



La thermodynamique des phases solides

**Journée thématique organisée par le Groupe de Travail en
Thermodynamique de la SFGP sous la responsabilité scientifique
de :**

Christelle Goutaudier et Christophe Coquelet.

Paris – Ecole des Mines – Lundi 8 décembre 2014

La conception de nombreux procédés industriels repose sur des équilibres entre phases gazeuse, liquide ou solide, et leur optimisation exige une parfaite maîtrise de la thermodynamique des systèmes hétérogènes. Les applications de cette discipline sont extrêmement variées. Elles continuent de se diversifier et de se concrétiser sous la forme de technologies spécifiques : cristallisations sélectives, distillation cryogénique, purification par CO₂ supercritique, etc. Dans certains cas, il est primordial de connaître l'apparition des phases solides pour des raisons de sécurité : Air Separation Unit, WAX, hydrates de gaz. Dans d'autres cas, notamment pour des raisons d'économies énergétiques et environnementales, certains procédés demandent d'opérer en présence de phases solides : captage de CO₂ (antisublimation, hydrates de gaz), extraction par CO₂ supercritique (purification de matrice solide), production de froid (coulis d'hydrates), contrôle thermique (matériaux à changement de phases) ...

Si la classification des diagrammes entre phases fluides a été bien établie, en particulier par van Konynenburg et Scott, il n'en est pas de même avec l'apparition d'une ou plusieurs phases solides qui modifient de manière considérable les diagrammes de phases conventionnels (prédiction des lignes monovariantes, points triples, dissociation d'hydrates). De la même manière, les techniques d'investigations expérimentales en milieu polyphasé solide-liquide sont peu nombreuses et imprécises en raison de la difficulté d'échantillonner et d'analyser la ou les phases solides impliquées.

Programme

Lieu : Mines ParisTech, 60 Boulevard Saint Michel, RER B Luxembourg, Paris.

Salle V334.

9h30 – 9h45 : Accueil.

9h45 -9h50 : Mots de bienvenue des responsables du GT.

9h50 – 10h00 : Présentation de la journée et des intervenants.

10h00 – 10h30 : « Représentation des équilibres fluide-solide dans les milieux multiconstitués » par **Christelle Goutaudier**, Université Claude Bernard Lyon 1.

10h30 – 11h00 : « Equilibre solide-liquide-vapeur dans les procédés industriels : modélisation et discussion des diagrammes de phases » par **Paolo Stringari**, Mines ParisTech.

11h00 – 11h30 : Pause café.

11h30 – 12h00 : « Dépôts de soufre dans le gaz naturel : modélisation et étude expérimentale » par **Pierre Cézac**, LaTEP-ENSGTI, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

12h00-12h30 : « La méthode Calphad : principe, outils et possibilités » par **Nicolas David**, Université de Lorraine - Institut Jean Lamour.

12h30 – 12h45 : Présentation des posters par **Christophe Coquelet**, Mines ParisTech

12h45 – 14h00 : Déjeuner (buffet) + posters

14h00- 14h30 : «Thermodynamic modelling of systems containing water and hydrate inhibitors: application to flow assurance and gas processing» par **Antonin Chapoy**, Université Heriot Watt

14h30 – 15h00 : «Une application géosciences : modélisation thermodynamique de la genèse du CO₂ dans les bassins sédimentaires » par **Nicolas Ferrando**, IFPEN

15h00-15h30 : « Prédiction de propriétés volumétriques et thermodynamiques de solides organiques et minéraux des roches sédimentaires par modélisation moléculaire » par **Philippe Ungerer**, Materials Design

15h30-16h00 : Table ronde : Quels sont les verrous à lever pour une meilleure prise en compte des phases solides dans le développement et la simulation des procédés ? - **annulé** -

16h00 : fin de la journée. Pause café.

Représentation des Equilibres Fluide-Solide dans les Milieux Multiconstitués

Christelle Goutaudier

Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces - UMR CNRS 5615,
43, bd 11 novembre, 69622 Villeurbanne cedex

christelle.goutaudier@univ-lyon1.fr

Les diagrammes de phases, qui sont la représentation géométrique des états d'équilibre d'un système (constitué d'une ou plusieurs substances chimiques) en fonction de la composition, la température et la pression, constituent un préalable indispensable à la compréhension, la mise au point et l'optimisation d'un procédé, qu'il soit préparatif (métallurgie, synthèse organique ou inorganique, croissance cristalline...) ou séparatif (extraction, purification, cristallisation sélective...).

Dans de nombreux cas, l'apparition de phases solides, stœchiométriques ou étendues, complique considérablement cette représentation. En particulier de nombreux équilibres invariants peuvent être observés : équilibre à trois phases dans les systèmes binaires isobares, équilibres à quatre phases dans les systèmes ternaires.

La présentation passera en revue les cas les plus fréquemment rencontrés d'équilibre fluide (liquide ou vapeur) - solide en s'appuyant sur des exemples concrets. La nomenclature des réactions invariantes dans les systèmes binaire et ternaire sera répertoriée.

Equilibre solide-liquide-vapeur dans les procédés industriels : modélisation et discussion des diagrammes de phases

P. Stringari

MINES ParisTech, PSL Research University, CTP - Centre for thermodynamics of processes, 35 rue St Honoré 77300 Fontainebleau, France

paolo.stringari@mines-paristech.fr

This work focuses on the industrial cryogenic processes at medium-high pressure, as natural gas processing, cryogenic air distillation, and cryogenic biogas upgrading. These processes have the common characteristic of involving the potential formation of solid phases, being at the same time at pressures higher than the atmospheric pressure. This aspect entails to consider the pressure dependence in both the phase diagrams and the thermodynamic models. The modifications induced by the presence of one or more solid phases on some common types of P-T, P-x, and T-x phase diagrams will be discussed. Some available techniques for measuring (T, P, x, y) data on the SLV curve (or surface) of a mixture will be presented. Data will be shown for the system $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ and the phase equilibrium behaviour of this system will be discussed thanks to a suitable thermodynamic model.

Dépôts de soufre dans le gaz naturel : modélisation et étude expérimentale

Pierre Cezac

Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP - EA 1932, UPPA), Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, Rue Jules Ferry, BP 7511, 64 075 PAU Cedex

pierre.cezac@univ-pau.fr

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon et une des moins polluantes en termes d'émission des gaz à effet de serre (GES). L'acheminement du gaz naturel à travers l'Europe se fait par l'intermédiaire d'un réseau de transport de plus de 50 000 kilomètres dont la propriété est partagée entre différentes compagnies gazières européennes. Dans tous les pays, la distribution du gaz est assurée aux clients (industriels, compagnies de distribution) par l'intermédiaire d'un poste de détente. A l'occasion de cette opération, un dépôt solide peut apparaître et compromettre la sécurité des installations. Les études menées au LaTEP et en particulier la caractérisation thermodynamique ont permis une meilleure compréhension du phénomène.

L'étude bibliographique sur les différents dépôts pouvant exister dans le gaz naturel a rapidement permis d'identifier le soufre. Trois hypothèses de formation sont apparues possibles : la réaction chimique, les condensats et la désublimation. L'emplacement précis du dépôt après la détente, son absence en amont, le temps de résidence extrêmement court, autant d'informations qui indiquent que la formation du soufre solide n'est pas le résultat d'une réaction chimique contrôlée par une cinétique. Les hypothèses de formation qui reposent sur la formation de condensats et la désublimation du soufre sont apparues comme les plus probables. Nous avons alors utilisé la caractérisation thermodynamique du système en approche $\phi\phi$ pour étudier les différentes hypothèses de formation du soufre solide. La description de la fugacité solide du soufre était un point bloquant. Nous avons alors établi un chemin thermodynamique original nous permettant d'y avoir accès en toute rigueur. De même, la gestion numérique de l'apparition des phases a été en pratique un point sensible pour nos modèles. Nous avons utilisé une approche algorithmique originale qui nous a permis de gérer automatiquement l'apparition ou la disparition des phases. Dans nos domaines d'intérêt en pression et température, les données expérimentales de solubilité du soufre dans une phase gaz disponibles dans la littérature étaient rarissimes pour ne pas dire inexistantes. Les coefficients d'interactions binaires de l'équation d'état ont donc été régressés initialement à partir de données expérimentales obtenues dans des domaines nettement plus hauts en P et T que ceux d'application. Pour pallier ce manque de données, nous avons initié dès 2005 la conception et le développement d'un pilote expérimental pour étudier la solubilité du soufre, d'abord dans des binaires gazeux (obtention des paramètres d'interactions binaires) pour ensuite étendre l'étude à des gaz de composition plus complexe. Le pilote est aujourd'hui dans une configuration optimale qui nous permet d'obtenir expérimentalement des données de solubilité du soufre dans le gaz naturel jusqu'à des pressions proches de la pression atmosphérique.

La méthode Calphad : principe, outils et possibilités

Nicolas David

Université de Lorraine - Institut Jean Lamour

nicolas.david@univ-lorraine.fr

La description thermodynamique des équilibres entre phases dans des systèmes présentant de nombreux constituants s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales compte tenu du nombre de variables à prendre en compte. Cet état de fait demeure même s'il ne s'agit de décrire des systèmes que ternaires. Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser ces systèmes multiconstitués. Au début des années 1970, I. Ansara et L. Kaufman ont introduit la méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) qui prévaut dans le domaine de la modélisation numérique des systèmes thermodynamiques complexes. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels adaptés au calcul thermodynamique. Une introduction à cette méthode est présentée dans le but d'en exposer simplement les principes en s'appuyant sur quelques exemples.

Thermodynamic modelling of systems containing water and hydrate inhibitors: application to flow assurance and gas processing

Antonin Chapoy

Hydrates, Flow Assurance & Phase Equilibria | Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University

Antonin.Chapoy@pet.hw.ac.uk

The formation of hydrates is a substantial hindrance in the production of oil and gas. The cost of hydrate prevention is a significant obstacle to development of offshore hydrocarbon resources in deep water. Thus accurate knowledge of hydrate phase equilibrium is crucial to avoid gas hydrate formation problems and to design/optimize production, transportation and processing facilities. Although there is an obvious pressing requirement to study and understand gas hydrates, the existing experimental data are relatively limited for real petroleum reservoir fluids. It is therefore necessary to generate reliable experimental data as well as developing reliable predictive technique for such systems.

In practice, thermodynamic inhibitors are widely used to reduce the risks associated with gas hydrate formation. The addition of these additives such as alcohols (methanol, ethanol), glycols and electrolytes causes inhibition of the hydrate formation conditions by altering the state of the liquid phase. In such mixed inhibitor systems, both co-solvents and strong electrolytes are present in the aqueous phase, making the thermodynamic modelling of these highly non-ideal systems challenging. In this contribution, we will look at the current methods for avoiding gas hydrate problems and the modelling of these issues. These methods are generally based on one or a combination of the following three techniques: (1) injection of thermodynamic inhibitors (e.g. methanol, ethanol, monoethylene glycol) to prevent hydrate formation, (2) use of kinetic hydrate inhibitors (KHIs) to sufficiently delay hydrate nucleation/growth, and (3) maintaining pipeline operating conditions outside the hydrate stability zone by removing one of the elements required for hydrate formation. For example, thermal insulation and active heating techniques are used to remove the low temperature element. Water can be removed by dehydration of the natural gas using a glycol system, and lowering the operating pressure can reduce the tendency for hydrate to form in the production system.

Une application géoscience : modélisation thermodynamique de la genèse du CO₂ inorganique dans les bassins sédimentaires

Nicolas Ferrando¹, Pierre Bachaud¹, Etienne Brosse¹, E. Gaucher²

¹IFP Energies nouvelles, 1 et 4 Avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

²TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018 Pau, France

Dans certains bassins sédimentaires particulièrement profonds et chauds, l'exploration pétrolière rencontre souvent des gisements à fortes teneurs en CO₂. Le gaz s'en trouve déprécié, ou même inexploitable. À l'aide de la modélisation géochimique, l'étude vise à mieux comprendre les conditions de formation du CO₂ inorganique. Le principe de cette modélisation repose sur la recherche de l'équilibre thermodynamique par minimisation d'enthalpie libre d'un système réactif présentant des phases fluides (saumures, phase vapeur, fluide supercritique) en contact avec des phases solides (minéraux). Le fluide étudié dans ce travail est composé d'eau, de CO₂, de CH₄ et de NaCl, et son enthalpie libre est estimée à partir de l'équation d'état eCPA (electrolyte-Cubic Plus Association). Les phases solides considérées sont le graphite et différents minéraux dont certains constituent des solutions solides, dont l'enthalpie libre est estimée au travers de modèles de type Margules. La modélisation de ce système avec le logiciel *Theriak* permet à partir de cas simplifiés ou synthétiques d'étudier l'évolution de la composition des phases fluides et des minéraux le long de chemins température / pression correspondant au bassin étudié. Les résultats obtenus permettent ainsi de mieux comprendre les conditions de formation de CO₂ inorganique.

Prédiction de propriétés volumétriques et thermodynamiques de solides organiques et minéraux des roches sédimentaires par modélisation moléculaire

Philippe Ungerer*, Marianna Yiannourakou, Xavier Rozanska, Erich Wimmer

Materials Design sarl, 18 rue de Saisset, 92120 Montrouge, France

*pungerer@materialsdesign.com

Materials Design, société implantée en France, en Europe et aux USA, est l'un des premiers fournisseurs mondiaux de logiciels de simulation moléculaire appliquée à la compréhension et à la conception des matériaux, et de services de recherche associés. Ses clients sont les grands groupes industriels internationaux dans les domaines de l'énergie, de l'automobile, de la chimie, des semi-conducteurs notamment ainsi que de nombreux laboratoires de recherche fondamentale sur tous les continents. L'exposé est consacré à l'application de différentes méthodes de modélisation moléculaire pour prédire des propriétés volumétriques et thermodynamiques d'un matériau solide à partir de sa structure : chimie théorique au niveau DFT (VASP) ou semi-empirique (MOPAC), analyse vibratoire en modes propres (PHONON ou MOPAC); dynamique moléculaire classique (LAMMPS + champs de forces). Les propriétés accessibles sont notamment la densité, l'expansion thermique, la capacité calorifique, l'enthalpie de formation, l'énergie libre de formation. La simulation des structures cristallines par DFT et par dynamique moléculaire classique a fait l'objet de nombreux travaux en association avec l'industrie automobile notamment. On aborde aussi la modélisation de la matière organique sédimentaire (kérogène, charbon). Ces solides amorphes intéressent l'industrie pétrolière mais constituent des défis pour la thermodynamique classique. Sans ajustement, les propriétés prédites sont en accord quantitatif avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature, illustrant ainsi la contribution essentielle que la modélisation moléculaire apporte à la thermodynamique des phases solides.

Détermination des diagrammes de phase de solutions aqueuses pour le CCS

Y. Coulier^{1,2}, J-C. Neyt³, M. Simond³, K. Ballerat-Busserolles^{1,2}

¹Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63171, France

²CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6272, F-63171, France

³CALNESIS, ICCF, 24 av. des Landais 63170 AUBIERE CEDEX

La communauté internationale a reconnu la nécessité de maintenir le réchauffement au-dessous de 2°C par rapport à l'ère préindustrielle afin d'éviter une évolution dangereuse du climat. Pour ce faire, il faudra réduire de manière considérable les émissions mondiales de CO₂ et autres gaz à effet de serre (GES) au cours des prochaines décennies. Le CSC (captage et stockage du carbone) est l'une des technologies susceptibles de contribuer à la réalisation de cet objectif.

Cette technologie s'appuie sur le captage sélectif du CO₂ dans les effluents industriels, son transport et sa valorisation ou son stockage dans des lieux sécurisés. Pour chaque étape du procédé, il est nécessaire de connaître les différentes propriétés physicochimiques des fluides mis en jeu, telles que les équilibres de phases, les constantes d'équilibre des réactions, ou le coût énergétique du procédé. Dans l'étape de captage, le CO₂ est absorbé sélectivement dans une solution aqueuse d'amine, puis séparé pour être comprimé. Il est donc nécessaire de connaître parfaitement le comportement thermique des solutions aqueuses d'amine, avec ou sans CO₂.

Dans ce projet, nous proposons de nous intéresser aux équilibres solide-liquide des systèmes {amine – eau}. L'étude portera sur la détermination des températures et enthalpies de fusion et de cristallisation de différentes amines pures et en solution aqueuse. Les amines sélectionnées sont des alcanolamines couramment étudiées pour la dissolution du CO₂, telles que la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et l'aminométhylpropanol (AMP). Après une présentation de la technique employée nous comparerons les diagrammes de phase obtenus pour les différentes amines.

An Equation of State for Solid-Liquid-Vapor Equilibrium Applied to the Air Distillation Process

Stringari P.^{*}, Campestrini M.^{*}, Coquelet C.^{*}, Arpentinier P.^{}**

^{*} MINES ParisTech PSL Research University CTP – Centre Thermodynamique des Procédés, , 35 Rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

^{**} Air Liquide – Centre de Recherche Claude-Delorme, 1 chemin de la Porte des Loges BP 126, 78354 Jouy-en-Josas, France

At the time being, cryogenic air distillation process is the only technology able to satisfy large requests of high-purity nitrogen and oxygen. The presence of different kind of unwanted substances in the feed air can affect the productivity and the safety of the entire air distillation plant, especially in cases where these contaminants form a mass of solid deposit.

We propose a thermodynamic model capable in representing solid, liquid and vapor phases with the same equation, called Solid-Liquid-Vapor Peng-Robinson equation of state (SLV PR EoS). This EoS have been developed starting from the Yokozeki EoS [Analytical equation of state for solid-liquid-vapor phases, International Journal of Thermophysics, 2003], that was the first introducing a discontinuity for the solid-liquid transition. With reference to the original form of the Yokozeki EoS, the SLV PR EoS has been obtained considering the Peng-Robinson attractive term for improving the representation of the liquid-vapor equilibria. The SLV PR EoS contains five parameters (Z_c , a , b , c , d). While Z_c , b , and d are constant, a and the solid covolume c account for the temperature variations. For setting the EoS parameters a new analytical procedure has been proposed. This procedure forces the SLV PR EoS to respect the common thermodynamic constraints at the triple and critical points, and the isofugacity condition between solid and liquid phases at the critical temperature and the corresponding melting pressure.

The SLV PR EoS has been used for representing the pressure-temperature equilibrium behaviors of different pure compounds (nitrogen, oxygen, argon, krypton, xenon, neon, carbon dioxide, nitrous oxide, methane, ethane, ethylene, propane and propylene) and a good agreement has been found in a wide range of temperature and pressure with reference to experimental equilibrium values. Furthermore, using the mixing rules proposed by Yokozeki for evaluating the mixture parameters, extensions of the SLV PR EoS to binary mixtures have been considered. As a result, for a given temperature (pressure) the SLV PR EoS allows determining the equilibrium pressure (temperature), the number and composition of the coexisting phases; moreover, the immiscibility in the solid phase (solid-solid equilibrium) can be evaluated and represented. The SLV PR EoS should be an important aid for designing and optimizing industrial cryogenic processes; knowing at which conditions in a mixture the solid-fluid equilibria appears (where fluid means either the liquid or the vapor phases) represents an opportunity of great interest, because it could be used for improving the cryogenic processes and for avoiding some drawbacks rising from the solidification of the impurities.

Solubility and characterisation of clogging phases observed during uranium ores processing

Teyssier Angélique^{1,2}, Schmitt Jean-Michel¹, Goutaudier Christelle²

¹ AREVA, BG Mines, La Défense, France ;

² Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, CNRS UMR 5615,
Lyon, France
angelique.teyssier@universite-lyon.fr

Acid treatment is used by AREVA for the processing of uranium ore in different types of mines. However, during this treatment, temporary phenomena of solid phases' precipitation were observed, eventually resulting in an over-consumption of reactants, or even leading to stop operation because of clogging of various industrial equipments. These solid phases which were often amorphous or poorly crystallized were generally absent from current thermodynamic databases and needed to be better defined. For this purpose it was necessary to study liquid – solid equilibria in a complex system.

First analysis showed that aluminium, calcium and sulphates composed the most part of precipitates, as calcium sulphate and aluminium hydroxisulphate, so a quaternary diagram, H₂O – Ca²⁺, Al³⁺ // O₂⁻, SO₄²⁻, was defined on the basis of observed precipitates. To represent this system, it is not only necessary to have a thorough knowledge of the solid phases which may appear, but also to know about the different binary and ternary systems at the temperature and pressure of operation. In order to characterize liquid and solid phases in these systems, several experimental methods were considered. In a first step, values for the binary systems found in literature were compared with experimental results. New ternary systems have next been drawn thanks to these experimental results.

CHARACTERIZATION OF THE TRANSITION BETWEEN THE MONOHYDRATE AND THE ANHYDROUS CITRIC ACID

Y. Cartigny, A. Lafontaine, M. Sanselme, P. Cardinael, G. Coquerel

Laboratoire SMS, EA 3233, IMR 4114,
Université de Rouen, Mont Saint Aignan 76821, France
yohann.cartigny@univ-rouen.fr

La connaissance des paramètres thermodynamiques reliés à l'hydratation d'une phase solide organique (en solution ou sous humidité relative variable) est primordiale pour contrôler cette transition durant la production industrielle (cristallisation) ou le stockage.

Pour étudier cette transformation, l'acide citrique a été choisi comme composé modèle [1] (figure 1). Cette molécule peut cristalliser sous une forme anhydre ou monohydratée mais la transition d'une phase à l'autre n'est pas aisée à caractériser par des techniques expérimentales classiques (DSC ou diffraction des rayons X sur poudre). En effet, la présence d'un important réseau de liaisons hydrogène dans les deux phases solides induit une métastabilité de celles-ci dans des domaines de température où elles devraient se transformer.

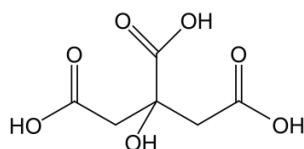


Fig. 1 Molécule d'acide citrique

Par une combinaison originale de techniques expérimentales gravimétriques (Gravimétrie sous sorption dynamique de vapeur), thermiques (Analyse Thermique Isopéribolique Discontinue [2]) et structurales (prototype de diffractomètre à des rayons X pour analyses in situ [3]) la transition hydrate/anhydre a été caractérisée thermodynamiquement en déterminant : (i) la température associée à la réaction péritectique $\langle \text{Acide citrique}, 1\text{H}_2\text{O} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{Acide citrique} \rangle + \text{H}_2\text{O}$, ainsi que (ii) l'humidité relative d'hydratation et (iii) de l'humidité relative de déliquescence en fonction de la température. Toutes ces études ont conduit à la proposition de diagrammes de phases en fonction de la température et de la pression partielle en eau.

[1] A. Lafontaine, M. Sanselme, Y. Cartigny, P. Cardinael, G. Coquerel, JTAC, 2013, 10.1007/s10973-012-2798-0

[2] Marchand P, Lefebvre L, Courvoisier L, Counieux JJ, Coquerel G. J Phys IV. 2001;11:115-122.

[3] Coquerel G., Sanselme M., Lafontaine A., 2012, WO2012/136921 A1.

Development of a new X-Ray diffractometer in a reflexion mode $-\theta/-\theta$ for in situ characterization during crystallization processes.

A. Lafontaine, M. Sanselme, Y. Cartigny, G. Coquerel

Laboratoire SMS, EA 3233, IMR 4114,
Université de Rouen, Mont Saint Aignan 76821, France

yohann.cartigny@univ-rouen.fr

Lors de la cristallisation d'un solide en solution, les phases en suspension peuvent être contrôlées in situ dans un réacteur. Ceci permet de connaître le chemin exact de cristallisation et ainsi éviter/promouvoir la formation de formes non souhaitées/voulues (phases transitoires, polymorphes, solvates,...) .

Parmi les techniques de caractérisation d'un solide en suspension pouvant être adaptées sur un réacteur (RAMAN, NIR,...), la diffraction des rayons X apparaît comme une technique de choix puisqu'elle conduit à une identification précise du (ou des) solide(s).

Même s'il existe des diffractomètres de rayons X pour analyses in situ fonctionnant par transmission, ils présentent le désavantage d'effectuer les mesures soit à partir d'une boucle de circulation extérieure au réacteur (donc pas réellement in situ), soit à partir d'une source synchrotron (non disponible au laboratoire).

Le laboratoire SMS (Rouen) a donc décidé de développer un diffractomètre de rayons X fonctionnant en mode réflexion et permettant l'analyse in situ de phases solides [1]. Ce prototype consiste en un réacteur sous lequel est disposée la source de rayon X (géométrie $-\theta/-\theta$ inversée par rapport aux appareillages classiques). Celle-ci émet sur une fenêtre située sous le réacteur et perméable à ces rayons. Ainsi, l'identification des phases en suspension est possible même si une agitation mécanique est appliquée par le haut du réacteur.

Le but de cette présentation est de décrire ce prototype original de diffraction de rayons X et de présenter quelques exemples d'application permettant de valider son efficacité, comme :

- La caractérisation de phases solides solvatées en solution mais métastables à la filtration (efflorescence).
- Le suivi in situ de transformations polymorphiques (approche thermodynamiques et cinétiques).
- L'étude de transition de phases entre anhydre et hydrate.

[1] Coquerel G., Sanselme M., Lafontaine A., 2012, WO2012/136921 A1.

Mesures expérimentales et modélisation des conditions de formation des semiclathrates de TBAB, TBAC, TBAF, et TBPB en présence du mélange CO₂+H₂.

Ayako FUKUMOTO, Patrice PARICAUD, Didier DALMAZZONE, Walter FÜRST

Unité de Chimie et Procédés, ENSTA ParisTech, 828 boulevard des Maréchaux, 91762 Palaiseau cedex, France. Email : patrice.paricaud@ensta-paristech.fr

Les semiclathrates peuvent se former à pression atmosphérique et à des températures proches de 10°C, à partir d'une solution aqueuse contenant un sel d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium. Les semiclathrates peuvent encapsuler des molécules de gaz de petite taille comme l'hydrogène, le CO₂, le méthane. Ce type d'hydrate a récemment suscité beaucoup d'intérêt pour des applications liées au stockage et à la séparation de gaz. Une de ces applications est la capture du CO₂ contenu dans le gaz de synthèse et la purification de l'hydrogène.

Dans cette étude, nous avons modélisé les conditions de formation des semiclathrates formés à partir de solutions aqueuses de TBAB (tetra-n-butyl ammonium bromide), TBAF (tetra-n-butyl ammonium fluoride), TBAC (tetra-n-butyl ammonium chloride) et TBPB (tetra-n-butyl phosphonium bromide), en présence de CO₂ et de H₂. Pour cela nous avons utilisé le modèle thermodynamique proposé par Paricaud [1]. Ce modèle permet de très bien représenter les points de fusion des hydrates sur de larges domaines de pression et de composition en sel. Parallèlement, nous avons complété les données de la littérature [2] pour le système TBAC + H₂ [3]. En utilisant la relation de Clapeyron, nous avons estimé la capacité de stockage en H₂ du semiclathrate de TBAC.

Enfin nous avons prédit les sélectivités des semi-clathrates pour la séparation du mélange H₂-CO₂, et montré que le semiclathrate de TBPB permettait de mieux capter le CO₂ contenu dans le gaz de synthèse.

[1] P. Paricaud, J. Phys. Chem. B., 115, 288 (2011).

[2] J. Deschamps, D. Dalmazzone, J. Chem. Eng. Data, 55, 3395 (2010).

[3] A. Fukumoto et al., J. Chem. Eng. Data (2014).