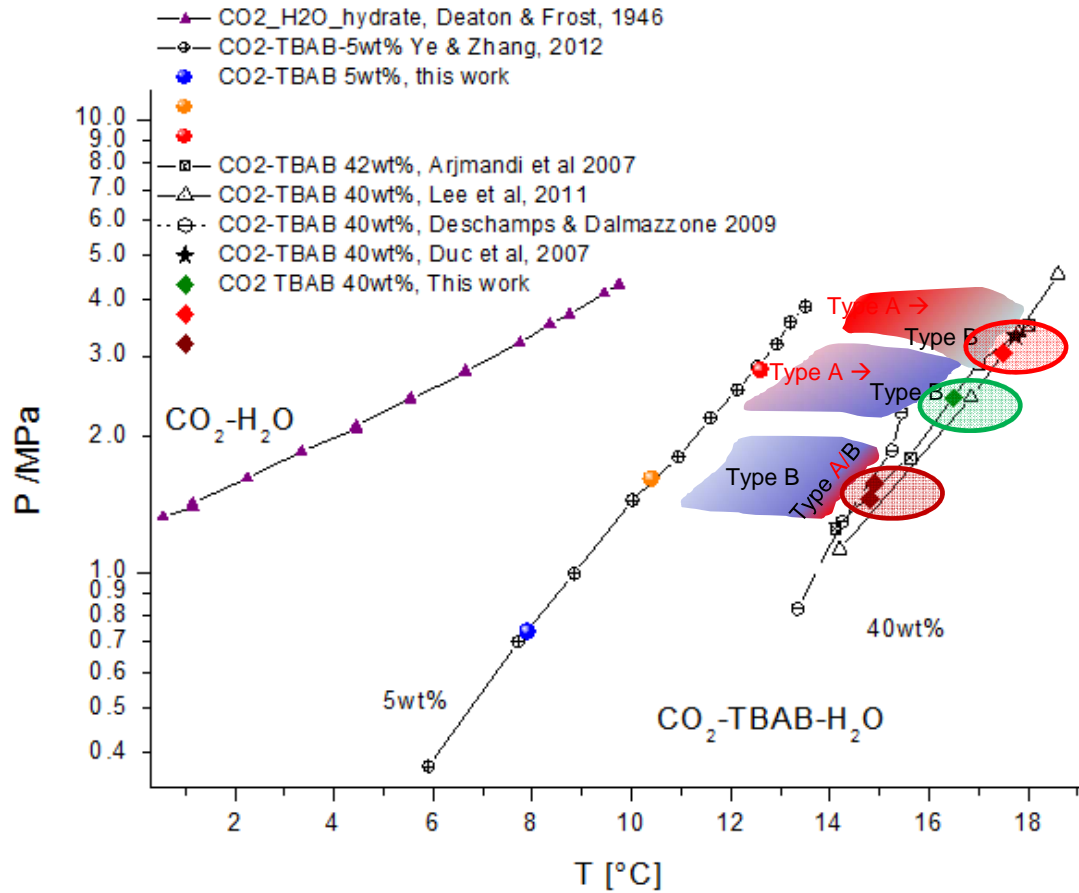
□ **Système CO₂-TBAB-H₂O**

- **5wt% TBAB + CO₂ gaz (0.7 – 2.8 MPa) et (7.9 – 12.6°C)**
- **40 wt% + CO₂ gaz (1.4 – 3 MPa) et (14.8 – 17.5 °C)**

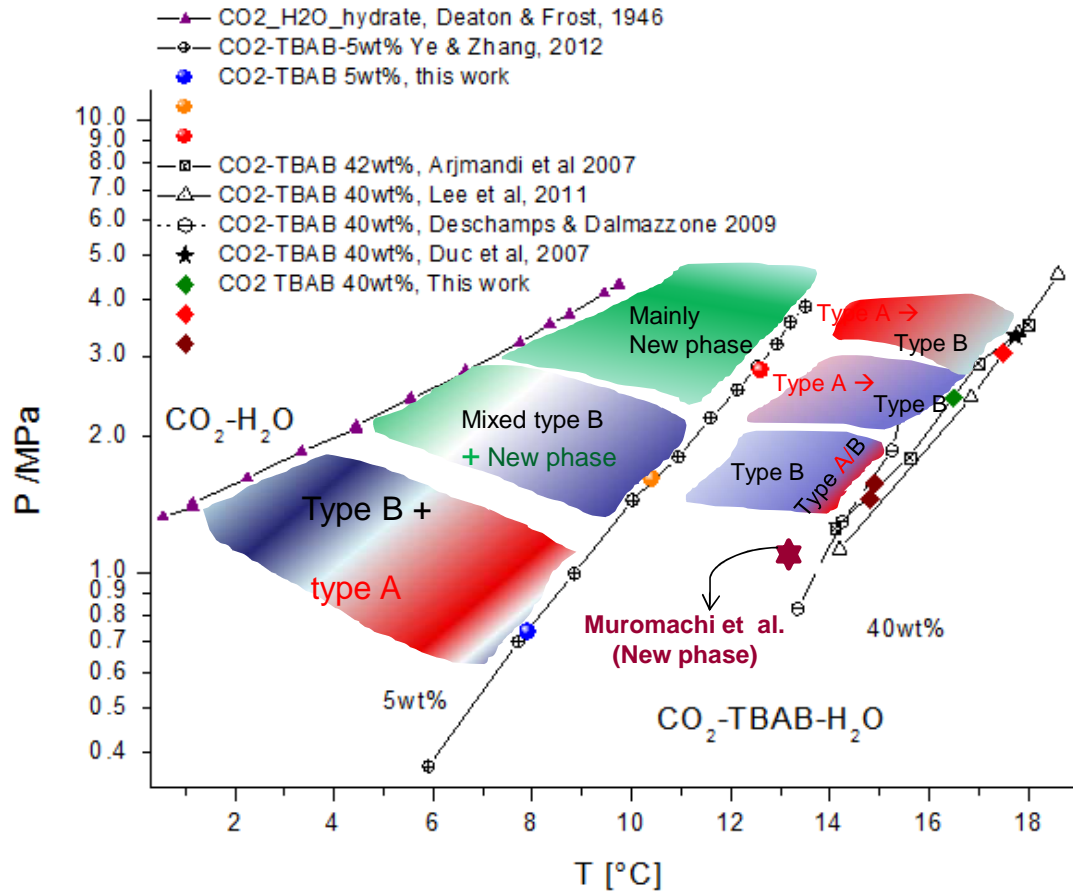


- ▲ CO₂-H₂O clathrate
- 5wt% TBAB-H₂O + CO₂

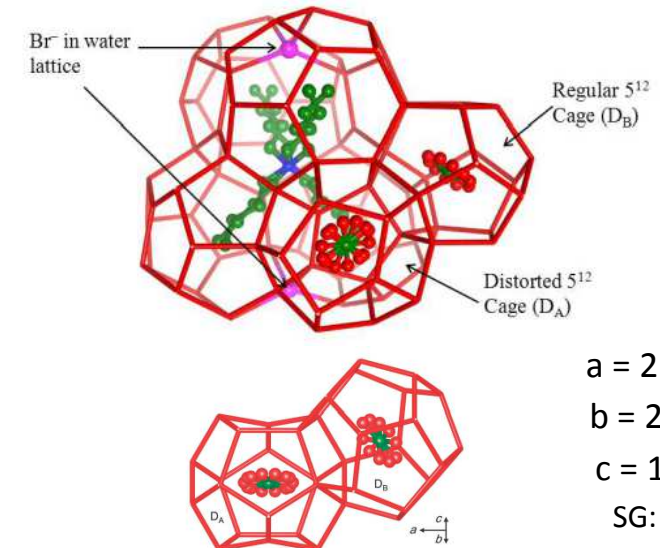




Chazallon et al., J.Phys. Chem B, 2014

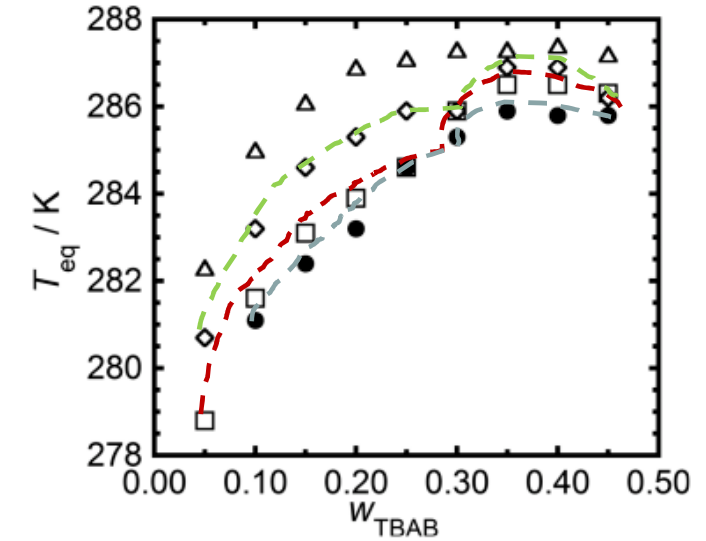
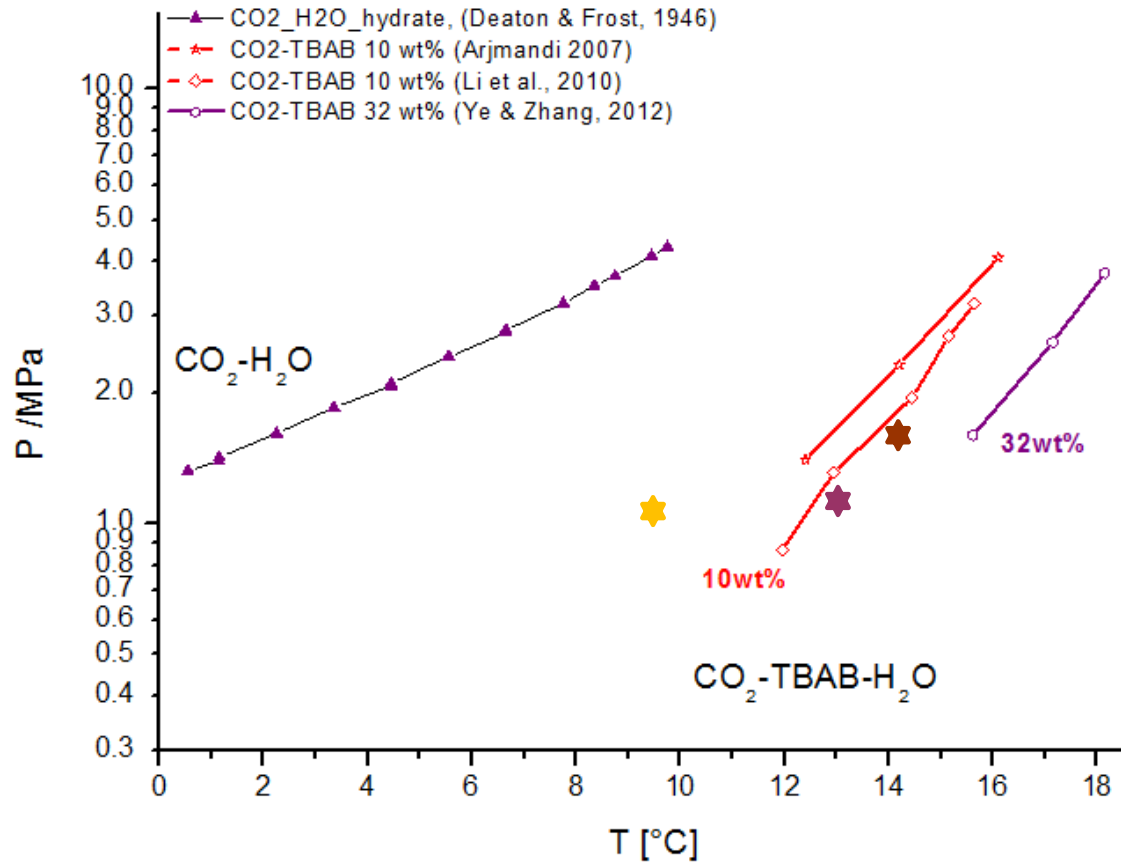


New Phase: « Modified Type B »



Muromachi et al. ChemComm 2014

<i>x</i> Wt%	<i>P</i> / MPa	<i>T</i> / °C	<i>T</i> / K	<i>n</i>	θ_{DA}	θ_{DB}	$\theta_{average}^a$
32	1.13	12.9	286.05	1.36	0.761	0.301	0.454
10	1.08	9.5	282.65	1.85	0.867	0.490	0.616
40 ★	1.16	13.1	286.25	1.52	0.797	0.359	0.505
31.8	1.77	14.1	287.25	1.79	0.868	0.462	0.597



Kobori et al. 2014 : $P_{CO_2} < 1 \text{ Mpa} \rightarrow$ polymorphism

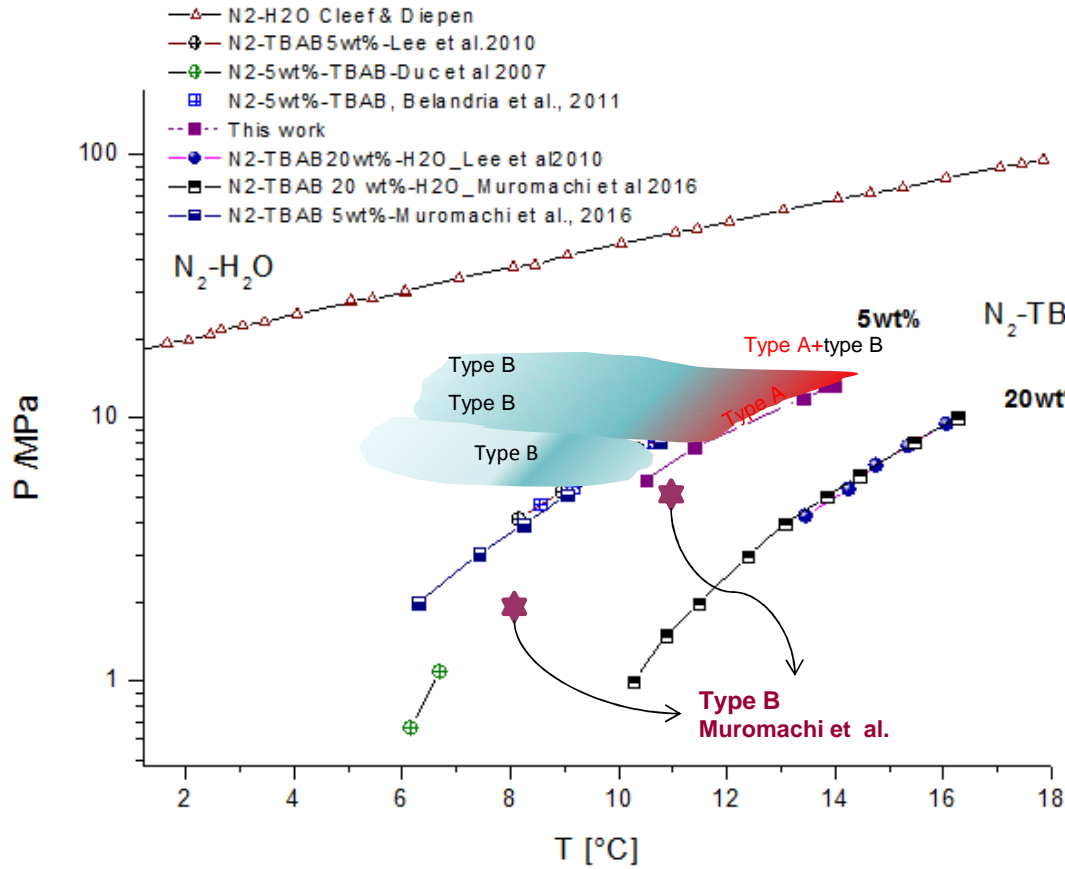
Muromachi et al. 2014
(New phase)

x Wt%	P / MPa	T / K	n	θ_{DA}	θ_{DB}	$\theta_{average}^a$	
32	1.13	12.9	286.05	1.36	0.761	0.301	0.454
10	1.08	9.5	282.65	1.85	0.867	0.490	0.616
40	1.16	13.1	286.25	1.52	0.797	0.359	0.505
31.8	1.77	14.1	287.25	1.79	0.868	0.462	0.597

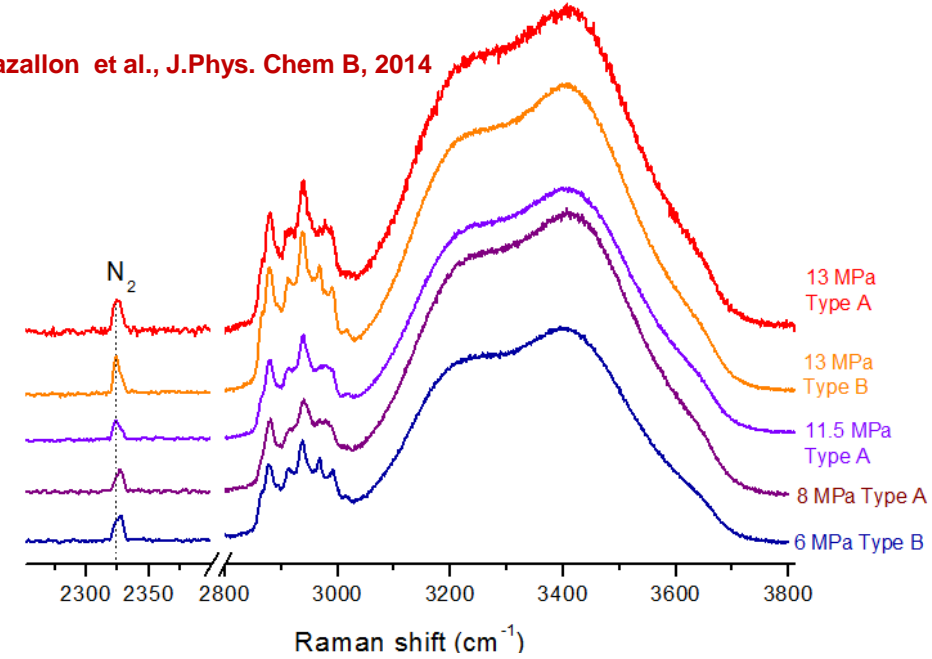
T/°C	P/Mpa	Structure type	Composition	Max CO ₂ content (Wt%)
TBAB, W = 5wt%				
7.9	0.74	Type A (+ Type B)	Type A = H ₃₂ = 2CO ₂ .TBAB.32H ₂ O	8.9
10.4	1.61	Type B (+ new phase)	Type B = H ₃₈ = 3CO ₂ .TBAB.38H ₂ O	11.6
12.6	2.80	new phase	?	?
		<i>Fukumoto et al., 2014</i>	Type A = 6CO ₂ .6TBAB.172H ₂ O	5
TBAB, W = 40wt%				
14.8	1.45	Type A + Type B		8.9
14.9	1.55	Type B		11.6
16.5	2.43	Type B		11.6
17.5	3.05	Type B		11.6
13.1	1.16	New Phase (Muromachi 2014)	H ₃₈ = 1.5CO ₂ .TBAB.38H ₂ O	6.5 (exp)
TBAB, W = 10wt%				
9.5	1.08	New Phase (Muromachi 2014)	H ₃₈ = 1.8CO ₂ .TBAB.38H ₂ O	7.5 (exp)
TBAB, W = 32wt%				
12.9	1.13	New Phase	H ₃₈ = 1.4CO ₂ .TBAB.38H ₂ O	5.6 (exp)
14.1	1.77	(Muromachi 2014)	H ₃₈ = 1.8CO ₂ .TBAB.38H ₂ O	7.3 (exp)

□ Système N₂-TBAB-H₂O

- 5wt% TBAB + CO₂ gaz (5.8 – 13.2 MPa) et (10.5 – 13.8°C)

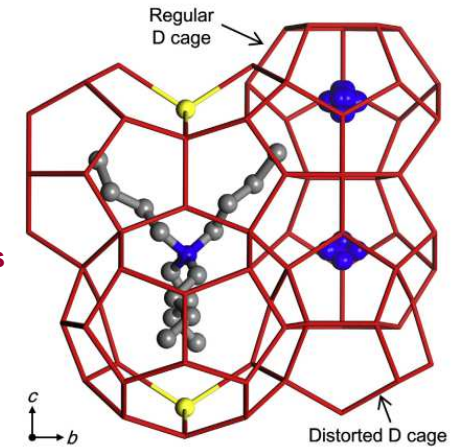


Chazallon et al., J.Phys. Chem B, 2014



- N₂+TBAB 20wt%-H₂O
- Type B with ≠ gas capacities
- P < 4 Mpa → low N₂ filling

Muromachi et al. 2016



T/°C	P/Mpa	Structure type	Composition	Max N ₂ content (Wt%)
TBAB, W = 5wt% (This work)				
10.5	5.8	Type B	Type B = H ₃₈ = 3N ₂ .TBAB.38H ₂ O	7.7
11.4	7.7	B → Type A	Type A = H ₃₂ = 2N ₂ .TBAB.32H ₂ O	4.4
13.4	11.8	B → Type A	Type A = H ₃₂ = 2N ₂ .TBAB.32H ₂ O	4.4
13.8	13.2	Type A + Type B	Type B = H ₃₈ = 3N ₂ .TBAB.38H ₂ O	7.7
TBAB, W = 20wt% (Muromachi et al. 2016)				
7.8	2.1	Type B	Type B = H ₃₈ = 0.1N ₂ .TBAB.38H ₂ O	0.3 (exp)
10.8	5.8	Type B (Muromachi et al. 2016)	Type B = H ₃₈ = 1.5N ₂ .TBAB.38H ₂ O	4 (exp)

□ Système $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB-H}_2\text{O}$

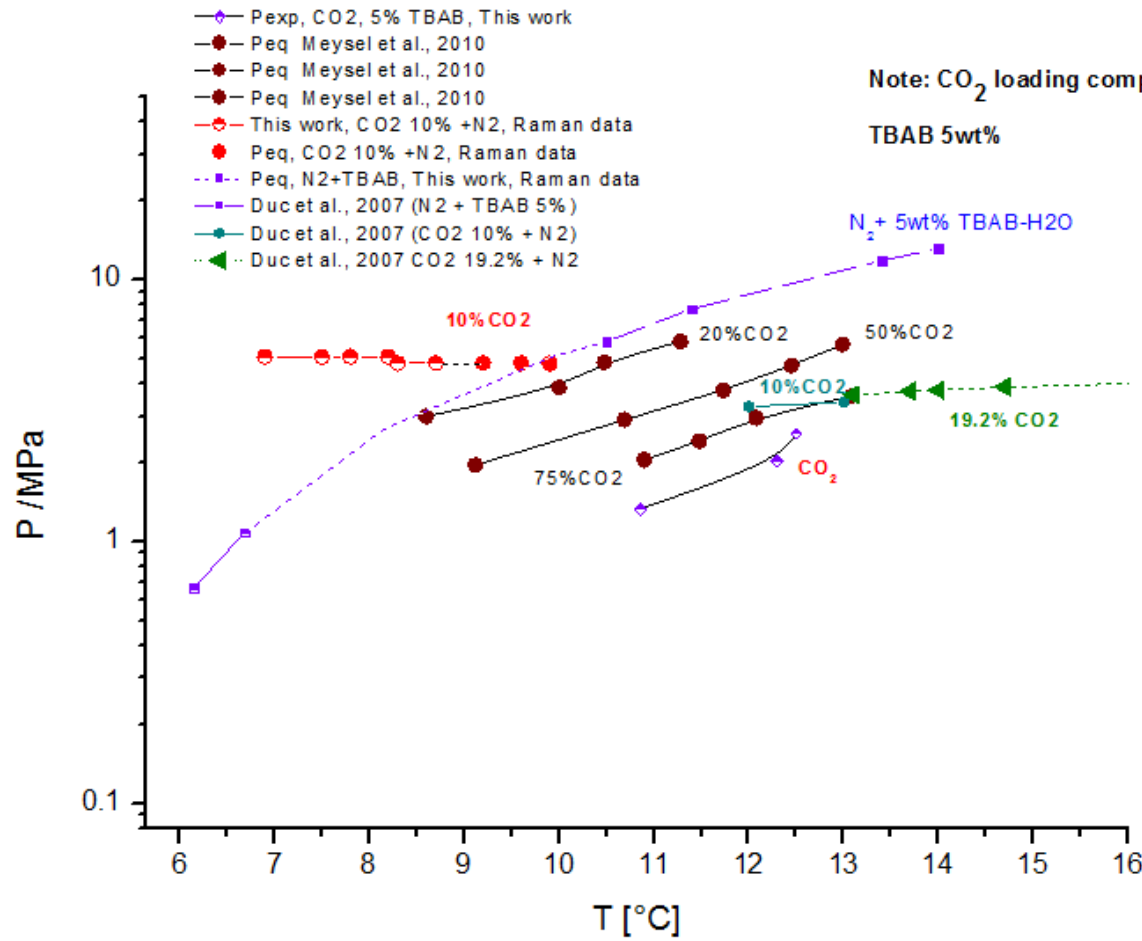
- 5wt% TBAB + CO_2 + N_2

10% CO₂ + 90% N₂ + 5wt% TBAB-H₂O

P = 5 Mpa

T = 7°C

→ Type B observé en Raman



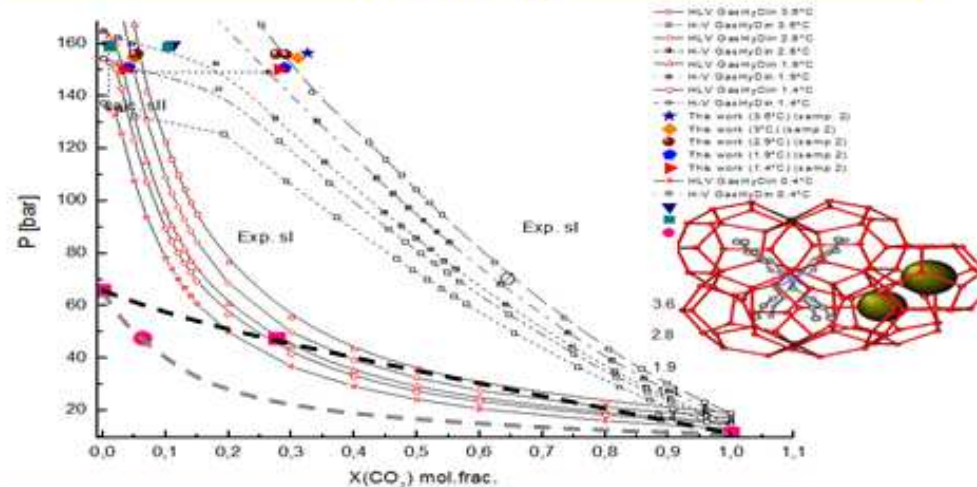
Conclusion and perspectives

- ❑ Hydrate de TBAB type A = H_{32} et non H_{26} comme supposé jusqu'alors
 - ❑ CO_2 (ou N_2) modifie la structure originelle de TBAB-hydrate formé sans molécules de gaz « invités »
 - ❑ Nouvelle structure d'hydrate identifiée en Raman à $W_{TBAB} = 5wt\%$ et $P_{CO_2} > 1 MPa$
 - ❑ A comparer avec celle obtenue en DRX (Muromachi et al., 2014) à $W_{TBAB} = 10-40 wt\%$ et $P_{CO_2} \sim 1.1 MPa$
- Chazallon et al., J.Phys. Chem B, 2014
- ❑ Influence sur la structure pour les mélanges $N_2+CO_2-TBAB-H_2O$

→ important pour évaluer % CO_2 piégé
 → forme et taille molécule de gaz

Perspectives:

Enveloppe de phase du système $CO_2-N_2 + H_2O$ et du système $CO_2-N_2 + 5\% TBAB-H_2O$




Discrimination de structures $CO_2-N_2-H_2O$

Chazallon & Pirim, AIChEJ in prep 2016

Recherche d'une formulation de nouveaux additifs thermodynamiques (sels de peralkylonium) et cinétiques pour optimiser et orienter la sélectivité



CPER CLIMIBIO

Thanks to  (Agence Nationale de la Recherche) for financial support

SECOHYA
Programme « Captage et stockage du CO₂ »

Thanks to my colleagues (PhLAM): C. Pirim, C. Focsa, M. Ziskind, Y. Carpentier,
students: P-Y. Bourgin, R. Manita