



HAL
open science

Prédiction et mesure de la chaleur de combustion des liquides ioniques

Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair

► **To cite this version:**

Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair. Prédiction et mesure de la chaleur de combustion des liquides ioniques. Rapport Scientifique INERIS, 2012, 2011-2012, pp.10-13. ineris-01869411

HAL Id: ineris-01869411

<https://ineris.hal.science/ineris-01869411>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contributeurs



Alpha-Oumar Diallo



Guy Marlair

PRÉDICTION ET MESURE DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DES LIQUIDES IONIQUES

Les liquides ioniques (LI) sont utilisés dans divers domaines, allant des applications analytiques aux processus de production ou de stockage d'énergie, à l'électrochimie, jusqu'aux sciences des polymères, en passant par les processus photochimiques ou de traitement de la biomasse.

Dans le cadre de la thèse d'Alpha-Oumar Diallo, l'INERIS, en collaboration avec l'Université de technologie de Compiègne (UTC) et l'École supérieure de chimie organique et minérale

(ESCOM), a initié des travaux sur l'établissement d'une méthodologie cohérente d'évaluation du profil de dangers physico-chimiques des liquides ioniques. Ces travaux ont notamment porté sur le développement de méthodes d'estimation de la chaleur de combustion (PCI/PCS)¹ représentant un premier indicateur simplifié de potentiels de dangers d'incendie d'une substance.

Pour rappel, les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique et présentent une température de fusion inférieure à 100°C. À ce titre, il s'agit d'une sous-famille des sels d'onium. Le **tableau 1** reprend le type de cations et d'anions couramment rencontrés; les combinaisons cations/anions possibles sont dans l'absolu pratiquement infinies (~10¹⁸).

Revue et développement de modèles prédictifs permettant l'accès au PCI/PCS

L'analyse de 18 modèles corrélatifs existants, reliant le pouvoir calorifique supérieur à la composition élémentaire de combustibles, a permis de faire ressortir cinq corrélations présen-



Figure 1

Photographie du calorimètre de combustion 6100.

Tableau 2 - Pouvoirs prédictifs des cinq meilleurs modèles existants pour la prédiction des pouvoirs calorifiques des LI.

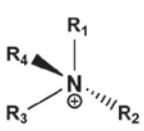
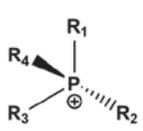
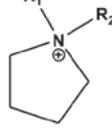
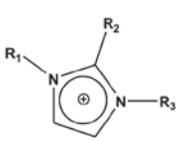
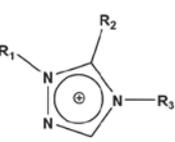
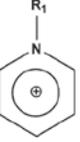
| Corrélation | Formule de la chaleur de combustion | Erreur (%) | R ² |
|------------------|--|------------|----------------|
| Boie | $PCS = 35.17 \cdot C + 116.26 \cdot H - 11.10 \cdot O + 6.28 \cdot N + 10.47 \cdot S$ | 4,6 | 0,97 |
| Dulong-Berthelot | $PCS = 35.14 \cdot C + 144.45 \cdot H - \frac{N+O-I}{8} + 9.30 \cdot S$ | 6,4 | 0,94 |
| Garvin | $PCI = 36.2 \cdot C + 90.0 \cdot H - 10.6 \cdot O + 8 \cdot 0 \cdot N + 10.6 \cdot S - 2.05 \cdot Cl - 3.5 \cdot F - 0.16 \cdot Br + 0.26 \cdot I$ | 4,9 | 0,96 |
| Gumz | $PCS = 34.03 \cdot C + 124.32 \cdot H - 9.84 \cdot O + 6.28 \cdot N + 19.09 \cdot S$ | 4,1 | 0,97 |
| Lloyd-Davenport | $PCS = 35.78 \cdot C + 113.57 \cdot H - 8.45 \cdot O + 5.90 \cdot N + 11.19 \cdot S$ | 3,1 | 0,98 |

Note

1. PCI : Pouvoir calorifique inférieur.
PCS : Pouvoir calorifique supérieur.

N.B. : PCS et PCI en MJ/kg, teneurs massiques en éléments C, H, O, S, N, halogènes exprimées en fractions massiques.

Tableau 1 - Divers cations et anions entrant dans la composition des liquides ioniques (liste non exhaustive).

| Cations | | | Anions inorganiques | Anions organiques |
|---|---|---|--|--|
|  |  |  | F^- , Cl^- , Br^- , I^- | $CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$ |
| Ammonium | Phosphonium | Pyrrolidinium | BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- | $C_6H_5SO_3^-$ (=OTs) |
|  |  |  | NO_3^- , ClO_4^- | $CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ |
| Imidazolium | Triazolium | Pyridinium | $Al_xCl_{(3x+1)}^-$ | $CF_3CO_3^-$ (=OTf) |
| | | | $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$ | $N(SO_2CF_3)_2^-$ (=NTf ₂) |
| | | | $CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$ | BR_4^- , R_3BOH^- |

tant un potentiel de prédictibilité satisfaisant dans le cas des liquides ioniques, domaine d'application non envisagé au départ par les auteurs de ces modèles originaux, comme le montre le [tableau 2](#).

Par la suite, un premier modèle de type *Quantitative structure-property relationships* (QSPR) conforme aux exigences réglementaires pour la conception et l'utilisation de modèles QSPR, tel que défini par l'OCDE, a été développé, en s'inspirant des descripteurs utilisés dans les corrélations existantes (fractions massiques en éléments C, H, O, N, etc.). Ce modèle présente une corrélation très robuste ($R^2=0.99$) et de faibles déviations par rapport aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature (3 % au maximum).

$$PCS = 34.95 C + 135.82 H - 3.37 O + 6.45 N + 2.79 Cl - 1.86$$

$$PCI = 34.95 C + 113.86 H - 3.37 O + 6.45 N + 2.79 Cl - 1.86$$

Mesures directes de PCI/PCS réalisées à l'aide de la bombe calorimétrique

L'utilisation de la bombe calorimétrique modèle Parr 6100 Calorimeter® [figure 1](#) a permis d'obtenir des mesures ➔

Références

- Diallo A. O., Marlair G., Len C., Fayet G. *Evaluation of heats of combustion of ionic liquids through use of existing and purpose-built models*. Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (7), pp. 3149-3156.
- Diallo A. O., Marlair G., Len C., Morgan A.B. *Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids*. Sep Purif Tech, 2012, 97, pp. 228-234.
- Diallo A. O., Marlair G., Len C., Morgan A.B. *Revisiting the question: how far ionic liquids are safe to produce, store, handle and use*. 1st International Conference on ionic liquids in separation and purification technology, ILSEPT 2011, Sitges, Spain, September 4-7, 2011.
- Diallo A. O., Marlair G., Len C. *Ionic liquids targeted in the energy sector, how safe, how green are they?* SafeEnergy Workshop, ETPIS, Brussels, Belgium, March 13, 2012.
- Diallo A. O., Marlair G., Len C., Bertrand J.-P. *Fire hazard assessment of ionic liquids in biorefineries*. 8th International Conference on renewable resources and biorefineries. Toulouse, France, June 4-6, 2012.

Tableau 3 - Comparaison des valeurs mesurées/prédites du pouvoir calorifique supérieur de LI de type phosphonium.

| Liquide ionique | Valeur prédite (MJ/kg) Modèle dédié | Valeur mesurée (MJ/kg) Calorimètre 6100 (MJ/kg) | Erreur VP/VM (%) |
|--|-------------------------------------|---|------------------|
| [P6,6,6,14]Cl | 42,12 | 42,28 ± 0,08 | -0,4 |
| [P6,6,6,14][(iC8) ₂ PO ₂] | 42,12 | 42,47 ± 0,08 | -0,8 |
| [P6,6,6,14][DCA] | 41,52 | 41,04 ± 0,08 | +1,2 |
| [Pi4,i4,i4,1][TOS] | 32,37 | 33,49 ± 0,08 | -3,3 |
| [P4,4,4,1][MeSO ₃] | 29,13 | 30,55 ± 0,08 | -4,6 |
| [P6,6,6,14][TFSI] | 28,84 | 29,90 ± 0,08 | -3,5 |
| [P4,4,4,2][DEP] | 32,19 | 32,65 ± 0,08 | -1,4 |

➔ directes de chaleur de combustion théorique (PCS) sur une série de liquides ioniques appartenant à la famille des phosphoniums dont aucun représentant ne figure dans le modèle QSPR initialement développé. Dans le cas des liquides ioniques, nous avons eu recours à l'ajout d'huile de paraffine dont nous avons au préalable mesuré le pouvoir calorifique pour faciliter l'inflammation des LI pendant le processus de combustion sous oxygène. Comme le montre le **tableau 3**, les valeurs de PCS obtenues expérimentalement sont proches de celles prédites, ce qui démontre la robustesse du modèle.

Mesures de la chaleur de combustion réellement dégagée en condition d'incendie

Le calorimètre de Tewarson, FPA ISO 12136: 2011, a été utilisé pour caractériser de manière scientifique le comportement au feu des liquides ioniques dans des conditions d'incendie. Il donne accès à des mesures essentielles comme l'allumabilité, les débits calorifiques réellement dégagés, les concentrations et les facteurs d'émission de polluants et toxiques, l'opacité des fumées, etc. L'impact thermique provoqué par la combustion de divers liquides ioniques de la famille des imidazoliums et des phosphoniums a été analysé en termes de débit calorifique dégagé en fonction du temps (**figures 2 et 3**) et en termes d'énergie effectivement dissipée (par intégration des courbes de débits calorifiques **tableau 4**). La chaleur effectivement dégagée est bien entendu inférieure à la chaleur théorique de combustion complète, un incendie n'étant par nature pas un processus optimisé en termes de combustion. Les résultats de ces essais confirment une bonne résistance à

l'inflammation, mais une combustibilité réelle de l'ensemble des liquides ioniques testés, donnant souvent formation de résidus carbonés. Par ailleurs, le profil de débit calorifique **figure 2** en conditions de feu « bien ventilé » ainsi que les facteurs d'émissions de polluants sont propres à chaque liquide ionique, confirmant le rôle important de l'anion associé à une même famille de cation. Le **tableau 4** reprend les différentes valeurs de PCS obtenus dans les calorimètres de combustion, le PCFC® (*Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter*) étant un calorimètre développé par la FAA permettant d'étudier le comportement au feu des matériaux à l'échelle du milligramme. La comparaison des chaleurs de combustion effectives, mesurées au calorimètre de Tewarson, et des chaleurs de combustion théoriques, également mesurée pour ces mêmes produits, fait ressortir des rendements de combustion dans les conditions de fonctionnement du calorimètre de Tewarson qui varient entre 66 et 88 % pour les phosphoniums.

Conclusions et perspectives

Les premières publications et communications effectuées sur ces travaux ont surpris certains experts qui tablaient *a priori* sur une « innocuité » de toute cette famille de produits. Elles confirment donc l'intérêt réel de poursuivre ces travaux et ouvrent d'ores et déjà de nouvelles perspectives de collaboration pour approfondir nos recherches sur ce sujet. Les résultats acquis seront intégrés dans le processus global d'évaluation des profils de dangers physico-chimiques des liquides ioniques, développé dans le cadre de cette thèse initiée par l'INERIS en collaboration avec l'équipe Transformations intégrées de la matière renouvelable de l'UTC. ●

Tableau 4 - Rendement de combustion des LI au calorimètre de Tewarson.

| Liquide ionique | PCS mesuré ASTM D240 (MJ/kg) ¹ | Chaleur totale dégagée en condition d'incendie | | Rendement de combustion (%) |
|---|---|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| | | Tewarson ISO 12136: 2011 (MJ/kg) ¹ | PCFC ASTM D7309 (MJ/kg) ² | |
| [P6,6,6,14]Cl | 42,28 | 28,00 | 32,23 | 66 |
| [P6,6,6,14][(C8) ₂ PO ₂] | 42,47 | 29,90 | 33,60 | 70 |
| [P6,6,6,14][DCA] | 41,04 | 30,80 | 27,40 | 75 |
| [Pi4,i4,i4,1][TOS] | 33,49 | 21,30 | 27,98 | 64 |
| [P4,4,4,1][MeSO ₃] | 30,55 | 25,50 | 21,77 | 83 |
| [P6,6,6,14][TFSI] | 29,90 | 20,10 | 27,50 | 67 |
| [P4,4,4,2][DEP] | 32,65 | 28,60 | 28,17 | 88 |
| [EMIM][MeSO ₃] | | 20,00 | | |
| [EMIM][EtSO ₄] | | 19,90 | | |
| [EMIM][DCA] | | 25,90 | | |
| [EMIM][BF ₄] | | 19,20 | | |
| [EMIM][Otf] | | 16,76 | | |

1. Mesuré à l'INERIS. 2. Mesuré par A. B. Morgan (UDRI-USA).

Figure 2

Débits calorifiques obtenus lors de la combustion au calorimètre de Tewarson (ISO 12136), composés de la famille des imidazoliums.

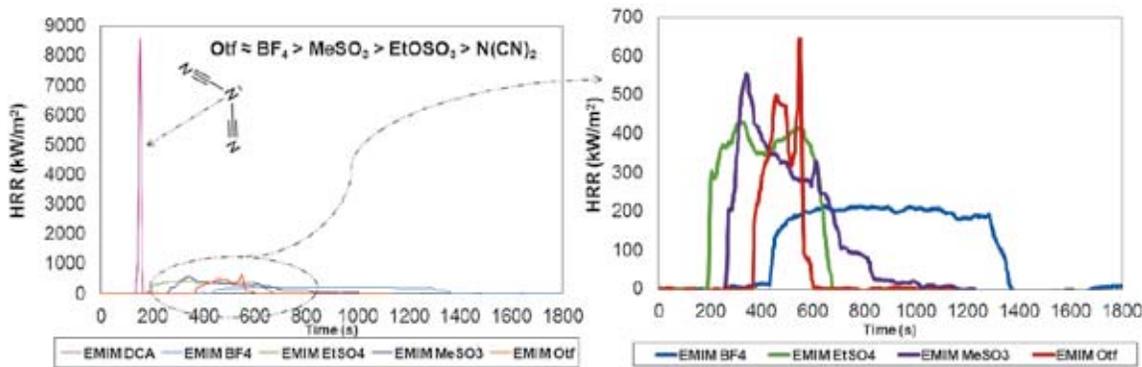
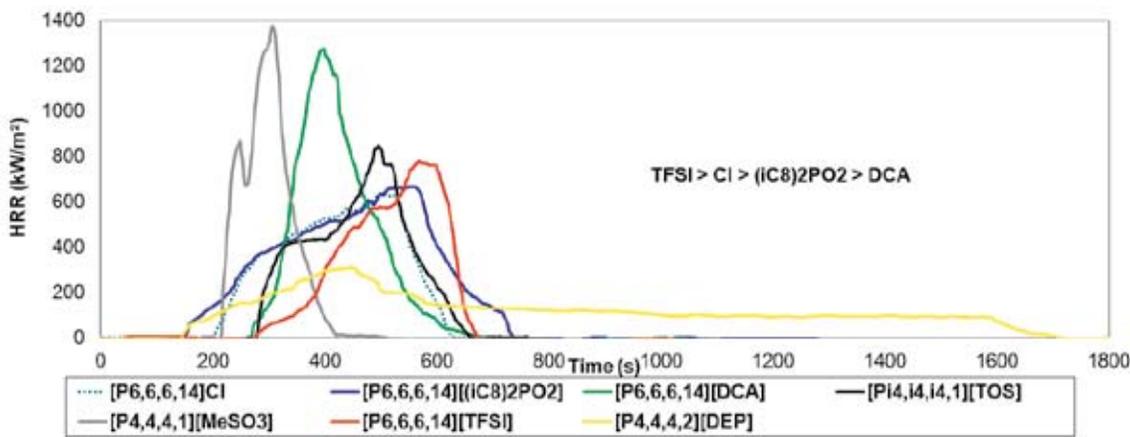


Figure 3

Débits calorifiques obtenus lors de la combustion au calorimètre de Tewarson (ISO 12136), composés de la famille des phosphoniums.



Abstract

Ionic liquids (IL) are advanced chemicals promised according to many people to a brilliant future in a number of strategic applications that might serve greener future in chemistry and energy related technological developments. However, lack of appropriate thermodynamic data as well as somewhat misleading discourse presenting IL as inherently safe materials has led INERIS to initiate a thesis work in collaboration with the University of Compiègne and ESCOM with the objective to develop a dedicated and pertinent methodology aiming at characterizing the comprehensive

phys-chem hazards profile of such chemical from scratch. The paper here focuses on the initial work that has led to develop a first tool allowing to access to reasonable predictive values of theoretical heats of combustion of ionic liquids for which the elemental composition is known. As a result, validation of 5 preexisting correlation found in the literature for such a use was operated successfully, as well as the development of a purpose built QSPR model based on the implementation of a database of some 50 IL comprising four main groups of ionic liquids for which heats of formation or heats of combustion were available in the open literature. Experimental tools

have also been implemented and used to either: obtain additional measurements of theoretical heats of combustion of test samples by use of a bomb calorimetry following ASTM D240 protocol; or measure the effective heats of combustion in fire conditions, by use of the Tewarson apparatus (ISO 12136: 2011) with the acknowledged contribution of two industrial suppliers of IL. Results so far confirm that the combustibility potential as well as the fire behaviour must be assessed on a case by case approach. The work has opened new perspective of collaborative work serving the global objectives of our project.