



AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE
ANR



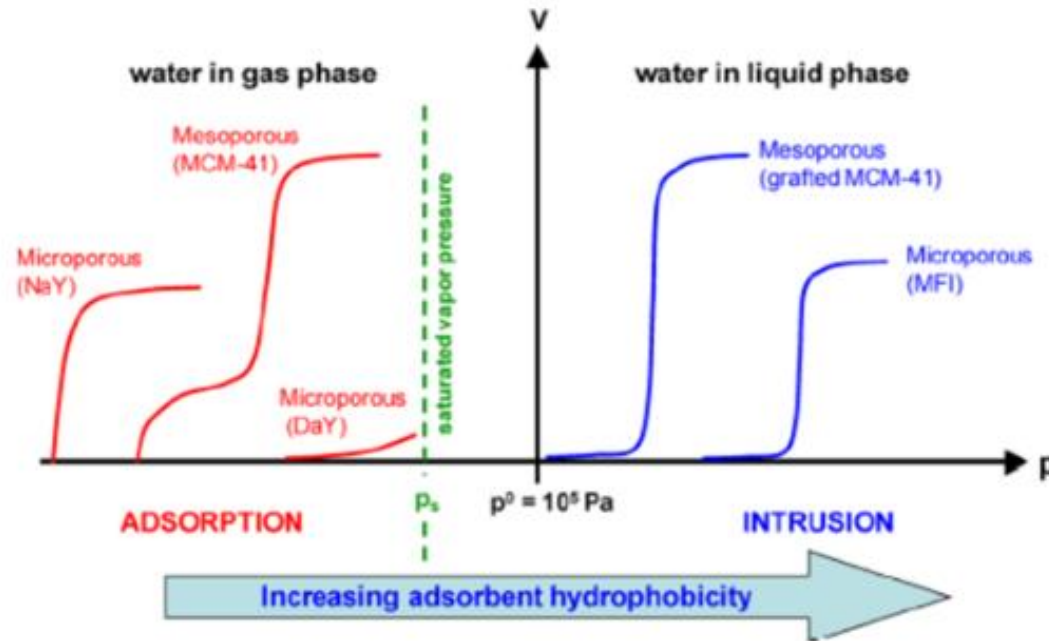
Chaleurs d'intrusion de solutions salines dans des zéolithes siliciques

C. DIRAND, I. BEZVERKHYY, J-P. BELLAT

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne – Université de Bourgogne
UMR6303 – 21078 Dijon cedex



Contexte



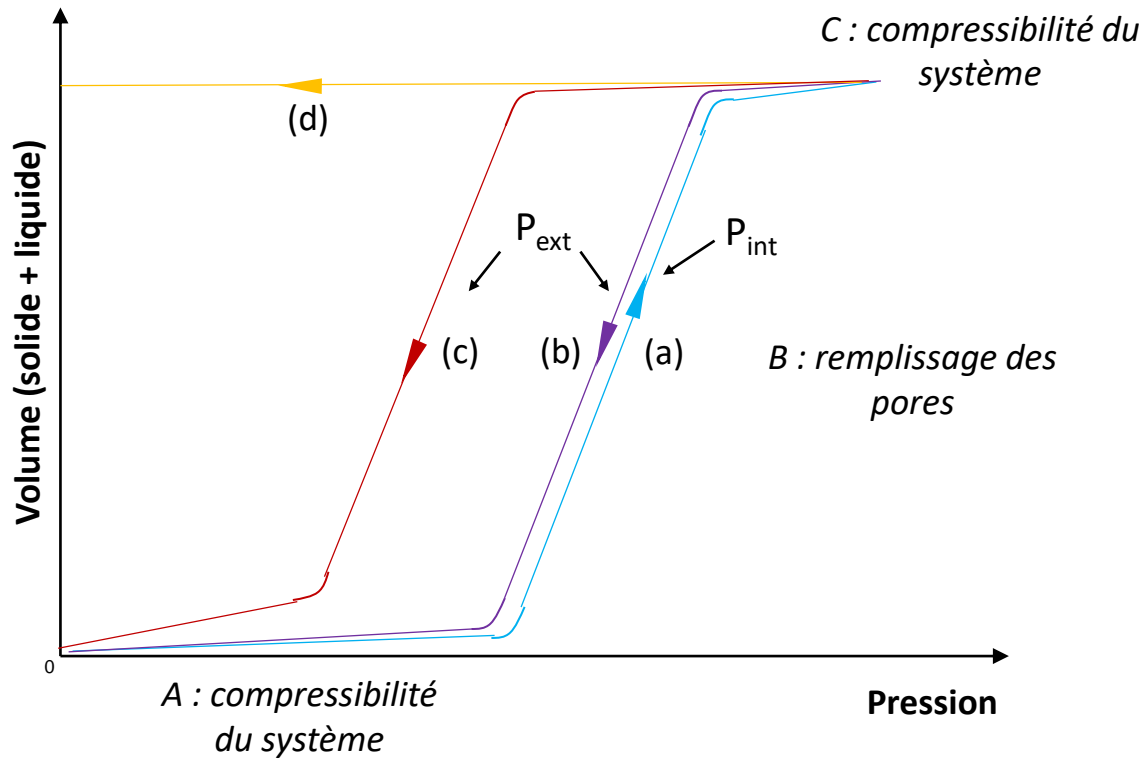
Effet de l'hydrophobicité sur la pression de remplissage des pores

Système hétérogène lyophile (HLS) : « solide poreux hydrophobe + solution non mouillante »

➡ Conversion **énergie mécanique** en **énergie interfaciale**

Application : **Stockage de l'énergie**

L'intrusion



- (a) Intrusion
- (b) Ressort moléculaire
- (c) Amortisseur
- (d) Pare-choc

Energie mécanique stockée

$$E = \frac{1}{m} \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

énergie mécanique stockée ↗

- P ↗ → solutions salines
- V ↗ → MOF (Metal Organic Framework)

L'intrusion

1^{er} principe de la thermodynamique

$$dU_{int} = \delta W_{int} + \delta Q_{int}$$

$\delta W_{int} = \int P_{int} dV$
Manométrie

$\delta Q_{int} = \delta Q_{calo} - \delta Q_{sol}$
Calorimétrie

Relation de Laplace - Washburn

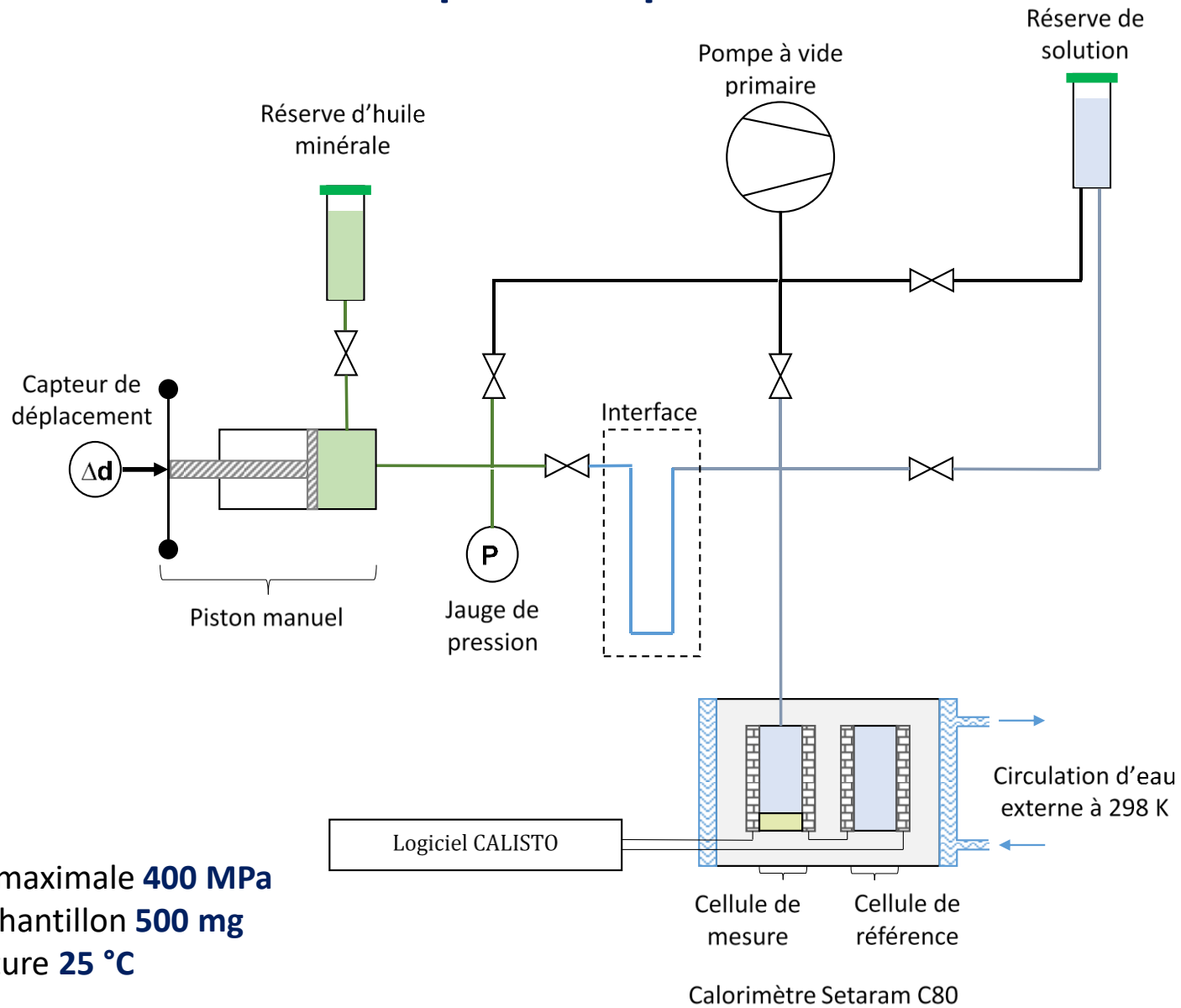
$$P_{int} = (-2\gamma_L/r)|\cos\theta|$$

Tension superficielle	$\gamma_{eau} = 75,64 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$	} $P_{int} > 54 \text{ MPa}$
Rayon pore silicalite-1	$r = 2,8 \text{ \AA}$	



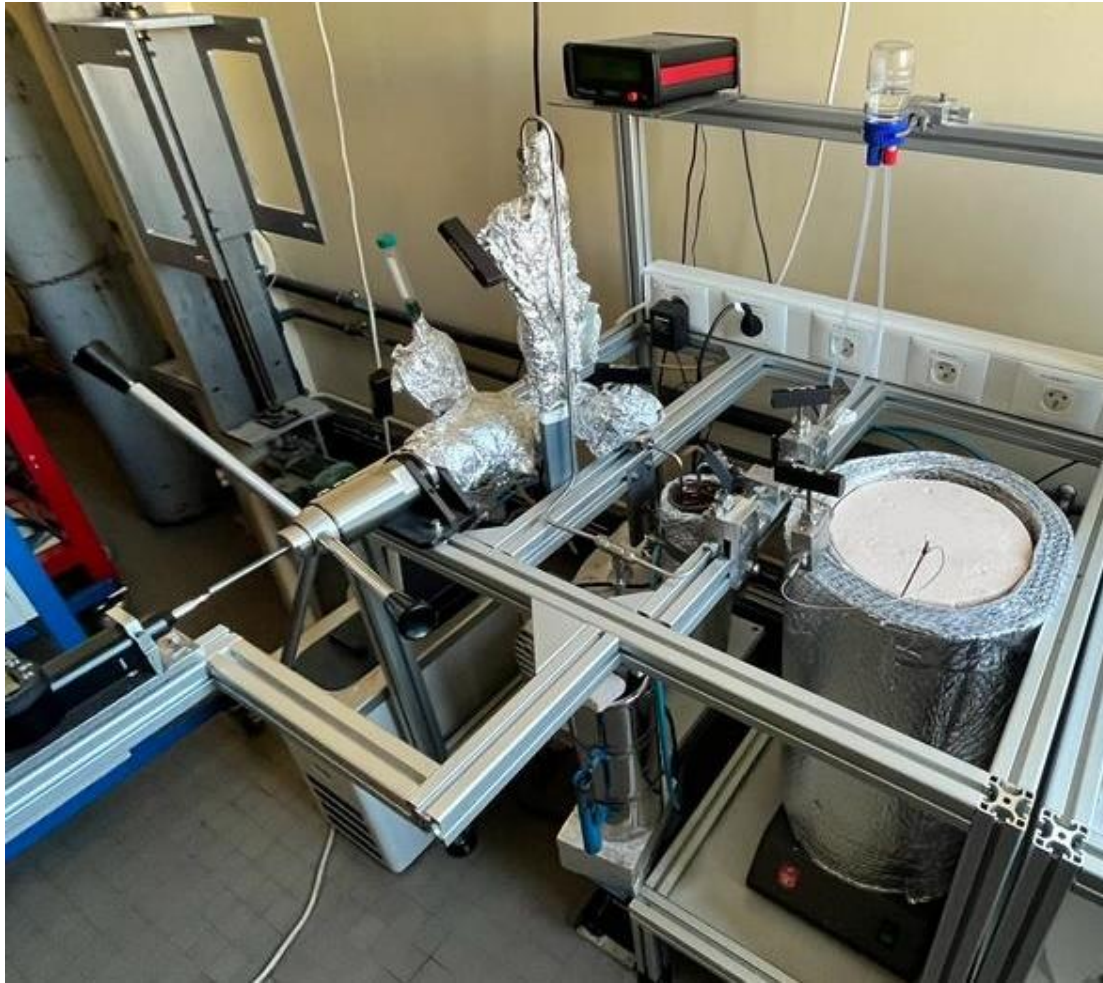
Développement d'une technique de **calorimétrie haute pression**

Dispositif expérimental



Pression maximale **400 MPa**
Masse échantillon **500 mg**
Température **25 °C**

Dispositif expérimental



Dispositif expérimental

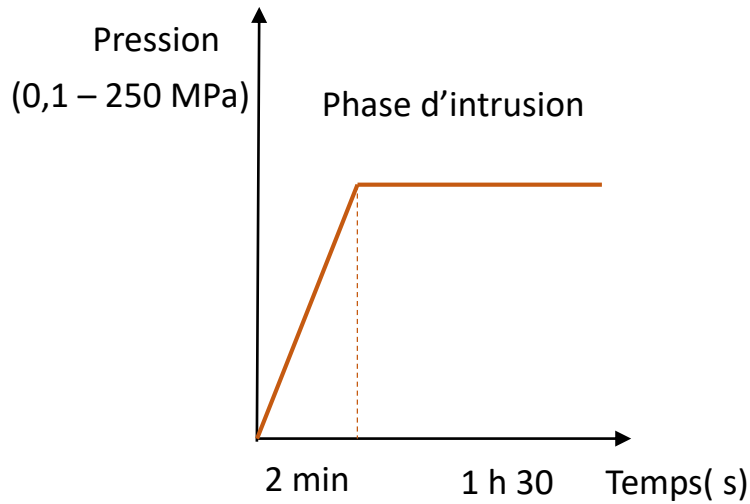


Cellule calorimétrique

Protocole expérimental

Méthode intégrale

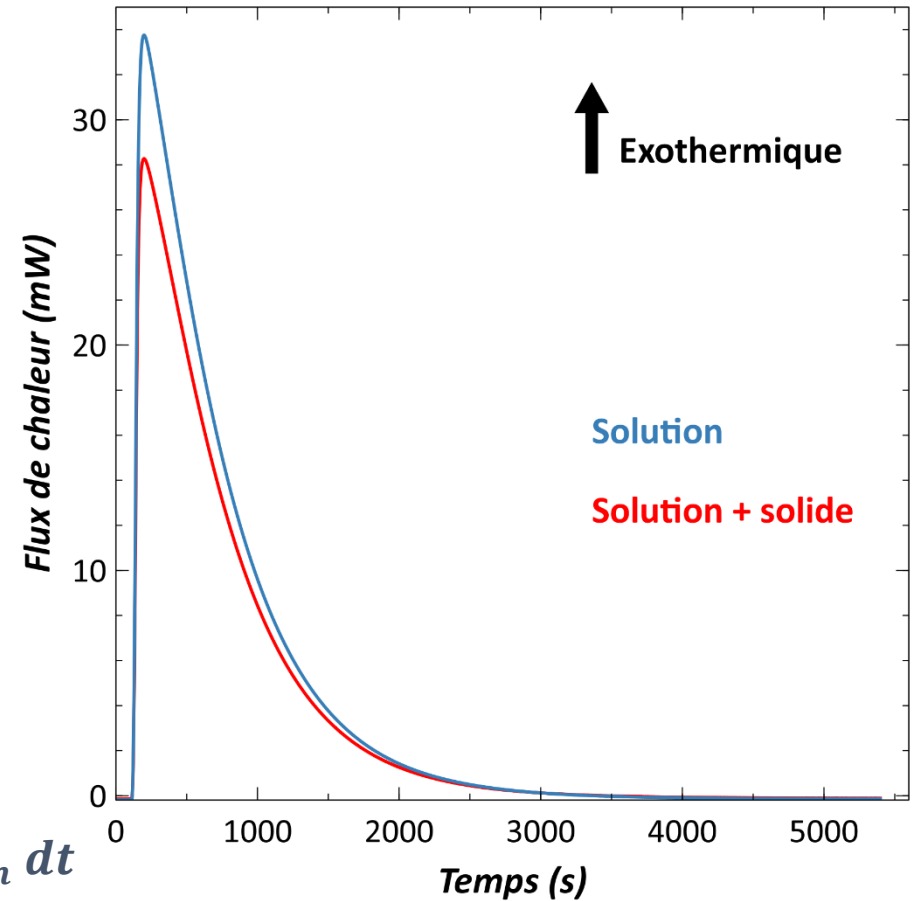
(Pression, Chaleur, durée 3 h)



Chaleur intégrale d'intrusion

$$Q_{int} = \int_0^t \varphi_{Solution+solide} dt - \int_0^t \varphi_{Solution} dt$$

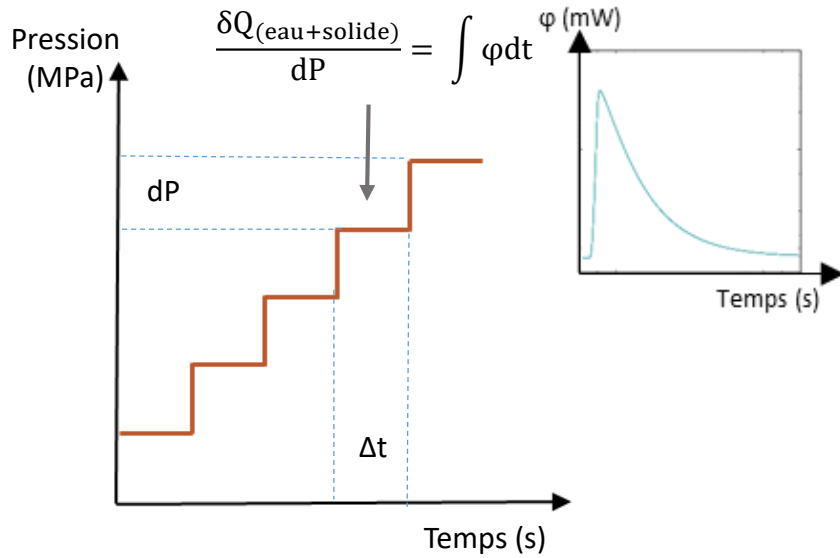
Flux de chaleur calorimétrique



Protocole expérimental

Méthode différentielle

(Pression, Chaleur, Volume intrusé, durée 300 h)



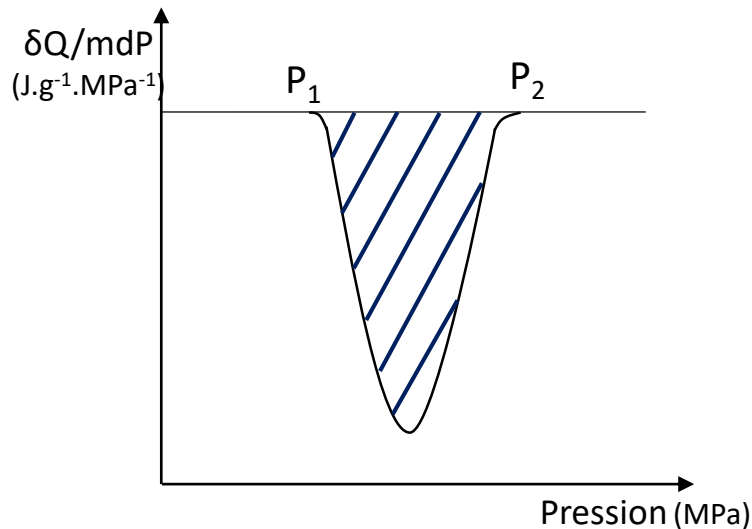
Chaleur différentielle d'intrusion

$$\frac{1}{m} \frac{\delta Q_{int}}{dP} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q_{eau + solide}}{dP} - \frac{\delta Q_{eau}}{dP} \right)_T$$

$$\left(\frac{\delta Q_{eau}}{dP} \right)_T = -\alpha_{(P)} V_{eau} T$$

$\alpha_{(P)}$ = coefficient de compressibilité isobare de l'eau

Si dP petit $Q_{eau} = \int_{P_1}^{P_2} -\bar{\alpha} V T dP$



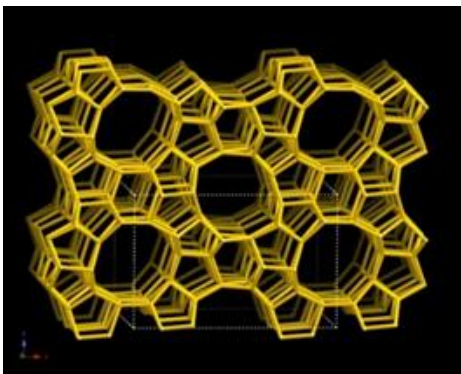
$$\delta Q = \delta Q_{(eau+solide)} - \delta Q_{(eau)}$$

$$Q_{int} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dP} dP$$

Zéolithes hydrophobes étudiées

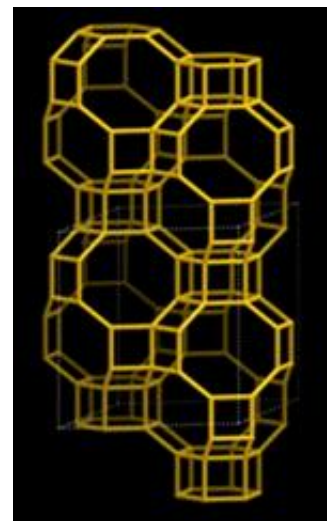
Purement silicique

Silicalite-1



Projection de la maille MFI suivant l'axe [010]

Chabasite



Projection de la maille CHA suivant l'axe [001]

Zéolithe microporeuse de type MFI
Formule brute $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$

Zéolithe microporeuse de type CHA
Formule brute $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$

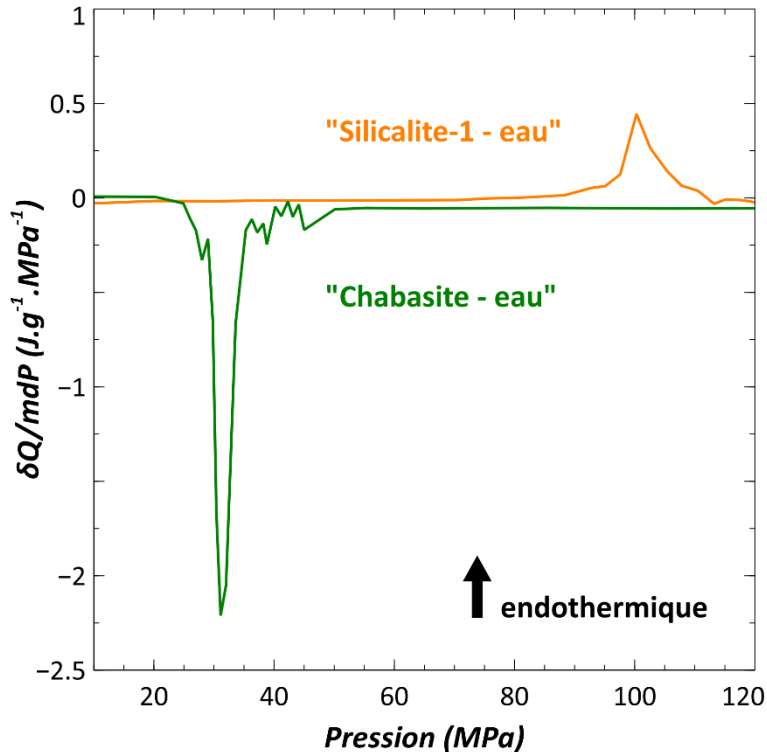
Réseau tridimensionnel

Canaux cylindriques de $\varnothing \approx 5,6 \text{ \AA}$

Cages (8 x 11 \AA) interconnectées par des
fenêtres de $\varnothing 3,8 \text{ \AA}$

Effet de la nature de la zéolithe

Chaleur différentielle en fonction de la pression



Méthode différentielle	Silicalite-1 - eau	Chabasite - eau
P_{int} (MPa)	92,2	30,0
Q_{int} ($J.g^{-1}$)	4,7 endothermique	-11,5 exothermique
W_{int} ($J.g^{-1}$)	9,2	4,8
V_{int} ($cm^3.g^{-1}$)	0,10	0,16
V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$)	0,18	0,32

Incertitude : $Q \pm 0,5 J.g^{-1}$, $P \pm 0,1 MPa$

Le caractère endo- ou exothermique du système dépend de la nature de la zéolithe

$$V_{\text{int}} < V_{\text{poreux}}$$

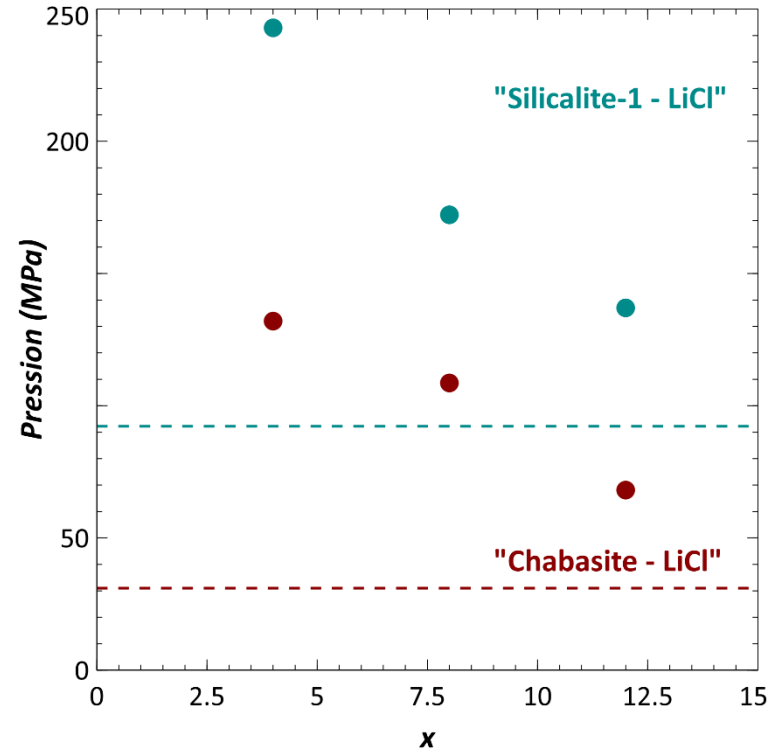
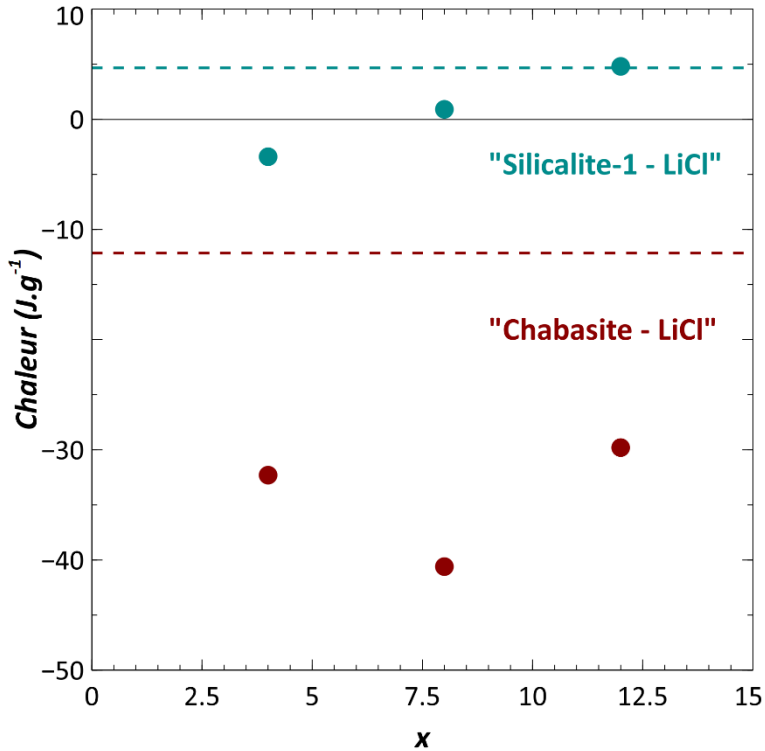
Remplissage partiel des pores ?

Phase intrusée moins dense que l'eau liquide ?

Q_{int} non négligeable devant W_{int}

Effet de la concentration de la solution d'électrolyte

Solution de chlorure de lithium



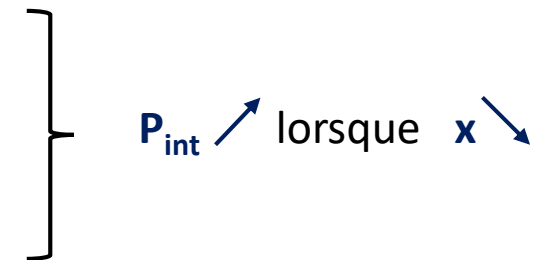
$$x = \frac{n_{H_2O}}{n_{LiCl}}$$

« Silicalite-1 – LiCl »

Composition de la solution ↔ caractère endo- ou exothermique

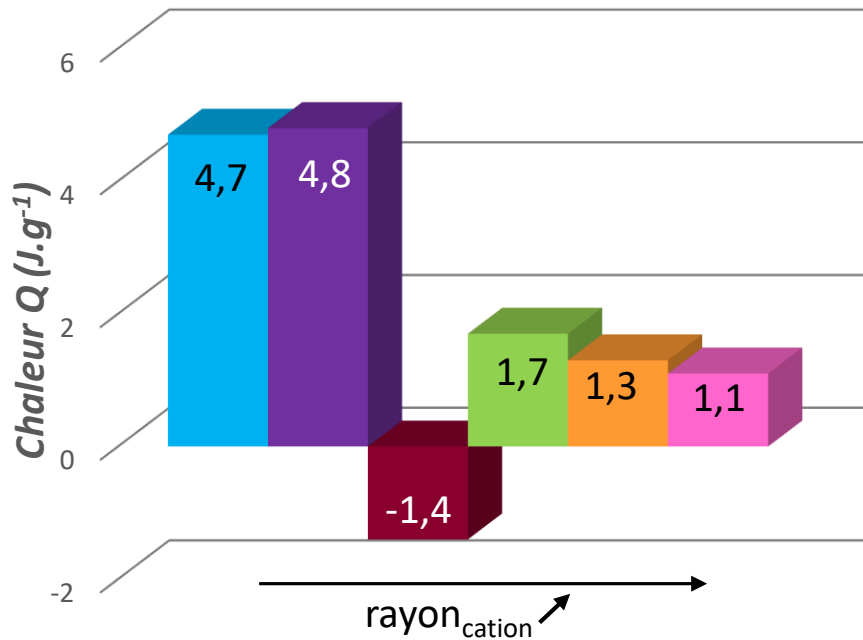
« Chabasite – LiCl »

Quel que soit x ↔ caractère exothermique

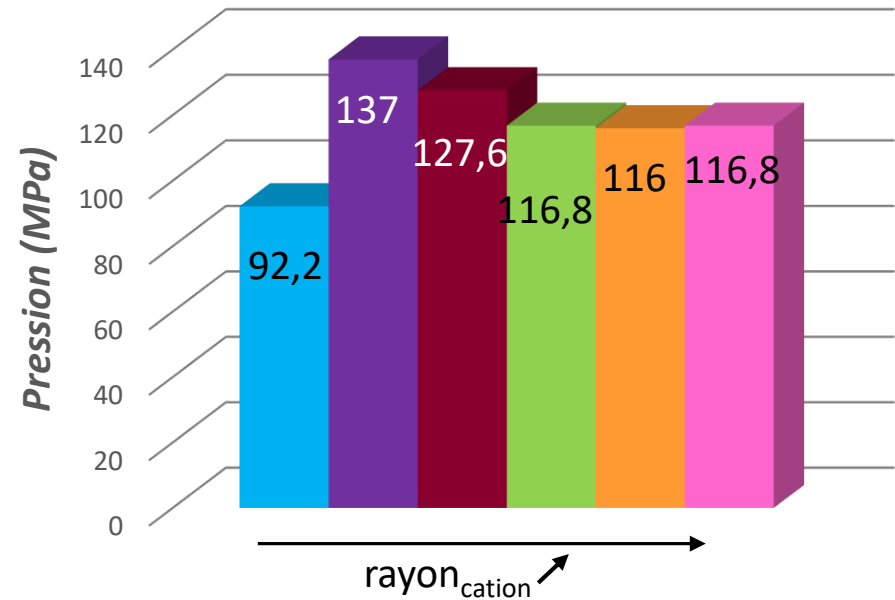


Effet de la nature du cation alcalin de l'électrolyte

Système « Silicalite-1 – MCl »



Intrusion



■ Eau ■ LiCl [12] ■ NaCl [12] ■ KCl [12] ■ RbCl [12] ■ CsCl [12]

Q_{int} ↔ nature du cation

Comportement particulier observé avec NaCl

P_{int} ↘ ↔ $rayon_{cation}$ ↗

Conclusion

- Mise au point d'un **dispositif original couplant la manométrie et la calorimétrie** permettant de **déterminer de faibles chaleurs d'intrusion sous haute pression** (jusqu'à **400 MPa**)
- La **chaleur d'intrusion dépend** :

- ✓ de la **géométrie des pores**

Silicalite-1 : pores cylindriques  Intrusion endothermique

Chabasite : cages  Intrusion exothermique

- ✓ de la **concentration** de la solution d'électrolyte

- ✓ de la **nature du cation alcalin** de l'électrolyte

Lorsque r   Q_{int}  P_{int} 

cas particulier avec Na^+



Merci de votre attention

