

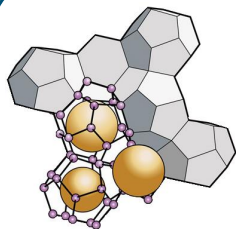
ORganic clathrates for novel PHase changE matERials (ORPHEE)

J.-P. Torré^{1*}, J.-M. Sotiropoulos², D. Haillot³, L. Marlin⁴, H. Gornitzka⁵, C. Oliveira Martins³, M. Chabod¹, C. Miquieu¹, F. Plantier¹, K. Miquieu², M. Rerat², E. Péré², S. Labat², A. Khoukh²

¹ CNRS/Total/Univ Pau & Pays Adour, Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs-IPRA, UMR5150, 64000 PAU, 64600 ANGLET, France ; ² CNRS/Univ Pau & Pays Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux - IPREM, UMR5254, Helioparc, 64063 PAU, France ; ³ Univ. Pau & Pays Adour - EA1932 - LaTEP - Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés, Rue Jules Ferry, BP7511 - PAU, F-64075, France ; ⁴ Institut Pluridisciplinaire de Recherche Appliquée dans le domaine du génie pétrolier (IPRA), Atelier de physique, Avenue de l'Université, BP 1155 - PAU, F-64013, France ; ⁵ Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), LCC, 205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 TOULOUSE, France

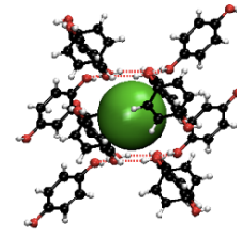
* Corresponding author: jean-philippe.torre@univ-pau.fr

Clathrates ?



Clathrate Hydrate

Un clathrate est un cristal moléculaire composé d'un réseau de molécules auto-assemblantes (appelées « molécules hôtes ») formant des cavités (cages ou canaux) dans lesquelles d'autres espèces (appelées « molécules invitées ») peuvent être incluses. Ces composés sont obtenus dans des conditions précises de température et de pression, et uniquement si la nature et la taille des molécules invitées sont compatibles avec les cavités formées par les molécules hôtes.



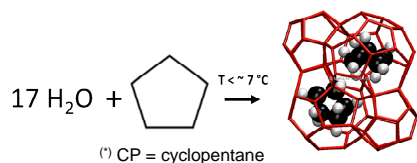
Clathrate organique (Hydroquinone ExEnon)

Objectifs & moyens

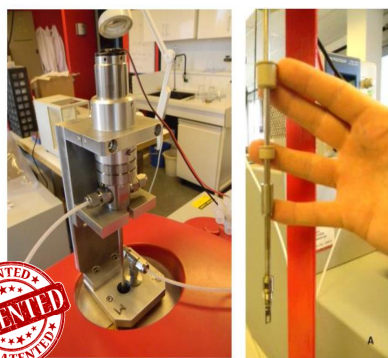
- Étudier le potentiel de composés d'inclusion de type clathrates comme Matériaux à Changement de Phase (MCP)
- Tester de nouvelles approches de modélisation (Gaussian/Crystal)
- Fiabiliser les méthodes et équipements nécessaires à l'étude de ces composés (notamment une micro cellule calorimétrique)
- Fédérer rapidement des compétences scientifiques en chimie et physique au sein du groupe de travail

Projet PEPS ENERGIE
2016-2017 (1 an)
3 laboratoires impliqués
Budget : 15 k'

Hydrates de CP(*)



Conception, développement, et transfert de technologie pour mise sur le marché d'une micro-cellule calorimétrique (μ DSC) agitée sous pression (μ MIXCELL®)

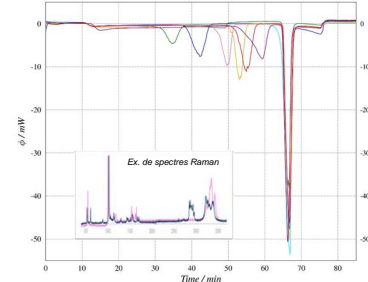
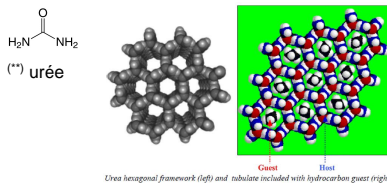


Cellule μ MIXCELL montée sur un calorimètre Setaram μ DSC VII

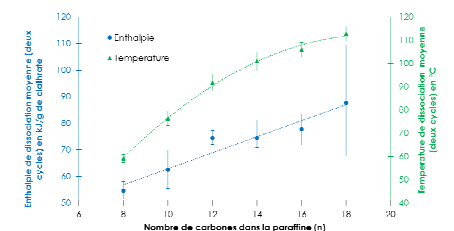
Licence exclusive à SETARAM Instrumentation (KEP Technologies) signée en décembre 2016 [1]

- Mesures de propriétés thermophysiques de fluides complexes sous pression et sous agitation
- Hydrate de CP : T_{dis} = 6.8 ± 0.3 °C ; $\Delta H_{dis} = 362.1 \pm 2.8 \text{ J.g}^{-1} \text{H}_2\text{O}^{-1}$
- Enthalpie de dissociation élevée !

Clathrates d'urée (**)

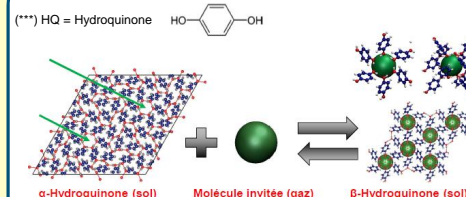


Thermogrammes DSC obtenus pour les clathrates d'urée-n-paraffines, soumis à une rampe de chauffe de 30 à 160°C. L'encart montre un exemple d'un spectre Raman exp. du clathrate Uree-C₁₀ (courbe rose) et de l'urée pure (courbe bleue).



- Variation des propriétés du MCP en fonction de la molécule invitée sur un même type de clathrate (ex : urée)
- Même comportement des paraffines et des acides gras
- Enthalpies de dissociation faibles (< 100 J.g⁻¹)

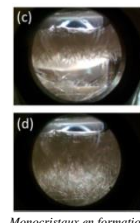
Clathrates d'HQ (***)



ETUDES EXPÉRIMENTALES:

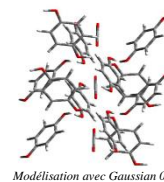
- synthèse de monocristaux
- Résolution de structures par diffraction de RX monocristaux

Exemple de monocristaux de clathrate CO₂-HQ en cours de formation (vue au travers d'un hublot de réacteur) [2]



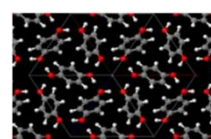
MODELISATION:

1. Calculs DFT réalisés en phase gazeuse avec Gaussian 09



1. Calculs périodiques avec CRYSTAL 14

Résultats en accord avec la structure RX mesurée exp. avec par exemple : 1.82 pour 1.82 Å pour OH, 3.38 pour 3.49 Å pour OO inter CO₂.



- Accord satisfaisant entre les simulations et les expériences
- Etudes de modifications chimiques de HQ
- Enthalpies de dissociation faibles

Conclusions

- ✓ Une micro-cellule calorimétrique agitée sous pression a été développée, licenciée à Setaram fin 2016, et mise sur le marché en 2017;
- ✓ L'utilisation de clathrates hydrates de cyclopentane ouvre des perspectives intéressantes pour les applications en stockage du froid;
- ✓ Les clathrates organiques étudiés dans ce projet se sont révélés être des matériaux versatiles mais peu énergétiques (enthalpies de dissociation faibles) → peu d'applications en tant que MCP mais perspectives très prometteuses pour d'autres applications (stockage de gaz, capture/séparation de gaz, etc.)
- ✓ La pertinence des simulations (Gaussian/Crystal) sur ces composés d'inclusion a été démontrée.

Références

- [1] Torré, J.-P.; Plantier, F.; Marlin, L. (2016). Cellule de mesure calorimétrique haute pression agitée mécaniquement avec système de contrôle dynamique de pression, et dispositif de support pour cette cellule (Patent n° : FR 12 57319, 27 July 2012) ; High-pressure calorimetric measurement cell. N° dépôt national : US 14/417,313). Licence UPVA/CNRS à titre exclusif à l'entreprise SETARAM (groupe KEP Technologies). Signature de la licence le 19/12/16
- [2] Torré, J.-P.; Coupan, R.; Chabod, M.; Péré, E.; Labat, S.; Khoukh, A.; Brown, R.; Sotiropoulos, J.-M.; Gornitzka, H. (2016). CO₂ Hydroquinone clathrate: Synthesis, Purification, Characterization and Crystal Structure. Crystal Growth & Design, 16, 5330-5338.