



HAL
open science

Captage et valorisation du CO₂ par voie chimique : application à la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes

Viviana Contreras Moreno

► **To cite this version:**

Viviana Contreras Moreno. Captage et valorisation du CO₂ par voie chimique : application à la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes. Génie des procédés. INSA de Rouen, 2016. Français. NNT : 2016ISAM0021 . tel-02003478

HAL Id: tel-02003478

<https://theses.hal.science/tel-02003478v1>

Submitted on 1 Feb 2019

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.

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

Captage et valorisation du CO₂ par voie chimique Application à la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes

Présentée et soutenue par
Viviana CONTRERAS MORENO

Thèse soutenue le 9 décembre 2016
devant le jury composé de

M. Jean-Claude CHARPENTIER	Directeur de Recherche Emérite Laboratoire Réactions et Génie des Procédés ENSIC Université de Lorraine – Nancy	Président
M. Michel MEYER	Professeur Laboratoire de Génie Chimique INP / ENSIACET – Toulouse	Rapporteur
M. Eric FAVRE	Professeur Laboratoire Réactions et Génie des Procédés ENSIC – Nancy	Rapporteur
M. Vincent LEVACHER	Docteur Directeur de recherche CNRS Laboratoire COBRA – Mont St. Aignan	Examineur
Mme. Marie-Pierre DENIEUL	Docteur Chef de projet VEOLIA Recherche & Innovation – Maisons Laffitte	Examineur
M. Gilles CABOT	Professeur IUT Dept Génie Thermique et Energie CORIA – Rouen	Examineur
M. Alain LEDOUX	Maître de conférences Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques INSA de Rouen	Co-encadrant
M. Lionel ESTEL	Professeur Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques INSA de Rouen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Lionel ESTEL, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC)/ EA 4704 BP 08 – Avenue de l'université – 76800 Saint-Etienne du Rouvray

Liste de travaux

Publications

1. Contreras Moreno V.; Ledoux A.; Estel L.; Azzouz R.; Levacher V.; Bischoff L.; Derrouiche S. A kinetic modelling approach for the cycloaddition reaction of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. Soon to be submitted.
2. Contreras Moreno V.; Ledoux A.; Estel L.; (2016). Valorisation of CO₂ with epoxides: Influence of gas/liquid mass transfer on reaction kinetics. Chemical Engineering Sciences. Submitted.
3. Azzouz R.; Bischoff L.; Levacher V.; Estel L.; Ledoux A.; Derrouiche S.; Contreras-Moreno V. Activation du CO₂. Patent – Reference No. 1H296620 0006 FR BN – ISM/RF. Submitted.

Conférences

1. Contreras Moreno V.; Ledoux A.; Estel L. Valorisation of CO₂ with epoxides: Influence of gas/liquid mass transfer on reaction kinetics. 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas/Liquid-Solid Reactor Engineering. August 2017, Brussels (Belgium).
2. Contreras Moreno V.; Ledoux A.; Estel L.; Azzouz R.; Levacher V.; Bischoff L.; Derrouiche S. A kinetic modelling approach for the cycloaddition reaction of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. 5th International Conference on Green Processes Engineering. June 2016, Montreal (Canada).
3. Contreras Moreno V.; Ledoux A.; Estel L.; Crua C. Gas-liquid Equilibrium in the system carbon dioxide/epoxides/carbonates. 10th European Congress of chemical engineering, September-October 2015, Nice (France).
4. Contreras-Moreno V.; Martinez A.; Ledoux A.; Estel L.; Azzouz R.; Levacher V.; Bischoff L. Calorimetric study of thermodynamic equilibrium in the system carbon dioxide/epoxides. 45^{ème} Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, JCAT, may 2014, Rouen (France).

A mis padres

A la familia Jaouen

A Nicolas

Remerciements

Après un parcours long mais formateur, l'aboutissement de mon doctorat a été possible grâce au soutien inestimable de beaucoup des gens que je voudrais remercier.

Ce travail a été effectué à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen au sein du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC). Il s'inscrit dans le cadre du projet franco-britannique Interreg E3C3 en partenariat avec Veolia Recherche et Innovation (VERI). Mes remerciements sont dirigés tout d'abord, au LSPC pour m'avoir accueilli ainsi qu'au programme Interreg et à Veolia VERI pour le financement de cette thèse.

Je tiens ensuite, à exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, M. Lionel Estel, Professeur à l'INSA de Rouen, pour m'avoir permis de travailler dans ce projet multidisciplinaire et très enrichissant. Son expérience, ses connaissances, son soutien, ses conseils et sa bonne humeur tout au long de la thèse, son autant de points qui m'ont permis d'évoluer et d'acquérir de solides compétences dans le milieu de la recherche.

Je remercie particulièrement mon co-encadrant de thèse, Monsieur Alain Ledoux, maître de conférence à l'INSA de Rouen, de m'avoir accompagnée et aidée sur des aspects aussi bien scientifique que personnel au cours de ces trois années de travail. Je le remercie de m'avoir tant appris et pour toutes ses qualités humaines, sa patience, son écoute, sa gentillesse et sa grande disponibilité. Je retiendrai les heures d'échanges que nous avons partagés pour comprendre les mystères des réactions secondaires et de désactivation du système catalytique.

Je remercie aussi Messieurs François Nicol, Christophe Renner, Salim Derrouiche et Madame Marie-Pierre Denieul de la société Veolia Recherche et Innovation pour leur intérêt porté à cette thèse et le suivi des avancements de mes recherches. Merci également de m'avoir accueilli au sein de Veolia VERI pendant 1 mois et de m'avoir permis de travailler avec les équipes de recherche sur des aspects théoriques et expérimentaux qui m'ont aidée tout au long de la thèse. Je tiens de même à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler pendant ce séjour : Mme. Dalel Benali-Raclot, Mme. Lauriane Barrिताud, M. Clement Rebillard et M. Arnaud Ponthieux.

Je voudrais adresser mes remerciements à Messieurs Michel Meyer, professeur à l'INP-ENSIACET de Toulouse et Eric Favre, professeur à l'ENSIC de Nancy pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Merci également à Messieurs Jean-Claude Charpentier, directeur de recherche émérite à l'ENSIC, Vincent Levacher, directeur du recherche CNRS au laboratoire COBRA et Gilles Cabot, professeur à l'Université de Rouen de même que Madame Marie-Pierre Denieul, chef de projet de Veolia VERI d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des personnels du LSPC pour leur collaboration, leur bonne humeur et leur patience. Merci en particulier à Giovanna Delamare pour son extraordinaire soutien, son écoute et ses conseils.

Ces trois années ont été incroyables à côté de mes amis et des doctorants du groupe. Merci Nassim, Nassima, Chetna et Cai, mes collègues de bureau pour avoir rendu la vie au laboratoire agréable et dynamique avec les histoires de tous les jours et les batailles de papier. Merci aussi aux nouveaux doctorants pour leur gentillesse et sympathie. Merci à mes amis Manuel, Andres, Chanisa, pour avoir été toujours là et parce que vous savez ce que c'est de faire une thèse. Vous étiez tous comme une famille pour moi.

Ma plus profonde reconnaissance s'adresse à ma mère pour son soutien et ses encouragements au quotidien et à ma belle-famille pour son aide et soutien inconditionnel. Mes dernières pensées sont dirigées à Nicolas, mon amour, qui a su m'accompagner et comprendre mon investissement au cours de ces trois années. Cette thèse vous est dédiée.

Résumé

L'utilisation du CO₂ comme matière première pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée, comme les carbonates cycliques, est aujourd'hui l'une des alternatives proposées dans la réduction des émissions gazeuses à effet de serre. Ce travail de thèse vise à comprendre et concevoir un procédé de valorisation de CO₂ à partir de la modélisation de la thermodynamique et des cinétiques de transfert de matière et de réactions, qui sont engendrées dans la synthèse de carbonates cycliques à partir des époxydes et un composé hétérocyclique comme catalyseur : le 2-aminopyridine. Grâce à ce nouveau système, les carbonates cycliques très utilisés dans l'industrie de polymères, cosmétique ou pharmaceutique, sont obtenus avec de bons rendements, dans des conditions opératoires douces et en absence de solvants. Des propriétés thermodynamiques telles que la solubilité et la constante de Henry ont été estimées pour les systèmes binaires CO₂/époxyde. L'étude du transfert de matière sans ou avec réactions a permis de déterminer respectivement le coefficient de transfert de matière en phase liquide et le régime de la réaction. Des suivis cinétiques ont été réalisés afin de proposer un modèle cinétique capable de représenter la réaction et d'estimer les paramètres cinétiques. Ces derniers ont été utilisés pour la conception préliminaire et la simulation du procédé de production du carbonate d'épichlorohydrine sur Aspen Hysys.

Abstract

Today, the utilisation of CO₂ as raw material for the synthesis of high-value added products like cyclic carbonates, is one of the alternatives used for reducing greenhouse gases. This thesis aims to understand and design a CO₂ valorisation process by modelling the thermodynamic and the mass transfer/reaction kinetics generated during the cyclic carbonates synthesis from CO₂, epoxides and a heterocyclic compound as catalyst: 2-aminopyridine. By using this new catalytic system, cyclic carbonates, which are used in the polymeric, pharmaceutical or cosmetic industry, can be produced with good yields at low temperatures and pressures and without any solvent. Thermodynamic properties as solubility and Henry's law constant have been estimated for CO₂/epoxide binary systems. Mass transfer occurring without and with reaction has been studied in order to determine respectively the liquid volumetric mass transfer coefficient and the reaction regime. A kinetic study has been performed to propose a model able to represent the reaction and to estimate the kinetic parameters. This information has been used in the design and the simulation of the production process of epichlorohydrin carbonate on Aspen Hysys.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	14
CONTEXTE DE CETTE ETUDE : CAPTAGE ET VALORISATION CHIMIQUE DU CO ₂ AVEC DES AMINES HETEROCYCLIQUES	19
CADRE ET OBJECTIFS SCIENTIFIQUES.....	20
CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART SUR LA VALORISATION DU CO₂..	23
I. LE CO ₂ COMME MATIERE PREMIERE	23
I.1. Propriétés du CO ₂	23
I.2. Thermodynamique du CO ₂	24
II. VALORISATION DU CO ₂	26
II.1. Valorisation physique	27
II.2. Valorisation biologique	29
II.3. Valorisation chimique.....	29
III. LES PROJETS DE TRANSFORMATION DE CO ₂ DANS LE MONDE	35
III.1. Distribution de l'utilisation du CO ₂	35
III.2. Applications industrielles.....	36
IV. PRODUCTION DE CARBONATES CYCLIQUES	37
IV.1. Le marché des carbonates cycliques.....	37
IV.2. Production traditionnelle par phosgénation.....	40
V. SYNTHÈSE DE CARBONATES CYCLIQUES PAR CYCLOADDITION EPOXYDE/CO ₂	41
V.1. Les époxydes dans la production de carbonates cycliques.....	42
V.2. Influence de la nature de l'époxyde sur la réaction	44
VI. SYSTEMES CATALYTIQUES DE LA REACTION DE CYCLOADDITION EPOXYDE/CO ₂	47
VI.1. Complexes métalliques.....	48
VI.2. Oxydes métalliques	49
VI.3. Sels de métaux alcalins	49
VI.4. Liquides ioniques	50
VI.5. Les amines hétérocycliques.....	59
VII. LES MECANISMES REACTIONNELS DE CYCLOADDITION CO ₂ /EPOXYDE.....	61
VII.1. La voie métallique.....	62

VII.2. <i>La voie non métallique</i>	67
VIII. CONCLUSIONS.....	70
CHAPITRE 2. EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE GAZ/LIQUIDE DU SYSTEME CO₂ - EPOXYDE.....	71
I. INTRODUCTION	71
II. NOTIONS DE BASE SUR L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	71
II.1. <i>L'approche idéale : la dilution infinie</i>	72
II.2. <i>La démarche empirique</i>	72
II.3. <i>La démarche approfondie</i>	73
II.4. <i>Définition de la fugacité des phases gaz et liquide</i>	74
III. MODELISATION DE L'EQUILIBRE GAZ/LIQUIDE.....	75
III.1. <i>Représentation de la phase gaz</i>	76
III.2. <i>Représentation de la phase liquide</i>	81
IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	82
V. PROTOCOLE OPERATOIRE	84
VI. ESTIMATION DE LA SOLUBILITE DU CO ₂ DANS LES EPOXYDES	86
VII. RESULTATS	88
VII.1. <i>Validation de la répétabilité des mesures</i>	88
VII.2. <i>Système CO₂/H₂O</i>	89
VII.3. <i>Système CO₂/Epoxydes</i>	91
VII.4. <i>Détermination de la constante de la loi de Henry</i>	94
VII.5. <i>Détermination de l'enthalpie de solution</i>	97
VIII. DISCUSSION ET CONCLUSION	98
CHAPITRE 3. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE DE LA REACTION CO₂/EPICHLOROHYDRINE.....	101
I. INTRODUCTION	101
II. APPROCHE THEORIQUE AU TRANSFERT DE MATIERE	102
III. MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE	104
III.1. <i>La théorie du double film</i>	104
III.2. <i>La théorie de la pénétration</i>	105

III.3.	<i>La théorie du renouvellement aléatoire de l'interface</i>	106
IV.	MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE SANS REACTION CHIMIQUE	107
IV.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	107
IV.2.	<i>Protocole opératoire</i>	107
IV.3.	<i>Validation du protocole opératoire</i>	109
IV.4.	<i>Effet de la température</i>	110
IV.5.	<i>Effet de la vitesse d'agitation</i>	113
IV.6.	<i>Estimation et optimisation du k_{La} pour un réacteur agité</i>	114
IV.7.	<i>Résultats de la modélisation</i>	116
IV.8.	<i>Caractérisation hydrodynamique</i>	119
IV.9.	<i>Transfert de matière dans le cas des mélanges gazeux réels</i>	123
V.	MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE AVEC REACTION CHIMIQUE	128
V.1.	<i>Régimes de réactions</i>	131
V.2.	<i>Dispositif expérimental et protocole opératoire</i>	133
I.2.	<i>Comparaison entre l'absorption physique et chimique</i>	135
V.3.	<i>Effet de la température et de la vitesse d'agitation</i>	137
V.4.	<i>Résultats de la modélisation du facteur d'accélération</i>	139
VI.	CONCLUSIONS	144

CHAPITRE 4. MODELISATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE DE REACTION ENTRE LE CO₂ ET L'EPICHLOROHYDRINE CATALYSEE PAR DES AMINES HETEROCYCLIQUES.....146

I.	INTRODUCTION	146
II.	INSTALLATION	147
III.	PROTOCOLE OPERATOIRE	149
IV.	METHODES ANALYTIQUES	151
IV.1.	<i>Chromatographie gazeuse (GC-FID)</i>	151
IV.2.	<i>Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)</i>	153
IV.3.	<i>Chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)</i>	156
IV.4.	<i>Spectroscopie RMN</i>	156
IV.5.	<i>Pyrolyse et thermo-désorption couplées à la GC-MS</i>	156
IV.6.	<i>Suivi de la réaction</i>	156
V.	VALIDATION DU PROTOCOLE DE SUIVI DE LA REACTION	157

VI.	INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA REACTION.....	158
VI.1.	<i>Suivi de la pression dans la réserve.....</i>	159
VI.2.	<i>Analyses préliminaires.....</i>	159
VI.3.	<i>Etude cinétique.....</i>	163
VI.4.	<i>Répétabilité des expériences.....</i>	165
VI.5.	<i>Influence de la pression partielle du CO₂.....</i>	166
VI.6.	<i>Influence de la température.....</i>	170
VI.7.	<i>Influence de la concentration du catalyseur.....</i>	174
VI.8.	<i>Influence des impuretés gazeuses sur la réaction.....</i>	178
VII.	APPROCHE STATISTIQUE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES DE LA REACTION.....	184
VII.1.	<i>Définition du modèle empirique.....</i>	185
VII.2.	<i>Définition des réponses et des facteurs du système.....</i>	187
VII.3.	<i>Définition du domaine d'étude.....</i>	187
VII.4.	<i>Résultats du modèle statistique.....</i>	188
VIII.	MODELISATION MECANISTIQUE.....	193
VIII.1.	<i>Mécanisme A : époxyde-catalyseur.....</i>	194
VIII.2.	<i>Mécanisme B : CO₂-catalyseur.....</i>	195
VIII.3.	<i>Mécanisme C : ter moléculaire.....</i>	196
VIII.4.	<i>Définition des réactions chimiques.....</i>	197
VIII.5.	<i>Construction du modèle détaillé.....</i>	199
VIII.6.	<i>Réduction du modèle détaillé : Etat quasi-stationnaire.....</i>	200
VIII.7.	<i>Estimation et optimisation de paramètres cinétiques.....</i>	204
VIII.8.	<i>Résultats de la modélisation.....</i>	206
IX.	CONCLUSIONS.....	213

CHAPITRE 5. SIMULATION DE LA REACTION DE CYCLOADDITION SUR ASPEN HYSYS.....215

I.	INTRODUCTION.....	215
II.	DESCRIPTION DU PROCEDE.....	215
III.	METHODES DE CALCUL ET SIMULATION.....	217
III.1.	<i>Unité de production de carbonate d'épichlorohydrine.....</i>	217
III.2.	<i>Unité de récupération du catalyseur.....</i>	219

III.3. Purification du produit	220
III.4. Simulation du procédé	221
IV. RESULTATS DE LA SIMULATION.....	225
IV.1. Bilans de matière et d'énergie	225
IV.2. Dimensionnement des équipements	229
V. ANALYSE DE SENSIBILITE.....	230
V.1. Influence de la température et du volume du réacteur	230
V.2. Influence du ratio molaire CO ₂ /EPC.....	232
V.3. Influence du débit des effluents gazeux en entrée	236
VI. CONCLUSIONS.....	240
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	242
CONCLUSION.....	242
PERSPECTIVES	245
REFERENCES.....	247
ANNEXES.....	259
ANNEXE 1 : ESTIMATION DES PROPRIETES PHYSIQUES	259
ANNEXE 2 : ANALYSE DE LA STABILITE ET DECOMPOSITION THERMIQUE PAR DSC.....	264
ANNEXE 3 : METHODES ANALYTIQUES DE QUANTIFICATION	271
ANNEXE 4 : METHODES ANALYTIQUES DE CARACTERISATION	277
ANNEXE 5 : COEFFICIENTS OBTENUS DU MODELE STATISTIQUE.....	297
ANNEXE 6 : ENTHALPIE SPECIFIQUE DE LA REACTION.....	299
ANNEXE 7 : METHODOLOGIE DE RECUPERATION DU CATALYSEUR	301

Nomenclature

a	Aire spécifique (m^2/m^3)
\hat{a}	Vecteur de coefficients estimés
$a(T)$	Paramètre d'attraction spécifique
A	Facteur pré-exponentiel
A_∞^E	Energie libre de Helmholtz en excès (J/mol)
A, B, C	Coefficients empiriques du modèle des coefficients d'activité
b	Volume moléculaire multiple
C	Concentration (mol/m^3)
D_{ij}	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans j (m^2/s)
D	Longueur caractéristique (m)
Da	Nombre de Damköhler
E	Facteur d'accélération
E_a	Energie d'activation (kJ/mol)
f	Fugacité (Pa)
\mathcal{F}	Facteur de Poynting
$f_j(C)$	Vitesse de réaction ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
g_∞^E	Energie libre de Gibbs en excès (J/mol)
Ha	Nombre d'Hatta
He	Constante d'Henry (Pa)
ΔH_f°	Enthalpie de formation standard (kJ/mol)
ΔH	Enthalpie de la réaction (kJ/mol)
ΔH_{sol}	Enthalpie de solution (kJ/mol)
k_{EC}	Constante cinétique de la réaction de formation d'EC (1/s)
k_g	Coefficient partiel de transfert matière de la phase gaz ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
K_G	Coefficient global de transfert de matière de la phase gaz (m/s)
k_{I_1}	Constante cinétique d'ordre 2 de formation d' I_1 ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
$k_{I_1}^*$	Constante cinétique ter-moléculaire de formation d' I_1 ($\text{m}^6\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
k_{I_2}	Constante cinétique d'ordre 2 de formation d' I_2 ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
k_L	Coefficient partiel de transfert matière de la phase liquide (m/s)
K_L	Coefficient global de transfert de matière de la phase liquide (m/s)
$k_L a$	Coefficient volumétrique de transfert de matière (1/s)
k_p	Constante cinétique d'ordre zéro de formation des sous-produits (1/s)
k_r	Constante cinétique d'ordre 2 ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
M	Matrice
M'	Matrice transposée
N	Vitesse d'agitation du fluide (tr/sec)

n_r	Nombre de moles d'époxyde consommé
n_o	Nombre de moles initial en époxyde
n_p	Nombre de moles du produit (carbonate)
P	Pression (Pa)
P_c	Pression critique (kPa)
P_i	Pression partielle (Pa)
Q_L	Débit volumétrique du liquide (m ³ /s)
\mathcal{R}	Constante universelle des gaz 8,314 (Pa.m ³ mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R	Rapport R
T	Température (K)
t	Temps
T_c	Température critique (K)
T_r	Température réduite T/T_c (-)
V_R	Volume du réacteur (m ³)
V_g	Volume du gaz (m ³)
V_{gc}	Volume du réservoir (m ³)
x	Fraction molaire phase liquide
X	Conversion
$X'X$	Matrice d'information
y	Fraction molaire phase vapeur/gaz
Y	Rendement
Z	Facteur de compressibilité (-)
z	Distance à l'interface (m)

Indices/Exposants

°	Standard
*	A l'interface et en équilibre
b	Sein du liquide
c	Propriété critique
<i>calc</i>	Calculé par le modèle
eq	Equilibre
<i>exp</i>	Expérimental
gc	Réservoir de gaz
G/g	Gaz
<i>i, j</i>	Espèce
in	Interface

L/l	Liquide
m	mélange
<i>max</i>	Maximum
<i>min</i>	Minimum
<i>N</i>	Nombre de points expérimentaux de chaque expérience
R	Réacteur
s	Solvant
sat	Saturation
sol	Solution
V/v	Vapeur

Lettres grecs

α_c	Taux de charge (mol CO ₂ /mol solvant)
α_i	Energie cinétiques des molécules
γ	Coefficient d'activité (-)
δ	Epaisseur de film (m)
ε_l	Rétention du liquide
ζ	Coefficient stœchiométrique
$\kappa_{ij}, I_{ij}, \beta_{ij}$	Termes empiriques d'interaction binaire
μ_i	Potentielle chimique de l'espèce i (-)
μ	Viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
ν	Volume molaire (m ³ /mol)
ξ	Avancement
ρ_L	Masse volumique du liquide (kg/m ³)
σ	Erreur d'estimation
τ, θ	Paramètres de mélange de l'équation d'état
ν	viscosité cinématique du liquide (m ² /s)
φ	Coefficient d'activité (-)
Φ	Flux globale d'absorption par unité de volume du réacteur (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
ω	Facteur acentrique (-)

Molécules

CO ₂	Dioxyde de carbone
CH ₄	Méthane
O ₂	Oxygène
N ₂	Azote
SO ₂	Dioxyde de soufre

<i>NO₂</i>	Dioxyde d'azote
<i>EPOX</i>	Epoxyde
<i>EPC</i>	Epichlorohydrine
<i>GCD</i>	Glycidol
<i>OP</i>	Oxyde de propylène
<i>OS</i>	Oxyde de styrène
<i>H₂O</i>	Eau
<i>CAT</i>	Catalyseur (2-Aminopyridine)
<i>I₁</i>	Intermédiaire 1 (carbamate)
<i>I₂</i>	Intermédiaire 2 (alcoolate)
<i>P</i>	Sous-produits
<i>EC</i>	Carbonate d'épichlorohydrine
<i>NaOH</i>	Hydroxyde de sodium
<i>HCl</i>	Acide chlorhydrique

Liste des figures

Figure 1-1. Représentation de la structure moléculaire du CO ₂	23
Figure 1-2. Energie libre de Gibbs en condition standard des espèces contenant un atome de carbone en fonction de l'état d'oxydation	24
Figure 1-3. Options de transformations de CO ₂	25
Figure 1-4. Voies de valorisation du CO ₂	26
Figure 1-5. Distribution de l'utilisation industrielle du CO ₂ (Aresta et al., 2016), (Aresta and Dibenedetto, 2007)	27
Figure 1-6. Principe de la RAH (Captage/Stockage/ Valorisation du CO ₂ -Club CO ₂ , 2011)....	28
Figure 1-7. Filières de valorisation chimique du CO ₂ - RWGS : Reverse water gas shift – FT : Fischer – Tropsch – MEOH synth : synthèse de méthanol. (Ademe et al., 2014).....	30
Figure 1-8. Transformation du CO ₂ par voie chimique - Transformations énergétiques : Alcools, hydrocarbures - Transformations de basse énergie : Carbamates, carboxylates, polycarbonates et carbonates (Basé sur Arakawa et al., 2001)	31
Figure 1-9. Energie externe nécessaire pour les filières de la valorisation énergétique	32
Figure 1-10. Projets de valorisation du CO ₂ (Ademe et al., 2014).....	35
Figure 1-11. Réactions basées sur les carbonates cycliques (Aresta and Giorgio, 1987).....	38
Figure 1-12. Marché et valeurs ajoutée des produits résultants de la valorisation de CO ₂ (Ademe et al., 2014).....	39
Figure 1-13. Réaction globale de phosgénation	40
Figure 1-14. Réaction de synthèse de carbonates cycliques et polycarbonates	41
Figure 1-15. Exemple de mécanisme d'activation de l'époxyde par interaction avec un complexe métallique. Nu est un nucléophile issu du complexe métallique ou d'un co-catalyseur.....	42
Figure 1-16. Structure chimique de l'époxyde	42
Figure 1-17. Réaction d'époxydation à partir d'halogénohydrines	43
Figure 1-18. Représentation des groupes de substitution des époxydes.....	44
Figure 1-19. Classement des catalyseurs utilisés dans la synthèse de carbonates cycliques, selon la nature chimique	48
Figure 1-20. Complexe métallique (a) type Salen (b) type Salphen.....	49
Figure 1-21. Exemples de co-catalyseurs utilisés avec les oxydes métalliques	50
Figure 1-22. Cations et anions des liquides ioniques utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques	50
Figure 1-23. Mécanisme d'activation du CO ₂ par des amines hétérocycliques.....	59

Figure 1-24. Mécanisme réactionnel monométallique incluant un nucléophile (complexe métallique).....	63
Figure 1-25. Mécanisme réactionnel monométallique incluant deux espèces nucléophiles (complexe métallique Salen + co-catalyseur)	64
Figure 1-26. Mécanisme réactionnel bimétallique avec des catalyseurs asymétriques	65
Figure 1-27. Mécanisme réactionnel bimétallique avec complexes constitués de deux centres métalliques.....	66
Figure 1-28. Mécanisme réactionnel bimétallique avec complexes comportant deux espèces métalliques adjacents	67
Figure 1-29. Réaction de cycloaddition par la voie non métallique. Activation de l'époxyde dans la première étape	68
Figure 1-30. Réaction de cycloaddition par la voie non métallique - Activation du CO ₂ dans la première étape	69
Figure 1-31. Mécanisme réactionnel proposé par le laboratoire COBRA	69
Figure 2-1. Représentation graphique de l'approche gaz/liquide utilisée pour l'étude de l'équilibre thermodynamique CO ₂ /époxydes	76
Figure 2-2. Diagramme du procédé du RC1 Mettler ®	83
Figure 2-3. Diagramme du protocole opératoire dans (a) le réacteur (b) le réservoir de CO ₂	85
Figure 2-4. Répétabilité de mesures réalisées sur le système CO ₂ /épichlorohydrine à 20°C.....	88
Figure 2-5. Solubilité du CO ₂ dans l'eau à différentes températures	90
Figure 2-6. Solubilité du CO ₂ dans l'eau à 30 °C – validation du protocole de mesure.....	90
Figure 2-7. Solubilité du CO ₂ dans l'épichlorohydrine à différentes températures	91
Figure 2-8. Solubilité du CO ₂ dans le Glycidol à différentes températures	91
Figure 2-9. Solubilité du CO ₂ dans l'Oxyde de Propylène à différentes températures.....	92
Figure 2-10. Solubilité du CO ₂ dans l'Oxyde de Styrène à différentes températures.....	92
Figure 2-11. Comparaison de la solubilité du CO ₂ dans les époxydes à 20 °C (OP : Oxyde de propylène, EPC : Epichlorohydrine, GCD : Glycidol, OS : Oxyde de Styrène).....	93
Figure 2-12. Méthode d'estimation de la constante de Henry - Modélisation de l'équilibre pour les systèmes (a) CO ₂ /Oxyde de Styrène à 20°C (b) CO ₂ /Epichlorohydrine à 20°C	94
Figure 2-13. Modélisation de l'équilibre pour les systèmes (a) CO ₂ /Oxyde de Propylène à 20°C (b) CO ₂ /Glycidol à 20°C	95

Figure 2-14. Variation de la constante de Henry avec la température pour les systèmes CO ₂ /époxydes. GCD : Glycidol, OS : Oxyde de Styrène, EPC : Epichlorohydrine, OP : Oxyde de Propylène	96
Figure 2-15. Valeurs de la Constante de Henry pour le système CO ₂ /H ₂ O	97
Figure 2-16. Variation de l'enthalpie spécifique de solution du CO ₂ dans différents solvants avec la température	98
Figure 3-1. Profil de concentration de l'espèce gaz dans le film lors d'une absorption - Theorie du double film	105
Figure 3-2. Représentation du protocole opératoire. Profil d'absorption expérimental du CO ₂ à 50 °C et 300 tr/min.....	108
Figure 3-3. Répétabilité de mesures réalisées sur l'absorption de CO ₂ avec l'épichlorohydrine à 80 °C et 100 tr/min et 500 tr/min.....	109
Figure 3-4. Effet de la température sur le gradient de pression pendant l'absorption du CO ₂ dans l'épichlorohydrine à 500 tr/min	110
Figure 3-5. Représentation graphique de la variation des pentes d'absorption initiales avec la température et la vitesse d'agitation	112
Figure 3-6. Variation de la pression et pression normalisée avec le temps à 500 tr/min – Effet de la température.....	113
Figure 3-7. Effet de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'absorption de CO ₂ dans l'épichlorohydrine à 80 °C.....	114
Figure 3-8. Algorithme de calcul du coefficient de transfert de matière k _{La}	116
Figure 3-9. Comparaison entre les profils d'absorption physique du modèle et les données expérimentales à différentes températures [50 °C – 90 °C].....	117
Figure 3-10. Variation du coefficient de transfert de matière en fonction de la température pour un réacteur agité.	118
Figure 3-11. Corrélation de Sherwood pour l'estimation du k _{La}	122
Figure 3-12. Comparaison des données expérimentales avec celles calculées à partir du modèle semi-empirique.....	123
Figure 3-13. Effet de la température sur la vitesse d'absorption du mélange CH ₄ /CO ₂ /O ₂ – variation de la pression normalisée avec le temps à 300 tr/min	124
Figure 3-14. Variation de la pente à l'origine avec la température	125
Figure 3-15. Comparaison entre les profils d'absorption du CO ₂ pur et le mélange CH ₄ /CO ₂ /O ₂ à 80 °C dans la gamme [100-300] tr/min	126

Figure 3-16. Comparaison entre les profils d'absorption du CO ₂ pur et le mélange CH ₄ /CO ₂ /O ₂ à 80 °C dans la gamme [350-500] tr/min	126
Figure 3-17. Comparaison des pentes à l'origine du mélange et du CO ₂ pur à 80 °C dans la gamme [350-500] tr/min	127
Figure 3-18. Profils de concentration dans le film lors d'une absorption chimique	128
Figure 3-19. Valeurs du facteur d'accélération pour une réaction de deuxième ordre en fonction du nombre de Hatta (Charpentier, 1981).....	133
Figure 3-20. Représentation du protocole opératoire. Profil d'absorption avec réaction chimique à 50 °C et 300 tr/min.	134
Figure 3-21. Comparaison entre les profils de pression normalisée lors de l'absorption physique et lors de la réaction à 80 °C dans l'intervalle de vitesse d'agitation [100 – 500] tr/min	136
Figure 3-22. Effet de la température sur la variation des profils d'absorption avec le temps à deux conditions d'agitation différent 300 tr/min et 500 tr/min.....	137
Figure 3-23. Comparaison entre les profils d'absorption chimique du modèle et les valeurs expérimentales à différent températures [50 °C – 90 °C]	140
Figure 3-24. Variation du facteur d'accélération pour une réaction de deuxième ordre avec le rapport R et le nombre de Damköhler lors d'une réaction en régime lent	143
Figure 4-1. Réaction globale de cycloaddition du CO ₂	147
Figure 4-2. Modifications effectuées sur le RC1 pour la réalisation des réactions.....	148
Figure 4-3. (a) Schéma du protocole de réaction chimique (b) Profil type de pression représentant (1) la consommation du CO ₂ et (2) la pression dans le réacteur.....	151
Figure 4-4. Chromatogrammes obtenus en GC pour l'identification et quantification de (a) l'épichlorohydrine (b) le 2-aminopyridine (c) le carbonate d'épichlorohydrine	153
Figure 4-5. Absorbances du carbonate d'épichlorohydrine.....	154
Figure 4-6. Spectre infrarouge du catalyseur (2-aminopyridine).....	155
Figure 4-7. Spectre infrarouge de l'épichlorohydrine.....	155
Figure 4-8. Evolution de la fraction massique en carbonate cyclique et épichlorohydrine avec le temps pour une réaction EPC/CO ₂ à 70 °C, 500 kPa et 2,5 % mol en catalyseur	158
Figure 4-9. Influence de la température sur l'évolution de la pression du réservoir de CO ₂ avec le temps pour une réaction à 1000 kPa – Concentration en catalyseur 5,0% molaire	160
Figure 4-10. Influence de la température sur l'évolution de la pression du réservoir de CO ₂ avec le temps pour une réaction à 500 kPa – Concentration en catalyseur 5,0% molaire	160
Figure 4-11. Sous-produit solide obtenu lors de réactions.....	161

Figure 4-12. Avancement de la réaction après 10 heures pour deux conditions de pressions – Concentration du catalyseur 5,0% mole.....	162
Figure 4-13. Répétabilité expériences à 70 °C–500 kPa en CO ₂ –5,0% mole en 2-AMP.....	165
Figure 4-14. Répétabilité expériences à 80 °C–350 kPa en CO ₂ –4,75 % mole en 2-AMP.....	166
Figure 4-15. Effet de la pression partielle de CO ₂ sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine –5% molaire en catalyseur.....	167
Figure 4-16. Influence de la pression partielle de CO ₂ sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 70 °C avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction.....	169
Figure 4-17. Influence de la pression partielle de CO ₂ sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 80 °C avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction.....	169
Figure 4-18. Effet de la température sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production du carbonate à 500 kPa et 5% mole en catalyseur.....	171
Figure 4-19. Effet de la température sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production du carbonate à 100 kPa et 5% mole en catalyseur.....	172
Figure 4-20. Influence de la température de la réaction sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 500 kPa avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction.....	173
Figure 4-21. Influence de la température de la réaction sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 100 kPa avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction.....	174
Figure 4-22. Effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production de carbonate à 70 °C et 500 kPa	175
Figure 4-23. Effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production de carbonate à 90 °C et 500 kPa	176
Figure 4-24. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 70 °C avec 500 kPa – Résultats après 5h de réaction	177
Figure 4-25. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 90 °C avec 500 kPa – Résultats après 5h de réaction	178

Figure 4-26. Evolution FT-IR de la réaction de cycloaddition en présence d'un mélange gaz type fumée de combustion – 90 °C, 7,0 % mole en catalyseur, 200 kPa en CO ₂	180
Figure 4-27. Comparaison des rendements de la réaction avec le temps pour une réaction avec CO ₂ pur et le mélange CH ₄ /CO ₂ /O ₂ – Conditions : 80°C, 500 kPa et 5% mole CAT, Q _{sortie} =0,5 L/mol	181
Figure 4-28. Rendements de la réaction en présence d'un mélange type de méthanisation (CH ₄ /CO ₂ /O ₂)	182
Figure 4-29. Comparaison des rendements de réaction avec le temps pour le cas CO ₂ pur et mélange CO ₂ /CH ₄ /O ₂ dans les conditions 90°C – 2.5% cat – 500 kPa dans deux conditions de débit de sortie 0,3 L/min et 0,7 L/min	183
Figure 4-30. Distribution des points expérimentaux sur l'espace défini par les facteurs (1bar=100kPa).....	189
Figure 4-31. Processus de calcul suivi par Modde®.....	190
Figure 4-32. Analyse des effets sur le modèle mathématique	190
Figure 4-33. Ajustement du modèle mathématique sur les données expérimentales	191
Figure 4-34. Analyse du contour de la surface de réponse du rendement de la réaction en fonction de la pression, la température et la concentration du catalyseur (1 bar=100 kPa)	192
Figure 4-35. Mécanisme A : Activation Epoxyde/Catalyseur	194
Figure 4-36. Mécanisme B : Activation CO ₂ /Catalyseur.....	195
Figure 4-37. Mécanisme C (ter-moléculaire) : CO ₂ /épichlorohydrine/2-aminopyridine	196
Figure 4-38. Diagramme du réacteur semi-continu	200
Figure 4-39. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I ₁ et I ₂ du schéma A	203
Figure 4-40. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I ₁ et I ₂ du schéma B	203
Figure 4-41. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I ₁ et I ₂ du schéma C	203
Figure 4-42. Algorithme de modélisation et optimisation	206
Figure 4-43. Profils de concentration type obtenus à partir du modèle pour le (a) CO ₂ liquide et le (b) catalyseur	207
Figure 4-44. Profils de concentration type obtenus à partir du modèle pour les intermédiaires (a) I ₁ et (b) I ₂ du système	207

Figure 4-45. Ajustement du modèle détaillé et simplifié par QSSA à (a) 50°C (b) 60°C / pression 500 kPa et 5% mole du catalyseur (ooo Données expérimentales, --- Modélisation)	208
Figure 4-46. Ajustement du modèle détaillé et simplifié par QSSA à (c) 70°C (d) 80°C (e) 90°C pression 500 kPa et 5% mole du catalyseur (ooo Données expérimentales, --- Modélisation)	209
Figure 5-1. Schéma du procédé production de carbonate d'épichlorohydrine.....	216
Figure 5-2. Simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine sur Aspen Hysys	222
Figure 5-3. Variation du rendement en fonction de la température pour différents volumes de réacteur	231
Figure 5-4. Variation du volume de réacteur avec la température.....	232
Figure 5-5. Variation du rendement avec le ratio molaire CO ₂ /EPC (V=0,4m ³).....	233
Figure 5-6. Variation de la fraction molaire en sortie avec le ratio molaire CO ₂ /EPC pour un volume de V=0,4m ³	234
Figure 5-7. Variation de la fraction molaire en CO ₂ n'ayant pas réagi en fonction du ratio molaire CO ₂ /EPC à différents volumes de réacteur	235
Figure 5-8. Variation de la fraction molaire en EPC n'ayant pas réagi en fonction du ratio molaire CO ₂ /EPC à différents volumes de réacteur	235
Figure 5-9. Variation de la fraction molaire en EPC n'ayant pas réagi en fonction du temps de séjour pour cinq volumes de réacteur [0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 – 1,0] m ³	236
Figure 5-10. Variations des débits massiques des réactifs permettant de garantir un ratio molaire de CO ₂ /EPC=1,0 et de CAT/EPC=0,05	237
Figure 5-11. Variation du rendement de la réaction avec le débit en entrée de CO ₂ pour trois volumes de réacteur.....	238
Figure 5-12. Variation des temps de séjour dans le réacteur pour le débit liquide et gazeux... ..	239
Figure 5-13. Rendement de la réaction en fonction du temps de séjour du liquide dans le réacteur pour un débit en CO ₂ compris entre 4 – 370 m ³ /h et un débit liquide entre 0,01 – 1,4 m ³ /h....	239

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Produits de synthèse à partir du CO ₂ (Ademe et al., 2014).....	34
Tableau 1-2. Influence du groupe de substitution de l'époxyde sur le rendement.....	46
Tableau 1-3. Comparaison entre les systèmes homogènes et hétérogènes	51
Tableau 1-4. Principaux systèmes catalytiques pour la synthèse de carbonates cycliques proposés dans la littérature	52
Tableau 1-5. Résultats expérimentaux sur le rendement du catalyseur - étude COBRA/LSPC	60
Tableau 2-1. Paramètres de l'équation de Peng-Robinson du composé pur	77
Tableau 2-2. Règles de mélange disponibles dans la littérature (Valderrama, 2003)(Poling et al., 2006)	80
Tableau 2-3. Caractéristiques générales et géométrie du réacteur RC1	84
Tableau 2-4. Conditions opératoires utilisées pour les expériences d'équilibre	86
Tableau 2-5. Moment dipolaire des molécules impliquées dans l'étude thermodynamique.....	99
Tableau 3-1. Valeurs absolues de la vitesse d'absorption initiale pour différentes températures et vitesses d'agitation lors d'une absorption physique entre le CO ₂ /épichlorohydrine	111
Tableau 3-2. Valeurs des coefficients optimisées pour la corrélation de Sherwood.....	122
Tableau 3-3. Valeurs absolues des vitesses d'absorption initiale à différentes températures et vitesses d'agitation lors d'une absorption chimique entre le CO ₂ /EPC/CAT	138
Tableau 3-4. Valeurs estimées du facteur d'accélération.....	141
Tableau 4-1. Conditions opératoires.....	164
Tableau 4-2. Conditions opératoires de la réaction en présence d'un mélange CO ₂ /O ₂ /N ₂ /SO ₂ /NO ₂	179
Tableau 4-3. Conditions opératoires.....	181
Tableau 4-4. Intervalle des conditions opératoires pour le plan d'expériences	188
Tableau 4-5. Réactions chimiques permettant de décrire mécanismes réactionnels A, B et C	197
Tableau 4-6. Système d'équations différentielles prenant en compte chaque mécanisme réactionnel	201
Tableau 4-7. Equations algébriques des intermédiaires lorsque le QSSA est appliqué.....	202
Tableau 4-8. Jeu des opérateurs choisis pour l'AG.....	205
Tableau 4-9. Erreurs quadratiques moyennes normalisées (RMSE) des modèles détaillés et QSSA pour les mécanismes A, B et C.....	210
Tableau 4-10. Résumé des paramètres cinétiques estimés	211

Tableau 5-1. Paramètres de la simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine	220
Tableau 5-2. Paramètres de la simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine	223
Tableau 5-3. Bilans de matière du procédé CO ₂ à carbonate d'épichlorohydrine	226
Tableau 5-4. Bilans d'énergie	228
Tableau 5-5. Consommation d'utilitaires : eau/vapeur de refroidissement et vapeur chauffante	228
Tableau 5-6. Propriétés des unités de production de carbonate d'épichlorohydrine	229
Tableau 5-7. Paramètres utilisés pour l'analyse de la température et le volume du réacteur ...	230
Tableau 5-8. Paramètres utilisés pour l'analyse du ratio molaire	233
Tableau 5-9. Paramètres utilisés pour l'analyse du débit gazeux en entrée	237

INTRODUCTION GENERALE

Le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont aujourd'hui les principales sources d'énergie dans le monde. Environ 80% de l'énergie que nous consommons provient de l'utilisation de combustibles fossiles (cf. Figure 0-1). La combustion de ces sources énergétiques produit des émissions de dioxyde du carbone, l'un des principaux gaz à effet de serre d'origine anthropique qui est responsable entre autres, du phénomène de changement climatique. Environ, 9 Gt/an de CO₂ sont produites par l'utilisation de combustibles fossiles, ce qui produit une inévitable perturbation du cycle global de carbone (cf. Figure 0-2).

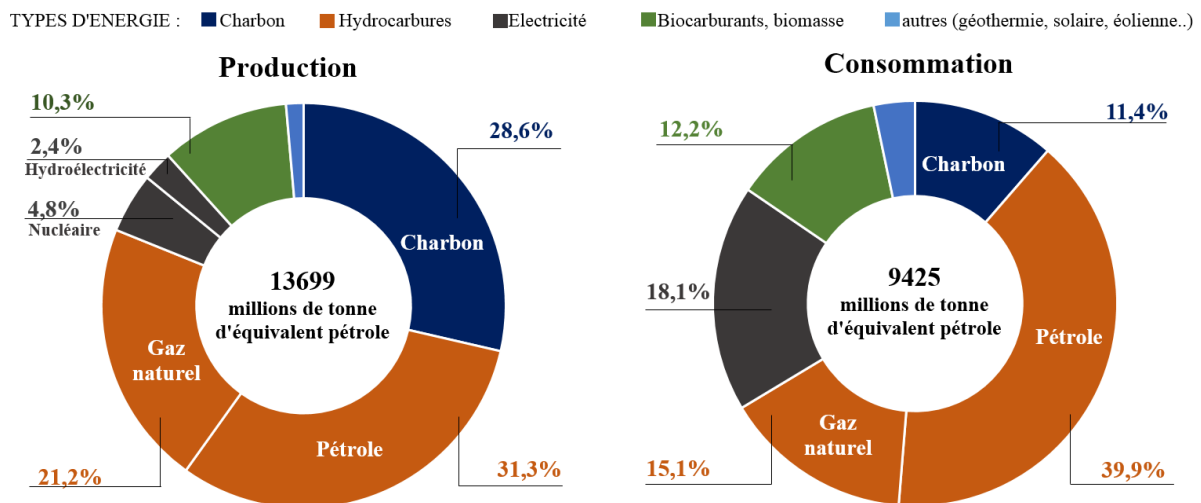


Figure 0-1. Proportion de la production et la consommation mondiale de différentes sources énergétiques à 2014 (IEA, 2016).

La principale manifestation du changement climatique est le réchauffement de la planète qui se traduit notamment par l'élévation progressive de la température moyenne de la terre. Entre 1998 et 2001 une augmentation de 0,57°C de la température moyenne a été observée par rapport à la moyenne relative aux années 1951 à 1980. Selon la NASA, l'année 2015 se classe comme l'une des plus chaudes jamais enregistrées ; avec une augmentation d'environ 0,87°C de la température moyenne (cf. Figure 0-3). Cette montée de température est liée à la croissance de la quantité de CO₂ présente dans l'atmosphère. En 2014 la quantité totale de CO₂ dans l'atmosphère a été estimée à environ 32,4 Gt, ce qui représente une progression de 3,5% par rapport à 2011 (31,3 Gt) (IEA, 2016), (IEA, 2013), (Adelman, 2003).

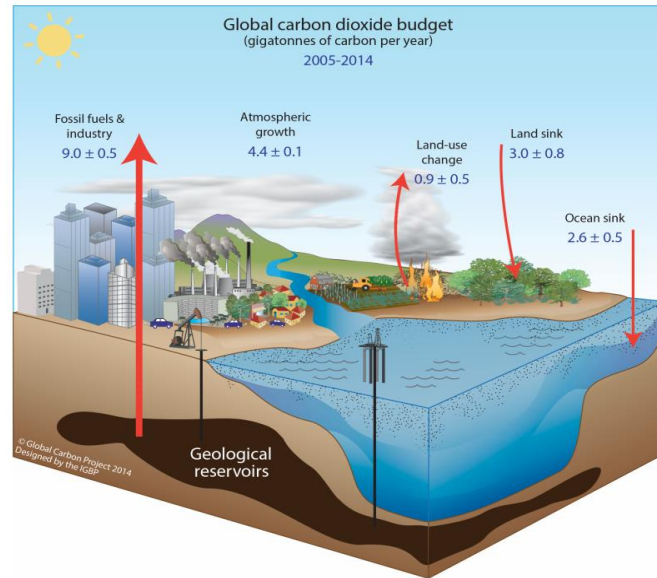


Figure 0-2. Représentation de la perturbation du cycle du carbone par rapport aux émissions de CO₂ issues des activités humaines (Le Quéré et al., 2015)

Les efforts pour minimiser les émissions du CO₂ sont orientés vers la réduction de la consommation d'énergie, l'optimisation des procédés industriels, la réutilisation de déchets et la mise en place de solutions de captage /stockage de CO₂ (F. Araujo et al., 2014). Cette dernière option, largement étudiée, propose diverses alternatives comme le captage en précombustion, postcombustion ou oxy-combustion (cf. Figure 0-4).

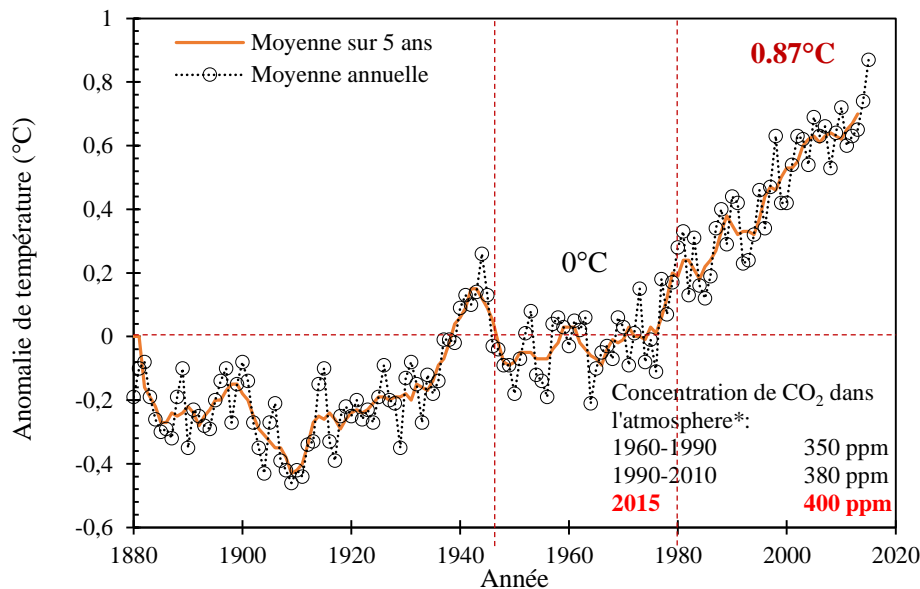


Figure 0-3. Evolution de la température moyenne à la surface du globe : sur mer et sur terre. Données de la NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS). *Le Quéré et al., (2015)

CO₂ en postcombustion

Le captage en postcombustion au travers de procédés d'absorption/ désorption est l'option la plus utilisée et développée à l'échelle industrielle pour la récupération du CO₂ et le traitement de différents gaz acides (cf. Figure 0-4) (B. Li et al., 2013), (F. Araujo et al., 2014), (Yildirim et al., 2012). Il se décompose en trois étapes :

- La première consiste à séparer le CO₂ du mélange gazeux en utilisant un solvant ou un matériel adsorbant.
- La seconde vise à régénérer l'agent actif de la première étape.
- Enfin, la troisième phase consiste à comprimer et/ou refroidir le CO₂ capturé.

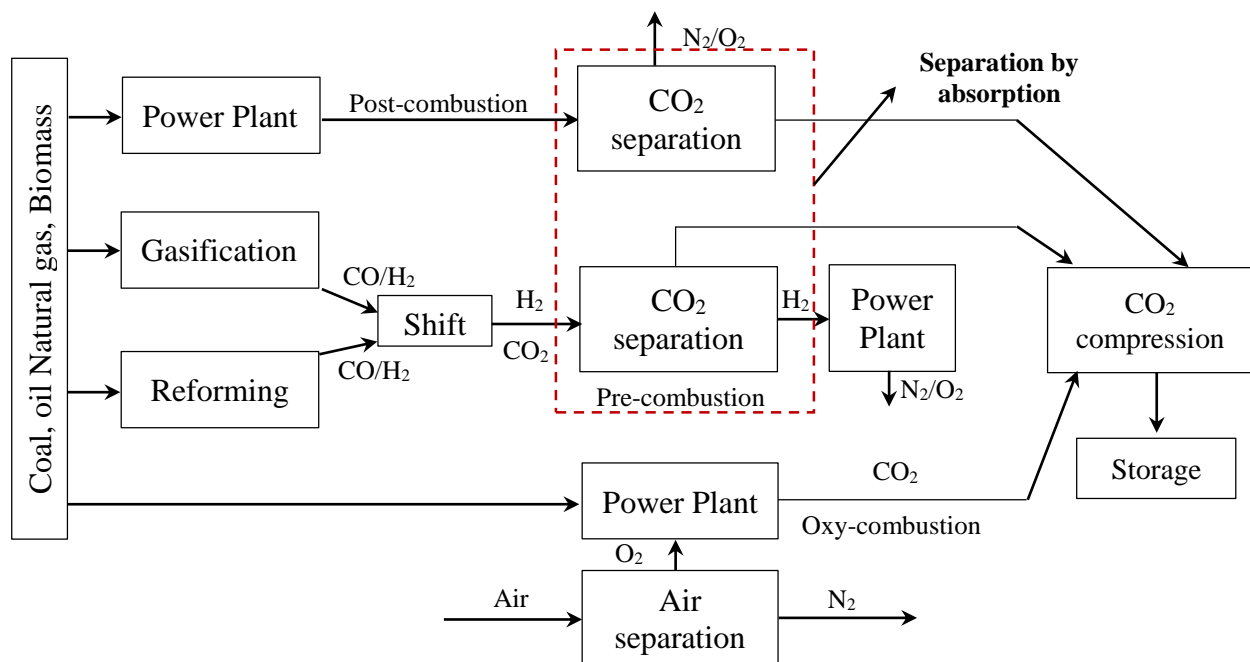


Figure 0-4. Origine du CO₂ et procédé de captage (Yildirim et al., 2012)

Deux types de solvant d'extraction sont utilisés dans le captage en postcombustion: les solvants physiques et chimiques. Dans le cas des procédés avec des solvants physiques, l'absorption est basée sur la capacité du solvant à solubiliser la ou les espèces d'intérêt. Le recours à ce type de procédé est pertinent lorsque la pression partielle des courants gazeux à traiter est élevée, fournissant ainsi d'importantes forces motrices pour le transfert de matière. Ce procédé présente l'avantage d'isoler facilement le gaz dissout par diminution de la pression partielle et sans utilisation significative d'énergie. Des solvants tels que le méthanol, le glycol ou le

carbonate de propylène sont efficaces dans le traitement et séparation des gaz acides ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$).

Les opérations d'absorption/désorption à partir de solvants chimiques (alcanolamines, carbonates ou ammonium) sont les plus courantes dans le traitement des gaz acides avec des pressions partielles basses à modérées. Elles fonctionnent selon le principe d'un transfert de matière accéléré par la présence de réactions chimiques (acide-base) (Olajire, 2010). Une absorption du gaz est suivie par la réaction du gaz à traiter avec un solvant donnant des composés ioniques non volatiles.

La corrosion des unités de captage engendrée par l'oxydation du solvant et la dégradation des agents absorbants par les oxydes de soufre ou d'azote présents dans les fumées à traiter (Olajire, 2010), ou encore la régénération du solvant qui est très énergivore font que ces procédés ne donnent pas entière satisfaction. De plus, la dégradation est associée à des pertes importantes du solvant et à la diminution de sa capacité d'absorption qui affecte la rentabilité du procédé.

CO₂ en stockage

Le stockage semble la destination la plus simple du CO_2 récupéré (L. Li et al., 2013), (Rubin, 2006). Cependant ces dernières années, les capacités de stockage à long terme ont été remises en question par l'observation de possibles impacts négatifs sur l'environnement (L. Li et al., 2013), (Zahid et al., 2011), (INERIS, 2010). De plus, cette solution se heurte à d'importants défis économiques et énergétiques qui rendent difficile l'industrialisation du procédé. Environ 30% de la puissance d'une centrale thermique est nécessaire uniquement pour stocker le CO_2 capté, ce qui représente un coût économique très élevé (North et al., 2011), (Metcalf et al., 2010). Dans la conjoncture économique actuelle, le prix du CO_2 reste faible pour rééquilibrer les surcoûts associés aux procédés de stockage/captage.

CO₂ en valorisation

Une solution de plus en plus attractive consiste à valoriser le CO_2 . Dans ce cas, le CO_2 est considéré comme une matière première pour l'obtention de produits à haute valeur ajoutée et commercialisables pour différents secteurs de l'industrie chimique. Cependant la conversion du dioxyde de carbone est complexe. Il s'agit en effet d'une molécule stable dont la transformation nécessite l'emploi de techniques élaborées telles que : hautes pressions, hautes températures, voies catalytiques complexes, solvants, acides forts ou apport d'énergie.

Toutefois l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) admet que la mise en œuvre simultanée de plusieurs filières de traitements est nécessaire pour parvenir à la réduction massive des émissions de CO₂ (IEA, 2015). Le pourcentage de participation de la valorisation est donc faible et elle est considérée d'après l'IEA comme une alternative pour la substitution du stockage du CO₂ (IEA, 2014). En attendant 2050, qui devrait voir l'aboutissement des procédés de captage/stockage/valorisation, il convient de trouver de sources alternatives aux combustibles fossiles et de réduire la consommation d'énergie (Figure 0-5).

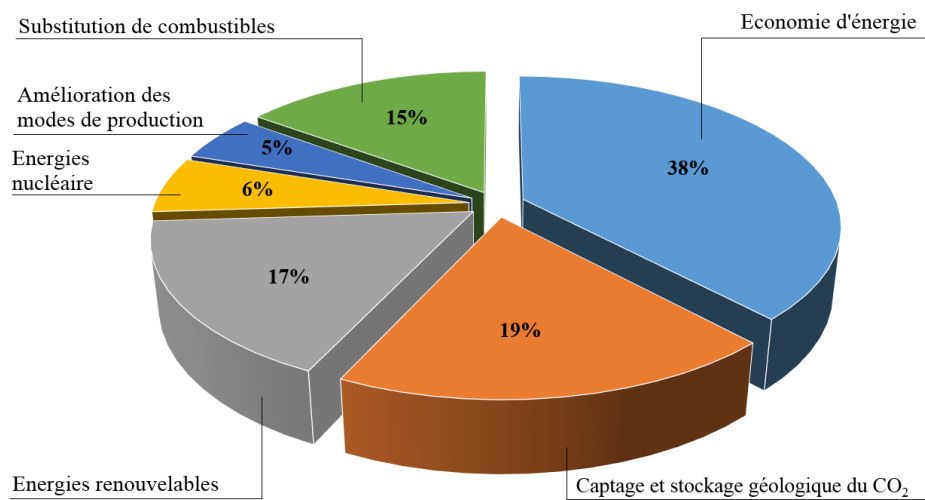


Figure 0-5. Solutions proposées pour la réduction des émissions de CO₂ à l'horizon 2050 (IEA, 2015)

De plus, aujourd'hui l'alternative du stockage de l'énergie prend de l'ampleur. Ceci est une conséquence de la transition énergétique et écologique qui force la recherche d'options pour la préservation de l'énergie et pour son utilisation ultérieure. Ce stockage peut être effectué sous forme d'énergie mécanique, électrochimique, thermique ou chimique. Les perspectives d'un mix énergétique durable basé sur l'utilisation des énergies renouvelables comme la biomasse, l'hydrogène ou la méthanisation, sont favorables pour son développement avant 2050 (Ponsot, 2012).

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à l'étude du captage avec valorisation de CO₂. La valorisation est obtenue en réintégrant ce dernier dans une voie de synthèse chimique permettant l'obtention de produits à haute valeur ajoutée. Le contexte et le cas d'étude traités dans ce mémoire de thèse sont détaillés ci-après.

Contexte de cette étude : Captage et valorisation chimique du CO₂ avec des amines hétérocycliques

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de coopération entre Veolia Recherche & Innovation (VERI), l'INSA de Rouen et le projet franco-anglais INTERREG E3C3 pour le « captage et la valorisation du CO₂ par voie chimique ». La partie INTERREG concerne les équilibres thermodynamiques et la modélisation du transfert de matière dans les contacteurs choisis. La partie VERI concerne quant à elle, le système chimique réactif avec la détermination des cinétiques réactionnelles et la modélisation du procédé.

Dans le cadre de cette étude, le captage et la valorisation chimique du CO₂ est obtenue à partir d'une réaction de cycloaddition avec des époxydes. L'activation de cette réaction est réalisée à partir de la voie catalytique mise en évidence par le groupe de chercheurs du laboratoire de Chimie Organique Bioorganique Réactivité et Analyse (COBRA), laquelle est basée sur la réactivité des amines hétérocycliques avec le CO₂.

La plupart des études réalisées dans la littérature utilisent le captage traditionnel en postcombustion. Un travail préliminaire réalisé au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) de l'INSA de Rouen, a permis de mettre en place une unité pilote de captage de CO₂. Celle-ci est opérationnelle pour l'évaluation du traitement de fumées issues de l'incinération de déchets dangereux à Sandouville (SEDIBEX). L'objet de ces travaux a été l'étude des conditions opératoires (débits d'entrée, températures, etc) sur la performance de l'unité (Aouini, 2012). Dans cette même thématique, des travaux ont été poursuivis sur l'étude de l'impact de la composition des fumées d'incinérateurs sur la stabilité chimique du procédé (Wang, 2013).

L'objectif visé est de capter le CO₂ sous forme de carbamate à l'aide d'un catalyseur aminé (amine hétérocyclique). Puis, de le faire réagir avec un époxyde pour former directement un carbonate cyclique. Cette voie développée en absence de solvants ou d'espèces co-catalytiques, aboutit à un procédé plus respectueux de l'environnement.

Des expériences préalablement menées par le laboratoire COBRA puis avec le LSPC, ont établi la faisabilité des réactions. Une brève description de ces résultats obtenus à l'échelle laboratoire et des conditions qui ont motivé le choix du système d'étude, est présentée dans le chapitre 1 de ce mémoire.

Le système de valorisation chimique à l'aide d'amines hétérocycliques présente un grand potentiel pour la production de carbonates cycliques à l'échelle industrielle. L'absence de solvants ou co-catalyseurs pendant la réaction, offre la possibilité d'envisager des opérations de séparation et de purification plus simples en aval. Au vu des problèmes de consommation énergétique des procédés de captage/stockage de CO₂, l'un des intérêts du groupe Veolia est d'intégrer cette voie de valorisation innovante au captage du CO₂ issu de certains mélanges industriels.

Cadre et objectifs scientifiques

La collaboration entre VERI, le laboratoire COBRA et l'INSA de Rouen (2012-2013) a permis de développer une nouvelle voie d'activation du CO₂ pour l'obtention de carbonates cycliques de façon simple (Azzouz et al., 2013). Ces composés sont notamment des intermédiaires chimiques utilisés en pharmacie, en tant qu'électrolytes dans piles à combustible et dans la production des solvants, épaississants pour les cosmétiques et/ou des polycarbonates (Kinoshita et al., 2008), (Abbas- Alli G. Shaikh, 1996). Cette voie innovante permet à la fois d'écarter le procédé traditionnel basé sur le phosgène (très toxique et dangereux) et de réduire les coûts opératoires associés aux systèmes catalytiques complexes.

Aujourd'hui, l'information concernant la réaction de synthèse de carbonate cycliques à partir de CO₂ est limitée ou inexistante dans la littérature (données thermodynamiques, propriétés physico-chimiques, cinétiques de transfert de matière et de réaction). Ceci est indispensable pour l'industrialisation de la réaction.

De plus, l'un des défis des procédés de valorisation, est lié à l'utilisation directe du CO₂ issu des émissions gazeuses des procédés industriels. Ceci est dû principalement, au coût des étapes de purification des effluents gazeux et à la consommation énergétique qui rendent peu compétitive l'opération. Il est alors intéressant d'évaluer la faisabilité du procédé, en présence de mélanges gazeux issus de l'industrie. L'accent est porté sur deux cas de mélanges réels : un biogaz de méthanisation et un gaz issu de combustion.

Biogaz

Ce biogaz est une source d'énergie résultant de la méthanisation d'un procédé de dégradation de la matière organique en absence d'oxygène. Il est constitué principalement de méthane, de dioxyde de carbone et de traces d'oxygène.

Le biogaz est généralement utilisé pour la production d'électricité ou de chaleur et il peut également être utilisé pour la production de bio-méthane injecté directement dans le réseau du gaz naturel ou utilisé comme biocarburant.

La composition type du mélange est présentée sur le Tableau 0-1.

Tableau 0-1. Composition type de biogaz

Composé	CH ₄	CO ₂	O ₂
% Vol	50%	49%	1%

Gaz issu de combustion

Il s'agit d'un mélange typique issu d'une réaction de combustion. Il est composé de dioxyde de carbone, d'oxygène, d'azote et d'oxydes d'azote et soufre. Dans le Tableau 0- 2, une composition type du mélange est présentée.

Tableau 0- 2. Composition du gaz issu de la combustion

Composé	CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	NO ₂	H ₂ O
% Vol	10%	10%	80%	500 ppmv	1500 ppmv	saturation

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse, ont porté sur l'étude, la compréhension et la modélisation du captage et la valorisation chimique du CO₂ selon la voie d'activation mise en évidence. Cette démarche expérimentale approfondie a permis d'obtenir l'ensemble des informations et des données nécessaires pour une prochaine mise en œuvre industrielle.

Les travaux de recherche sont présentés en cinq chapitres.

Un premier chapitre d'introduction décrit l'état de l'art sur la valorisation du CO₂, notamment par synthèse organique. Les principales alternatives référencées dans la littérature sur la production des carbonates cycliques sont exposées ainsi que les diverses voies catalytiques disponibles aujourd'hui pour la synthèse de ces produits. Une description des principaux résultats concernant les travaux sur la nouvelle voie catalytique mise en évidence par le laboratoire COBRA est également présentée.

Le Chapitre 2 s'intéresse à l'étude thermodynamique du système biphasique gaz-liquide CO₂/époxyde au travers de la modélisation de l'équilibre gaz/liquide, indispensable pour la compréhension des interactions des phases du système et la modélisation des cinétiques.

L'étude de la cinétique du transfert de matière du système CO₂/épichlorohydrine est ensuite présentée au Chapitre 3 en examinant le comportement du transfert avec ou sans réaction chimique.

- Dans une première partie de ce chapitre, l'impact de la température, la vitesse d'agitation et les impuretés telles que le méthane sur l'absorption de CO₂ dans l'épichlorohydrine sont analysés.
- Dans une seconde partie, l'effet de l'ajout du catalyseur dans le système CO₂/épichlorohydrine sur la vitesse d'absorption est étudié afin de déterminer le régime réactionnel. Cette information est indispensable pour la modélisation de cinétiques chimiques ainsi que pour la sélection du contacteur approprié dans une perspective d'industrialisation de la réaction.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des conditions opératoires et à la modélisation de la cinétique de la réaction chimique. Trois mécanismes de réaction probables, incluant le mécanisme proposé par le laboratoire COBRA, sont étudiés pour la modélisation de la cycloaddition entre le CO₂ et l'épichlorohydrine catalysée par l'amine hétérocyclique 2-aminopyridine. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre les interactions chimiques entre les espèces, d'optimiser les conditions opératoires et de proposer une alternative simplifiée pour la modélisation des cinétiques complexes.

Enfin, une proposition de simulation du procédé sur Aspen Hysys est exposée dans le dernier Chapitre 5. Ceci avec pour objectif la future évaluation économique du procédé pour son industrialisation.

Chapitre 1. Etat de l'art sur la valorisation du CO₂

I. Le CO₂ comme matière première

L'utilisation du CO₂ dans différentes applications industrielles et dans l'obtention de nouveaux produits à haute valeur ajoutée, est actuellement considérée comme une alternative attractive d'un point de vue écologique dans la réduction des émissions gazeuses à effet de serre, mais aussi d'un point de vue économique pour les industries.

Le CO₂ comme source de carbone, est une option prometteuse qui repose sur l'idée de substituer les matières premières d'origine fossile pour l'obtention de produits à intérêt commercial. Ceci s'explique par le fait que le CO₂ est peu toxique, ininflammable et sa disponibilité est abondante. Depuis 1800, diverses technologies ont été conçues pour l'utilisation du CO₂ comme matière première telles que : la production d'acide salicylique développée en 1869 ou la synthèse d'Urée en 1922 (Aresta et al., 2013a). De plus, étant donné ses propriétés physico-chimiques avantageuses, il peut aussi être utilisé comme solvant.

Ce chapitre a pour objectif la présentation des différents aspects liés à l'utilisation du CO₂ comme matière première et plus particulièrement à la synthèse de carbonates cycliques à partir du CO₂ et d'époxydes.

I.1. Propriétés du CO₂

Le CO₂ est une molécule symétrique, de structure linéaire où l'atome de carbone présente l'état d'oxydation maximal (+4). Malgré ses doubles liaisons avec deux atomes d'oxygène lui donnant des caractéristiques polaires, le CO₂ reste une molécule apolaire en raison de sa symétrie (cf. Figure 1-1). En effet, le vecteur associé à la séparation de charge dans ces deux liaisons C=O présentent la même intensité mais en directions opposées. Toutefois, sa délocalisation de charge très élevée lui confère un fort moment quadripolaire.

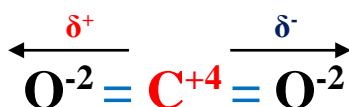


Figure 1-1. Représentation de la structure moléculaire du CO₂

La molécule présente alors une charge partiellement positive de par l'atome de carbone et une charge partiellement négative par rapport aux oxygènes (Pescarmona and Taherimehr, 2012). En raison de sa configuration, le CO₂ présente simultanément des caractéristiques électrophiles et nucléophiles. Par conséquent, son activation ou sa transformation est souvent effectuée à l'aide des systèmes comportant des caractéristiques nucléophiles et électrophiles (bifonctionnels). De plus, le CO₂ en conditions supercritiques ($T_c=31\text{ °C}$ et $P_c=7,38\text{ MPa}$), présente un excellent comportement comme solvant d'extraction (King and Bott, 2012).

I.2. Thermodynamique du CO₂

Le CO₂ est la molécule présentant la stabilité thermodynamique la plus importante des espèces neutres contenant des atomes de carbone ($\Delta G_f^\circ = -394,4\text{ kJ/mol}$). En effet, cette stabilité produit une molécule avec une très faible réactivité (Tolman, 2006).

La plupart des réactions qui utilisent le CO₂ comme réactif, sont endothermiques et nécessitent une quantité d'énergie qui dépend de l'état d'oxydation du produit, et/ou de leur barrières cinétiques (Metcalf et al., 2013), (Aresta et al., 2013b). Quelques réactions exothermiques commercialisées et développées aujourd'hui à l'échelle industrielle peuvent être citées telles que la production d'urée et d'acide salicylique.

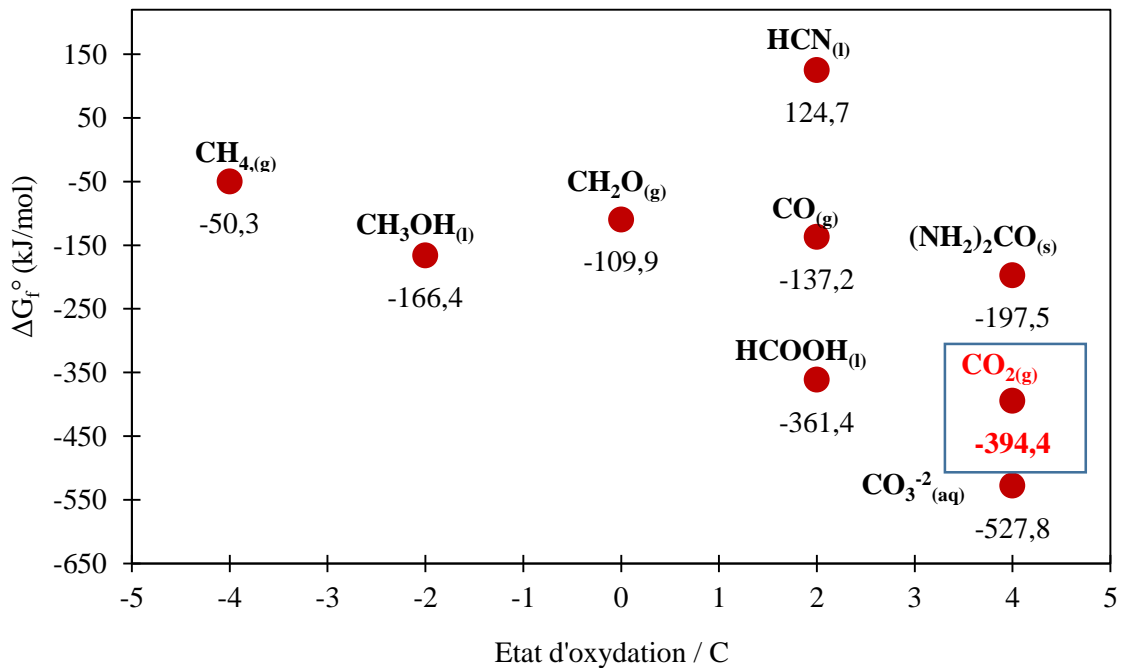


Figure 1-2. Energie libre de Gibbs en condition standard des espèces contenant un atome de carbone en fonction de l'état d'oxydation

La Figure 1-2, montre les variations des énergies libres de Gibbs dans des conditions standards avec l'état d'oxydation des espèces C/O ou C/H. Nous observons que la réduction du CO₂ en d'autres espèces nécessite l'apport d'énergie contrairement à une réaction où la conservation de l'état d'oxydation (+4) est garantie, nous parlons alors de fonctionnalisation. Dans la plupart des cas, les réactions dérivées de ce dernier sont thermodynamiquement favorables.

La transformation du CO₂ repose sur les alternatives suivantes (Sakakura et al., 2007):

- Utilisation de matières premières à haute énergie libre, telles que l'hydrogène ou des composants insaturés pour favoriser les réactions exothermiques (cf. Figure 1-3).
- Synthèse de composés avec un faible niveau d'énergie, c'est-à-dire des états d'oxydation élevés, comme les carbonates.
- Utilisation d'énergie supplémentaire comme la lumière ou l'électricité pour la modification de l'état d'oxydation du CO₂.

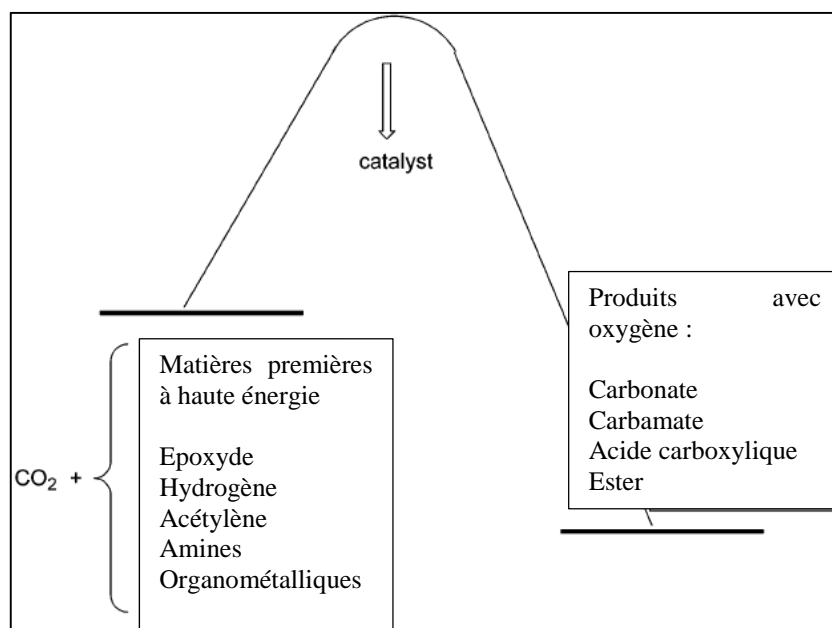


Figure 1-3. Options de transformations de CO₂

Ces options ont pour but d'obtenir des produits chimiques soit au travers de l'insertion du CO₂ dans des molécules à haute énergie libre ou soit au travers de la réduction du CO₂ en utilisant de l'énergie sous forme de chaleur ou d'électrons. Cette dernière option, doit être examinée avec attention du point de vue de la consommation et du coût énergétique. Il est important donc, que cette énergie ne soit pas issue des combustibles fossiles pour pouvoir être considérée comme une solution durable.

II. Valorisation du CO₂

Aujourd'hui, trois voies de valorisation sont distinguées pour l'utilisation du CO₂. Deux d'entre elles (valorisation biologique et chimique), concernent la transformation de la nature du CO₂ pour l'obtention de produits à haute valeur ajoutée. L'autre option considère l'utilisation directe de cette molécule à travers la valorisation physique, notamment dans l'industrie du pétrole (Ademe, 2010). La Figure 1-14 présente un résumé de ces voies.

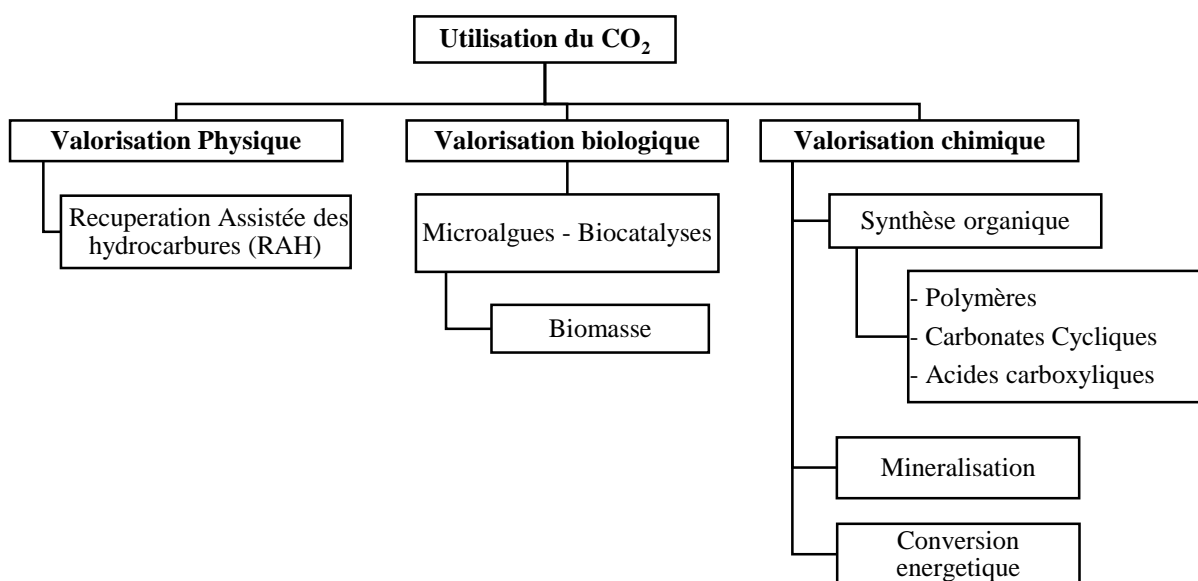


Figure 1-4. Voies de valorisation du CO₂

A l'heure actuelle, seulement 207 Mt/an de CO₂ sont utilisées par l'industrie chimique et environ 40 Mt/an par l'industrie pétrolière, ce qui représente environ 0,6% des émissions produites en CO₂ (Aresta et al., 2016). La plupart du CO₂ est destinée à la production d'urée, carbonates inorganiques et pigments (cf. Figure 1-5). Néanmoins, au regard du potentiel économique des voies de valorisation, ce chiffre devrait augmenter favorablement dans les prochaines années.

Les différentes options de valorisation de CO₂, ont été étudiées depuis quelques années et certaines d'entre elles, font déjà l'objet de développements industriels. C'est le cas de la récupération assistée des hydrocarbures (RAH) qui utilise la plupart du temps le CO₂ stocké de façon naturelle (Ademe, 2010).

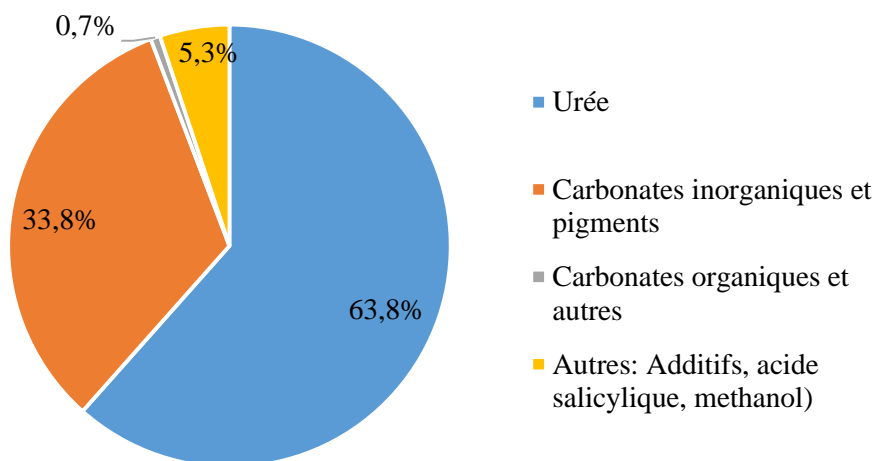


Figure 1-5. Distribution de l'utilisation industrielle du CO₂ (Aresta et al., 2016), (Aresta and Dibenedetto, 2007)

Le potentiel de valorisation du CO₂ est porté surtout sur la voie chimique. Diverses applications peuvent conduire à l'obtention de produits comme les polycarbonates ou carbonates cycliques largement utilisés dans l'industrie de polymères (Adhikari et al., 2014). Cependant, la conversion de CO₂ en composés chimiques organiques implique généralement des réactions endothermiques ou de basse réactivité qui ont besoin de molécules hautement réactives ou de catalyseurs.

Dans les prochaines sections quelques généralités et exemples sur les différents types de valorisation sont abordés.

II.1. Valorisation physique

Lorsque l'on considère la valorisation physique du CO₂, la molécule ne subit aucune transformation. Etant donné les propriétés physiques du CO₂, il peut être utilisé dans deux contextes différents : la récupération assistée des hydrocarbures (RAH) ou des applications industrielles (solvants ou boissons gazeuses par exemple).

II.1.1. Récupération assistée des hydrocarbures (RAH)

La RAH consiste à injecter du CO₂ dans des conditions supercritiques dans les réservoirs de pétrole ou de gaz naturel pour améliorer l'extraction de ces derniers. Les propriétés physico-chimiques du CO₂ supercritique ($T > 31^{\circ}\text{C}$, $P > 74 \text{ bar}$) permettent en effet de diminuer la viscosité du pétrole brut favorisant son extraction (cf. Figure 1-6).

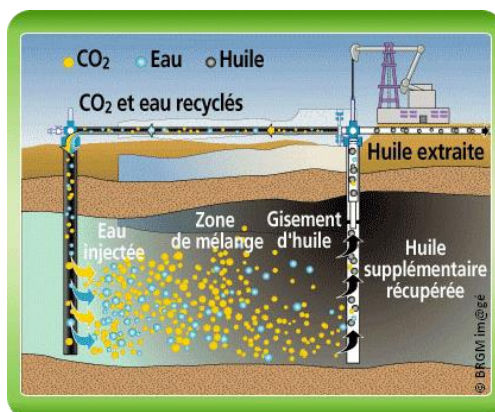


Figure 1-6. Principe de la RAH (Captage/Stockage/ Valorisation du CO₂-Club CO₂, 2011)

L'utilisation de CO₂ pour la RAH existe depuis plusieurs années et permet d'augmenter le rendement d'extraction de 10 à 30%. La plupart du CO₂ utilisé dans ce procédé provient essentiellement de réservoirs naturels. Toutefois, la valorisation du CO₂ permettrait de réutiliser le CO₂ capté des fumées industrielles pour son implémentation dans la RAH sans complications majeures.

Entre 0,24 et 0,42 tonnes de CO₂ sont nécessaires pour la récupération d'un baril, ce qui représente environ 1,7 à 3,0 tonnes de CO₂ par tonne de pétrole. Aujourd'hui, il est estimé une consommation mondiale de CO₂ de l'ordre de 72 millions de tonnes par an pour la RAH (76% de ressources naturelles) (RECORD, 2014).

Cette application est majoritairement employée aux Etats Unis où en 2008, 56 millions de tonnes de CO₂ ont été utilisées, dont 83% proviennent de ressources naturelles (Ademe, 2010).

II.1.2. Applications industrielles

Le CO₂ requis pour les applications industrielles doit avoir une pureté assez élevée (99,99%), puisqu'il est utilisé notamment dans l'industrie agro-alimentaire ou comme réfrigérant. Il est utilisé étant donné ses propriétés physico-chimiques comme solvant et acide.

Dans cette alternative, l'utilisation du CO₂ issu de fumées industrielles présente certaines contraintes liées principalement aux niveaux de pureté requise dans l'industrie alimentaire et la possible modification des propriétés physico-chimiques par la présence des impuretés, lorsqu'il est utilisé comme réfrigérant (Ademe, 2010).

II.2. Valorisation biologique

Dans ce domaine, le captage et la valorisation du CO₂ peut être obtenu à partir des organismes photosynthétiques tels que les algues et microalgues. L'intérêt repose sur la production de biomasse avec un contenu important de protéines, de lipides et de cellulose. Les proportions de ces composés varient en fonction de l'espèce de microalgue utilisée. La biomasse est alors utilisée dans différentes applications :

- Produit à haute valeur ajoutée : polyols, polymères, iso-cyanates, fibres, plastiques, nourriture animale, pesticides.
- Biocarburants : biodiésel ou éthanol.
- Traitement de l'eau.

La production d'algues au niveau mondial bénéficie d'un fort potentiel d'exploitation et est en croissance depuis les années 1950-1980 (Tapie and Bernard, 1988), (Spolaore et al., 2006). Généralement la culture de microalgues est réalisée soit en bassins ouverts soit en photobioréacteurs, chacun avec des spécificités technologiques bien particulières.

Dans le premier système, la principale problématique repose sur la nécessité d'utiliser de grandes étendues pour la culture de ces espèces. Par contre pour les photobioréacteurs, la difficulté réside dans les coûts d'investissement (CAPEX) et les coûts opératoires (OPEX) élevés (Borowitzka, 1999), (Chen et al., 2011).

L'utilisation de fumées est envisageable dans cette alternative, étant donné la capacité d'adaptation de microalgues et d'algues. Toutefois, il a été démontré que la présence de polluants tels que les NO_x et les SO_x induisent l'inhibition de la croissance des microorganismes à cause de l'acidification du milieu (Cheah et al., 2015).

II.3. Valorisation chimique

L'utilisation du CO₂ comme réactif chimique est un champ d'étude assez important. Le grand nombre des possibilités de transformation de CO₂ constitue aujourd'hui un enjeu majeur pour la recherche. Le principe consiste à synthétiser des molécules à haute valeur ajoutée en partant d'une molécule très stable thermodynamiquement.

La conversion du CO₂ peut avoir lieu à partir de deux principes :

- Le premier, porte sur la fonctionnalisation de la molécule avec des nouvelles liaisons covalentes (C-O, C-N, C-C).
- La seconde consiste en la réduction chimique vers des états plus riches en énergie.

La Figure 1-7 présente de manière générale les différentes alternatives de valorisation chimique de CO₂ à partir des deux principes décrit précédemment.

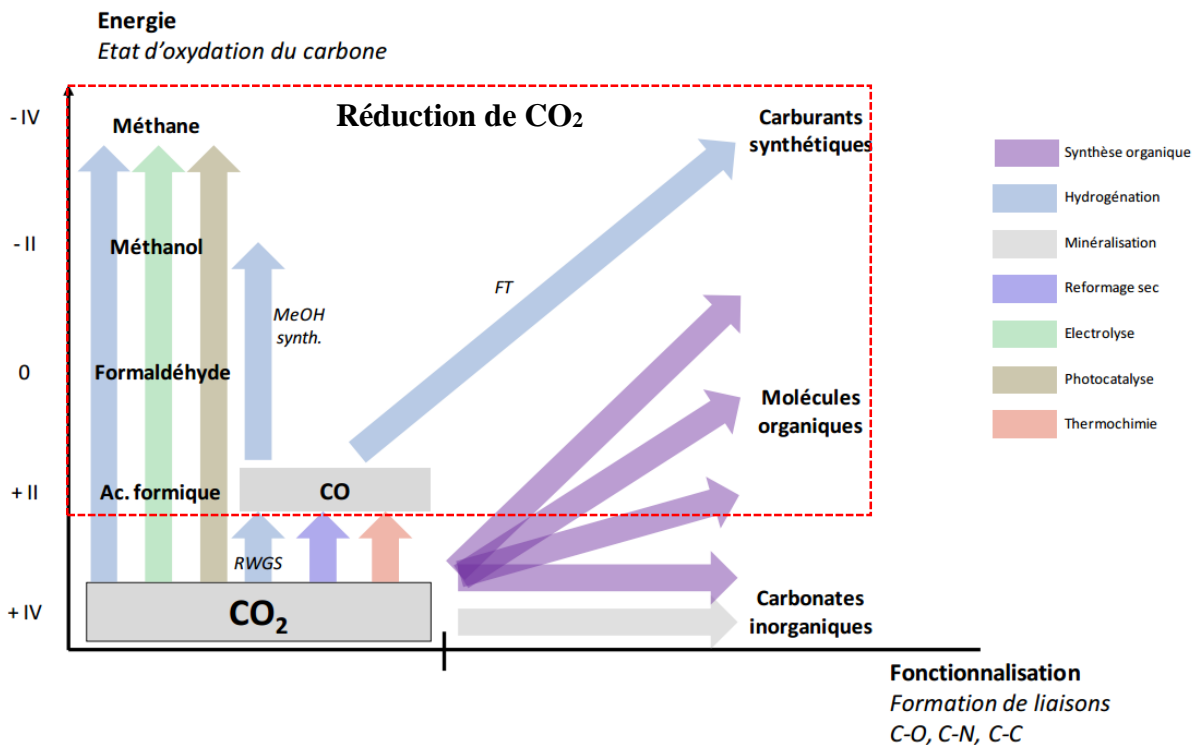


Figure 1-7. Filières de valorisation chimique du CO₂ - RWGS : Reverse water gas shift – FT : Fischer – Tropsch – MEOH synth. : synthèse de méthanol. (Ademe et al., 2014)

La fonctionnalisation présente l'avantage d'utiliser l'apport énergétique provenant des espèces chimiques qui réagissent avec le CO₂ et non de sources externes contrairement à la valorisation par réduction chimique. Dans cette première catégorie, il est possible de trouver notamment la synthèse organique et la minéralisation.

Quelques exemples des transformations possibles du CO₂ sont résumés dans la Figure 1-8. La synthèse d'alcools ou d'hydrocarbures est un exemple des produits obtenus par la réduction chimique de CO₂. Les principaux procédés utilisés pour obtenir ces produits, sont l'électro-réduction, la photo réduction ou des technologies telles que l'énergie thermique, solaire ou les

plasmas (Olajire, 2013), (Aresta et al., 2013b). Le défi est de trouver les moyens appropriés pour la génération d'énergie et de réduire les coûts associés à la production.

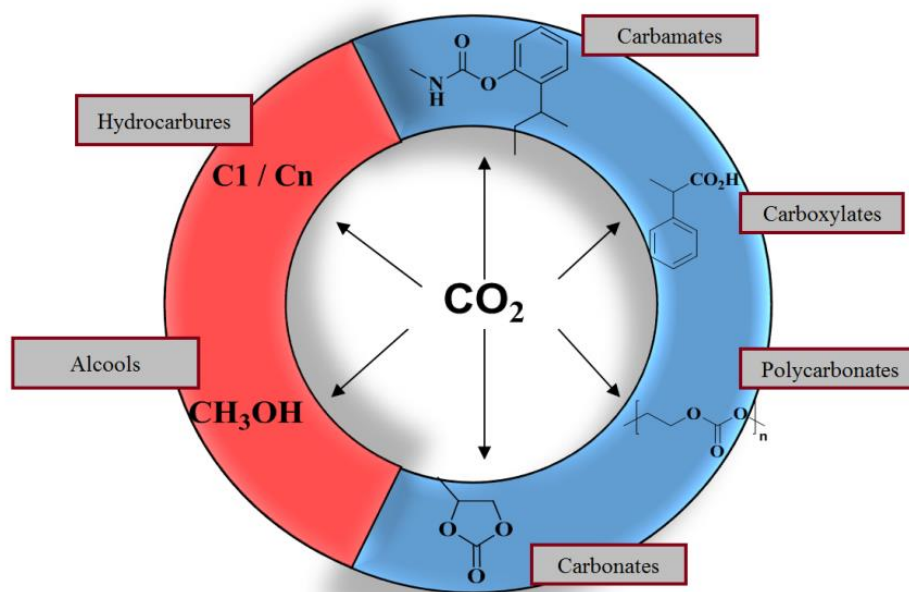


Figure 1-8. Transformation du CO₂ par voie chimique - Transformations énergétiques : Alcools, hydrocarbures - Transformations de basse énergie : Carbamates, carboxylates, polycarbonates et carbonates (Basé sur Arakawa et al., 2001)

En revanche, quelques exemples de fonctionnalisation consistent à synthétiser des produits commercialisables tels que les carbamates, carboxylates, carbonates cycliques, polycarbonates, etc.

Une brève description des alternatives de transformation chimique regroupées en trois catégories est présentée ci-après : conversion par réduction chimique, fonctionnalisation par minéralisation et par synthèse chimique.

II.3.1. Réduction chimique de CO₂

Dans cette alternative, la transformation du CO₂ est obtenue par l'apport d'une quantité d'énergie externe, telles que l'énergie thermique, électrique ou photonique. Cette énergie permet la conversion du CO₂ en d'autres molécules hydrocarbonées, ayant des états plus riches en énergie, tels que C₁ ou C_n (Ademe et al., 2014), (Aresta et Dibenedetto, 2007). Il s'agit dans ce cas de réactions endothermiques

Malgré l'apport d'énergie, l'utilisation de CO₂ comme source de carbone pour la synthèse de produits tels que les combustibles (gaz de synthèse), le méthanol, l'acide acétique ou l'acide formique semble opportune par comparaison avec les voies traditionnelles. Ces dernières sont légèrement moins efficaces et avec des contraintes énergétiques plus importantes même si elles sont basées sur l'utilisation de sources de carbone présentant un état d'oxydation plus faible (charbon, GNL ou HC) (Aresta and Dibenedetto, 2007). Quelques exemples concernant les procédés de réduction chimique du CO₂ sont présentés sur la Figure 1-9.

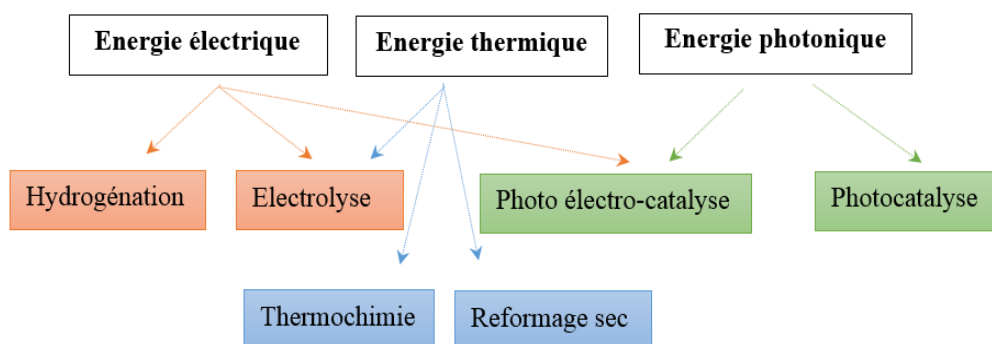


Figure 1-9. Energie externe nécessaire pour les filières de la valorisation énergétique

II.3.2. Fonctionnalisation par minéralisation

La minéralisation concerne la production de carbonates inorganiques par conversion chimique du CO₂ à partir d'une réaction de carbonatation. Afin que la réaction puisse avoir lieu, des composés tels que des oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO), ou des sels (NaCl, CaCl) sont utilisés comme réactifs. L'intérêt de cette voie repose sur la réutilisation éventuelle des résidus des industries cimentières, minières et/ou énergétiques pour l'obtention des réactifs principaux ainsi qu'à la capacité de valorisation du CO₂ (Ademe, 2010).

Aujourd'hui plusieurs paramètres tels que l'amélioration des cinétiques de réactions, la diminution de la consommation énergétique et les températures de réaction sont des aspects clés à prendre en compte pour considérer la minéralisation comme voie de valorisation de CO₂.

II.3.3. Fonctionnalisation par synthèse organique

Dans cette branche la production de composés organiques est le résultat d'une réaction chimique avec le CO₂ généralement en présence d'un catalyseur. A ce jour, il existe déjà des procédés de synthèse organique à l'échelle industrielle qui utilisent le CO₂ comme matière

première. C'est le cas des procédés de production d'urée et d'acide salicylique (Ademe et al., 2014).

Selon Aresta et al., (2016), environ 207 Mt/an de CO₂ (environ 0,63% des émissions mondiales de CO₂), sont utilisées principalement dans la production d'urée, d'acide salicylique et de carbonates inorganiques. L'urée par exemple, est un composé particulièrement attractif dans la production de fertilisants et dans l'industrie des moteurs.

Actuellement, le procédé breveté par Snamprogetti qui utilise le stripage à l'ammonium (Rescalli, 1994), et le procédé breveté par Stamicarbon qui utilise le stripage au CO₂ (Van, 1955), se partagent 70% du marché de production d'urée (Quadrelli et al., 2011). D'autre part, l'acide salicylique et ses dérivés sont synthétisés par le procédé Kolbe-Schmitt (Hunt et al., 1958), (Kolbe, 1860) et ses principales applications se trouvent dans l'industrie pharmaceutique.

Bien que les productions d'urée et d'acide salicylique soient très importantes, l'état d'exploitation actuel très développé de ces deux filières et le potentiel de croissance vis-à-vis de la capacité de valorisation du CO₂, sont limités. Ceci est dû à la saturation des marchés qui existe depuis plus de 100 ans, dont les possibilités d'exploitation sont presque épuisées (Ademe et al., 2014).

Néanmoins, d'autres alternatives de valorisation sont en phase exploratoire ou de recherche avec des projections assez intéressantes pour les années à venir. Le Tableau 1-1 présente un résumé de quelques options de synthèse organique et leur niveau de maturité actuel (Ademe et al., 2014), (Wilson et al., 2015).

La synthèse de carbonates organiques ou polycarbonates constitue une voie de valorisation satisfaisante avec un large domaine d'application en différents secteurs de la recherche et de l'industrie. Au cours des dernières années, les chercheurs se sont ainsi intéressés à l'exploitation et l'amélioration de ces voies en raison de leur potentiel commercial dans le domaine pharmaceutique, l'industrie de cosmétiques, production de polymères, etc. (Aresta et al., 2016), (Aresta and Dibenedetto, 2007). (Voir sections III et IV).

Les carbonates organiques sont obtenus à partir des deux voies de synthèses : en faisant intervenir des alcools pour l'obtention de carbonates linéaires ou des époxydes pour la synthèse

de carbonates cycliques. Les polycarbonates pour leur part sont obtenus directement à partir des époxydes ou par polymérisation de carbonates.

Tableau 1-1. Produits de synthèse à partir du CO₂ (Ademe et al., 2014)

Composé organique	Voie réactionnel	Maturité du procédé
Urée	<u>Bosch–Meiser</u> $2NH_3 + CO_2 \rightarrow CH_4N_2O + H_2O$	Commercial
Acide salicylique	<u>Kolbe-Schmitt</u> $C_6H_5OH + CO_2 \xrightarrow{NaOH} C_7H_6O_3$	Commercial
Acide carboxyliques	<u>Carboxylation</u> $CH_4 + CO_2 \rightarrow C_2H_4O_2$	Exploratoire
Carbonate organiques linaires	<u>Carboxylation d'alcool</u> $2CH_3OH + CO_2 \rightarrow C_3H_6O_3(DMC) + H_2O$ <u>Alcoolyse d'urée</u> $2C_nH_{2n+1}OH + CH_4N_2O \rightarrow C_3H_6O_3(DMC) + 2NH_3$	Exploratoire Laboratoire
Polycarbonate polyols	<u>Copolymérisation de CO₂ et époxydes</u> $C_nH_{2n}O + CO_2 \rightarrow Polyol$	Pilote Démonstration
Carbonates organiques cycliques	<u>Cycloaddition de CO₂ et époxydes</u> $C_nH_{2n}O + CO_2 \rightarrow C_{n+1}H_{2n}O_3$	Démonstration Commercial
Carbamates	R_2NH (amines) + CO ₂ → R ₂ NCO ₂ ⁻ + H ⁺	Exploratoire

III. Les projets de transformation de CO₂ dans le monde

Etant donné l'importance de la réutilisation du CO₂ dans la réduction des émissions des gaz à effet de serre, plusieurs projets de recherche sur la valorisation chimique ont été développés au niveau mondial.

III.1. Distribution de l'utilisation du CO₂

Selon le rapport de l'Ademe et al., (2014) environ 40% des projets de recherche portant sur la valorisation chimique de CO₂ sont conduits actuellement par les Etats-Unis, suivi de l'Allemagne et la France.

La plupart de ces projets portent directement sur la synthèse organique (27%), la minéralisation (22%) et/ou l'hydrogénation (22%), dû à son potentiel de croissance dans le marché et le peu de contraintes techniques pour son industrialisation à court terme (Wilson et al., 2015).

La Figure 1-10 présente les pourcentages de distribution des projets de valorisation chimique de CO₂ dans le monde.

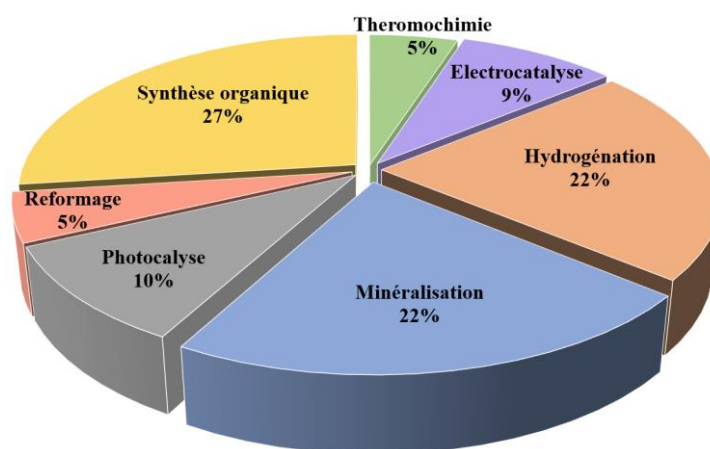


Figure 1-10. Projets de valorisation du CO₂ (Ademe et al., 2014)

Bien que les Etats-Unis couvrent un pourcentage assez important des projets de recherche, depuis quelques années plusieurs projets sur l'utilisation du CO₂ sont impulsés par la Commission Européenne à travers des programmes comme *Horizon 2020* ou *Horizon Prize 2020*.

Ces programmes cherchent de manière conjointe la promotion et le financement des idées, produits ou projets innovants permettant la réduction des émissions de CO₂

(European Commission, 2016). D'ici 2020, les émissions de gaz à effet de serre provenant de l'Union Européenne doivent être réduites par rapport aux taux des années 1990 d'environ 20% et en 2030 de 40%.

III.2. Applications industrielles

Du point de vue industriel, la principale difficulté dans la mise en œuvre des projets de valorisation de CO₂ se trouve autour du faible niveau de maturité des procédés ou encore des coûts de mise en œuvre très onéreux. Ceci se traduit principalement dans un problème de rentabilité liée aux coûts de production des produits issus de CO₂ comparé à leur prix en vigueur sur le marché ainsi qu'à la limitée offre et demande (Ademe et al., 2014). C'est pourquoi, le positionnement commercial des différentes alternatives de valorisation du CO₂ doit encore surmonter quelques verrous techniques, économiques et environnementaux

Néanmoins, nous pouvons citer quelques compagnies qui disposent aujourd'hui de procédés commerciaux de valorisation chimique de CO₂ (Wilson et al., 2015) :

- *Carbon 8 systems* est une compagnie anglaise qui utilise le CO₂ dans un procédé breveté, basé sur le principe de carbonatation accélérée pour le traitement de déchets industriels et sols contaminés (Fernandez Bertos et al., 2004), (Hills, 1997). Ceci permet l'obtention de nouveaux produits ou la disposition plus simple des déchets.
- *Carbon Recycling International* est une compagnie islandaise qui produit du méthanol à partir de CO₂, d'hydrogène et d'énergie géothermique. Aujourd'hui cette compagnie produit environ 4000 t/an de méthanol.
- *CCm Research* est une compagnie anglaise qui produit l'énergie à partir de déchets industriels. Le CO₂ provenant de la combustion du biogaz est d'abord capté à l'aide des matériaux cellulosiques et un composé aminé, puis valorisé en produits à haute valeur ajoutée tel que les fertilisants (Hammond, 2014).
- *Covestro* est une compagnie allemande qui produit des polycarbonates (polyols et polyuréthanes) à partir du CO₂.
- *Novomer* est une compagnie américaine qui produit des polymères à partir du CO₂ et d'époxydes.

IV. Production de carbonates cycliques

Aujourd'hui, un intérêt particulier est porté sur la production industrielle de carbonates cycliques. Ces produits à haute valeur ajoutée sont disponibles sur le marché depuis plus de 60 ans et ils sont utilisés principalement dans la synthèse des polymères et de solvants mais aussi dans différentes applications de l'industrie chimique et pharmaceutique (Cooper et al., 1952).

Deux voies de synthèse sont connues pour leur production. La première implique l'utilisation du phosgène qui malgré sa toxicité permet d'obtenir d'excellents rendements. La seconde utilise le CO₂, en présence d'un époxyde et un catalyseur.

IV.1. Le marché des carbonates cycliques

Les carbonates cycliques sont des substances d'intérêt particulier pour l'industrie. Quelques propriétés comme leur point d'ébullition élevée, leur basse toxicité et leur haute résistance permettent leur utilisation dans différents applications (Werner and Tenhumberg, 2014), (North et al., 2011), (Castro-Osma et al., 2012):

- Utilisation comme solvants aprotiques polaires
- Electrolytes dans les batteries ion-lithium
- Intermédiaires pour l'obtention de polycarbonates
- Synthèse de produits pharmaceutiques
- Agrochimie
- Agents alkylants
- Production de plastiques
- Applications biomédicales
- Chimie fine : esters de carbonates, glycols, carbamates, pyrimidines, purines, (Abbas-Alli G. Shaikh, 1996)

Par ordre d'importance, les principaux carbonates cycliques disponibles au niveau commercial et qui présentent un grand nombre d'applications sont : le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de styrène, le carbonate de glycidol et le carbonate d'épichlorohydrine.

Les carbonates de propylène et d'éthylène par exemple sont utilisés comme solvants à haut point d'ébullition (respectivement 516 K et 520 K) dans la synthèse de lignine, cellulose, esters,

nylon et PVC (Polychlorure de vinyle). Ils sont aussi employés dans la production des fibres polyacryliques et des peintures grâce à leur pouvoir comme dissolvant (Xiaoding and Moulijn, 1996). Quelques réactions chimiques concernant l'utilisation de carbonates cycliques sont présentées sur la Figure 1-11.

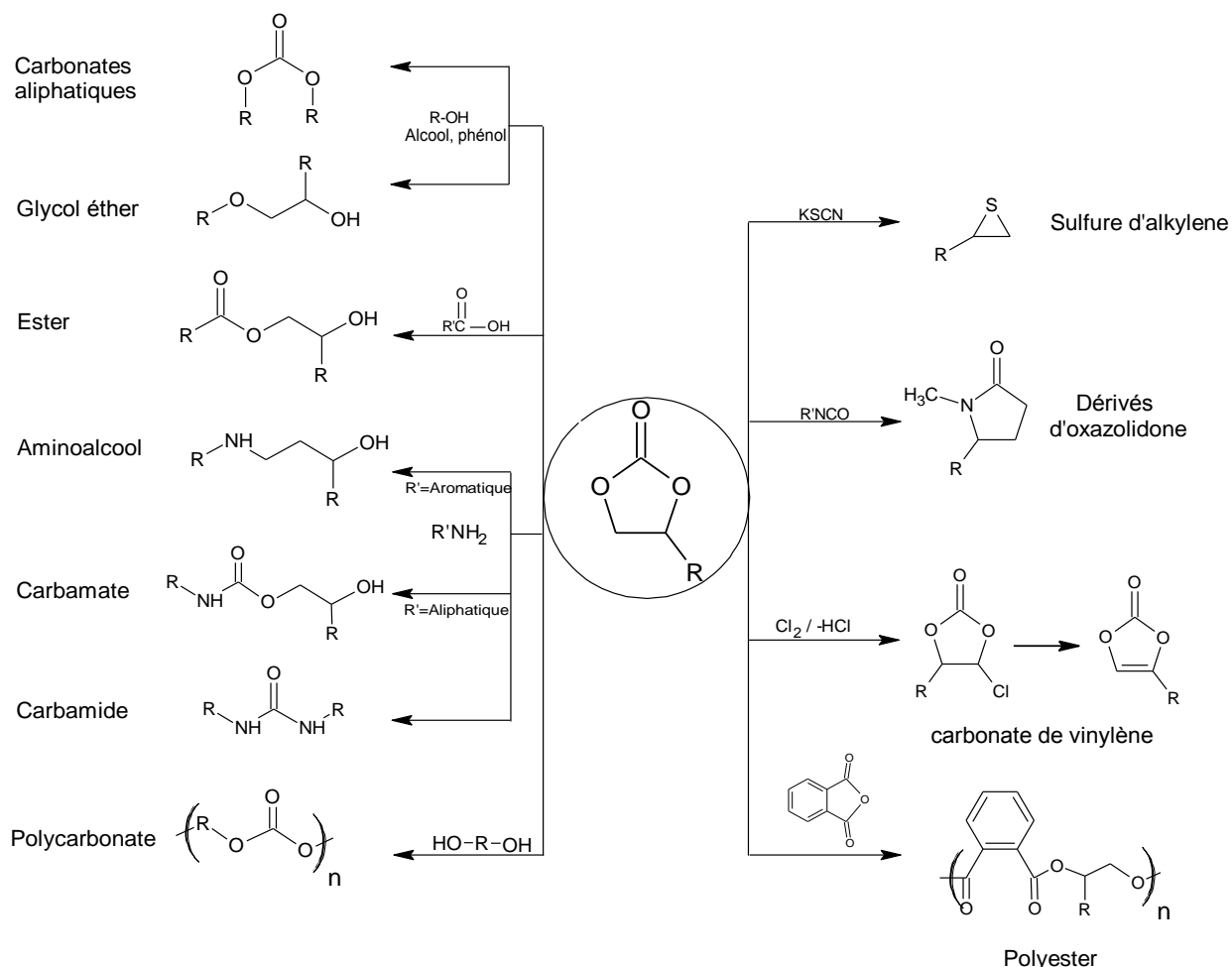


Figure 1-11. Réactions basées sur les carbonates cycliques (Aresta and Giorgio, 1987)

Actuellement le marché de carbonates cycliques est estimé à environ 0,16 Mt/an (Omae, 2012). Toutefois un grand potentiel d'expansion est envisagé pour les prochaines années (environ 2Mt/an) (Aresta et al., 2013a), (Aresta et al., 2016).

Les producteurs les plus importants des carbonates cycliques se trouvent aux Etats-Unis avec les sociétés Arco, Dow Chemicals, Huntsman Corp. et Texaco qui couvrent la plupart de la production. La société Huntsman Corp. est positionnée comme premier producteur mondial de carbonates cycliques avec ses filiales en France, Allemagne et États-Unis qui

approvisionnent le marché avec environ 100 kt/an; suivi par BASF dans l'union Européenne avec près de 40 kt/an (Aresta, 2003).

La presque totalité des carbonates cycliques est synthétisée à partir de la voie du phosgène et seul un petit pourcentage avec le procédé alternatif de la cycloaddition.

L'un des principaux intérêts de la production de carbonates cycliques réside dans la valeur ajoutée au CO₂ traité. La Figure 1-12, établit une analyse du marché à partir du volume potentiel valorisable de CO₂ et la valeur du produit. Cependant, si les carbonates cycliques représentent une petite partie du marché mondial, leur prix de vente moyen tend vers une haute rentabilité économique. Ce qui permet potentiellement d'attirer l'industrie et la recherche vers ce domaine.

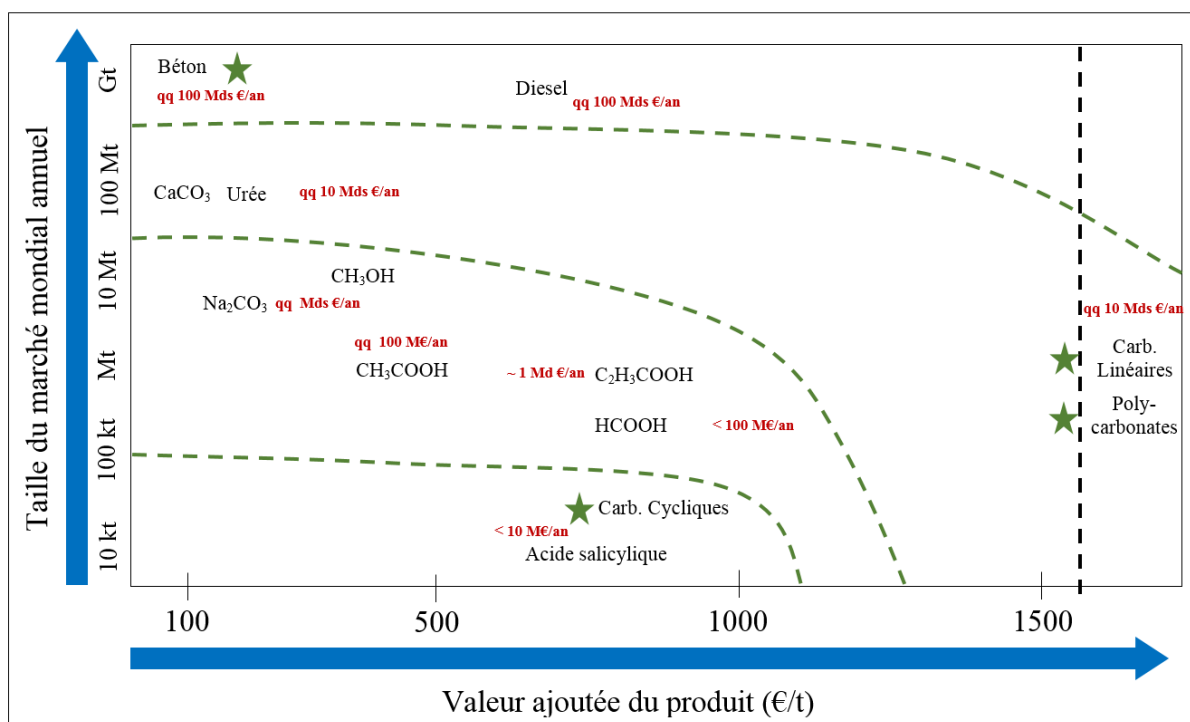


Figure 1-12. Marché et valeurs ajoutée des produits résultants de la valorisation de CO₂
(Ademe et al., 2014)

Cette figure issue d'un rapport de l'ADEME (Ademe et al., 2014), indique en rouge la valeur du marché (volume/prix) et en étoile le caractère vert du produit considéré. Ce dernier aspect peut avoir un impact assez important si l'on considère la dynamique actuelle de la chimie verte et les tendances vers la production durable et écologique. En conséquence les carbonates cycliques évoluent dans une dynamique favorable du marché et des développements futurs.

IV.2. Production traditionnelle par phosgénation

Depuis sa découverte en 1833, la phosgénation d'alcools est devenue le procédé conventionnel pour la synthèse des carbonates cycliques (Senet, 1997), (Aresta et al., 2003), (Fukuoka et al., 2003). Ceci s'explique notamment par la simplicité et l'efficacité de cette méthode qui est développée en une ou deux étapes en fonction du produit final désiré.

La réaction en deux étapes permet l'obtention de différents types de carbonates : asymétriques, cycliques et linéaires. En revanche, la réaction en une seule étape est spécifique de la synthèse de carbonates symétriques (Abbas-Alli G. Shaikh, 1996).

De manière générale, dans ce type de réaction des composants aliphatiques ou aromatiques avec des groupements hydroxyles sont dissous dans un solvant (dichlorométhane, chloroforme, benzène ou toluène) avec un excès de pyridine qui agit comme accepteur d'acide. Ce mélange réagit ensuite avec le phosgène à température ambiante vers un intermédiaire réactif donnant le carbonate cyclique (cf. Figure 1-13).

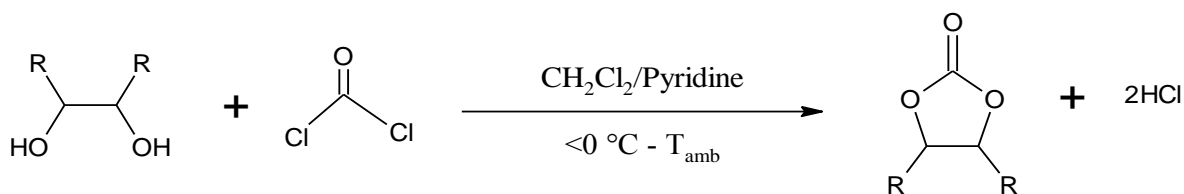


Figure 1-13. Réaction globale de phosgénation

Deux lavages avec une solution diluée d'acide chlorhydrique et un lavage à l'eau sont nécessaires pour neutraliser l'excès de pyridine et éliminer le sel formé par l'addition d'acide chlorhydrique. Le carbonate est obtenu par distillation ou recristallisation dans un solvant adapté (Abbas-Alli G. Shaikh, 1996).

Cette réaction aboutit à d'excellents rendements et taux de conversion (>87%) (Burk and Roof, 1993), (Choppin and Rogers, 1948), mais plusieurs problèmes existent. D'abord, le procédé utilise des composants très dangereux et toxiques pour la santé comme le phosgène, la pyridine et le chloroforme. Puis, il est également nécessaire d'effectuer des opérations de séparation et purification pour la récupération du produit d'intérêt (neutralisation de l'excès de pyridine et élimination et disposition du sel formé).

V. Synthèse de carbonates cycliques par cycloaddition époxyde/CO₂

L'activation du CO₂ par cycloaddition utilise des époxydes en présence d'un catalyseur afin d'obtenir des carbonates cycliques. Cependant en fonction du catalyseur utilisé, de l'encombrement stérique de l'époxyde et des conditions opératoires, des polycarbonates peuvent aussi être synthétisés à partir de ces réactifs (cf. Figure 1-14).

A l'échelle industrielle la voie de cycloaddition de CO₂ a été mise en œuvre depuis les années 1950 en utilisant des systèmes catalytiques constitués de sels d'ammonium quaternaire (Lichtenwalter and Justin, 1956), (Peppel, 1958), (McClellan, 1959), (Clements, 2003).

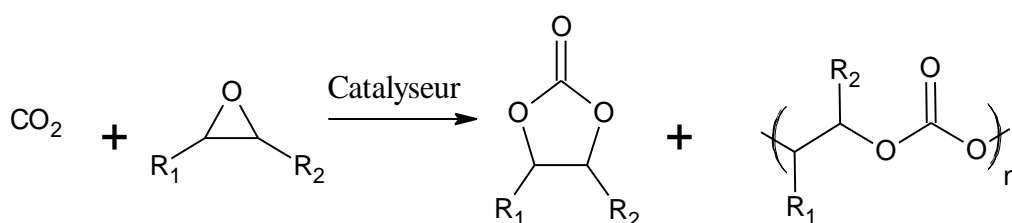


Figure 1-14. Réaction de synthèse de carbonates cycliques et polycarbonates

Toutefois, la réaction doit être conduite à haute pression (70-100 bar) et à haute température (100-200 °C) pour avoir des bons rendements ce qui grève la rentabilité du procédé (Srivastava et al., 2005a).

Les technologies de synthèse existantes sont encore limitées et avec des coûts économiques importants qui ne sont pas surmontés à cause de la faible production de carbonates cycliques (100 kt/an) (North et al., 2010a). Ce sont principalement les conditions opératoires qui élèvent les prix du procédé. Pour la réduction des coûts, des systèmes catalytiques performants doivent être développés et mis en place vu qu'une progression de la demande de carbonates cycliques est envisagée dans les prochaines années (Aresta et al., 2016), (North et al., 2010b).

En effet, l'une des problématiques souvent rencontrées avec la réaction de cycloaddition est la nécessité d'utiliser des solvants organiques avec les catalyseurs développés récemment pour accélérer l'activation du système (Xiong et al., 2013). De plus, ces catalyseurs sont généralement constitués d'espèces métalliques et/ou complexes organiques très chers et de manipulation difficile rendant le procédé peu rentable.

Le rôle du système catalytique est d'activer la réaction à partir de son interaction avec le CO₂, l'époxyde ou les deux simultanément. Dans le cas du CO₂, le catalyseur doit avoir la capacité d'attaquer la molécule soit de façon nucléophile sur l'atome de carbone soit électrophile sur l'atome d'oxygène. Le catalyseur doit alors disposer de deux sites actifs pour favoriser la réaction. Une fois le CO₂ activé, une interaction avec l'époxyde a lieu pour la formation du produit.

L'activation de l'époxyde par le catalyseur, a lieu généralement par l'interaction entre l'atome d'oxygène et un acide de Lewis suivi par une attaque nucléophile qui permet l'ouverture du cycle. Cette nouvelle structure plus active incorpore le CO₂ pour la formation du carbonate cyclique (cf. Figure 1-15) (Pescarmona and Taherimehr, 2012). La section VII, présente plus en détail, les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature pour la réaction.

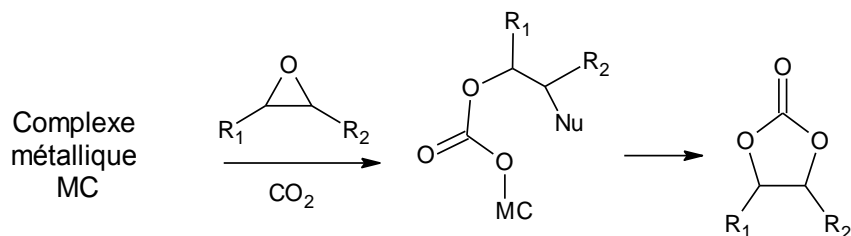


Figure 1-15. Exemple de mécanisme d'activation de l'époxyde par interaction avec un complexe métallique. Nu est un nucléophile issu du complexe métallique ou d'un co-catalyseur

Les principaux avantages de la réaction de cycloaddition se trouvent dans l'utilisation directe du CO₂ qui est un composé économique et renouvelable permettant alors de synthétiser des carbonates à partir d'une voie durable (Srivastava et al., 2005a).

V.1. Les époxydes dans la production de carbonates cycliques

Les époxydes sont des composants chimiques qui contiennent un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone (Figure 1-16). L'électronégativité de l'atome d'oxygène ainsi que son énergie libre permet l'activation du CO₂ de façon simple.

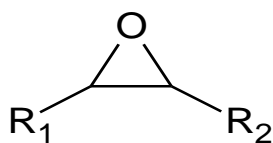


Figure 1-16. Structure chimique de l'époxyde

Ces composés sont obtenus industriellement à partir de l'époxydation d'alcènes. Des époxydes tels que l'épichlorohydrine peuvent également être synthétisés par la chloration du glycérol. Ci-après nous présentons brièvement les voies de synthèses des époxydes ainsi que l'influence de sa nature chimique sur la synthèse de carbonates cycliques.

V.1.1. Epoxydation d'alcènes

L'époxydation d'alcènes consiste à fonctionnaliser des hydrocarbures à l'aide agent électrophile avec une liaison oxygène. L'oxydation de l'alcène permet de former des éthers cycliques dans lesquels les deux atomes de carbone liés par double liaison se relient tous les deux à l'oxygène. Plusieurs agents oxydants peuvent être utilisés tels que : les peracides, le peroxyde d'hydrogène ou halogénohydrines (Wiley-VCH, 2014).

V.1.2. Chloration du glycérol

Le glycérol est un sous-produit de la production de biodiesel qui peut être utilisé pour l'obtention d'épichlorohydrine. Le procédé a été implémenté pour la première fois de façon industrielle en 2003 par le groupe Solvay (Krafft et al., 2013).

L'épichlorohydrine est produite en deux étapes (cf. Figure 1-17) :

- Chloration du glycérol à partir de l'acide chlorhydrique qui produit le dichloropropanol comme produit intermédiaire. La réaction est menée à une température de 110 °C.
- Addition de soude (NaOH) permettant la formation de l'époxyde.

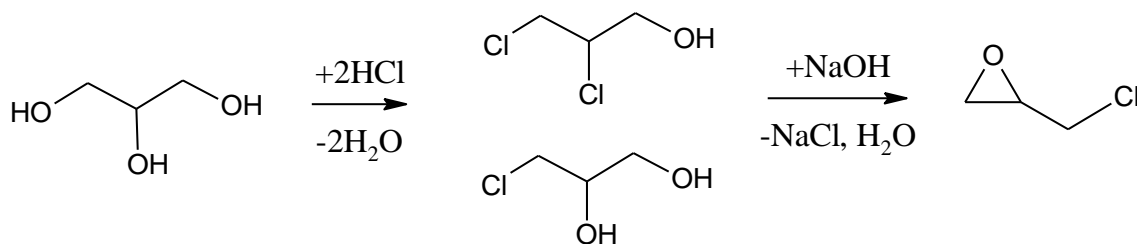


Figure 1-17. Réaction d'époxydation à partir d'halogénohydrines

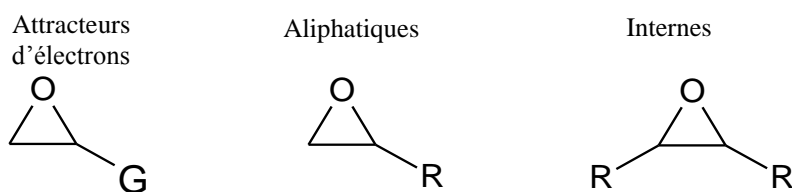
Ce procédé est avantageux par rapport à la méthode traditionnelle qui considère l'époxydation de propylène. En effet, des matières premières renouvelables sont utilisées et la consommation d'eau pendant le procédé est réduite (Behr et al., 2008).

V.2. Influence de la nature de l'époxyde sur la réaction

La nature de l'époxyde joue un rôle important sur la vitesse et la sélectivité de la réaction vers la formation de carbonates cycliques ou polycarbonates. Les effets stériques, électroniques ainsi que les groupes de substitution de l'époxyde doivent être pris en compte pour la synthèse du produit d'intérêt (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

En fonction des groupes de substitution, les époxydes sont divisés en trois catégories (cf. Figure 1-18):

- Epoxydes avec groupes attracteurs d'électrons : Ce type de groupes de substitution diminue la densité électronique de la liaison covalente des atomes C-O de l'époxyde.
- Epoxydes aliphatiques ou terminaux : Groupes de substitution purement aliphatiques sur l'un des carbones de l'époxyde.
- Epoxydes internes : Dans ce cas les deux atomes de carbone de l'époxyde portent chacun un groupe de substitution.



G=Phényle, Clométhyl

Figure 1-18. Représentation des groupes de substitution des époxydes

La réaction de cycloaddition ou copolymérisation est influencée notamment par ces groupes. En effet, la synthèse de carbonates cycliques est considérablement favorisée lorsque les époxydes présentent des groupes attracteurs d'électrons ou aliphatiques. Toutefois ces derniers peuvent aussi entraîner la formation de polycarbonates. Ce comportement est expliqué par la position la plus probable dans laquelle l'ouverture de l'époxyde est produite. Ceci dépend principalement de l'encombrement de la molécule.

En effet, l'encombrement stérique impacte la facilité avec laquelle se produit l'attaque nucléophile de l'époxyde par le catalyseur pour la formation d'un intermédiaire plus réactif (M. Luo et al., 2015). Lorsque l'époxyde est encombré par un ou plusieurs groupes de

substitution, le catalyseur peut difficilement attaquer la molécule. C'est pourquoi des réactions incluant des époxydes internes tels que l'oxyde de cyclohexane présentent des rendements de production de carbonates cycliques assez bas (Decortes et al., 2010).

Dans le cas de l'oxyde de styrène par exemple, qui possède un groupe attracteur d'électron phényle, la production de carbonates cycliques est majoritaire. Certains auteurs ont montré que cette molécule peut être attaquée à la fois sur le carbone présentant la substitution phényle ou avec l'effet stérique le moins important (M. Luo et al., 2015). Cependant, pour cette molécule la position la plus probable pour produire l'attaque nucléophile se trouve sur le carbone avec le groupe phényle à cause de l'effet inductif de ce dernier et électroattracteur de ce dernier. En revanche pour les époxydes aliphatiques, tel que l'oxyde de propylène cette attaque se passe sur le carbone le moins encombré.


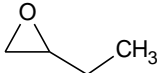
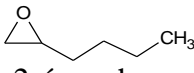
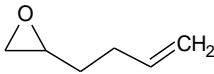
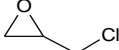
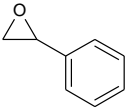
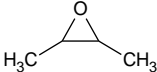

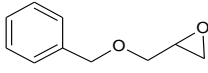
Les études de Shen et al., (2003a) et Decortes et al., (2010) montrent l'influence des groupes de substitution sur le rendement de la réaction. Dans ces contributions, des complexes métalliques avec des ligands respectivement Salen (contraction de salicylaldéhyde et éthylènediamine) Salphen (contraction de salicylideneimine et phénylènediamine) ont été utilisés pour la réaction de cycloaddition (les structures sont présentés dans la section VI-1).

Le Tableau 1-2 présente ainsi un résumé des rendements de la réaction de cycloaddition avec différents époxydes, obtenus dans ces études. Nous observons que pour les deux systèmes catalytiques, des résultats non favorables ont été obtenus avec l'oxyde de cyclohexane. Ceci s'explique principalement par l'encombrement stérique et par la préférence de cette molécule à produire des polycarbonates.

Les époxydes aliphatiques tels que l'oxyde de propylène, le 1,2-époxybutane et 1,2-époxyhexane présentent les rendements les plus élevés. Pour sa part, l'épichlorohydrine qui peut être considérée à la fois comme aliphatique et avec des groupes attracteurs d'électrons à cause du groupe chlorométhyle, présente aussi de résultats performants dans le cas du système catalytique Salen.

Dans la famille des époxydes avec des groupes attracteurs d'électrons, l'oxyde de styrène semble être l'époxyde le moins réactif dans les deux systèmes catalytiques, avec des rendements de 90% et 66% respectivement.

Tableau 1-2. Influence du groupe de substitution de l'époxyde sur le rendement

Epoxyde	Rendement	
	Complexes métalliques Salen (Zn, Cu, Co) ^a (Shen et al., 2003a)	Complexes métalliques Salphen (Zn) ^b (Decortes et al., 2010)
 Oxyde de propylène	100%	90%
 1,2-époxybutane	96%	-
 1,2-époxyhexane	96%	98%
 1,2-époxy-5-hexene	-	94%
 Epichlorohydrine	100%	79%
 Oxyde de styrène	90%	66%
 2,3-époxybutane	-	0%
 Oxyde de cyclohexane	-	0%
 éther phényle glycidylique	-	83%

a. P = 34 bar, T = 100 °C b. P = 10 bar, T = 25 °C – 45 °C

VI. Systèmes catalytiques de la réaction de cycloaddition époxyde/CO₂

Aujourd'hui, la plupart des recherches sur la réaction de cycloaddition se concentrent sur le développement de différents systèmes catalytiques qui puissent mener à l'amélioration des conditions opératoires ainsi que des rendements et de la sélectivité.

Cette réaction, qui est implémentée à l'échelle industrielle depuis plus de 60 ans, utilise encore des conditions opératoires complexes qui affectent l'économie du procédé (Lichtenwalter and Justin, 1956) (Comerford et al., 2015).

Le CO₂, la molécule avec la forme oxydée la plus stable, peut être fonctionnalisée facilement à partir de son interaction avec des nucléophiles, des acides forts, des aziridines, etc. (Liu et al., 2015). La production de carbonates nécessite alors des espèces catalytiques avec des caractéristiques chimiques particulières.

En général, les systèmes catalytiques de la réaction de cycloaddition doivent permettre l'insertion du CO₂ sur l'époxyde pour la formation d'un carbonate. Cette union est produite par activation de l'époxyde, du CO₂ ou des deux espèces en même temps (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

L'époxyde est activé par l'interaction de l'atome d'oxygène avec un acide de Lewis, puis une attaque nucléophile permet l'ouverture du cycle qui mène à une espèce plus réactive (alcoolate) (voir section VII).

Pour sa part, le CO₂ est activé à partir d'une attaque nucléophile ou électrophile. Les catalyseurs sont alors généralement constitués par des sites actifs ayant deux natures : acides et bases de Lewis (voir section VII) (Comerford et al., 2015).

Plusieurs systèmes catalytiques ont été proposés depuis quelques années dans la littérature. La plupart inclut des espèces métalliques tels que : Al, Co, Mg, Li, Na, K etc. (Castro-Osma et al., 2012), (Castro-Gómez et al., 2013). D'autres systèmes non-métalliques sont constitués principalement de sels de cations organiques tels que les liquides ioniques (Kawanami et al., 2003).

La classification de ces systèmes catalytiques est effectuée en deux groupes : systèmes métalliques et non-métalliques. La Figure 1-19 présente un regroupement de différentes familles de catalyseurs utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques.

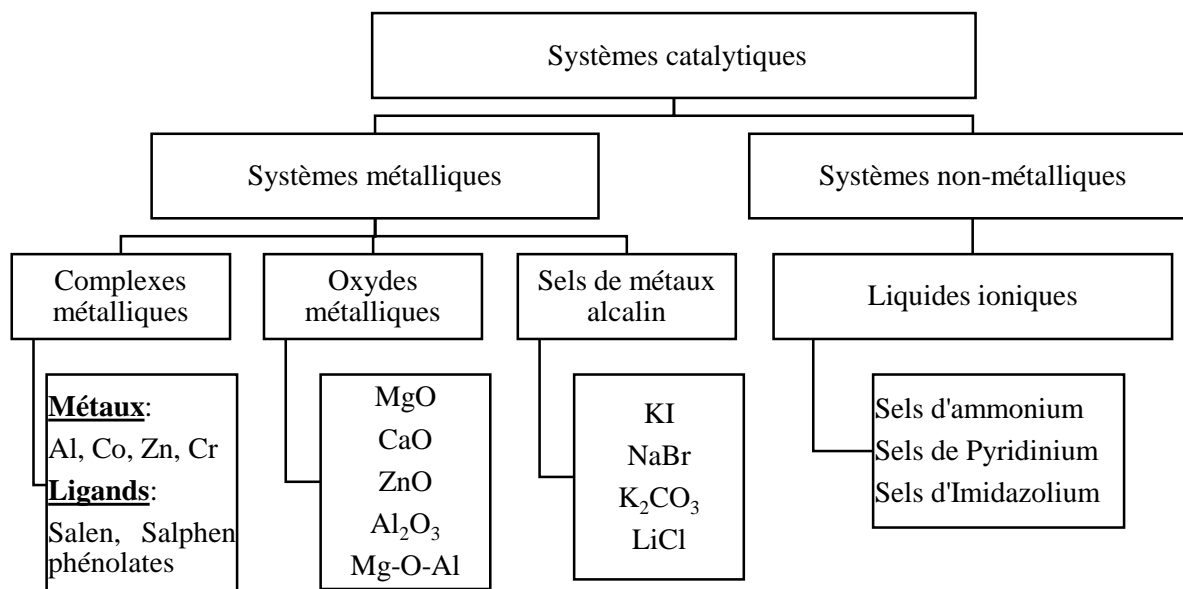


Figure 1-19. Classement des catalyseurs utilisés dans la synthèse de carbonates cycliques, selon la nature chimique

VI.1. Complexes métalliques

Ces espèces sont constituées d'un ligand autour d'une molécule métallique présentant un comportement d'acide de Lewis ou de Brønsted. L'ajout d'un co-catalyseur nucléophile jouant le rôle de base de Lewis est nécessaire pour que la réaction ait lieu (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

Des centres métalliques tels que l'aluminium (Al), le cobalt (Co), le ruthénium (Ru), le chrome (Cr) (Comerford et al., 2015), (North et al., 2010a) et des ligands comme le salicylaldéhyde/diamine (Salen), phénolates ou porphyrines sont quelques exemples des complexes métalliques (Shen et al., 2003b).

La Figure 1-20 présente un exemple de la structure d'un complexe métallique type salicylaldéhyde et éthylènediamine (Salen) avec différents exemples de centres métalliques représenté par M et type salicylaldéhyde et phénylènediamine (Salphen).

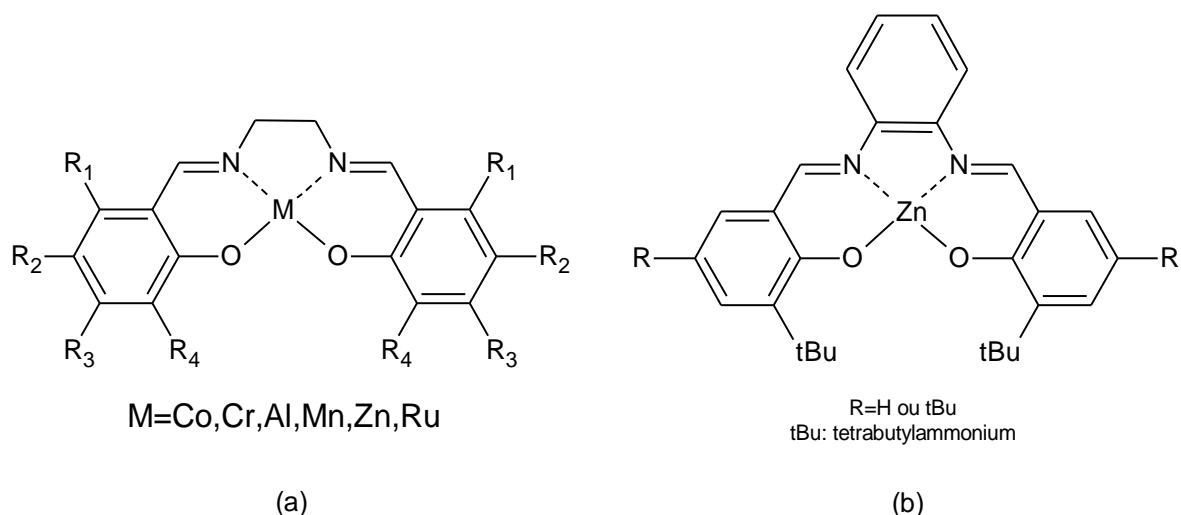


Figure 1-20. Complexe métallique (a) type Salen (b) type Salphen

VI.2. Oxydes métalliques

L'activation du CO₂ à partir d'oxydes métalliques est l'une des options parmi les systèmes catalytiques proposés dans la littérature. Les propriétés acides et basiques de ces espèces leur permettent d'interagir facilement avec des molécules polarisables électroniquement comme le CO₂ (North et al., 2010a).

Certains oxydes métalliques, tel que l'oxyde de magnésium (MgO) (Yano et al., 1997), ont été étudiés pour la catalyse de la réaction de cycloaddition suite aux études effectuées sur les procédés d'adsorption de CO₂ (Fukuda et Tanabe, 1973), (Yates, 1961). La plupart de ces systèmes sont utilisés en catalyse hétérogène et conduisent à des bons résultats (North et al., 2010a).

VI.3. Sels de métaux alcalins

Certains auteurs ont démontré l'efficacité des sels de métaux alcalins, tels que le Potassium (K), Sodium (Na), et Lithium (Li), dans la synthèse de carbonates cycliques (Comerford et al., 2015).

Les études présentent également l'influence de l'ion et du cation dans la synthèse du produit et la nécessité d'un co-catalyseur aminé ou avec des groupes hydroxydes pour l'obtention de bons rendements (cf. Figure 1-21) (Werner et Tenhumberg, 2014), (Xiao et al., 2013). L'intérêt d'utiliser ces catalyseurs repose sur leur durabilité, notamment pour des systèmes constitués de Na et K (Comerford et al., 2015).

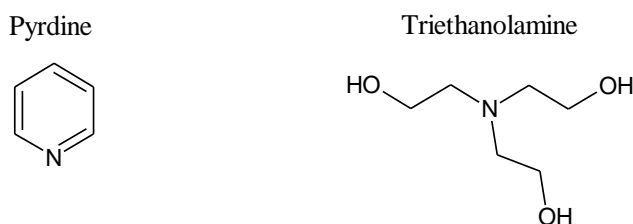


Figure 1-21. Exemples de co-catalyseurs utilisés avec les oxydes métalliques

VI.4. Liquides ioniques

Comme indiqué précédemment, la plupart des catalyseurs utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques, utilisent des espèces métalliques ; complexes, oxydes ou sels. Cependant ces composés loin d'être durables, nécessitent l'addition de co-catalyseurs pour activer le système ce qui rend la réaction peu compétitive.

Récemment, un intérêt particulier est porté sur les liquides ioniques. Ces composés présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes ($T_{\text{fus}} < 100^{\circ}\text{C}$, faible volatilité, très bons solvants des gaz, immiscible avec les solvants courants, diversité structurale) pour une utilisation comme solvant, réactif ou catalyseur (Sun et al., 2005).

Il s'agit des liquides constitués d'ions qui résultent de la combinaison de cations inorganiques et d'anions organiques. Leur solubilité avec le CO₂ les rend intéressants pour la synthèse de carbonates cycliques.

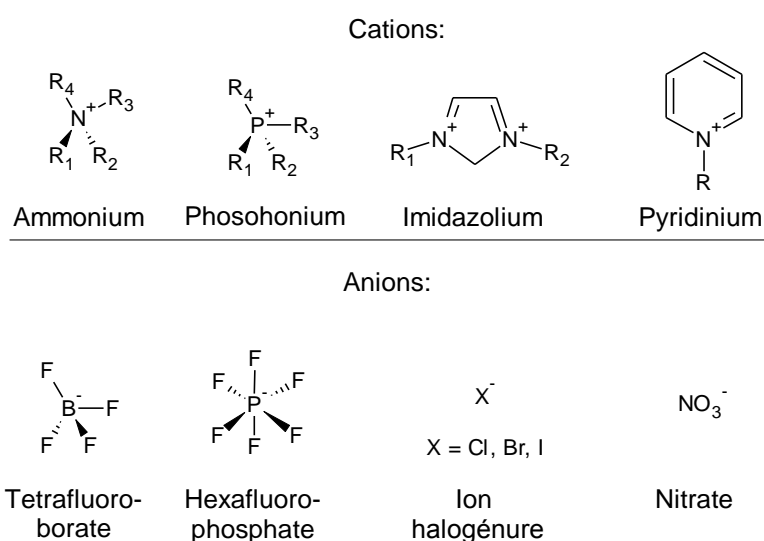


Figure 1-22. Cations et anions des liquides ioniques utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques

La plupart des catalyseurs ioniques utilisés dans la littérature sont constitués de cations d'ammonium quaternaire, phosphonium, imidazolium et pyridinium ; et d'anions inorganiques (cf. Figure 1-22) (Sun et al., 2005).

Bien qu'il existe un grand nombre de catalyseurs homogènes et hétérogènes permettant de travailler dans une gamme assez large de conditions opératoires les avantages et les inconvénients peuvent être cités ci-après (Srivastava et al., 2006) (cf. Tableau 1-3):

Tableau 1-3. Comparaison entre les systèmes homogènes et hétérogènes

Systèmes homogènes	Systèmes hétérogènes
<p>Avantage :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Bon rendement, ➤ Mécanismes d'interaction chimique simples <p>Inconvénients :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Toxiques ➤ Difficile à séparer, ➤ Besoin de solvants, ➤ Quelques fois besoin d'espèces co-catalytiques. 	<p>Avantage :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Bon rendement ➤ Séparation simple <p>Inconvénients :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Toxiques ➤ Mécanismes d'interaction chimique complexes, ➤ Besoin de hautes températures et hautes pressions, ➤ Activité et stabilité catalytique limitée, co-catalyseurs.

Une synthèse des systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes proposés dans la littérature pour la réaction de cycloaddition, avec les respectifs rendements (Y), sélectivités (S) et constantes catalytiques (TOF), est présentée dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4. Principaux systèmes catalytiques pour la synthèse de carbonates cycliques proposés dans la littérature

Type	Catalyseur	Co-catalyseur	Epoxy	Conditions opératoires	Résultats			Référence
					Y (X)	S	TOF (h ⁻¹)	
SYSTEMES HOMOGENES								
COMPLEXES METALLIQUES								
Salicylaldehyde-diamine (Salen)	Al(Salen)Cl	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	EO	T=30°C, P=25 bar, t= 72h	* (96)	*	2220	(Lu et al., 2002)
		Ammonium quaternaire: Pyridinium	OP	T=120°C, P=30 bar, t= 5h	74.3	*	297	(Tian et al., 2012)
	Catalyseur bifonctionnel: Al(Salen) Ethylamine	Polyéther-KI	OP	T=25°C, P=6 bar, t= 12h	98	*	*	(Lu et al., 2004b)
			OE	T=25°C, P=6 bar, t= 8h	96	*	*	
			EPC	T=25°C, P=6 bar, t= 48h	95	*	*	
			OB	T=25°C, P=6 bar, t= 14h	99	*	*	
	Complexe bimétallique Al ₂ (Salen)	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	OP	T=0°C, P=1 bar, t= 3h	77	*	*	(Meléndez et al., 2007)
			OS	T=25°C, P=1 bar, t= 3h	* (62)	*	*	
		Sels de phosphonium quaternaire	OS	T=27°C, P=8 bar, t= 24h	91 (96)	*	*	(North et al., 2012)
			GCD	T=27°C, P=8 bar, t= 24h	95 (99)	*	*	
			EPC	T=27°C, P=8 bar, t= 24h	89 (97)	*	*	
	Cr ^{III} (Salen)	DMPA: 4-Diméthylaminopyridine	OP	T=75°C, P=7,9 bar, t= 2h	100	*	162	(Paddock and Nguyen, 2001)
			EPC	T=75°C, P=4,5 bar, t= 1,5h	98	*	*	
			OS	T=85°C, P=4,5 bar, t= 7h	99	*	*	
		Pyrrolidine	OP	T=80°C, P=20 bar, t= 8h	97.4	*	609	(Zhang et al., 2008)
OE			T=80°C, P=20 bar, t= 1h	66.7	*	3338		
EPC			T=80°C, P=20 bar, t= 1h	30	*	1500		
Co ^{III} (Salen)		OP	T=100°C, P=21,7 bar, t= 1,5h	100	*	1200		

		DMPA: 4-Diméthylaminopyridine	EPC	T=100°C, P=21,7 bar, t= 1h	100	*	*	(Paddock and Nguyen, 2004)
			OS	T=100°C, P=21,7 bar, t= 1,5h	98	*	*	
		TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	OP	T=25°C, P=n.d., t= 2,5h	*(52.4)	*	210	(Lu et al., 2004a)
	Co ^{III} (Salen) Cl ₃ CCO ₂	PTAT: Phényle tri méthyl ammonium	OP	T=25°C, P=7,9 bar, t= 1,5h	90.2	*	611	(Chang et al., 2007)
			EPC	T=25°C, P=7,9 bar, t= 4h	57	*	143	
			OS	T=25°C, P=7,9 bar, t= 10h	67	*	67	
		Bi naphtyle diamine (Salen)Zn	Base de Schiff: Triéthylamine	OP	T=100°C, P=35,5 bar, t= 2h	90	*	901
	Ru ^{III} (Salen)Cl	PTAT: tribromure de Phényle tri méthyl ammonium	OP	T=20°C, P=9,3 bar, t= 24h	93.1	*	39	(Jing et al., 2007)
T=70°C, P=9,3 bar, t= 4,5h				90.2	*	200		
Phényle+ Salicyaldéhyde-diamine (Salphen)	Zn(Salphen)	TBABr : Iodure de tetrabutylammonium	VO	T=80°C, P=80 bar, t= 5h	99			(Taherimehr et al., 2012)
Métaux de transition	Fe: Complexe amine tri-phénolate de fer ^{III}	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	OP	T=25°C, P=2 bar, t= 18h	65	*	*	(Whiteoak et al., 2012)
			GCD		86	*	*	
			EPC		76	*	*	
		OP	74		*	*		
		GCD	91		*	*		
		EPC	83		*	*		
	Fe: Complexe bimétallique de fer	[PPN]Cl: Chlorure de bis(tri phényle phosphine)iminium	PO	T=25°C, P=1 bar, t= 48h	*(91)	*	4	(Buchard et al., 2010)
			OS	T=80°C, P=1 bar, t= 20h	*(98)	*	10	
	Ti: bis-cyclopentadiényl titane	KI	OP	T=150°C, P=12 bar, t= 4h	98	99	*	(Bai et al., 2013)
			OS	T=150°C, P=12 bar, t= 10h	86	99	*	
EPC			T=150°C, P=12 bar, t= 9h	75	99	*		
			OP	T=150°C, P=12 bar, t= 0,25h	98.1	*	392.4	(Bai et al., 2009)

	Ti: bis-cyclopentadiényl titane	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	EPC	T=150°C, P=12 bar, t= 0,58h	94.4	*	188.8	
			OS	T=150°C, P=12 bar, t= 0,75h	98.5	*	131.3	
	NiCl ₂ /PPh ₃ : Complexe tri-phényle phosphine de Nickel	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	OP	T=120°C, P=25 bar, t= 1h	99	100	3544	
OS			94		98	2066		
EPC			98		98	3234		
Base de Schiff	DMPA: 4-diméthylaminopyridine	p-Méthoxy phénol	OP	T=120°C, P=35,7 bar, t= 48h	99	*	246	(Shen et al., 2004)
			EPC	T=120°C, P=35,7 bar, t= 48h	99	*	*	
			OS	T=120°C, P=35,7 bar, t= 48h	96	*	*	
Porphyrine	TPP: Tétra-phényle porphyrine Co	PTAT: Tribromure de phényle tri méthyl ammonium	OP	T=25°C, P=7,9 bar, t= 3h	88	*	293	(Jin et al., 2007)
	TPP: Tétra-phényle porphyrine Mn				27*	*	90	
OXYDES METALLIQUES								
MgO		*	OS	T=135°C, P=19,6 bar, t= 3h	60	*	14	(Yano et al., 1997)
Mélange d'oxydes Mg/Al		*	OP	T=100°C, P=5 bar, t= 24h	88 (96)	*	4	(Yamaguchi et al., 1999)
		*	OS	T=100°C, P=5 bar, t= 15h	92 (90)	*	4	
Smectite (S)	S-Mg-Na-K	*	OP	T=150°C, P=80 bar, t= 15h	80 (85)	94	*	(Fujita et al., n.d.)
Mg(OH)Cl		KI	OP	T=130°C, P=60 bar, t= 4h	98	99	*	(Yuan et al., 2008a)
			OS	T=130°C, P=60 bar, t= 4h	75.5	*	*	
			EPC	T=130°C, P=60 bar, t= 4h	90.5	*	*	
SELS DE METAUX ALCALINS								
Potassium	KI	b-cyclodextrine	OP	T=120°C, P=60 bar, t= 4h	98	*	*	(Song et al., 2008)
			EPC	T=120°C, P=60 bar, t= 8h	93	*	*	
			OS	T=120°C, P=60 bar, t= 12h	94	*	*	
	Lignine	EPC	T=140°C, P=20 bar, t= 12h	92	*	*	(Wu et al., 2013)	
		OS	T=140°C, P=20 bar, t= 12h	87	*	*		
KI	Tri éthanolamine	OP	T=110°C, P=20 bar, t= 6h	96	*	*	(Xiao et al., 2013)	

			OP	T=90°C, P=10 bar, t= 2h	95	99	*	(Werner and Tenhumberg, 2014)
			EPC	T=90°C, P=10 bar, t= 2h	70	*	*	
			OS	T=90°C, P=10 bar, t= 2h	69	*	*	
		Cellulose		OP	T=90°C, P=20 bar, t= 1h	92-99	*	*
	K ₂ CO ₃	crown-éther	EPC	T=120°C, P=40 bar, t= 24h	98	*	*	(Rokicki et al., 1984)
Sodium	NaBr	NMP: N-méthyl Pyrrolidine	GPE	T=100°C, P=1 bar, t= 4h	98	*	*	(Kihara et al., 1993)
	NaBr	H ₂ O	OP	T=125°C, P=20 bar, t= 1h	30 (40)	*	63	(Sun et al., 2009b)
	NaI	PPh ₃ /PhOH: triphényle phosphine et phénol	EPC	T=80°C, P=40 bar, t= 14h	93	*	*	(Huang and Shi, 2003)
			OP	T=120°C, P=40 bar, t= 4h	100	*	*	
Na ₂ CO ₃	crown-éther	EPC	T=120°C, P=40 bar, t= 24h	95	*	*	(Rokicki et al., 1984)	
Lithium	LiCl	DMPA: 4 - Diméthylaminopyridine	OP	T=130°C, P=20 bar, t= 3h	86.4	*	273	(Ramidi et al., 2011)
			EPC	T=130°C, P=20 bar, t= 3h	77.4	*	250	
			OS	T=130°C, P=20 bar, t= 3h	53.4	*	67	
LIQUIDES IONIQUES / CATALYSEURS IONIQUES								
Ammonium quaternaire	TBABr: Bromure de tetrabutylammonium	*	OP	T=100°C, P=30 bar, t= 2h	56 (56)	*	*	(Wang et al., 2012)
			OE	T=100°C, P=30 bar, t= 2h	78 (78)	*	*	
		Zn phénol sulfonâtes octahydrate	OP	T=100°C, P=30 bar, t=0.25h	70.6	*	6377	(Ono et al., 2007)
	OS		T=120°C, P=30 bar, t= 2h	62.5	*	5762		
	EPC		T=120°C, P=30 bar, t= 2h	91.5	*	8451		
	TBACl : Chlorure de tetrabutylammonium	*	OP	T=100°C, P=30 bar, t= 2h	72 (73)	*	*	(Wang et al., 2012)
OE			T=100°C, P=30 bar, t= 2h	81 (81)	*	*		
Base de Lewis	[HDBU]Cl : Chlorure de DBU	*	OP	T=140°C, P=10 bar, t= 2h	97	99	*	(Yang et al., 2010)
Acide/base de Lewis	ZnCl ₂	Phosphonium d'halogénure [Br]	OP	T=120°C, P=15 bar, t= 1h	96	99	4718	(Sun et al., 2006)
Acide/base de Lewis	ZnCl ₃	Phosphonium d'halogénure [Cl]	OP	T=120°C, P=15 bar, t= 1h	67	99	3293	(Sun et al., 2006)

Sels de pyridinium	[N ₅]Br ₃ : Bromure d' amino-pyridinium-pyrrolidinium	*	EPC	T=80°C, P=15 bar, t=0.5h	98	*	*	(Wong et al., 2008)
			OS	T=80°C, P=30 bar, t= 3h	92	*	*	
			OP	T=80°C, P=40 bar, t= 3h	99	*	*	
			OB	T=80°C, P=30 bar, t= 3h	80	*	*	
	BPyBF ₄ : Tétraborate de butyle pyridinium	*	OP	T=110°C, P=20 bar, t= 6h	* (25.3)	100	*	(Peng and Deng, 2001)
Sels d'imidazolium	C ₈ -MImBF ₄ : 1-octyl-3-méthylimidazolium tétra-fluor borate	CO ₂ supercritique	OP	T=100°C, P=140 bar, t=0.5h	99	100	516	(Kawanami et al., 2003)
			EPC	T=100°C, P=140 bar, t=2h	90	99	*	
			OS	T=100°C, P=140 bar, t=2h	61	97	*	
	BmImBr: Bromure de Butyle méthyle imidazolium	Oxyde de graphite	OS	T=80°C, P=10 bar, t=6h	90 (91)	*	*	(R. Luo et al., 2015)
			OP	T=80°C, P=10 bar, t=6h	99	*	*	
			OB	T=80°C, P=10 bar, t=6h	94	*	*	
			EPC	T=80°C, P=10 bar, t=6h	92	*	*	
BmImCl			OS	T=80°C, P=1 bar, t=18h	56 (58)	*	*	
BmImBF ₄	*	OP	T=110°C, P=25 bar, t= 6h	* (67.4)	100	*	(Peng and Deng, 2001)	
Acide de Brønsted	HMImBr	*	OP	T=110°C, P=15 bar, t= 2h	91.2	98	*	(Xiao et al., 2014)
		*	EPC	T=110°C, P=15 bar, t= 2h	91.8	98	*	
		*	OS	T=110°C, P=15 bar, t= 2h	81.4	98	*	
	HMImCl	*	OP	T=110°C, P=15 bar, t= 2h	90	98	*	
Group hydroxyle	[HEMIm]Br	*	OP	T=125°C, P=20 bar, t= 1h	* (99.2)	99.8	*	(Sun et al., 2008)
			OE	T=110°C, P=20 bar, t= 0.7h	99	99	*	
			EPC	T=125°C, P=20 bar, t= 0.33h	92	92	*	
			OS	T=125°C, P=20 bar, t= 0.33h	99	99	*	
	[HMeMIm]Br: 2-hydroxyméthyle-Méthylimidazolium bromure	*	OE	T=120°C, P=20 bar, t= 1h	99 (99)	*	*	(J.-Q. Wang et al., 2014)
			OP	T=120°C, P=20 bar, t= 1h	98 (98)	*	*	
			EPC	T=120°C, P=20 bar, t= 1h	98 (97)	*	*	
			OS	T=120°C, P=20 bar, t= 1h	90 (90)	*	*	

Azaphosphatranes	Chlorure d'azophosphatranes	*	OS	T=100°C, P=1 bar, t= 7h	50	*	500	(Chatelet et al., 2013)
SYSTEMES HETEROGENES								
COMPLEXES METALLIQUES								
Salen	Complexe bimétallique : μ -oxo-aluminium (Salen) + TBABr	Solvant : PC Support de Silice amorphe	OS	T=26°C, P=1 bar, t= 24h	*(69)	*	*	(Meléndez et al., 2011)
			OP	T=0°C, P=1 bar, t= 24h	*(73)	*	*	
			OE	T=26°C, P=6 bar, t= 24h	*(81)	*	*	
	Al(Salen) + méthylimidazole	Support de polystyrène	OS	T=80°C, P=100 bar, t= 6h	9 (9)	*	*	(Alvaro et al., 2005)
		Support de polyéthylène glycol		T=80°C, P=100 bar, t= 15h	78 (89)	*	*	
	Al(Salen) + TBABr Co(Salen) + TBABr	Support de polymères microporeux conjugués	OP	T=100°C, P=30 bar, t= 1h	91.2 98.1	*	*	(Xie et al., 2013)
OXYDES METALLIQUES								
Fe ₃ O ₄ /Fe(OH) ₃	Co-catalyseur KI	OP	T=125°C, P=20 bar, t= 1h	90.8	*	*	(Qu et al., 2012)	
Mg-Al-Cl hydrotalcite calciné (Ca(Al)-O)	DMF : N,N-diméthylformamide	EPC	T=100°C, P=1 bar, t= 12h	92.3 (99)	90	*	(Kuwahara and Yamashita, 2013)	
		OS	T=100°C, P=1 bar, t= 48h	90 (97.5)	90	*		
Mg(OH)Cl	Support de KI	OP	T=130°C, P=60 bar, t= 4h	98.3	99.6	*	(Yuan et al., 2008b)	
		OS		75.5	*	*		
		EPC		90.5	*	*		
Zéolite de Cs	*	OE	T=150°C, P=104 bar, t= 3h	26.6	*	*	(Dorskocil et al., 1999)	
Zéolite de Cs et K	*	OE	T=150°C, P=38,9 bar, t= 3h	19	*	208	(Tu and Davis, 2001)	
Oxydes de Cs-P-Si	Support : Silice	OP	T=200°C, P=80 bar, t= 8h	94	96		(Yasuda et al., 2006)	
MCN-41	*	ECH	T=120°C, P=6,9 bar, t= 3h	*(99)	80	64	(Srivastava et al., 2006)	
		OS	T=120°C, P=6,9 bar, t= 8h	*(93.7)	95.2	23		
		OP	T=120°C, P=6,9 bar, t= 5h	*(91.9)	93.7	36		
Ti incorporé sur Silice mésoporeuse (SBA 15)-Ti	Fonctionnalisé avec Cl ou NH ₂	EPC	T=120°C, P=6,9 bar, t= 4h	(84.8)	*	97.7	(Srivastava et al., 2005b)	
		OP	T=120°C, P=6,9 bar, t= 6h	(95.3)	*	100		
		OS	T=120°C, P=6,9 bar, t= 8h	(79.8)	*	87		

SiO ₂ -PVP Polyvinyle pyridine	Solvant : Toluène	OP	T=150°C, P=55 bar, t= 6h	93	*	*	(Jagtap et al., 2007)	
		ECH		84	*	*		
		OS		87	*	*		
ZnO-SiO ₂	TBABr	OP	T=100°C, P=45 bar, t= 6h	15	*	*	(Ramin et al., 2006)	
SELS DE METAUX ALCALINS								
Sodium	NaBr	Support de silice Polyéthylène glycol	OP	T=150°C, P=45 bar, t= 6h	89.7	*	*	(Jagtap et al., 2006)
			EPC		86.4	*	*	
			OS		84.8	*	*	
	NaCl		OP	T=150°C, P=55 bar, t= 6h	65.4	*	*	
Potassium	KBr	Support de silice Polyéthylène glycol	OP	T=150°C, P=55 bar, t= 6h	56.9	*	*	(Jagtap et al., 2006)
		Support de ZnO	OP	T=150°C, P=50 bar, t= 2h	94,3(95,3)	*	*	(Zhao et al., 1999)
	KI	Support : MCM-41	OP	T=130°C, P=30 bar, t= 5h	*(99)	*	*	(Zhou et al., 2014)
			OS	T=130°C, P=30 bar, t= 5h	*(95)	*	*	
LIQUIDES IONIQUES								
Sels d'Imidazolium	MImFeCl ₄	Support de polystyrène	OP	T=100°C, P=20 bar, t= 6h	77	81	*	(Gao et al., 2012)
	Ion métallique Zn	Support de silice	OS	T=115°C, P=18 bar, t= 6h	99	*	*	(Han et al., 2012)
			EPC	T=110°C, P=18 bar, t= 6h	97	*	*	
	ZnCl ₂ greffé sur chitosan avec BMImBr (Bromure de 1-butyl-3-methylimidazole)			OB	T=110°C, P=15 bar, t= 1h	95	99	2185
OS				T=110°C, P=15 bar, t= 1h	83	99	1454	
Sels de phosphonium	PPh ₃ Br : Bromure de propyl triphényle phosphonium	Support de silice mésoporeuse	OB	T=90°C, P=10 bar, t= 6h	99	*	*	(Sakai et al., 2008)
			OP	T=90°C, P=10 bar, t= 6h	99	*	*	
			EPC	T=90°C, P=10 bar, t= 6h	85	*	*	
Liquide ionique greffée sur nanoparticules magnétisé MNP-1	*		OS	T=140°C, P=10 bar, t= 12h	93	*	*	(Zheng et al., 2009)
			EPC	T=140°C, P=10 bar, t= 4h	99	*	*	
			OP	T=140°C, P=10 bar, t= 4h	99	*	*	

OP : Oxyde de propylène, OE : Oxyde d'éthylène, OS : Oxyde de styrène, EPC : Epichlorohydrine, OB : 1,2-Oxyde de butylène,
VO : 2- Vinyloxirane GPE : Glycidyle phényle éther / n.d. non défini

VI.5. Les amines hétérocycliques

Le captage et l'activation du CO₂ par des amines telles que MEA, DBU, TBD et les carbènes N-hétérocycliques a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature (Brüder et al., 2011) (Pérez et al., 2004). Ces composés permettent la transformation du CO₂ dans des molécules très actives telles que les carbamates.

Des études menées par les laboratoires COBRA et LSPC, ont montré des résultats intéressants sur l'utilisation des amines hétérocycliques tels que le 2-N-aminopyridine ou le 2-N-méthylaminopyridine pour l'activation du CO₂ sous forme de carbamate pour l'obtention de carbonates cycliques (Figure 1-23).

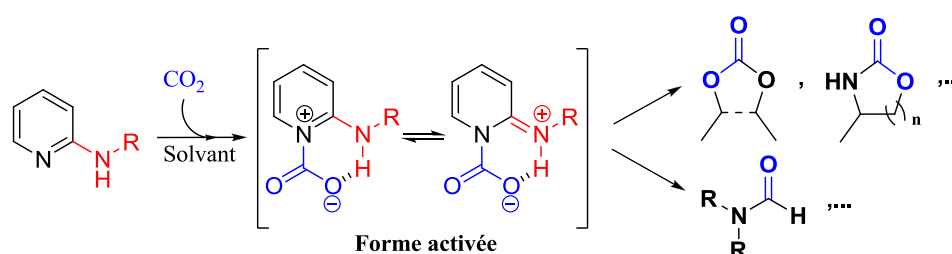


Figure 1-23. Mécanisme d'activation du CO₂ par des amines hétérocycliques

L'objectif du système catalytique consiste à fixer le CO₂ sur l'atome d'azote de la pyridine qui est stabilisé par une liaison avec l'hydrogène de l'amine. Cette nouvelle structure plus active réagit avec l'époxyde pour synthétiser des carbonates cycliques. Dans une optique de chimie verte, les amines hétérocycliques présentent un grand potentiel comme système catalytique dans la synthèse de carbonates. Ces systèmes permettent de travailler à la fois dans des conditions opératoires douces et en l'absence de solvants ou co-catalyseurs.

D'après les études précédemment menées à l'échelle laboratoire par le laboratoire COBRA (Azzouz et al., 2013), les rendements les plus intéressants ont été observés pour la synthèse du carbonate d'épichlorohydrine et du carbonate de glycidol. Trois types de catalyseur hétérocyclique ont été testés : 2-aminopyridine, 2-méthylaminopyridine et 2-aminopyrimidine.

Le système contenant le 2-aminopyridine a montré des rendements compris entre 80 à 100% pour les deux époxydes mentionnés ci-dessus. Le Tableau 1-5, présente un résumé des résultats les plus remarquables obtenus par le laboratoire COBRA (Azzouz et al., 2013), pour la synthèse de carbonates cycliques.

Le système réactif a été choisi en fonction des conditions les plus performantes, des propriétés physico-chimiques les plus adaptées pour le stockage et la manipulation des réactifs.

Tableau 1-5. Résultats expérimentaux sur le rendement du catalyseur - étude COBRA/LSPC

	SC	CAT-1	CAT-2	CAT-3
Epichlorohydrine 10% mole CAT 1000 kPa 60 °C	3%	90%	81%	67%
Glycidol 5% mole CAT 1000 kPa 40 °C	1,2%	100%	80%	76%
Oxyde de propylène 10 % mole CAT 2000 kPa 70 °C	0%	0%	0%	0%
Oxyde de styrène 10 % mole CAT 2000 kPa 75 °C	0%	46%	-	26%

SC : Sans catalyseur

CAT – 1 : 2-aminopyridine

CAT – 2 : 2-méthylamopyridine

CAT – 3 : 2-aminopyrimidine

Dans le cadre de cette thèse le système épichlorohydrine/2-aminopyridine est choisi comme système réactif pour la réaction de cycloaddition en se basant sur les constants suivants :

- Le rendement de la réaction à l'échelle laboratoire : Les études préliminaires montrent que l'épichlorohydrine et le 2-aminopyridine sont les plus performants (rendement >90%).
- La stabilité des réactifs pendant le stockage puis lors de la réaction : Le glycidol s'est révélé d'un usage très délicat présentant des problèmes de polymérisation pendant le stockage à température ambiante et puis lors de la réaction. Nous lui avons préféré l'épichlorohydrine beaucoup plus stable tant en phase de manipulation qu'en phase de réaction.

- La large gamme de travail concernant les conditions opératoires : L'épichlorohydrine permet de couvrir une large amplitude de température [40 °C – 100 °C] sans observer de polymérisation du milieu et/ou d'emballement thermique, dès les premiers instants de la réaction.
- Le coût des réactifs : L'épichlorohydrine et le 2-aminopyridine sont les réactifs les moins chers et les plus performants comparés aux autres systèmes.
- La solubilité du catalyseur : Le 2-aminopyridine présente une bonne solubilité dans les réactifs d'intérêt.

VII. Les mécanismes réactionnels de cycloaddition CO₂/époxyde

Nous avons mentionné que la réaction entre le CO₂ et les époxydes peut produire deux types de composés : les carbonates cycliques et les polycarbonates. La production de l'un ou l'autre produit est déterminée principalement par les conditions de la réaction, le système catalytique et le type d'époxyde utilisé (Pescarmona et Taherimehr, 2012). Nous nous sommes intéressés dans le cadre de nos travaux à la compréhension des mécanismes d'interaction chimique pour la production des carbonates cycliques. Cependant quelques schémas concernant la synthèse de polycarbonates sont aussi présentés.

Différents mécanismes d'activation de la réaction de cycloaddition ont été proposés dans la littérature et ont été quelque fois démontrés par des moyens analytiques de caractérisation telle que la spectroscopie (Raman, FT-IR, etc). La production de carbonates est obtenue par l'addition du CO₂ aux époxydes qui est réalisée en présence d'un catalyseur. Celui-ci démarre la réaction soit par l'activation de l'époxyde, soit par l'activation du CO₂ ou par l'activation des deux espèces en même temps.

Indépendamment du mécanisme catalytique utilisé pour expliquer la réaction de cycloaddition, l'activation de l'époxyde est réalisée nécessairement à l'aide d'une espèce nucléophile comme un acide de Lewis. Les interactions chimiques entre les espèces permettent la formation d'un intermédiaire précurseur du carbonate d'intérêt. Ces deux caractéristiques sont les points en commun de tous les systèmes et mécanismes catalytiques proposés jusqu'aujourd'hui pour la production de carbonates cycliques (voir sections VII.1 et VII.2).

Une synthèse des mécanismes réactionnels existants dans la littérature est présentée par la suite. Les caractéristiques ainsi que les différentes interactions chimiques entre les espèces sont aussi

traitées. Ces voies ont été divisées en deux grands groupes par rapport à la nature de l'espèce catalytique utilisée : la voie métallique et la voie non-métallique.

VII.1. La voie métallique

La plupart des systèmes catalytiques utilisés actuellement pour la synthèse des carbonates cycliques sont des systèmes homogènes constitués des complexes métalliques ; toutefois, quelques systèmes hétérogènes sont aussi utilisés. Les mécanismes d'interaction chimique de ces derniers présentent le même comportement que dans le cas des systèmes homogènes (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

En fonction de la nature du ligand, ces catalyseurs peuvent agir directement comme nucléophile ou ils doivent être combinés avec d'autres espèces nommées co-catalyseurs, qui jouent le rôle de ce dernier.

Il existe deux types de mécanisme réactionnel qui dépendent de la quantité de centres métalliques du catalyseur et qui seront expliqués en détail : le mécanisme monométallique et le mécanisme bimétallique.

VII.1.1. Mécanismes monométalliques

Dans ce mécanisme, un complexe métallique seul ou mélangé avec un co-catalyseur est utilisé pour la réaction entre le CO₂ et les époxydes. Dans le premier cas, la formation de carbonates cycliques est favorisée. En revanche, dans la deuxième option la réaction de copolymérisation est préférentielle et conduit à l'obtention de polycarbonates.

Le mécanisme concernant une seule espèce nucléophile suppose l'ouverture du cycle de l'époxyde grâce à la coordination de ce dernier avec le centre métallique du complexe **(1)** (cf. Figure 1-24). Le métal, qui joue le rôle d'acide de Lewis permet l'attaque nucléophile de la liaison de l'atome d'oxygène pour former une espèce plus réactive **(2)** (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

Le produit de cette première réaction est un alcoolate intermédiaire à caractère nucléophile qui permet ensuite l'activation du CO₂ **(3)**. Dans cette étape l'incorporation du CO₂ sur la liaison de l'alcoolate avec le métal produit un deuxième intermédiaire : un carbonate métallique **(4)**. La fermeture du cycle du deuxième intermédiaire permet la formation d'un carbonate cyclique (Shen et al., 2003a).

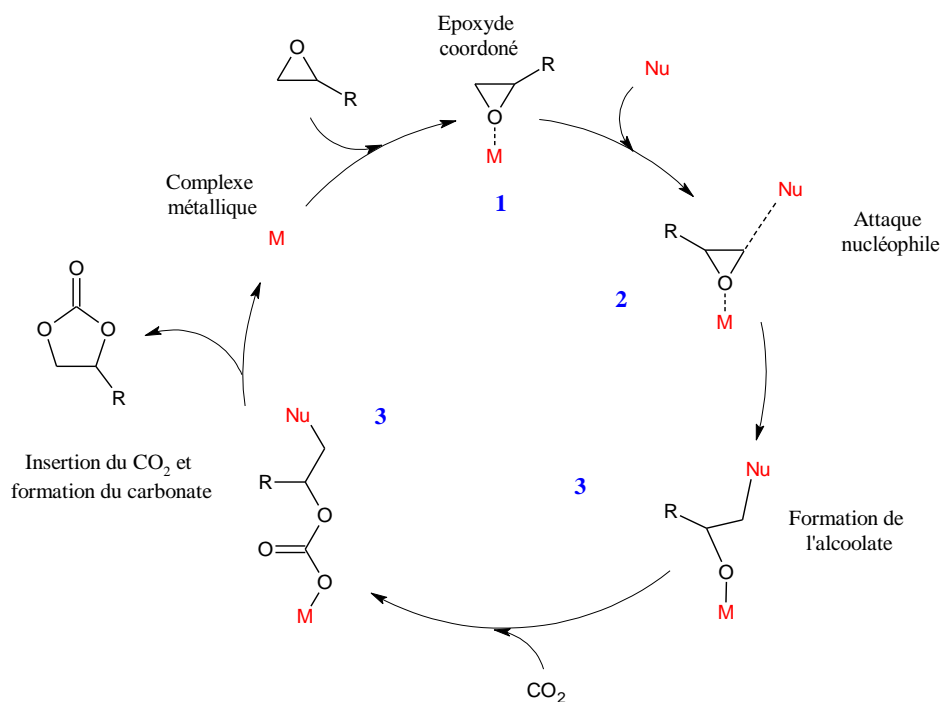


Figure 1-24. Mécanisme réactionnel monométallique incluant un nucléophile (complexe métallique)

Le deuxième mécanisme concerne l'utilisation de deux espèces nucléophiles comme système catalytique pour l'obtention de polycarbonates. Il s'agit des systèmes constitués d'un catalyseur nucléophile, mais qui nécessitent également la présence d'un co-catalyseur pour que la réaction ait lieu. Le premier est notamment un complexe métallique Salen tandis que le deuxième est une base de Lewis comme une amine hétérocyclique ou une phosphine (Darensbourg, 2007).

Les ligands Salen du complexe métallique possèdent une configuration plane avec quatre atomes, pouvant se lier à l'atome central métallique (cf. Figure 1-20). Le premier nucléophile dans ce mécanisme, est formé à partir de l'interaction axiale entre le métal et le ligand. Le second résulte de la coordination trans-axiale du co-catalyseur formant un complexe avec six liaisons de coordination (**1**) (Kember et al., 2010).

Les étapes du mécanisme sont les mêmes que celles décrites pour l'option monométallique incluant une seule espèce nucléophile, comme illustré sur la Figure 1-25 : Attaque nucléophile (2), formation d'alcoolate (3), insertion de CO₂ (4). Toutefois, la présence de deux espèces nucléophiles, permet d'attaquer et d'ouvrir plus facilement le cycle d'une deuxième molécule d'époxyde, une fois l'intermédiaire avec le CO₂ formé (carbonate métallique) (5).

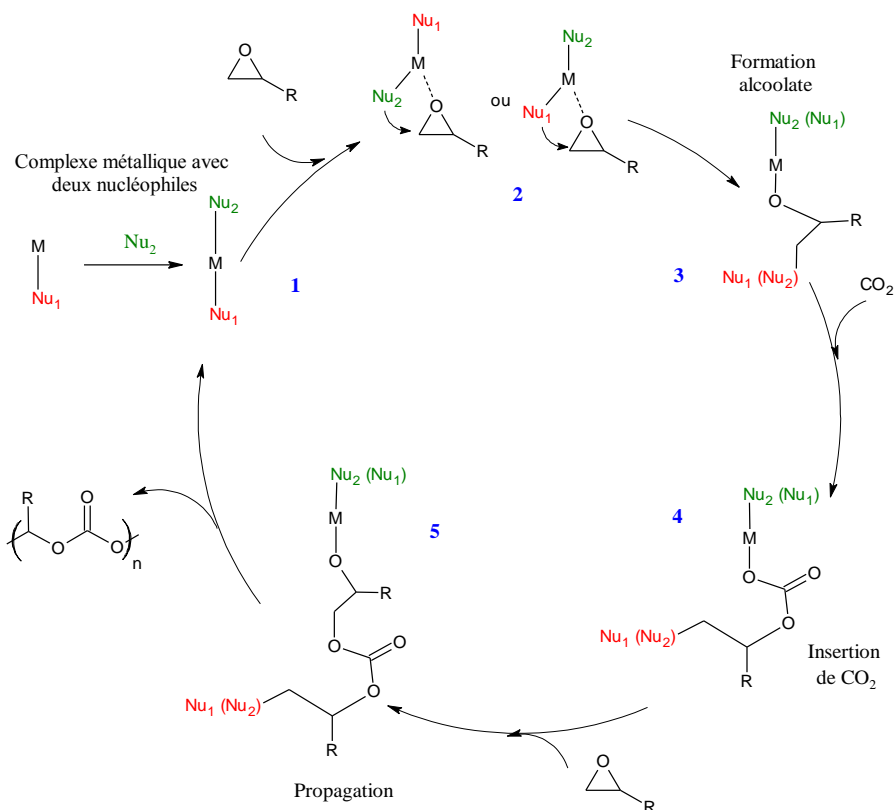


Figure 1-25. Mécanisme réactionnel monométallique incluant deux espèces nucléophiles (complexe métallique Salen + co-catalyseur)

VII.1.2. Mécanismes bimétalliques

Lorsque le catalyseur est composé de deux espèces métalliques les étapes du mécanisme réactionnel sont modifiées. Dans cette catégorie, nous pouvons trouver trois types d'interactions chimiques :

- Interaction avec des catalyseurs asymétriques
- Interaction avec des catalyseurs comportant deux centres métalliques (mécanismes tétramoléculaire)
- Interaction avec des catalyseurs comportant deux centres métalliques adjacents

VII.1.2.1. Interaction avec des catalyseurs asymétriques

Ce mécanisme est généralement utilisé pour décrire les interactions chimiques catalyseur/époxyde/CO₂ des réactions de copolymérisation, mais la cycloaddition peut aussi suivre ce chemin (Darensbourg et al., 2004).

Cette voie a été initialement proposée par Jacobsen, (2000) pour l'ouverture des liaisons époxydes avec des catalyseurs asymétriques (Salen)-Cr^(III), comme illustré sur la Figure 1-26. Elle suppose qu'un nucléophile, provenant d'un centre métallique asymétrique du catalyseur, attaque l'époxyde déjà activé par le second ion métallique afin d'ouvrir la liaison époxydée (1) (Darensbourg et al., 2004), (Darensbourg and Yarbrough, 2002). Ceci permet d'abord de coordonner la structure pour former l'alcoolate (2), puis d'activer le CO₂ par une attaque nucléophile (3).

Dans l'étape finale, deux chemins sont possibles :

- soit les mêmes étapes du mécanisme monométallique avec un seul nucléophile pour la formation des carbonates cycliques (4).
- soit des réactions de propagation pour l'obtention de polymères (5).

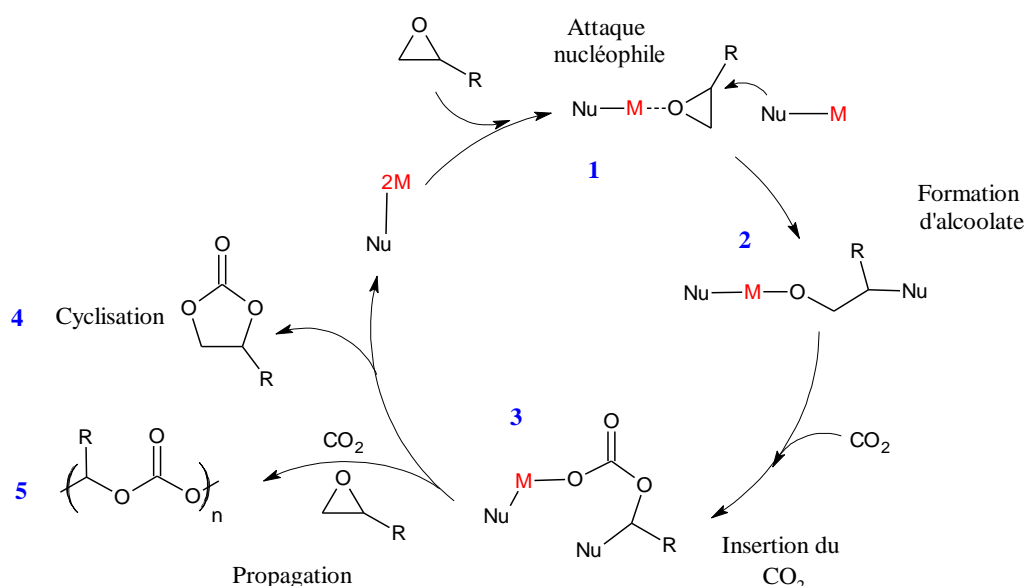


Figure 1-26. Mécanisme réactionnel bimétallique avec des catalyseurs asymétriques

VII.1.2.2. Interaction avec des catalyseurs comportant de deux centres métalliques (mécanisme ter-moléculaire)

Ce mécanisme qui a été proposé dans les travaux de Meléndez et al., (2007), se produit lorsque le catalyseur est constitué de deux centres métalliques tel que des complexes bimétalliques Salen plus un co-catalyseur généralement le bromure de tetrabutylammonium (Bu₄NBr). Dans ce cas le CO₂ et l'époxyde sont activés simultanément par le catalyseur. Le schéma du mécanisme réactionnel est présenté dans la Figure 1-27.

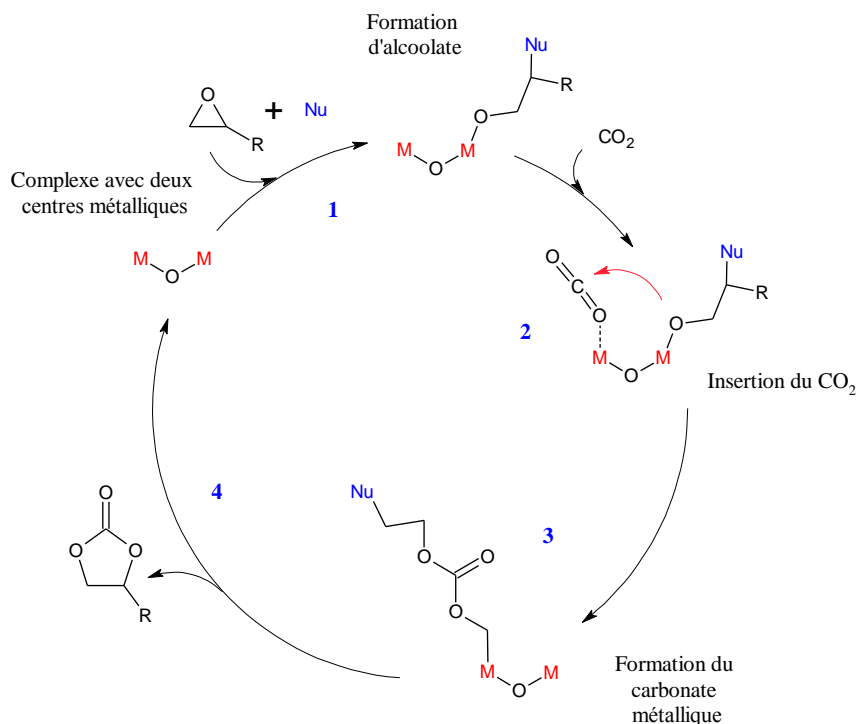


Figure 1-27. Mécanisme réactionnel bimétallique avec complexes constitués de deux centres métalliques

L'activation du système débute avec l'attaque nucléophile de l'époxyde par un des centres métalliques du catalyseur **(1)**. Puis, le CO₂ est coordonné simultanément au second ion métallique pour activer la molécule formant un intermédiaire ter-moléculaire **(2)**. L'époxyde est stabilisé dans la première étape grâce au co-catalyseur (nucléophile) (Meléndez et al., 2007).

Un carbonate métallique est ensuite formé par transfert intramoléculaire de l'époxyde vers le CO₂ activé **(3)** (Meléndez et al., 2007). Cet intermédiaire finalement cyclise pour former un carbonate cyclique, suivi de la récupération du catalyseur **(4)**.

D'autre part dans une étude théorique menée par Foltran et al., (2014), il a été montré que d'un point de vue statistique, la probabilité d'avoir la collision entre trois espèces au même temps pour former un intermédiaire ter-moléculaire est plus faible.

VII.1.2.3. Interaction avec des catalyseurs comportant deux centres métalliques adjacents

Ce mécanisme concerne l'activation du CO₂ dans la première étape d'interaction avec le catalyseur **(1)** (cf. Figure 1-28). Il a été proposé dans les travaux de Aida et Inoue, (1983) pour

l'obtention de polycarbonates à partir d'un complexe Aluminium-porphyrine en présence du 1-méthylimidazole. Ce type d'interaction se produit, lorsque le système catalytique est constitué d'un complexe métallique et d'un alcoolate ou d'un phénoxyde.

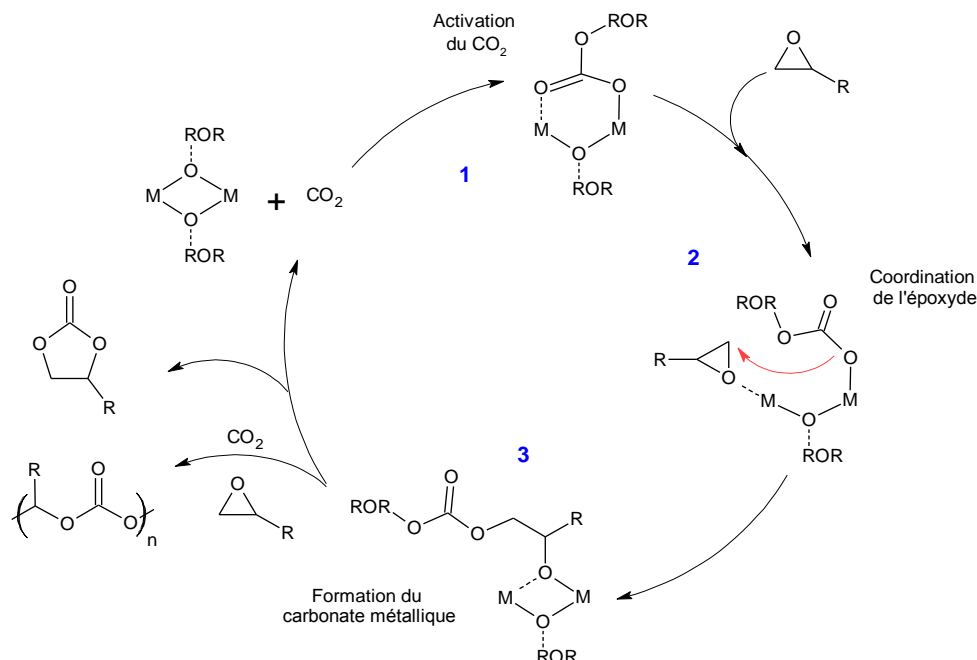


Figure 1-28. Mécanisme réactionnel bimétallique avec complexes comportant deux espèces métalliques adjacents

La présence du groupe alcoolate (-OR) dans le catalyseur présente les mêmes caractéristiques que les alcoolates intermédiaires formés entre l'époxyde et le catalyseur monométalliques. En effet, les liaisons métalliques des alcoolates peuvent réagir facilement avec le CO₂ (Moore et al., 2003). C'est pourquoi, l'activation et l'insertion de la molécule de CO₂ sont obtenues avec ces systèmes dans la première étape (Coates and Moore, 2004).

Une fois l'intermédiaire réactif avec le CO₂ formé, la réaction se poursuit avec la coordination de l'époxyde (2), suivie par l'ouverture du cycle et enfin l'insertion de l'époxyde activé sur la liaison du carbonate métallique (3). Ce dernier correspond, selon les travaux de Moore et al., (2003) à l'étape limitante de la réaction. En général ces systèmes catalytiques sont fortement sélectifs envers la formation de polycarbonates (Pescarmona and Taherimehr, 2012).

VII.2. La voie non métallique

Dans cette voie, les sels de cations organiques, notamment les liquides ioniques, sont utilisés pour la catalyse de la réaction entre le CO₂ et les époxydes (He et al., 2014). Plusieurs études

ont démontré l'applicabilité des liquides ioniques en catalyse homogène et hétérogène. Ces derniers permettent l'obtention de rendements importants et de bonnes sélectivités (Jutz et al., 2011). L'un des principaux avantages de ces systèmes réside dans leur double rôle à la fois de catalyseur et solvant. Par conséquent la récupération du catalyseur ainsi que la purification du produit sont assez simples (North et al., 2010a).

Le mécanisme permettant d'expliquer les interactions chimiques du système dépendra de la nature de l'anion et du cation qui composent le sel. Deux alternatives de mécanisme peuvent être utilisées pour expliquer la formation du carbonate à partir des systèmes non métalliques : l'activation de l'époxyde et l'activation du CO₂.

VII.2.1. Activation de l'époxyde

L'option la plus répandue implique l'attaque nucléophile de l'époxyde par l'anion du catalyseur. Ceci permet à la fois l'ouverture du cycle ainsi que la formation d'un intermédiaire réactif qui est stabilisé par le cation (**1**) (Sun et al., 2005).

L'étape suivante du chemin réactionnel est l'insertion du CO₂ par une autre attaque nucléophile par l'intermédiaire catalyseur/époxyde (**2**), suivi de la fermeture du cycle du carbonate (**3**). La Figure 1-29 montre les différentes étapes de cette voie :

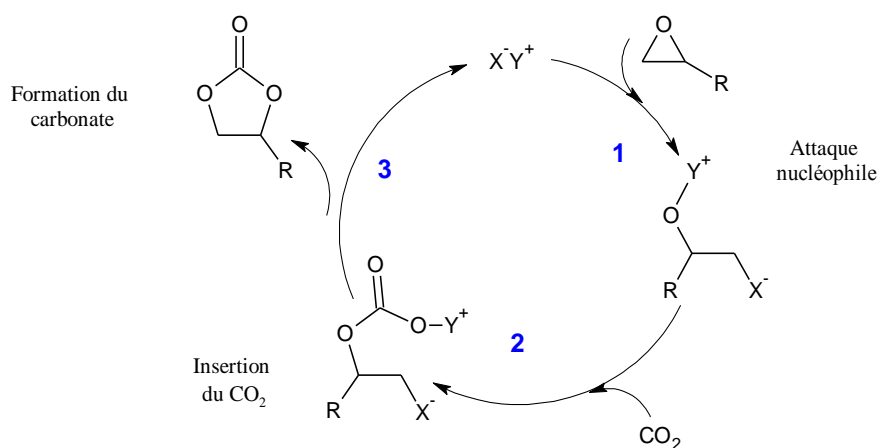


Figure 1-29. Réaction de cycloaddition par la voie non métallique. Activation de l'époxyde dans la première étape

VII.2.2. Activation du CO₂

La seconde voie est observée dans le cas d'anions volumineux, pour lesquels l'interaction entre l'époxyde et l'anion du catalyseur est peu probable (exemple [PF₆]⁻ et [BF₄]⁻) (Jutz et al., 2011).

Seki et al., (2009) ont démontré par spectroscopie infrarouge (ATR) la présence d'interactions acide de Lewis – base, entre l'anion (X^-) du catalyseur et le CO₂ ($[BF_4]^-$). Un anion plus basique que celui du catalyseur est formé entre ces espèces $[X-CO_2]^-$ (**1**), permettant alors l'attaque nucléophile et l'ouverture de la liaison de l'époxyde (**2**). Cette espèce réactive cyclise ensuite pour former un carbonate cyclique (**3**) (cf. Figure 1-30).

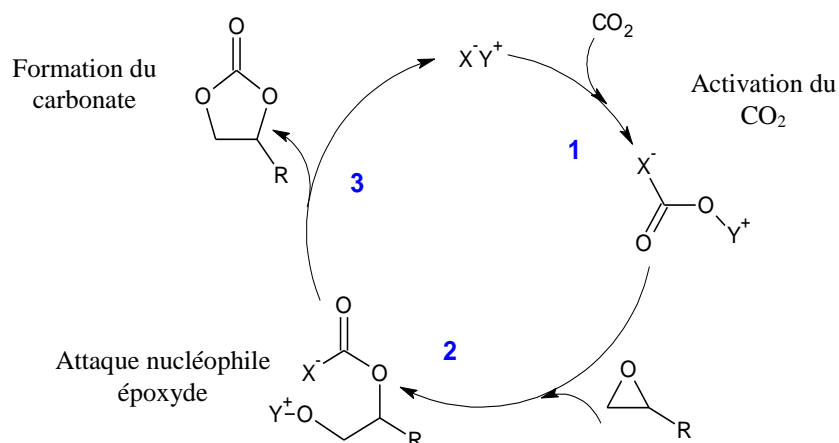


Figure 1-30. Réaction de cycloaddition par la voie non métallique - Activation du CO₂ dans la première étape

D'autre part, les travaux conduits par les groupes de chercheurs du laboratoire COBRA (Azzouz et al., 2013) ont conduit à la proposition d'un mécanisme réactionnel basé sur l'activation du CO₂ par des amines hétérocycliques. D'abord, l'azote de la pyridine capte le CO₂ en l'activant sous forme de carbamate. Puis, ce dernier réagit avec l'époxyde pour former un alcoolate intermédiaire qui cyclise pour obtenir le carbonate cyclique (cf. Figure 1-31)

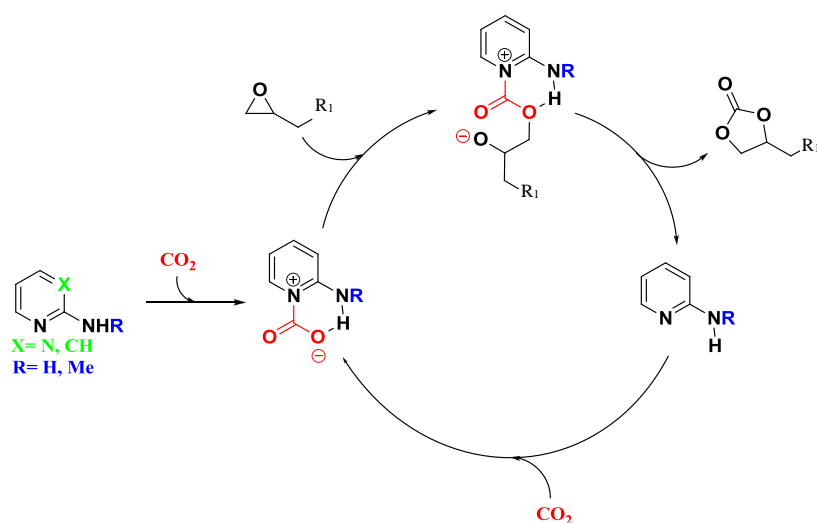


Figure 1-31. Mécanisme réactionnel proposé par le laboratoire COBRA

VIII. Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de définir le contexte des travaux effectués dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier temps, les différentes alternatives disponibles aujourd'hui pour la valorisation du CO₂ ont été présentées. Ces voies, ont été proposées en réponse à l'augmentation des émissions gazeuses à effet de serre et au changement climatique. Toutefois, il est nécessaire d'implémenter d'autres alternatives visant la réduction de la consommation des combustibles traditionnels ainsi que la recherche de nouvelles sources énergétiques.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la valorisation chimique du CO₂ pour l'obtention des produits à haute valeur ajoutée. Cette voie fait l'objet d'un grand nombre de recherches en raison de son potentiel d'exploitation à l'échelle industrielle. Nous avons ainsi présenté les aspects généraux concernant les voies de synthèse chimique ainsi que les différents projets de transformation de CO₂ menés actuellement et leur état de maturité dans le monde.

Enfin, étant donné l'objectif de cette thèse, nous avons porté un intérêt particulier à la synthèse de carbonates cycliques à partir du CO₂ et des époxydes. Nous avons montré le potentiel d'utilisation de ces produits dans différents secteurs de l'industrie, puis avons présenté les voies de synthèse disponibles dans la littérature.

Différents types de catalyseurs ont ainsi été proposés depuis plus de 50 ans pour la synthèse de carbonates cycliques, notamment les complexes et oxydes métalliques, les sels d'halogénure et les liquides ioniques. Cependant les efforts des chercheurs se concentrent encore sur le développement des systèmes permettant de travailler dans des conditions opératoires douces, sans solvants et sans composés métalliques. C'est pourquoi des études thermodynamiques et de transfert de matière n'ont pas été menées jusqu'aujourd'hui.

Les amines hétérocycliques constituent un système catalytique innovant et durable, qui permet de surmonter les problématiques des catalyseurs conventionnels (utilisation de solvants, de co-catalyseurs, d'espèces métalliques). Des études sur l'équilibre thermodynamique (Chapitre 2), l'impact du transfert de matière sur la réaction (Chapitre 3), la modélisation de la cinétique chimique (Chapitre 4) ainsi que la simulation du procédé (Chapitre 5), ont été réalisés pour ce nouveau catalyseur prometteur. Ceci constitue la première étape vers l'industrialisation du procédé.

Chapitre 2. Equilibre thermodynamique gaz/liquide du système CO₂ - Epoxyde

I. Introduction

Les réactions chimiques des systèmes binaires composés d'un gaz et d'un liquide se caractérisent par deux phénomènes. Premièrement, par la diffusion et l'absorption du gaz dans le liquide, deuxièmement, par la réaction chimique entre le gaz solubilisé et le liquide.

La thermodynamique va permettre de déterminer, d'une part la solubilité maximale du gaz dans le liquide et d'autre part, la cinétique de la réaction chimique en fonction de la quantité de gaz disponible. La description de l'équilibre thermodynamique des systèmes gaz/liquide est donc un aspect fondamental pour l'étude du transfert de matière donnant lieu à l'absorption physique mais également pour la cinétique réactionnelle au fur et à mesure de la diffusion du gaz.

Aujourd'hui, les études concernant la réaction de valorisation du CO₂ avec des époxydes se focalisent sur des aspects purement chimiques. Elles ont pour objectif l'amélioration des catalyseurs utilisés afin d'obtenir des rendements élevés. Cependant, elles ne considèrent pas l'interaction gaz/liquide entre le CO₂ et les époxydes indépendamment du catalyseur utilisé.

Dans une perspective d'industrialisation du procédé, il est crucial d'avoir une représentation thermodynamique adaptée permettant de décrire les phénomènes de transfert de matière et de connaître la cinétique chimique du système.

Ce chapitre présente ainsi l'étude de l'équilibre thermodynamique entre le CO₂ et différents époxydes utilisés pour la synthèse des carbonates cycliques, tels que l'épichlorohydrine (EPC), le glycidol (GCD), l'oxyde de styrène (OS) et l'oxyde de propylène (OP). Une approche de la modélisation thermodynamique de ces systèmes est également proposée.

II. Notions de base sur l'équilibre thermodynamique

La modélisation des phénomènes thermodynamiques peut être représentée par différents types d'approches telles que: l'idéalité thermodynamique en considérant une dilution infinie, des corrélations empiriques pour le calcul de la solubilité ou bien à partir de modèles basés sur des théories phénoménologiques (Neveux, 2013).

II.1. L'approche idéale : la dilution infinie

Dans le cas de l'approche idéale, le système est considéré comme suffisamment dilué pour arriver à un état de dilution infinie. Lorsque l'équilibre liquide-vapeur est atteint, la pression partielle du composant i (P_i) est proportionnelle au produit de sa fraction molaire dans la phase liquide (x_i) par un facteur de proportionnalité dépendant de la température. Ce facteur est nommé coefficient d'Henry (Roustan, 2003).

Néanmoins, cette approche idéale qui est représentée à l'aide de la loi d'Henry n'intègre pas de coefficients d'activité ou de fugacité pour représenter l'équilibre gaz/liquide. Il en résulte que dans la plupart des cas, l'analyse de l'équilibre thermodynamique sur des systèmes contenant du CO₂ à hautes pressions ($P > 1000$ kPa), c'est-à-dire loin de conditions idéales, est difficilement décrite par cette approche (Weber et al., 1984).

II.2. La démarche empirique

Une autre démarche consiste à utiliser des expressions empiriques obtenues à partir des données expérimentales de l'équilibre gaz/liquide. Certains auteurs comme par exemple (Xu et al., 2011), (H. Li et al., 2013) ont proposé des corrélations mathématiques pour le calcul de la pression d'équilibre, pour des systèmes d'absorption réactive entre le CO₂ et des solvants aminés ou mélanges de pyridines/amines. Ces corrélations dépendent principalement de la température (T) et du taux de charge en CO₂ (α).

Elles prennent la forme suivante (Eq. 2-1):

$$\ln P_{CO_2} = b_0 + b_1 \alpha + b_2 \alpha^2 + b_3 \frac{\alpha}{T} + b_4 \frac{\alpha^2}{T} \quad \text{Eq. 2-1}$$

$$\alpha_c = \frac{[CO_2]}{[Solvant]}$$

Cette modélisation empirique permet de représenter les équilibres gaz/liquide des espèces considérées avec de bons résultats. Cependant, ils sont difficilement extrapolables pour des systèmes autres que les solvants aminés. De plus, ce type de relation est limité aux conditions opératoires mises en œuvre lors du développement. Par conséquent, les approches empiriques sont adaptées à la modélisation préliminaire du système, mais ne prennent pas en compte son comportement physico-chimique.

II.3. La démarche approfondie

L'étude de l'équilibre gaz/liquide peut être décrite de manière plus approfondie en considérant une approche fondamentale qui est basée sur la phénoménologie du système et la condition d'équilibre thermodynamique du système. Dans ce cas, deux représentations sont possibles :

- Les phases gaz et liquide sont toutes les deux représentées à partir des modèles de coefficient de fugacité ;
- La phase gaz adopte un modèle de coefficient de fugacité tandis que la phase liquide est modélisée à l'aide de coefficients d'activité.

Généralement c'est le modèle basé sur les coefficients de fugacité et d'activité qui est retenu pour la représentation de l'équilibre liquide/vapeur ou liquide/gaz. La complexité de ces modèles change selon les caractéristiques des espèces présentes dans le système (électrolytes, composés polaires, gaz légers ou supercritiques) et selon les conditions de pression et de température.

Les coefficients de fugacité sont calculés à partir des équations d'état (comme par exemple Van der Waals, Peng Robinson, Redlich-Kwong-Soave, équation viriel), qui varient selon le nombre de paramètres utilisés pour représenter les caractéristiques physiques du système ou de la molécule d'intérêt.

Tandis que les coefficients d'activité sont estimés à partir de l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs en excès. Cette énergie peut être calculée à l'aide de différents modèles tels que Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc. (Poling et al., 2006). Ces représentations sont souvent utilisées pour décrire des liquides qui s'éloignent considérablement de l'idéalité et se trouvent à basse pression.

La condition d'équilibre thermodynamique entre une phase liquide et une phase gaz est satisfaite, lorsqu'il y a un équilibre thermique (température uniforme), mécanique (pression uniforme) et chimique entre les deux phases. La relation thermodynamique permettant de décrire cet équilibre est alors donnée par l'égalité de potentiels chimiques (cf. Eq. 2-2).

$$\mu_i^G(T, P, x_i^G) = \mu_i^L(T, P, x_i^L) \quad \text{Eq. 2-2}$$

Si la condition présentée par l'Eq. 2-2 est validée pour chaque constituant i , la même fugacité est alors observée entre les deux phases pour une pression et une température données, telle que définie par l'Eq. 2-3 (Roustan, 2003).

$$f_{i(T,P,y_i)}^G = f_{i(T,P,x_i)}^L \quad \text{Eq. 2-3}$$

f_i^G Fugacité de l'espèce i dans la phase gaz

f_i^L Fugacité de l'espèce i dans la phase liquide

II.4. Définition de la fugacité des phases gaz et liquide

Dans le cas d'un composé i dans la phase gaz, la fugacité est exprimée en fonction de la pression partielle du composé i et de son coefficient de fugacité de la phase gaz, au moyen de l'Eq. 2-4:

$$f_{i(T,P,y_i)}^G = \varphi_i^v y_i P \quad \text{Eq. 2-4}$$

φ_i^v Coefficient de fugacité de l'espèce i dans la phase gaz

y_i Fraction molaire du composé i dans la phase gaz

P Pression totale du système (Pa)

En revanche, la fugacité de l'espèce i dans la phase liquide peut être représentée de différentes façons en fonction de l'état de référence utilisé. Pour les systèmes présentant un phénomène de dissolution et particulièrement pour les solutés, la dilution infinie est généralement adoptée comme état de référence (Roustan, 2003). Ceci introduit la constante de la loi d'Henry sur l'expression d'équilibre de la phase liquide (cf. Eq. 2-5).

$$f_{i(T,P,x_i)}^L = \gamma_i x_i H_{e_{i-s}} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P v_{iL} dP \right] \quad \text{Eq. 2-5}$$

γ_i Coefficient d'activité de l'espèce i dans la phase liquide

x_i Fraction molaire du soluté i

$H_{e_{i-s}}$ Coefficient d'Henry pour le soluté i dans le solvant s (Pa)

$\exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_{iL} dP \right]$ Facteur de Poynting (\mathcal{F})

v_{iL}	Volume molaire de l'espèce i (m ³)
P_i^{sat}/P	Pression de saturation de l'espèce i et pression totale (Pa)
\mathcal{R}	Constante universelle de gaz parfait (8,314 Pa.m ³ /mol.K)
T	Température (K)

Dans l'Eq. 2-5, le coefficient d'activité (γ_i) mesure l'effet de la concentration du composé i sur la fugacité et la non-idéalité de la phase liquide. Les Eq. 2-6 à Eq. 2-8 définissent le coefficient d'activité lorsque la fraction molaire du soluté tend vers zéro ($x_i \rightarrow 0$) ce qui est en accord avec l'état de référence à dilution infinie :

$$\mu_i(T, P) = \mu_{i,L}^o(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$\mu_{i,L}^o(T, P) = \lim_{x_j \rightarrow 1} [\mu_i(T, P) - RT \ln(x_i)] \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$\lim_{x_j \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad \text{Eq. 2-8}$$

Dans le cas où le système n'est pas dilué ou non-idéal, les coefficients d'activité peuvent être calculés à partir d'un modèle d'énergie libre de Gibbs (Poling et al., 2006).

Le facteur de Poynting (\mathcal{F}) apporte une correction sur l'état de référence comme conséquence de l'effet de la pression à partir du volume molaire partiel du composé. Lorsque le système est dilué, le volume partiel du composé devient le volume partiel en dilution infinie. Le facteur de Poynting peut être négligé, quand la pression du système d'étude est basse et/ou modérée ($P < 1000$ kPa).

Les effets de la pression sur la phase gaz sont pris en compte à partir du coefficient de fugacité (ϕ_i^v), qui est calculé indépendamment de l'état de référence considéré pour la phase liquide. Généralement l'estimation des coefficients de fugacité s'effectue à partir d'une équation d'état.

III. Modélisation de l'équilibre gaz/liquide

La représentation de l'équilibre thermodynamique gaz/liquide du CO₂ adoptée dans cette étude est effectuée à partir de la loi d'Henry pour la phase liquide et d'un modèle de coefficients de fugacité pour la phase gaz (cf. Figure 2-1).

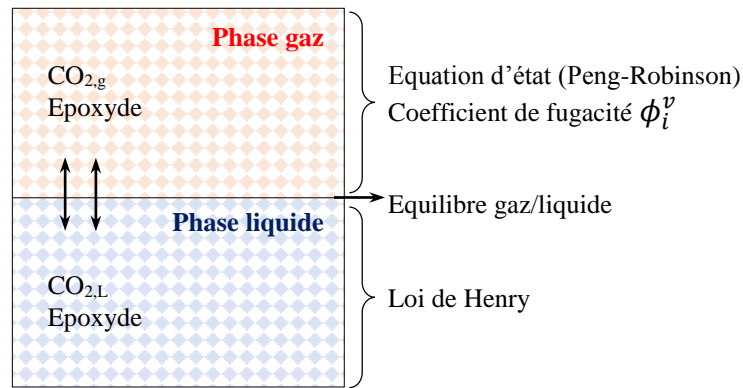


Figure 2-1. Représentation graphique de l'approche gaz/liquide utilisée pour l'étude de l'équilibre thermodynamique CO₂/époxydes

III.1. Représentation de la phase gaz

Comme mentionné auparavant, le calcul des propriétés pression/volume/température (PVT) et des coefficients de fugacité pour la phase gaz est réalisé à partir d'une équation d'état. Deux options sont possibles : l'équation d'état de gaz parfait et les équations d'état cubiques.

Parmi les équations existantes, la contribution faite par Peng et Robinson, (1976) est l'une des plus répandue, dans le cas des systèmes composés par des espèces organiques, telles que les hydrocarbures et/ou le CO₂. Cette expression est présentée par l'Eq. 2-9.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad \text{Eq. 2-9}$$

Le principal apport de cette équation, vis-à-vis des modèles tels que Van der Waals, Redlich- Kwong ou Soave, porte sur la réévaluation du terme semi-empirique $\alpha_i(\omega, T_r)$ utilisé pour le calcul du paramètre $a(T)$ et la modification du terme d'interaction du volume (b), qui améliore notablement les estimations des propriétés PVT (Valderrama, 2003).

Les paramètres $a_i(T)$, b_i et α_i correspondent respectivement aux termes d'attraction spécifique, volume moléculaire multiple et énergie cinétique des molécules. Ils sont associés aux conditions critiques de l'espèce. Les expressions mathématiques utilisées pour le calcul de ces paramètres pour une espèce i , sont présentés dans le Tableau 2-1.

Pour les systèmes gaz/liquide à pression et température basses et modérées, Valderrama (2003) a validé la pertinence de l'équation de Peng - Robinson pour représenter l'équilibre thermodynamique. Certaines propriétés PVT, telles que les volumes de gaz et de liquide et les

pressions de vapeur des espèces pures et des mélanges, sont estimées avec précision par cette équation (Han et al., 1988) (Harstad et al., 1997). Ce résultat est aussi confirmé par Li et al., (2014) dans le cas particulier des mélanges de ce type comportant du CO₂.

Tableau 2-1. Paramètres de l'équation de Peng-Robinson du composé pur

Coefficient	Pur
$a_i(T)$	$a_i(T) = 0.45724 \alpha_i \frac{R^2 T_{c,i}}{P_{c,i}}$
$a_i(\omega, T_r)$	$\alpha_i(\omega, T_r) = [1 + \kappa_i(1 - T_r^{0.5})]^2$
	$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i$
$b_i(T)$	$b_i(T) = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$

$T_{c,i}$ Température critique du composé pur (K)

$P_{c,i}$ Pression critique du composé pur (Pa)

T_r Température réduite calculée comme le rapport T/T_c

ω_i Facteur acentrique du composé pur

L'Eq. 2-9 est donc utilisée pour calculer le facteur de compressibilité de l'espèce:

$$Z_i = \frac{P_i v_i}{RT} \quad \text{Eq. 2-10}$$

L'idéalité du système peut être considérée, lorsque les valeurs de Z_i sont proche de 1.

III.1.1. Calcul des paramètres d'interaction pour les mélanges binaires

Le calcul de propriétés (PVT) et la représentation de l'équilibre thermodynamique pour un mélange sont réalisés à partir des fonctions d'interaction connues comme *règles de mélange* (Poling et al., 2006).

Plusieurs approches sont généralement utilisées pour les calculs des règles de mélange telles que la méthode classique de Van der Waals, de composition locale, les règles non quadratiques et l'interaction entre les modèles d'énergie libre de Gibbs et les équations d'état

(Valderrama, 2003), (Poling et al, 2006). Une description générale de chaque méthode ainsi que l'option retenue pour la modélisation thermodynamique sont présentées ci-dessous.

III.1.1.1. Règles de mélange classiques

Une approche courante consiste à utiliser la méthode proposée par Van der Waals (1980), qui tient compte de la dépendance quadratique des paramètres d'interaction avec la composition.

Pour un mélange de n composés, les expressions généralisées pour le calcul des paramètres de l'équation d'état sont présentées sur les équations Eq. 2-11 et Eq. 2-12 (Poling et al., 2006) :

$$Q_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j Q_{ij} \quad \text{Eq. 2-11}$$

$$Q_m = \sum_{i=1}^n y_i Q_{ii} \quad \text{Eq. 2-12}$$

Q_m Paramètre du mélange

y_i Fraction molaire de l'espèce i

Q_{ij} Paramètre d'interaction de l'espèce i avec l'espèce j

Q_{ii} Paramètre de l'espèce pure i

L'équation Eq. 2-12, est généralement utilisée pour le calcul du paramètre caractérisant la taille moléculaire (b). D'autre part, pour le paramètre d'attraction intermoléculaire ($a(T)$), le terme Q_{ij} de l'équation Eq. 2-11, est calculé à partir de l'Eq. 2-13.

$$Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad \text{Eq. 2-13}$$

k_{ij} correspond à un terme d'interaction binaire qui prend des valeurs usuellement positives de l'ordre de 10^{-2} pour des mélanges simples (Whiting and Prausnitz, 1982).

Les équations Eq. 2-11 à Eq. 2-13 sont utilisées lorsque les variations de composition sont minimales dans la phase d'analyse et par conséquent, l'hypothèse d'un concept d'interaction quadratique multiple est formulée (Valderrama, 2003). Toutefois, ces expressions ne sont pas adaptées dans le cas des fluides supercritiques.

III.1.1.2. Règles de mélange dépendant du volume

Cette approche utilise un concept de composition local résultant de la probabilité de la molécule à décrire une configuration particulière (Mansoori and Ely, 1985), (Mathias and Copeman, 1983), (Zheng et al., 1988) (Adachi et al., 1989). Ces règles de mélanges sont utilisées pour le calcul de la composition dans le cas de mélanges fortement non - idéaux (ex. mélanges composés par des molécules asymétriques polaires).

III.1.1.3. Règles de mélange non-quadratiques

Ces règles de mélange introduisent un deuxième paramètre d'interaction dépendant de la concentration. Ce paramètre agit sur le terme d'attraction intermoléculaire $a(T)$ des règles de mélange classiques. Quelques travaux présentés par Panagiotopoulos-Reid, (1986), Adachi- Sugie, (1986) et Valderrama, (2003) suggèrent une amélioration sur la prédiction de l'équilibre des systèmes complexes (polaires) et des fluides supercritiques.

I.1.1.1. Modèles basés sur l'énergie libre de Gibbs

Les approches les plus récentes considèrent le couplage entre les équations d'état et les modèles d'énergie libre de Gibbs en excès dans lesquels une dépendance quadratique avec la concentration est établie. La représentation de l'équilibre liquide-vapeur, liquide-liquide et gaz-solide est notablement améliorée pour les mélanges constitués de composés fortement asymétriques.

Les premiers travaux concernant ces méthodes ont été proposés par Huron et Vidal, (1979), mais plusieurs auteurs tels que Kurihara et al., (1987), Mollerup, (1986) et Orbey-Sandler, (1998) ont également apportés des éléments importants à ces approches.

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour les règles de mélange de Van der Waals à un paramètre pour l'estimation des constantes $a(T)$ et b du mélange CO₂/épichlorohydrine de l'Eq. 2-9. Ce choix est justifié par la simplicité de calcul et la validité d'application dans les conditions d'étude.

Le Tableau 2-2 présente quelques exemples des règles de mélange le plus représentatives.

Tableau 2-2. Règles de mélange disponibles dans la littérature (Valderrama, 2003)(Poling et al., 2006)

Règle de mélange	Expression
Van der Waals (Poling et al., 2006) 1 paramètre : k_{ij}	$a_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ $a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5}$ $b_m = \sum_i x_i b_i$
Panagiotopoulos and Reid, 1986 (PR) 2 paramètres : k_{ij}, k_{ji} 3 paramètres : k_{ij}, k_{ji}, I_{ij}	$a_{ij} = x_i (1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})) a_i^{0.5} a_j^{0.5}$ $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - I_{ij})$
Général non-quadratique (GNQ) (Valderrama, 2003) 2 paramètres : δ_i, δ_j 3 paramètres : $\delta_i, \delta_j, \beta_i$	$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5}$ $k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j$ $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j))$
Kwak and Mansoori, 1986 (KM) 3 paramètres : $k_{ij}, \beta_{ij}, I_{ij}$ (pour un soluté)	$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5}$ $b_{ij} = \frac{1}{2} \left(b_i^{\frac{1}{3}} + b_j^{\frac{1}{3}} \right)^3 (1 - \beta_{ij})$ $d_{ij} = \frac{1}{2} \left(d_i^{\frac{1}{3}} + d_j^{\frac{1}{3}} \right)^3 (1 - I_{ij}) \rightarrow d_i = \frac{a_i(T) k_i^2}{RT_c}$ <p style="text-align: center;">$\beta_i \neq 0$ pour les solutés $\beta_i = 0$ pour les solvants</p>
Kurihara et al., 1987 (KTM) 1 paramètre : k_{ij} A, B, C: Coefficients du modèle d'activité g_∞^E Energie libre de Gibbs en excès	$a_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} - (\tau - \theta) g_{RES}^E / \ln((b_m - \theta)/(b_m - \tau))$ $b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$ $g_\infty^E = RT x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$
Huron and Vidal, (1979) 1 paramètre : k_{ij} NP Nombres de coefficients du modèle d'activité	$b_m = \sum_i x_i b_i$ $a_m = b_m \sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{\ln 2}$ $g_\infty^E = RT x_1 x_2 \sum_{m=0}^{NP} A_m (x_1 - x_2)^m$
Wong and Sandler, 1992 1 paramètre : k_{ij} (pour un soluté) A_∞^E Energie libre de Helmholtz en excès	$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} / \left[1 - \sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E(x)}{RT} \right]$ $a_m = b \left[\sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E(x)}{RT} \right] \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$ $\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = 0.5 \left(\left[b_i - \frac{a_i}{RT} \right] + \left[b_j - \frac{a_j}{RT} \right] \right) (1 - k_{ij})$

I.1.2. Détermination de la fugacité dans la phase gaz

Les coefficients de fugacité du soluté nécessaires pour le calcul de la fugacité dans la phase gaz sont estimés à partir de la corrélation mathématique proposée par Peng et Robinson, (1976).

L'expression est présentée ci-dessus :

$$\ln \phi_i^v = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{2 \sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 2,414B} \right) \quad \text{Eq. 2-14}$$

Les paramètres A et B sont définis selon les expressions suivantes (Eq. 2-15 - Eq. 2-16) :

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad \text{Eq. 2-15}$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Dans le cadre de cette étude, l'équilibre thermodynamique du système CO₂/époxyde a été étudié expérimentalement à travers la mesure des compositions gaz et liquide à l'équilibre. Pour ce faire, la solubilité du CO₂ dans les substrats d'intérêt a été mesurée à différentes températures et pressions partielles de CO₂.

Dans les sections suivantes de ce chapitre, une description du protocole de manipulation, de la méthodologie d'exploitation des données ainsi que de la modélisation de la solubilité du CO₂ dans les époxydes est présentée. Les expériences ont été menées à différentes conditions de température et de pressions partielles du CO₂.

III.2. Représentation de la phase liquide

La composition d'un système biphasique gaz/liquide (notamment le CO₂ en solution), ne couvrant généralement pas toute la gamme de compositions comme dans le cas d'un système liquide/vapeur, la phase liquide est décrite à partir d'un état de référence idéal ou dilué (Poling et al., 2006).

Dans l'intervalle d'étude, la phase liquide est constituée principalement du substrat quasi pur (époxyde). Par suite, le système, et particulièrement le soluté, se trouve dans un intervalle de compositions diluées qui est correctement représenté par la loi d'Henry.

De ce fait, plusieurs hypothèses sont établies sur le système CO₂-époxyde :

- Les coefficients d'activité en dilution infinie sont proches de 1 ($\gamma_i = 1$).
- La correction du facteur de Poynting est négligeable, compte tenu du travail à pression faible et modérée ($P < 1000$ kPa) $\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_{iL} dP \right] = 1$.

Ces hypothèses permettent de simplifier la définition de l'équilibre à partir de l'expression présentée dans l'Eq. 2-17, utilisée dans le cadre de ces travaux.

$$y_i \phi_i^v P = x_i H_i \quad \text{Eq. 2-17}$$

Généralement dans les procédés d'absorption en présence d'amines, la modélisation de l'équilibre basée sur l'approche idéale fournit des prédictions de la pression partielle de CO₂ qui ne sont pas vérifiées par les résultats expérimentaux (Neveux, 2013).

Ce phénomène dû principalement à l'utilisation de mélanges de solvants aminés avec l'eau, introduit une forte non-idéalité du système, ce qui a une incidence sur l'estimation de la solubilité du gaz. Il en résulte un impact direct sur la détermination des forces motrices et le dimensionnement des colonnes d'absorption. Dans ce cas, la simplification introduite dans l'Eq. 2-17 n'est plus valable et des modèles plus sophistiqués sont nécessaires.

Toutefois, nous nous intéressons à l'estimation de la solubilité du CO₂ dans des composés purs (époxydes), dans lesquels la solubilité du CO₂ est faible. L'approche proposée est donc adaptée.

IV. Dispositif expérimental

Un réacteur calorimétrique type RC1 Mettler Toledo® de 1,5 L en acier inoxydable a été utilisé pour l'étude des équilibres gaz-liquide.

Ce dispositif est un réacteur agité équipé d'une double enveloppe à travers laquelle circule un fluide caloporteur qui permet de réguler et de contrôler la température à l'intérieur du récipient. Grâce à sa géométrie, le réacteur permet de travailler dans une gamme assez importante de pressions et températures ($P < 6000$ kPa et $T < 180$ °C).

Le réacteur dispose de capteurs de pression et de température permettant de suivre et de réguler à tout instant l'évolution de ces variables avec le temps. Deux capteurs ont été installés dans le

réacteur, un pour mesurer la température à l'intérieur, et l'autre, pour mesurer la température du fluide caloporteur qui circule dans la double enveloppe.

Un réservoir en acier inoxydable de volume connu est utilisé pour stocker et alimenter le réacteur en CO₂. Sur ce réservoir la pression et la température sont également mesurées à l'aide de capteurs.

Le réservoir est relié directement à la bouteille de gaz comprimé, qui permet un rechargement en gaz à tout moment. Le CO₂ avec une pureté > 99,995 % est fourni par air liquide, (impuretés H₂O < 7 ppm, O₂ < 10 ppm, N₂ < 25 ppm, CO < 2 ppm, C_nH_m < 5 ppm, H₂ < 1 ppm). L'alimentation du gaz au réacteur est faite à partir de la régulation en pression à l'intérieur du réacteur qui est contrôlée par une vanne pneumatique.

Par ailleurs, grâce à une résistance chauffante délivrant une puissance thermique étalon, le réacteur permet de mesurer les énergies mises lors d'un phénomène thermique à partir de la détermination de la capacité thermique. Un logiciel de contrôle permet l'acquisition et l'enregistrement des données expérimentales en fonction du temps. Le schéma de l'installation est présenté sur la Figure 2-2.

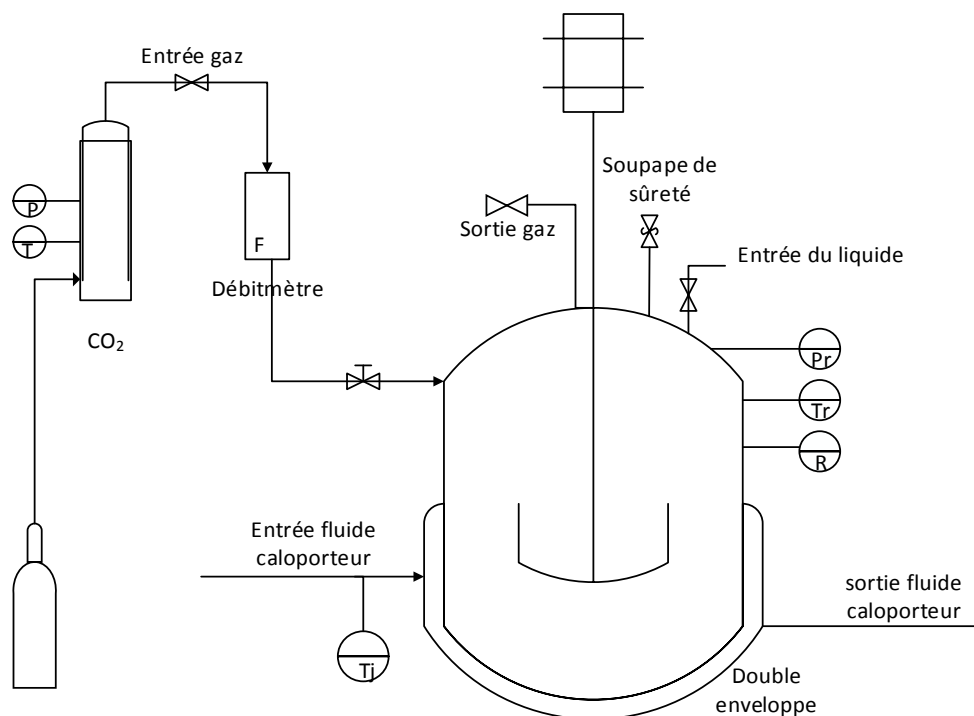


Figure 2-2. Diagramme du procédé du RC1 Mettler ®

Sur le Tableau 2-3 quelques caractéristiques géométriques du réacteur sont présentées.

Tableau 2-3. Caractéristiques générales et géométrie du réacteur RC1

Caractéristiques	Grandeur
Volume	1,5 L
Diamètre interne	10,5 cm
Agitateur	Ancre
Diamètre agitateur	9 cm
Matériau	Acier Inoxydable 316L

V. Protocole opératoire

Afin d'étudier correctement le système CO₂/époxydes, plusieurs hypothèses ont été établies :

- La pression totale à l'intérieur du réacteur est égale à la somme des pressions partielles du dioxyde de carbone et de l'époxyde ($P_T = P_{epox} + P_{CO_2}$).
- La composition de la phase liquide contenant l'époxyde ne change pas au cours du temps. L'absorption du CO₂ dans le substrat correspond à un phénomène purement physique.

Ces conditions sont assurées à partir du protocole suivant :

1. Mise sous vide du réacteur à température ambiante. Le vide permet d'éliminer les traces d'air et de garantir que la pression mesurée à l'intérieur du réacteur correspond uniquement à la pression de vapeur de l'époxyde et la pression partielle du CO₂.
2. Introduction du liquide par aspiration.
3. Mise en température et agitation. La vitesse d'agitation est gardée constante tout au long de l'expérience.
4. Lorsque les conditions de pression et température sont stables à l'intérieur du réacteur, le CO₂ est introduit.
5. Attente de l'équilibre du système en température et en pression.

6. Mise en œuvre du protocole de mesure (enchaînement d'isotherme avec relevé de mesures à l'équilibre).
7. Une fois le balayage en température fini, une nouvelle injection de CO₂ est effectuée. Pour ceci, le mélange CO₂/époxyde est refroidi à la température minimale, puis une nouvelle injection de CO₂ est produite. La pression totale injectée est 1000 kPa.

Les profils type de pression et température dans le réacteur et dans le réservoir acquis pendant les expériences sont présentés dans la Figure 2-3. Les courbes noires et le courbes rouges montrent l'évolution respectivement de la pression de la température avec le temps

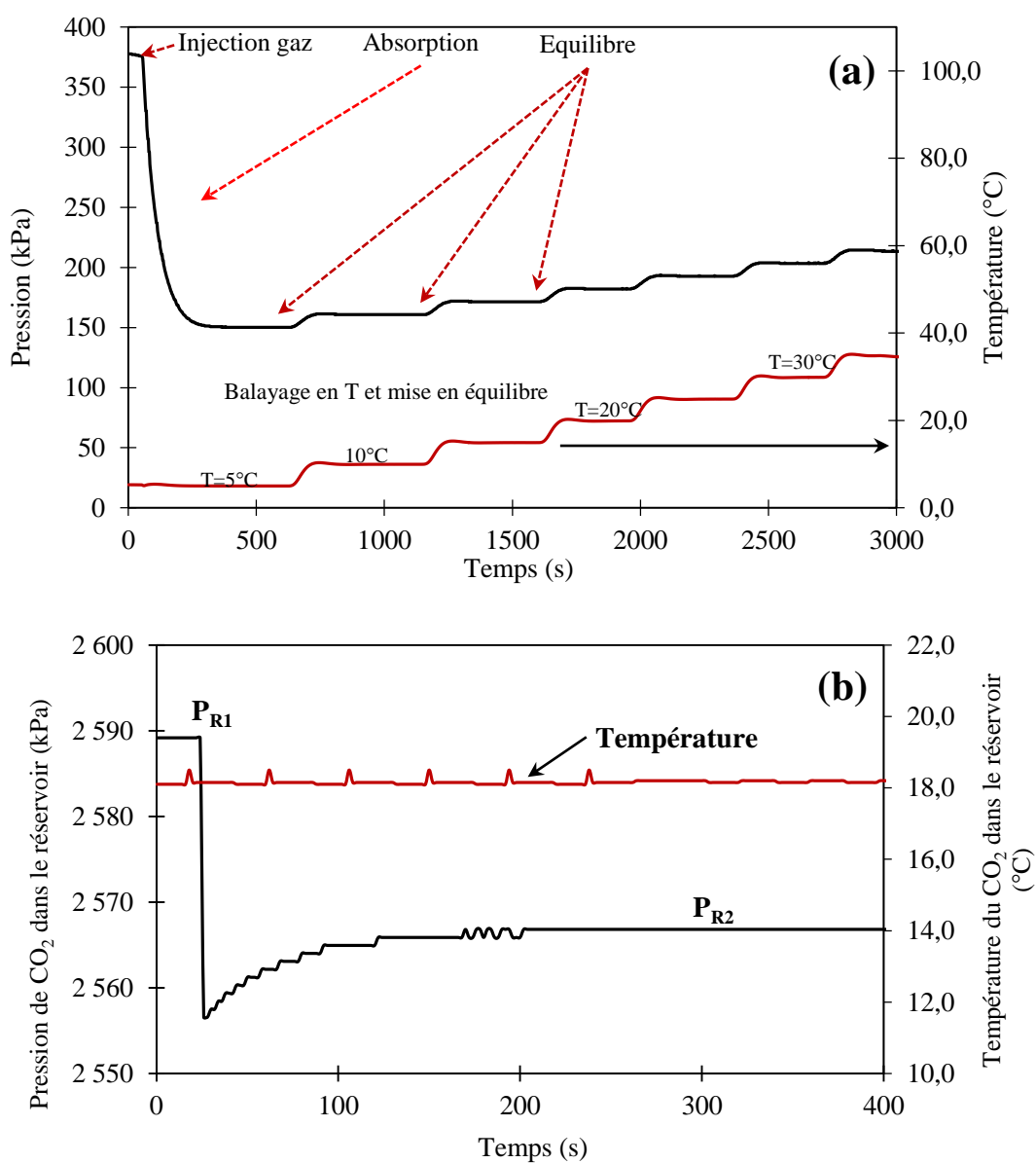


Figure 2-3. Diagramme du protocole opératoire dans (a) le réacteur (b) le réservoir de CO₂

A partir du relevé des données de pression et température à l'équilibre dans le réacteur et le réservoir (cf. Figure 2-3), il est possible d'estimer la solubilité du CO₂. Dans les sections suivantes, une description de la méthodologie est présentée.

VI. Estimation de la solubilité du CO₂ dans les époxydes

La solubilité du CO₂ a été estimée pour quatre systèmes CO₂/époxydes comprenant, à savoir : CO₂/Oxyde de propylène, CO₂/Oxyde de styrène, CO₂/Glycidol et CO₂/Epichlorohydrine. Les études précédentes menées par le laboratoire COBRA ont porté principalement sur les réactions de ces quatre époxydes avec le CO₂. Il est néanmoins important de noter que dans la littérature, aucune information n'est donnée sur la thermodynamique (solubilité) de systèmes CO₂/époxyde. Donc, suite à ces études et dans le cadre de la collaboration INTERREG E3C3, cet aspect a été examiné.

Le protocole de manipulation et la méthodologie de calcul ont été validés avec le système CO₂/H₂O qui a été largement étudié dans la littérature (Carroll et al., 1991). L'ensemble des expériences réalisées ainsi que les conditions opératoires sont reportés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4. Conditions opératoires utilisées pour les expériences d'équilibre

Substrat	Température [°C]	P _{CO2} injecté [kPa]
Epichlorohydrine	10 – 80	< 1000
Glycidol	10 – 60	< 1000
Oxyde de styrène	10 – 80	< 1000
Oxyde de propylène	0 – 30	< 1000
Eau	10 – 80	< 1000

Le choix des conditions opératoires est basé sur les études préliminaires réalisées au laboratoire COBRA (températures inférieures à 80 °C et pressions inférieures à 1000 kPa dans le cas du système réactif d'intérêt CO₂/épichlorohydrine). Dans le cas de l'oxyde de propylène, les expériences ont été limitées à 30 °C, étant donné sa volatilité (T_{ébullition}=34 °C).

Selon le protocole opératoire décrit précédemment, la solubilité du CO₂ dans les époxydes est obtenue grâce au suivi de la pression du réacteur et du réservoir de gaz. Cette dernière est

utilisée pour quantifier le nombre de moles de CO₂ injecté ($n_{CO_2}^o$) dans le réacteur (cf. Eq. 2-18).

$$n_{CO_2}^o = \frac{(P_{gc,t_1} - P_{gc,t_2})V_{gc}}{ZRT_{gc}} \quad \text{Eq. 2-18}$$

P_{gc,t_1} et P_{gc,t_2} Pressions du réservoir à l'instant t_1 et t_2 (Pa)

V_{gc} Volume du réservoir (m³)

T_{gc} Température du gaz dans le réservoir (K)

Le nombre de moles de CO₂ à l'équilibre ($n_{CO_2}^{eq}$) est déterminé une fois que la force motrice d'absorption tend vers zéro et donc que les conditions de pression et que température à l'intérieur du réacteur sont stables. Cette quantité est obtenue à partir de l'Eq. 2-19.

$$n_{CO_2}^{eq} = \frac{P^{eq}V_g}{ZRT_R} \quad \text{Eq. 2-19}$$

P^{eq} Pression d'équilibre dans le réacteur (Pa)

V_g Volume de la phase gaz dans le réacteur (m³)

T_R Température du gaz dans le réacteur (K)

Le nombre de moles de CO₂ solubilisés ($n_{CO_2}^l$), est obtenu par la différence entre le nombre de moles de CO₂ injectés dans le réacteur et celles présentes à l'équilibre en fin d'absorption (cf. Eq. 2-20):

$$n_{CO_2}^l = n_{CO_2}^o - n_{CO_2}^{eq} \quad \text{Eq. 2-20}$$

La solubilité du CO₂ (x_{CO_2}), représentée par la fraction molaire de CO₂ dans la phase liquide, est donc calculée comme le rapport entre le nombre de moles de CO₂ solubilisés dans le substrat (époxydes) et le nombre de moles total présent dans la phase liquide (cf. Eq. 2-21).

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}^l}{n_{CO_2}^l + n_{epox}} \quad \text{Eq. 2-21}$$

x_{CO_2} Fraction molaire de CO₂ (solubilité)

n_{epox} Nombre de moles du substrat (époxyde)

VII. Résultats

Les données de solubilité du CO₂ dans les époxydes en général, ne sont pas disponibles aujourd'hui dans la littérature. Cette information est indispensable pour décrire de l'équilibre gaz/liquide ainsi que pour la modélisation des cinétiques de transfert de matière et de réaction. Pour répondre à ce besoin, nous avons estimé et modélisé la solubilité du CO₂ dans quatre systèmes d'époxydes : épichlorohydrine, glycidol, oxyde de propylène et oxyde de styrène.

Toutefois, afin de valider le protocole utilisé pour l'estimation de la solubilité du CO₂ dans des liquides organiques, le système CO₂/H₂O est tout d'abord étudié. Les résultats expérimentaux sont alors comparés avec les données disponibles dans la littérature. De plus, la répétabilité et reproductibilité du protocole expérimental sont déterminées par la réalisation de la même expérience plusieurs fois.

VII.1. Validation de la répétabilité des mesures

La solubilité du CO₂ dans le substrat d'intérêt a été mesurée plusieurs fois. Les résultats des trois expériences réalisées avec le système CO₂/épichlorohydrine à 20 °C sont présentés dans la Figure 2-4. Les écarts-types sont calculés et vérifiés afin de valider le protocole opératoire.

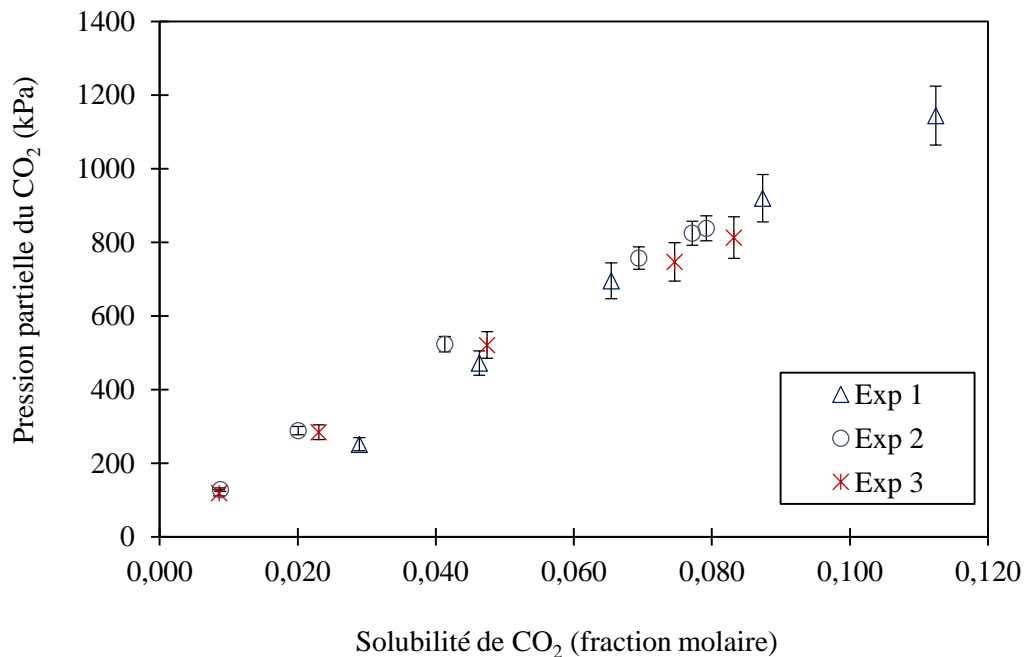


Figure 2-4. Répétabilité de mesures réalisées sur le système CO₂/épichlorohydrine à 20°C

Les résultats montrent une bonne répétabilité des expériences, ce qui permet de confirmer l'efficacité du protocole opératoire et de la méthodologie de calcul de la solubilité. Les incertitudes des résultats sont inférieures à 7,0 %. L'origine de cet écart peut être due à la précision des capteurs de pression et à la valeur de la pression initiale résiduelle dans le réacteur une fois le vide établi.

VII.2. Système CO₂/H₂O

La Figure 2-5 et la Figure 2-6 présentent les résultats de solubilités obtenus pour le système CO₂/H₂O à différentes isothermes [10 °C – 80 °C] ainsi qu'une comparaison des données expérimentales avec les données de solubilité disponibles dans la littérature pour le même système.

Etant donné que, la plupart des données dans la littérature concernant la solubilité du système CO₂/H₂O sont à hautes pressions et températures (Duan and Sun, 2003), (Carroll and Mather, 1992), (Chapoy et al., 2004), les solubilités sont comparées avec les données de la littérature pour une condition de température de 30°C (cf. Figure 2-6). Les résultats expérimentaux obtenus par Carroll et al., (1991), Duan et Sun (2003) et Valtz et al., (2004) ont été comparés avec les expériences menées au laboratoire.

Chaque courbe présentée sur la Figure 2-5 correspond à une isotherme de solubilité du CO₂ dans l'eau. Dans l'intervalle de pression et température étudié, la tendance linéaire des données expérimentales indique une croissance de la solubilité avec la pression partielle du CO₂ et une diminution avec la température.

Les valeurs de solubilité estimées pour le système CO₂/H₂O présentées dans la Figure 2-6, montrent la même tendance et les mêmes ordres de grandeurs avec les données de la littérature. Néanmoins, un décalage vers la zone de concentrations diluées du soluté est observé. Ce phénomène est expliqué notamment par la précision des outils de mesure à basse pression qui ne sont pas suffisamment adaptés pour la prédiction de la solubilité dans cette condition.

Malgré ce problème, les résultats sont cohérents avec la littérature, le protocole de manipulation ainsi que la méthode d'exploitation des données pour l'estimation de la solubilité sont donc validés.

L'étape suivante a consisté en la réalisation des expériences d'équilibre gaz/liquide avec le système CO₂/époxyde pour estimer la solubilité du CO₂, et enfin réaliser la modélisation du système à partir de la méthodologie proposée (estimation de la constante d'Henry).

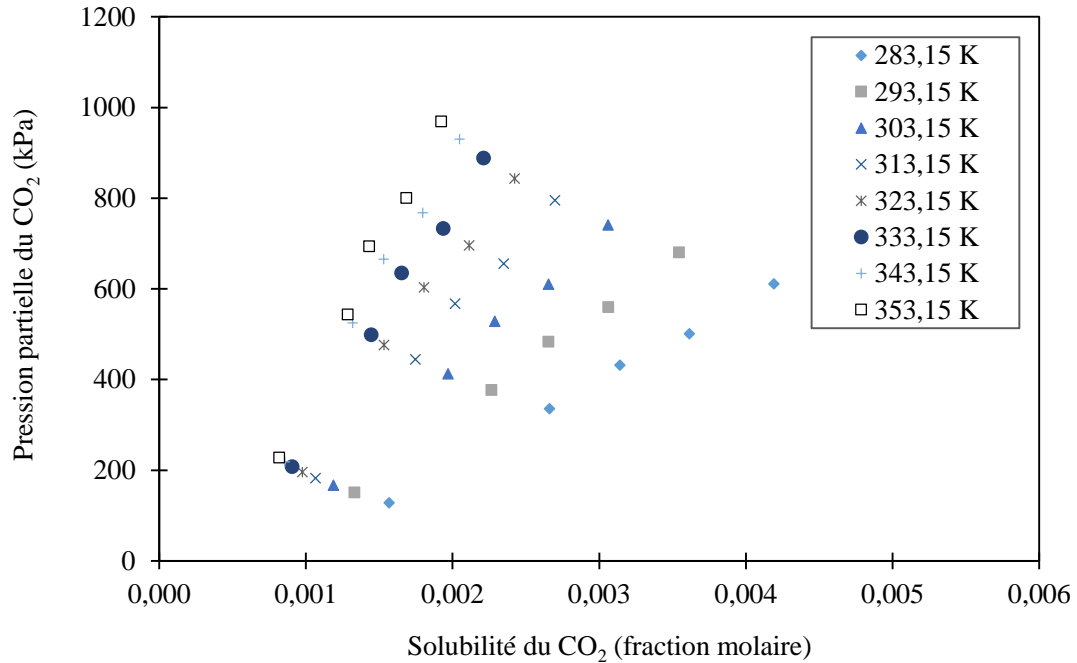


Figure 2-5. Solubilité du CO₂ dans l'eau à différentes températures

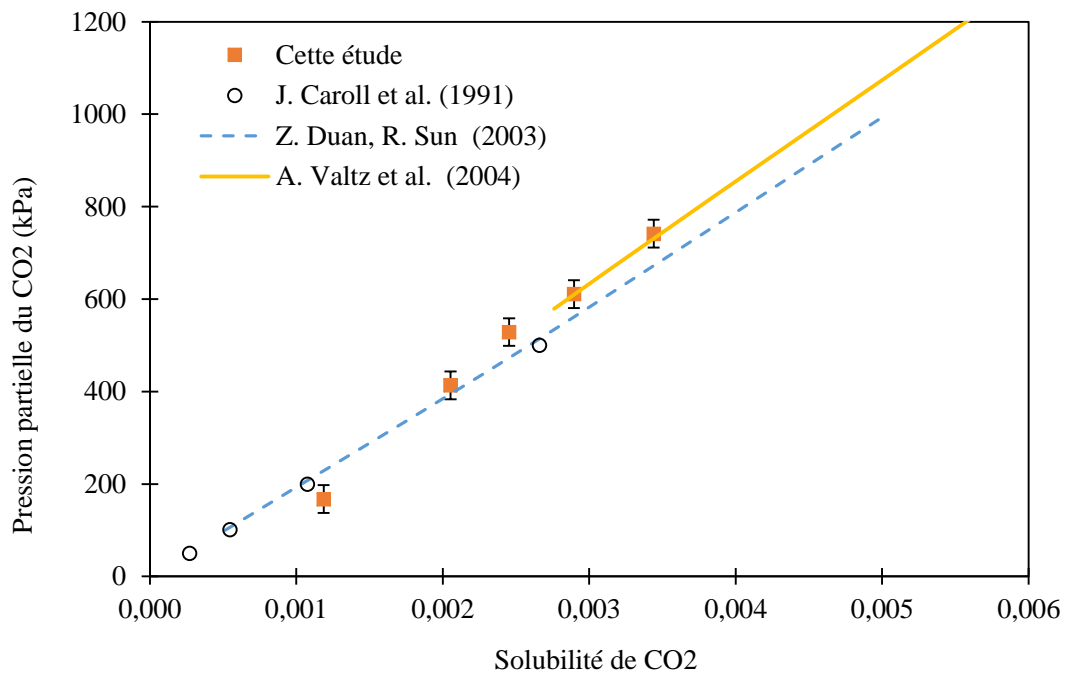


Figure 2-6. Solubilité du CO₂ dans l'eau à 30 °C – validation du protocole de mesure

VII.3. Système CO₂/Epoxydes

La Figure 2-7, Figure 2-8 et Figure 2-9 présentent respectivement les profils de solubilité du CO₂ à différentes températures et pressions partielles en CO₂ dans l'épichlorohydrine, le glycidol et l'oxyde de propylène.

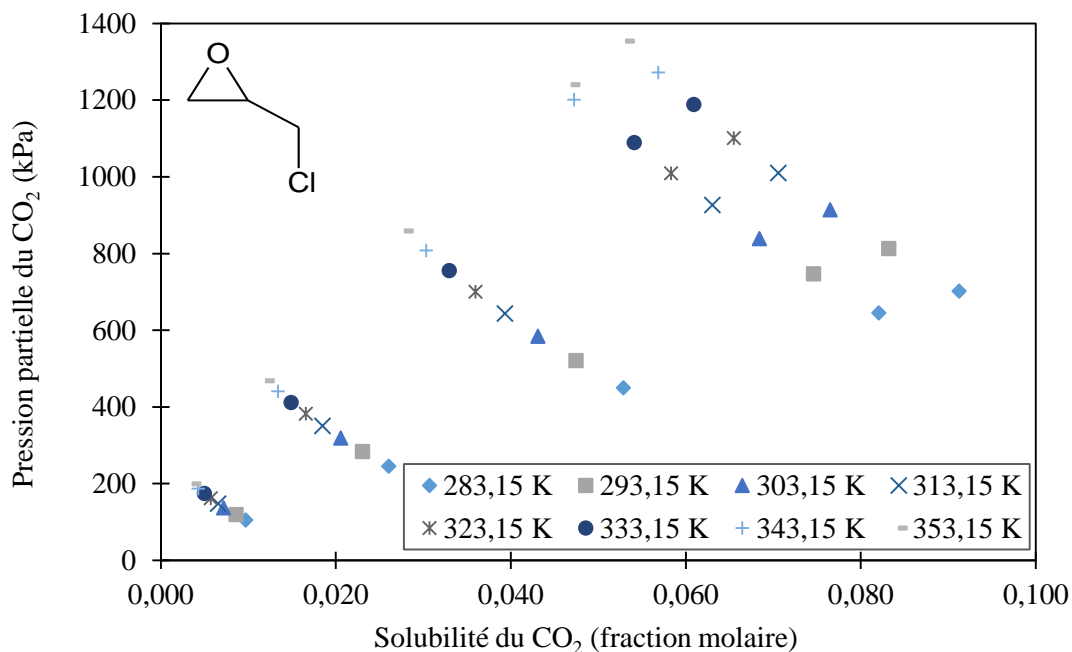


Figure 2-7. Solubilité du CO₂ dans l'épichlorohydrine à différentes températures

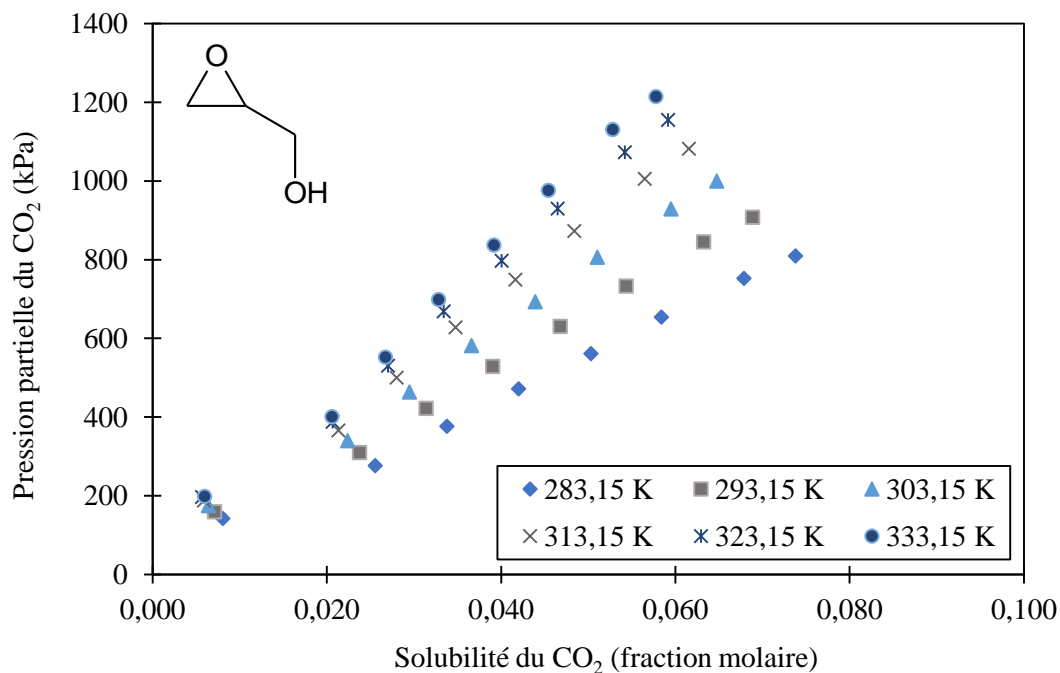


Figure 2-8. Solubilité du CO₂ dans le Glycidol à différentes températures

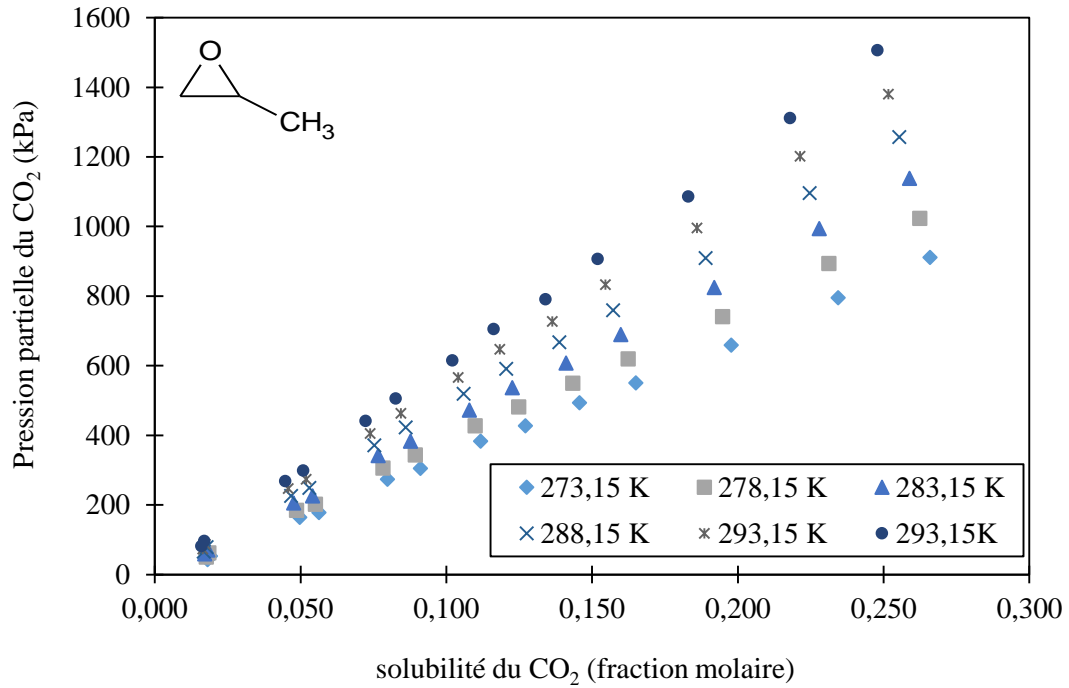


Figure 2-9. Solubilité du CO₂ dans l'Oxyde de Propylène à différentes températures

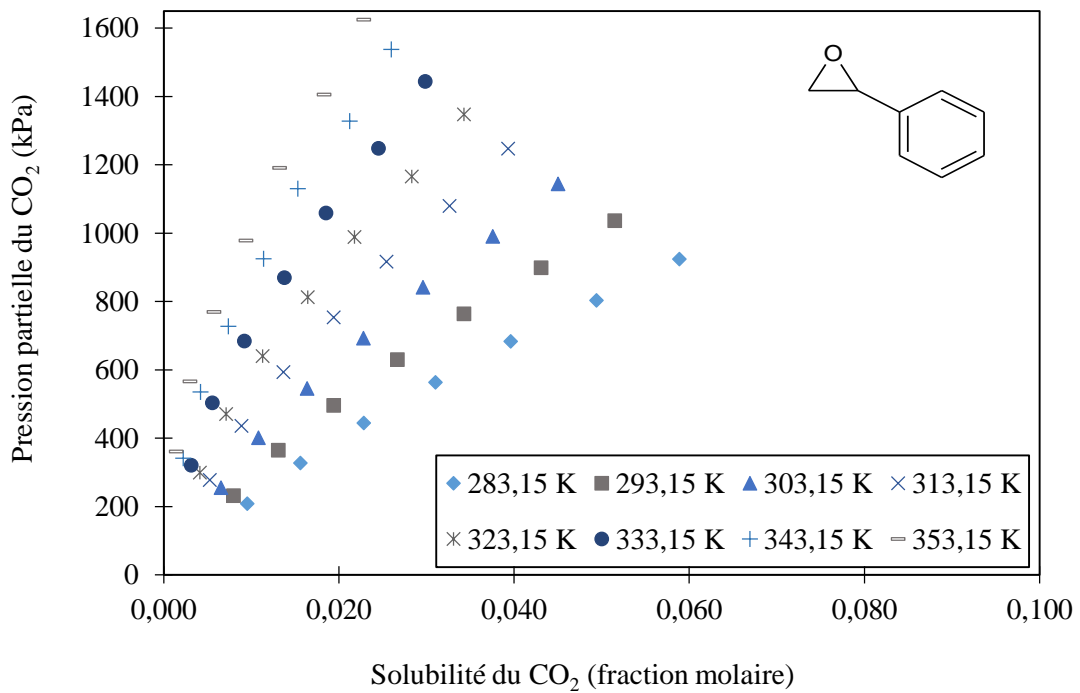


Figure 2-10. Solubilité du CO₂ dans l'Oxyde de Styrene à différentes températures

Pour toutes les isothermes étudiées, un comportement linéaire a été observé entre la pression partielle et la fraction molaire de CO₂. Cette linéarité des courbes est associée à une idéalité du système CO₂/époxydes, laquelle peut certainement être décrite par la loi d'Henry.

En revanche, le système CO₂/oxyde de styrène (cf. Figure 2-10) présente un comportement légèrement différent des profils de solubilité précédents. Une tendance linéaire est observée à basse pression. Cependant lorsque les pressions augmentent ($P > 1000$ kPa) les courbes montrent un comportement monotone mais pas linéaire.

En effet, une augmentation de la pression partielle du CO₂ augmente aussi la solubilité du CO₂ dans l'oxyde de styrène mais pas à la même vitesse que dans les autres époxydes. Par conséquent, la loi d'Henry ne peut décrire l'équilibre du CO₂ avec l'oxyde de styrène de façon précise que dans le cas des basses pressions. Au-delà de cette condition, des corrections sur la définition et modélisation de l'équilibre liquide doivent être introduites (notamment le facteur de Poynting).

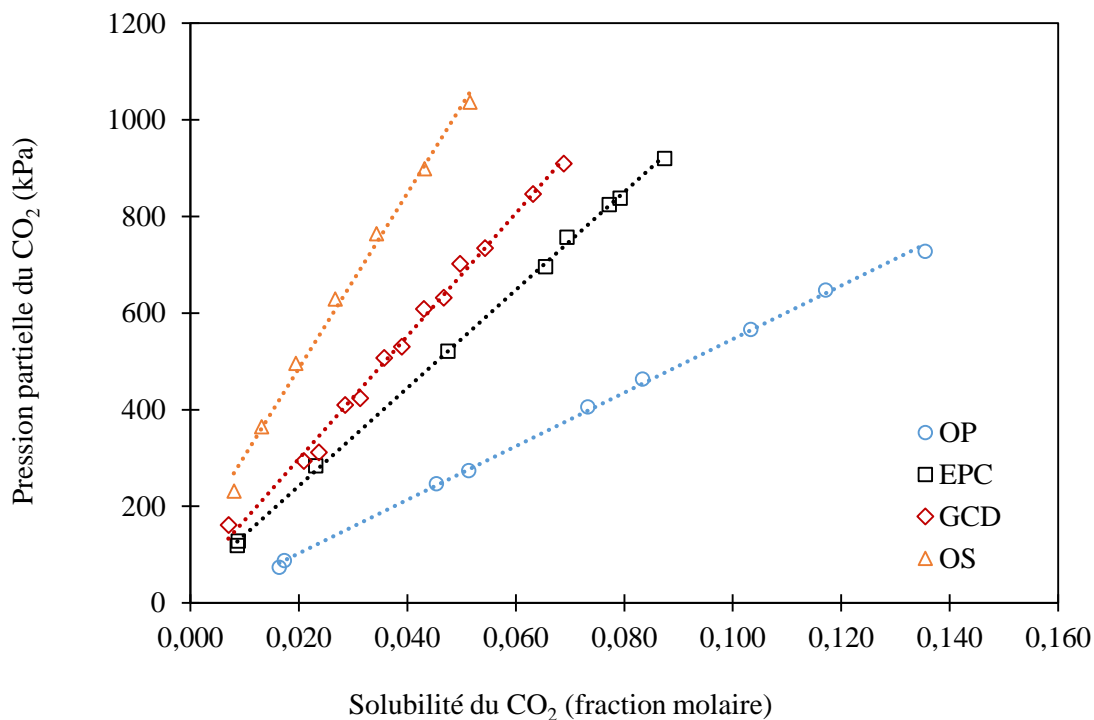


Figure 2-11. Comparaison de la solubilité du CO₂ dans les époxydes à 20 °C (OP : Oxyde de propylène, EPC : Epichlorohydrine, GCD : Glycidol, OS : Oxyde de Styrène)

Parmi les quatre substrats étudiés, la solubilité du CO₂ avec l'oxyde de propylène est la plus importante ($x_{\text{CO}_2} = 0,13$ à 293 K et environ 700 kPa), suivi de l'épichlorohydrine ($x_{\text{CO}_2} = 0,07$), le glycidol ($x_{\text{CO}_2} = 0,05$) et l'oxyde de styrène ($x_{\text{CO}_2} = 0,03$). Dans tous les cas étudiés, la solubilité du CO₂ dans les époxydes diminue avec la température et augmente avec la pression partielle du CO₂.

VII.4. Détermination de la constante de la loi de Henry

La modélisation de l'équilibre gaz/liquide pour le système CO₂/époxyde est réalisée à partir du modèle présenté dans la section III.2 de ce manuscrit (Eq. 2-17). Ce modèle considère la loi de Henry pour la description de l'équilibre thermodynamique du CO₂ dans la phase liquide et le coefficient de fugacité de la phase gazeuse.

Etant donné que la loi de Henry établit une relation linéaire entre la pression partielle du gaz et sa fraction molaire à l'équilibre, la constante de Henry est obtenue en calculant la pente à l'origine de chaque isotherme de solubilité. Ce calcul est effectué en prenant en compte le coefficient de fugacité du CO₂. Dans le cas des systèmes binaires constitués par le CO₂ d'une part et l'épichlorohydrine, le glycidol ou l'oxyde de propylène d'autre part, la correction d'écart à l'idéalité dans la phase gazeuse est négligeable car les coefficients de fugacité présentent des valeurs supérieures à 0,99. En revanche, pour le mélange CO₂ / oxyde de styrène les coefficients sont inférieurs à 0,5 montrant l'importance de prendre en compte cette correction.

La Figure 2-12 présente les résultats de la modélisation à 20°C pour l'épichlorohydrine et l'oxyde de styrène.

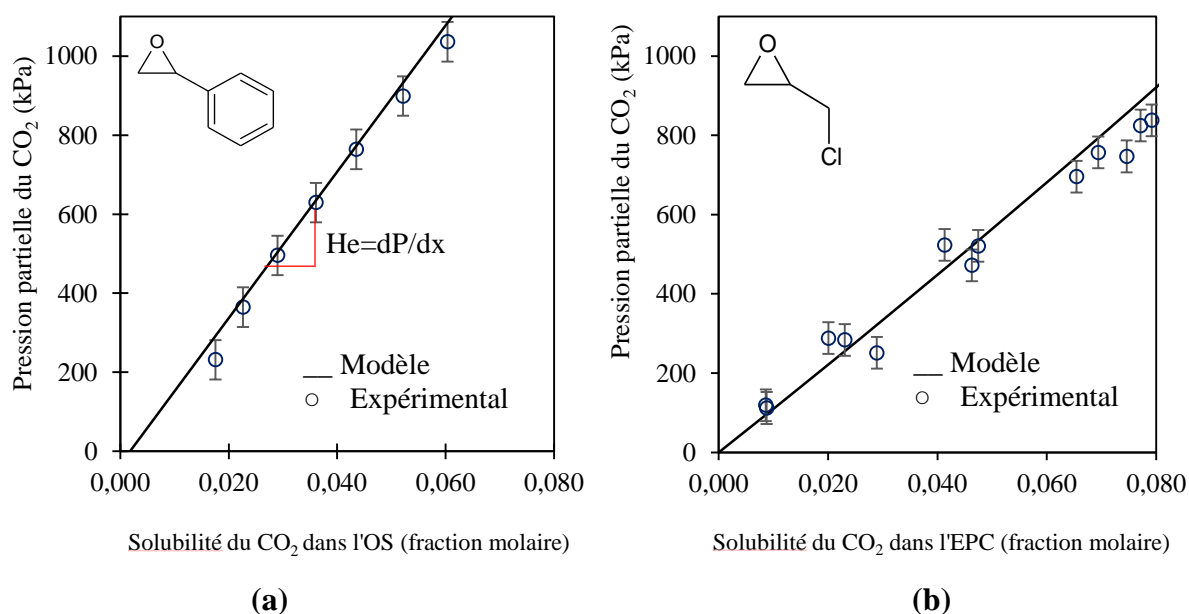


Figure 2-12. Méthode d'estimation de la constante de Henry - Modélisation de l'équilibre pour les systèmes (a) CO₂/Oxyde de Styrène à 20°C (b) CO₂/Epichlorohydrine à 20°C

Les résultats montrent une déviation entre le modèle idéal et les expériences pour les solubilités supérieures à 4%. Un tel résultat semble évident pour une approche idéale qui considère l'hypothèse de dilution infinie. Il est alors nécessaire d'examiner un modèle plus complexe à hautes pressions, prenant en compte les interactions binaires de la phase liquide à partir de paramètres tels que le coefficient d'activité, le coefficient de fugacité et le facteur de Poynting.

Toutefois, à des pressions partielles en CO₂ jusqu'à 500 kPa, le modèle idéal prédit correctement l'équilibre avec des écarts de moins de 3%. En conséquence la loi de Henry, en ce qui concerne le système CO₂/épichlorohydrine, peut être envisagée pour la modélisation des cinétiques de réaction, puisque les conditions opératoires dans un contexte avec réaction chimique ont été limitées à 500 kPa. Cette limite sera expliquée par la suite dans le Chapitre 4.

Par contre, dans les cas des systèmes CO₂/Oxyde de propylène et CO₂/glycidol, l'approche idéale semble modéliser correctement l'équilibre gaz/liquide avec des écarts inférieurs à 2%. La Figure 2-13 présente ces résultats pour une température de référence de 20°C.

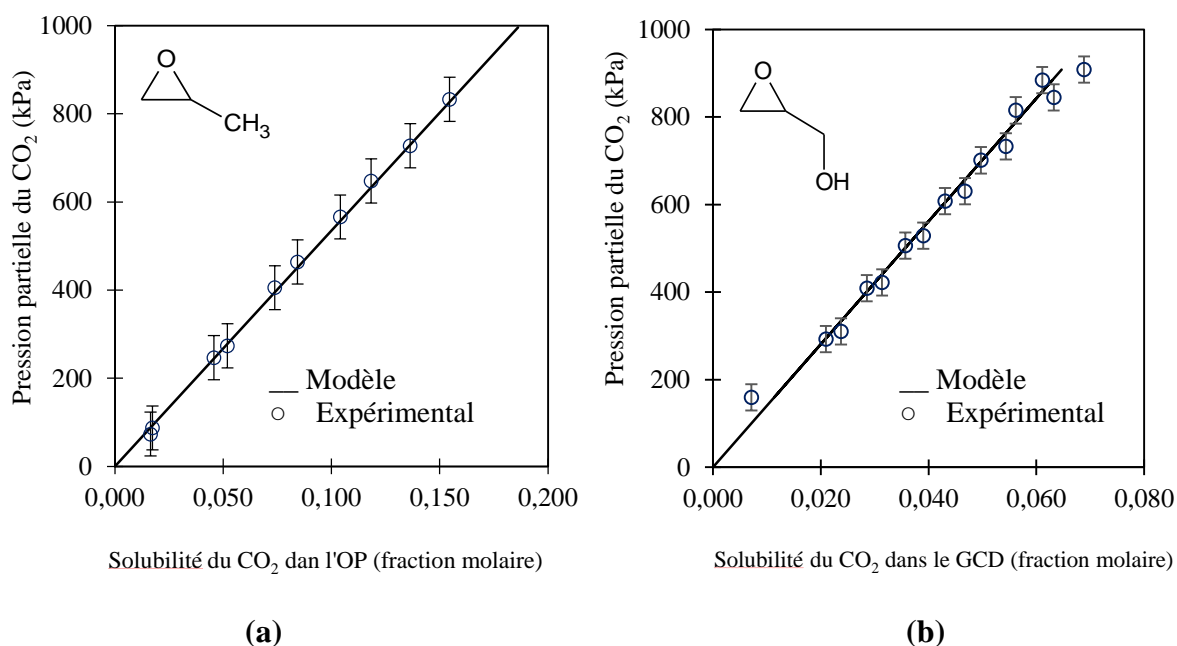


Figure 2-13. Modélisation de l'équilibre pour les systèmes (a) CO₂/Oxyde de Propylène à 20°C (b) CO₂/Glycidol à 20°C

La Figure 2-14 présente les valeurs estimées de la constante de Henry en fonction de la température pour les systèmes étudiés. Les résultats montrent une augmentation de la valeur du coefficient de Henry avec la température, ce qui représente une diminution de la solubilité du gaz dans la phase liquide.

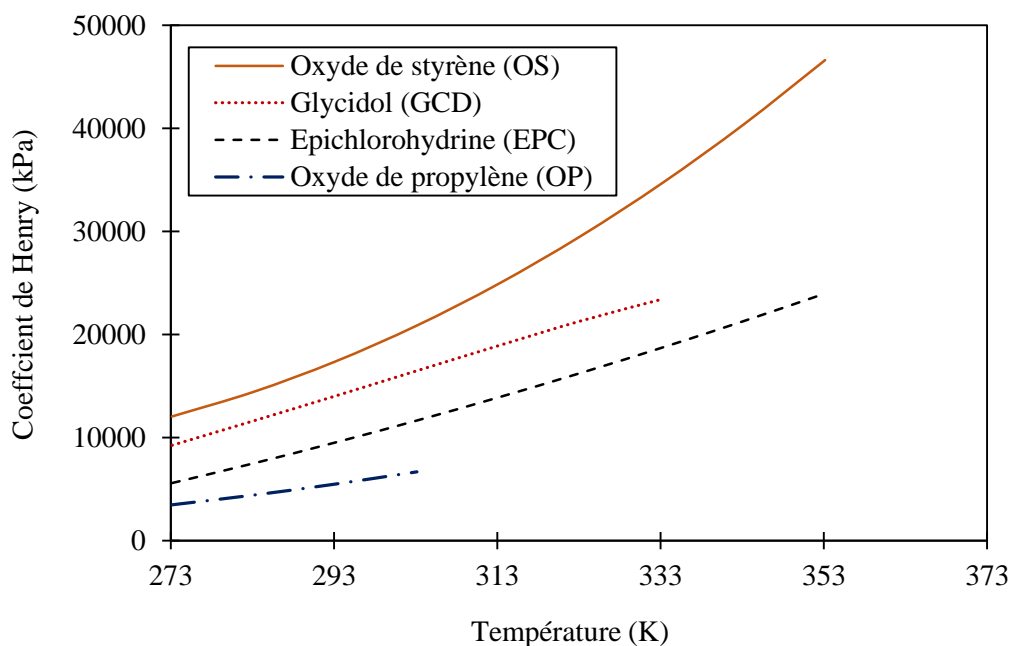


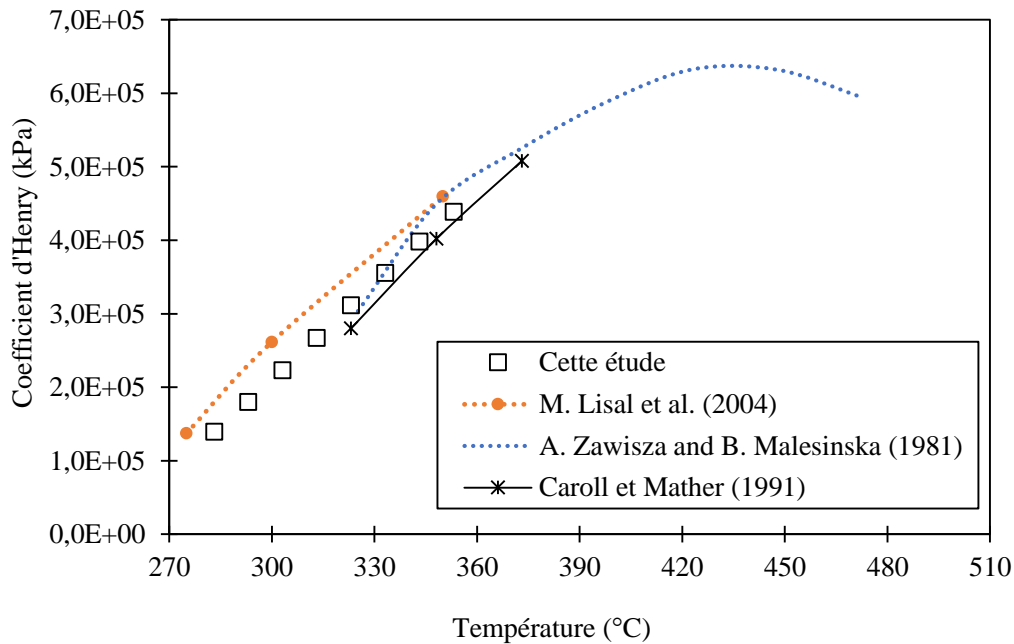
Figure 2-14. Variation de la constante de Henry avec la température pour les systèmes CO₂/époxydes.

GCD : Glycidol, OS : Oxyde de Styrène, EPC : Epichlorohydrine, OP : Oxyde de Propylène

Des quatre époxydes étudiés, l'oxyde de propylène semble être le substrat le plus adapté pour un éventuel procédé d'absorption physique de CO₂. Certains auteurs (Li et al., 2014) expliquent que l'absorption de CO₂ est favorisée par la présence des groupes méthyle dans la structure moléculaire du solvant, ce qui est le cas de l'oxyde de propylène. Cependant, cet époxyde n'a pas été retenu dans le cadre de la thèse car d'après les études menées par le laboratoire COBRA (Azzouz et al., 2013), il n'est pas réactif avec le catalyseur.

Dans le cadre de cette thèse les résultats concernant l'épichlorohydrine seront pris en compte pour la modélisation des cinétiques de transfert et des cinétiques de réaction chimique. Le choix de ce système s'est basé, comme expliqué auparavant, sur son coût, sa stabilité en température ainsi que sur les résultats obtenus par le laboratoire COBRA. En accord avec les résultats, le CO₂ présente une solubilité modérée dans l'épichlorohydrine ce qui peut jouer un rôle important dans la conception et la modélisation du procédé.

Finalement la constante de Henry obtenue par la méthodologie décrite, est comparée avec les résultats proposés par la littérature (Martin Lísal, 2004), (Zawisza and Malesinska, 1981), (Carroll et al., 1991), dans l'intervalle de pression utilisé. Comme l'illustre la Figure 2-15, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur avec ceux de la littérature.


 Figure 2-15. Valeurs de la Constante de Henry pour le système CO₂/H₂O

VII.5. Détermination de l'enthalpie de solution

Les valeurs de la constante de Henry sont utilisées pour ensuite déterminer l'enthalpie spécifique de solution à partir de l'équation de van't Hoff (Li et al., 2014) :

$$\Delta H_{sol} = R \left(\frac{d \ln(H_e(T)/P^o)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad \text{Eq. 2-22}$$

P^o Correspond à la pression à l'état de référence (101 kPa).

Cette propriété thermodynamique tient compte de la magnitude de la force d'interaction entre le soluté et le solvant d'intérêt. Dans le cadre de cette étude, nous avons obtenu des enthalpies spécifiques de solution représentatives d'un phénomène exothermique, avec des valeurs comprises entre -25 et -10 kJ/mol. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus généralement avec des solvants physiques tels que le 2-methoxyethyl acétate, le 1-methoxy-2-propyl acétate, etc., présentés dans les travaux de Li et al., (2014).

La Figure 2-16 présente la variation de l'enthalpie spécifique de solution avec la température. Nous observons, que l'effet de cette dernière sur les valeurs d'enthalpie est négligeable dans la gamme étudiée.

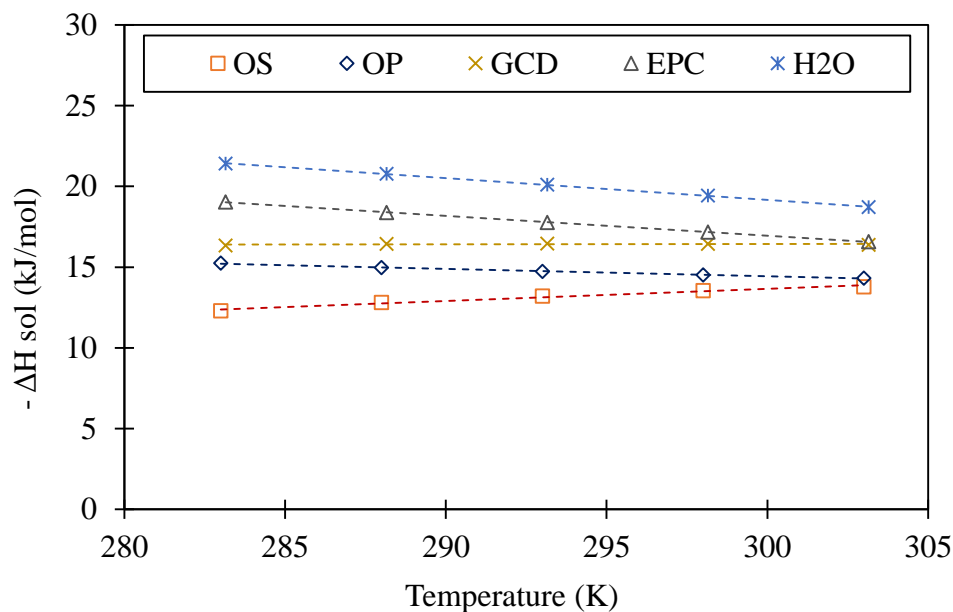


Figure 2-16. Variation de l'enthalpie spécifique de solution du CO₂ dans différents solvants avec la température

VIII. Discussion et conclusion

A l'issue des mesures expérimentales, nous avons pu estimer la solubilité du CO₂ dans différents types d'époxydes, notamment l'épichlorohydrine, le glycidol, l'oxyde de propylène et l'oxyde de styrène ; utilisés couramment pour la production de carbonates cycliques.

Une approche thermodynamique a été aussi proposée pour la modélisation des données de solubilités du CO₂ dans les époxydes, ce qui nous a permis de déterminer ensuite la constante de la loi de de Henry.

Cette information qui est inexistante dans la littérature, est indispensable pour la compréhension des interactions physico-chimiques, présentes lors des phénomènes de transfert de matière et de réaction.

En fonction des résultats expérimentaux, plusieurs aspects ont été constatés :

- La molécule de CO₂, étant non polaire, présente généralement une affinité plus importante de dissolution avec les molécules ayant des caractéristiques structurales similaires. Ceci inclut les molécules non polaires et de petite taille. Cependant, le CO₂ possède aussi, une affinité particulière avec les molécules polaires.

En effet la molécule de CO₂ ne présente pas de moment dipolaire permanent à cause de sa structure symétrique ; mais de par ses liaisons internes fortement polaires, elle possède le comportement d'un multi pôle électrique. (Perisanu, 2001)

- En raison de ce comportement, une affinité plus importante du CO₂ avec l'oxyde de propylène est observée. Ce dernier, malgré son moment dipolaire élevé présente une petite taille moléculaire qui favorise l'attraction électronique de la liaison C-O avec le CO₂ (Xu et al., 2011) (Tableau 2-5).
- D'autre part, les groupes polaires -OH et -Cl respectivement du glycidol et de l'épichlorohydrine présentent une interaction modérée avec le CO₂. L'épichlorohydrine étant la molécule la plus polaire des deux substrats (Tableau 2-5), celle-ci favorise aussi la dissolution du CO₂ par la présence des liaisons carbone- oxygène (C – O) de l'époxyde.

Tableau 2-5. Moment dipolaire des molécules impliquées dans l'étude thermodynamique

Molécule	Moment dipolaire (D)
Eau	1,85
Epichlorohydrine	1,80
Glycidol	1,44
Oxyde de propylène	1,95
Oxyde de styrène	1,82

- Le glycidol ayant un groupe -OH fortement polaire, forme des liaisons hydrogène - hydrogène (H – H) qui peuvent empêcher le CO₂ d'interagir et de se dissoudre facilement dans le substrat. De ce fait, même si le moment dipolaire du glycidol est inférieur à celui de l'épichlorohydrine (polarité inférieure), les interactions moléculaires avec le CO₂ sont restreintes pour ce premier.
- Enfin, les valeurs de solubilité les moins élevées ont été obtenues avec l'oxyde de styrène comme substrat. Dans le Tableau 2-5, nous observons que l'oxyde de styrène, présente un moment dipolaire élevé ressemblant à celui de l'épichlorohydrine. Cependant, à cause de l'effet stérique produit par le groupement phényle, la dissolution du CO₂ résulte plus difficile dans ce substrat.

En réalité, l'effet stérique permet à l'oxyde de styrène de rester dans un état d'organisation plus élevé ce qui empêche et minimise les interactions moléculaires avec le CO₂.

- Le phénomène de dissolution du CO₂ dans les substrats étudiés, présente une exothermicité dont l'amplitude est caractéristique d'une absorption physique. La diminution de la solubilité du CO₂ avec la température produit, en effet, des valeurs négatives d'enthalpie, largement supérieures à -80 kJ/mol (valeur de référence du système CO₂/MEA).

Grâce aux résultats de ce chapitre, nous avons pu construire une base de données avec la solubilité du CO₂ dans les époxydes à différentes températures et pressions partielles de CO₂.

L'objectif du prochain chapitre est d'étudier le transfert de matière du CO₂ dans l'un des substrats présenté précédemment : l'épichlorohydrine. Cet époxyde permet la synthèse du carbonate d'épichlorohydrine, un composé qui possède des bonnes perspectives dans le marché des intermédiaires chimiques.

Chapitre 3. Modélisation de la cinétique de transfert de matière gaz/liquide de la réaction CO₂/épichlorohydrine

I. Introduction

Lorsqu'une phase liquide et une phase gaz sont mises en contact, le système a la tendance à évoluer vers une condition d'équilibre grâce au transfert de matière. Ce phénomène est dû essentiellement à une différence du potentiel chimique entre les phases qui correspond à la force motrice du processus.

Le système CO₂/époxyde, en absence de catalyseur, présente une cinétique de réaction très lente et peu favorable dans laquelle le produit d'intérêt n'est pas formé. La modélisation de l'interaction gaz-liquide peut être alors considérée comme une absorption physique où les phénomènes tels que, la diffusion moléculaire du gaz dans le film du liquide et le transfert de matière interviennent simultanément.

La plupart des études concernant la réaction de cycloaddition entre le CO₂ et les époxydes sont consacrées au développement de nouveaux catalyseurs dans le but d'améliorer les cinétiques de la réaction chimique. Toutefois les auteurs ne se sont pas intéressés à l'influence du transfert de matière sur la réaction chimique. A notre connaissance, seuls, Metcalfe et al., (2013) ont présenté une étude préliminaire relative à l'influence de la géométrie du réacteur sur la cinétique des synthèses de carbonates cycliques.

Dans cette étude, différents volumes de la phase liquide ont été mis en contact avec un débit constant de CO₂ dans un réacteur agité, afin d'observer la vitesse de production de carbonates cycliques. Les auteurs en déduisent que la cinétique de la réaction est contrôlée principalement par le transfert de matière. Cette conclusion est basée uniquement sur la diminution de la vitesse de la réaction avec l'augmentation du volume de liquide lorsque le débit de CO₂ et la surface de contact gaz/liquide du réacteur sont constants. Ce résultat semble prévisible puisque la section de contact est maintenue constante pour différents volumes de liquide, ce qui entraîne une diminution de la relation aire/volume et une réduction du temps de passage du gaz dans le réacteur. D'autres éléments tels que la vitesse d'agitation (paramètre essentiel pour améliorer la diffusion d'un gaz dans un liquide dans un réacteur agité) ou la température, n'ont pas été observés par les auteurs.

Dans ce contexte la modélisation du transfert de matière du système CO₂/époxyde est un aspect important à considérer pour la compréhension de la réaction et la sélection de la géométrie et du type de réacteur. Bien que les systèmes dynamiques d'interaction de la réaction de cycloaddition nécessitent un catalyseur, nous avons travaillé avec des concentrations très faibles de celui-ci, ce qui nous permet de négliger les changements dans les propriétés physiques du mélange et de transposer les estimations du modèle de transfert de matière physique aux systèmes réactifs.

Afin d'établir la faisabilité de l'industrialisation de la réaction ; il est nécessaire de maîtriser correctement les différents phénomènes associés à la réaction : la thermodynamique (Chapitre 2), le transfert de matière et la cinétique de la réaction (Chapitre 4).

Ce chapitre présente donc une étude de l'influence du transfert de matière gaz/liquide sur la réaction de cycloaddition du CO₂ avec l'épichlorohydrine comme époxyde. Deux configurations sont étudiées :

- La première, considère le système physique CO₂/épichlorohydrine modélisé dans un réacteur agité pour l'estimation du coefficient de transfert de matière. L'effet d'un mélange réel sur le transfert est aussi analysé.
- La deuxième, prend en compte l'impact de l'addition du catalyseur sur la vitesse de la réaction avec pour objectif l'estimation du facteur d'accélération et la détermination du régime réactionnel.

II. Approche théorique au transfert de matière

Les techniques d'absorption sont utilisées dans les procédés industriels pour la séparation ou purification des gaz, traitements de liquides ou les réactions chimiques gaz-liquide. Lorsque le transfert résulte uniquement d'un gradient de concentration, l'absorption correspond à un phénomène purement physique.

Le transfert d'un gaz vers un liquide dépend de l'équilibre thermodynamique et du transfert de matière entre les phases. Toutefois, le comportement à proximité de l'interface est difficile à déterminer, c'est pourquoi l'étude du transfert de masse se fait en considérant que la résistance au transfert se situe au voisinage de l'interface (Danckwerts, 1970).

Grâce à cette hypothèse, la quantification du transfert de matière peut être faite à partir de différentes théories. Les principes de ces modèles de transfert de matière sont présentés dans la section III : la théorie du double film, la théorie de la pénétration de Higbie et la théorie du renouvellement aléatoire de la surface de Danckwerts.

La description du transfert de matière dans une interface gaz-liquide (cf. Eq. 3-1) est faite à partir d'un coefficient partiel ou local (k_g et k_L). Ces coefficients représentent le rapport entre le flux de transfert et la force motrice du processus (gradient de concentration ou pression).

$$\Phi = k_g a (P_{g,i} - P_{g,i}^{in}) = k_L a (C_{L,i}^{in} - C_{L,i}^b) \quad \text{Eq. 3-1}$$

Φ	Flux global d'absorption par unité de volume du réacteur (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
a	Aire spécifique (m ² /m ³)
k_g	Coefficient partiel de transfert matière de la phase gaz (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
$P_{g,i}$	Pression partielle de i dans le gaz (Pa)
$P_{g,i}^i$	Pression partielle de i à l'interface (Pa)
k_L	Coefficient partiel de transfert matière de la phase liquide (m/s)
$C_{L,i}^{in}$	Concentration en gaz dissous à l'interface gaz/liquide (mol/m ³)
$C_{L,i}^b$	Concentration en gaz dissous dans le sein du liquide (mol/m ³)

Les valeurs des concentrations à l'interface ne sont pas accessibles expérimentalement, c'est pourquoi il est nécessaire d'introduire la définition de coefficient de transfert global. Cette définition est basée sur l'hypothèse d'additivité des résistances partielles au transfert de masse dans les deux couches limites et prend en compte l'équilibre thermodynamique.

Lorsque l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est atteint, la concentration à l'interface se rapproche de celle à l'équilibre et elle peut être décrite par la loi de Henry. L'expression du flux global d'absorption (Φ) est donc modifiée selon l'Eq. 3-2:

$$\varphi = aK_G (P_{g,i} - P_{g,i}^*) = aK_L (C_{L,i}^* - C_{L,i}^b) = aK_L \left(\frac{P_g^*}{He} - C_{L,i}^b \right) \quad \text{Eq. 3-2}$$

He	Coefficient de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)
------	--

- $C_{L,i}^*$ Concentration en gaz dissous à l'interface gaz/liquide et en équilibre avec le gaz (mol/m³)
- $P_{g,i}^*$ Pression partielle du gaz à l'interface et en équilibre avec le liquide (Pa)
- K_G Coefficient global de transfert de matière de la phase gaz (m/s)
- K_L Coefficient global de transfert de matière de la phase liquide (m/s)

Lorsque la loi de Henry est vérifiée, la combinaison des équations Eq. 3-3 et Eq. 3-4 permet d'exprimer les coefficients de transfert globaux (K_g , K_L) en fonction des coefficients partiels de transfert du film (k_g , k_l) :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{He k_G} \quad \text{Eq. 3-3}$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{He}{k_L} + \frac{1}{k_G} \quad \text{Eq. 3-4}$$

La diffusion d'un gaz vers un liquide est majoritairement conditionnée par la collision des molécules. La densité plus élevée du fluide considéré va augmenter la proportion des collisions : un liquide apportera ainsi plus de résistance au transfert de matière qu'un gaz. La résistance au transfert dans le film gazeux est alors considérée comme négligeable lorsque le gaz absorbé est pur (Lewis and Whitman, 1924). Une simplification peut être introduite dans la détermination des coefficients de transfert :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_G} = \frac{He}{k_L} \quad \text{Eq. 3-5}$$

III. Modèles de transfert de matière

III.1. La théorie du double film

La théorie du double film de Lewis et Whitman (1924) considère que la résistance au transfert de masse est localisée entre deux films minces situés de part et d'autre de l'interface qui sont à l'équilibre thermodynamique. A l'intérieur de chaque film le phénomène de transfert est régi par la diffusion moléculaire en régime permanent. A l'extérieur de deux films, la turbulence est suffisante pour que les concentrations des espèces soient homogènes (cf. Figure 3-1).

Selon cette théorie, les coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) et côté gaz (k_G) s'écrivent :

$$k_L = \frac{D_{ij}}{\delta_L} \quad \text{et} \quad k_G = \frac{D_{ij}}{\delta_G} \quad \text{Eq. 3-6}$$

D_{ij} Coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j (m²/s)

δ_L Epaisseur de film liquide (m)

δ_G Epaisseur de film gaz (m)

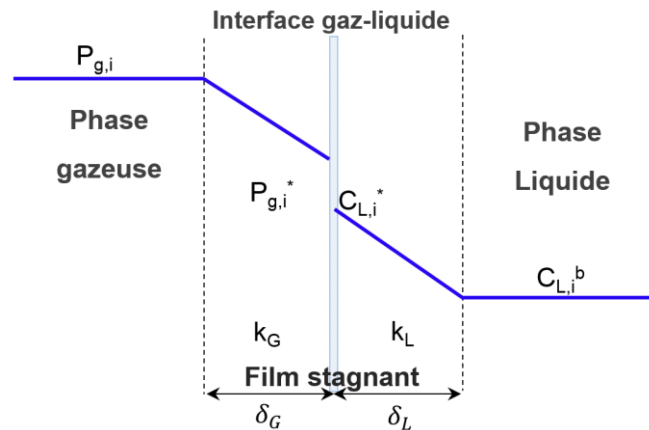


Figure 3-1. Profil de concentration de l'espèce gaz dans le film lors d'une absorption - Théorie du double film

Etant donné que les gradients de concentration sont prédominants dans les films, la résistance au transfert est essentiellement dans le film. Cependant, expérimentalement les épaisseurs des films ne peuvent pas être mesurées, de ce fait il est nécessaire de poser une hypothèse de proportionnalité entre les coefficients de transfert et les coefficients de diffusion lorsque les concentrations au sein du liquide et du gaz sont faibles. Ce modèle reste donc, très généraliste mais avec des résultats proches de ceux obtenus avec des représentations plus complexes.

III.2. La théorie de la pénétration

La théorie de la pénétration de Higbie (1935), est quant à elle valable en état non stationnaire, contrairement à la théorie du double film. Cette théorie suppose que le liquide est parfaitement agité et que certains éléments au sein du liquide sont amenés vers la surface de contact pour échanger de la matière avec l'autre phase, à partir des mécanismes de diffusion moléculaire pendant un temps (t_c) avant de retourner au cœur de la phase.

Le renouvellement est assuré par une agitation turbulente ou par la discontinuité de l'écoulement. Le temps de contact donne des profils de concentration non stationnaires et

l'équilibre thermodynamique est établi à l'interface. L'équation différentielle qui modélise le transfert est définie par l'expression :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Où t représente le temps et z la distance dans la direction du transfert. Les conditions limites permettant de résoudre le système différentiel sont :

$$\begin{aligned} t = 0 \quad 0 < z < \infty &\rightarrow C_L = C_{L0} \\ t > 0 \quad z = 0 &\rightarrow C_L = C_L^i \\ t > 0 \quad z \rightarrow \infty &\rightarrow C_L = C_L^b \end{aligned}$$

La résolution de cette équation fournit alors l'expression suivante du coefficient de transfert matière dans le film liquide :

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi t_c}} \quad \text{Eq. 3-8}$$

Cette relation met en évidence une proportionnalité entre le coefficient de transfert et $\sqrt{D_{ij}}$. Plus la turbulence du système est élevée, plus les temps de contact sont faibles et le coefficient de transfert de matière élevé.

III.3. La théorie du renouvellement aléatoire de l'interface

Danckwerts (1951) a suggéré dans sa théorie que chaque élément de surface n'est pas exposé pendant le même temps au phénomène de transfert de matière et qu'il existe une distribution aléatoire des âges des éléments qui est indépendante de la probabilité de séjour. L'expression proposée est :

$$k_L = \sqrt{D_{ij} s} \quad \text{Eq. 3-9}$$

S correspond à la fréquence de renouvellement de la surface. La vitesse de renouvellement est favorisée par la turbulence qui augmente le coefficient k_L .

Le modèle de Whitman est l'un de plus utilisés pour la description du transfert de matière du fait de sa simplicité et des résultats cohérents qui en découlent (van de Vusse, 1961), (van

Krevelen and Hofstijzer, 1948). Il est donc choisi pour la représentation du système étudié dans ce chapitre.

IV. Modélisation du transfert de matière sans réaction chimique

IV.1. Dispositif expérimental

Comme détaillé au Chapitre 2, le dispositif utilisé pour cette étude est un réacteur agité type RC1 permettant de travailler à haute pression jusqu'à 8000 kPa. La configuration simple de ce dispositif et en général des réacteurs agités, facilite la mesure précise des bilans de matière des phases gaz et liquide. Ceci constitue un avantage pour l'étude du transfert de matière et l'estimation des coefficients du film par rapport à d'autres dispositifs.

Pour étudier l'absorption, des micro-injections de CO₂ sont pilotées de façon automatique par le logiciel de contrôle Mettler Toledo[®], qui utilise l'information du capteur de pression installé dans le réacteur. Ces injections sont effectuées à différentes températures et vitesses d'agitation, afin d'observer la variation de la vitesse d'absorption du CO₂ dans l'épichlorohydrine.

IV.2. Protocole opératoire

Le coefficient de transfert de matière du côté liquide (k_{LA}) a été estimé en considérant les mêmes hypothèses que celles décrites dans le Chapitre 2 pour l'étude de l'équilibre thermodynamique gaz/liquide du système CO₂/époxyde, à savoir :

- La pression totale à l'intérieur du réacteur est égale à la somme des pressions partielles du dioxyde de carbone et de l'époxyde ($P_T = P_{epox} + P_{CO_2}$).
- La composition de la phase liquide contenant l'époxyde ne change pas au cours du temps puisque le phénomène résulte d'une absorption purement physique.

Ces conditions sont garanties grâce au protocole de manipulation, qui est décrit par la suite :

1. Mise sous vide dans le réacteur à température ambiante. Le vide permet d'éliminer les traces d'air et de garantir que la pression observée dans le réacteur est uniquement due à la pression de vapeur de l'époxyde et la pression partielle du CO₂.
2. Introduction du liquide par aspiration.

3. Mise en température et agitation.
4. Injection de CO_2 , lorsque les conditions de pression et température sont stables à l'intérieur du réacteur.
5. Absorption du CO_2 . Une augmentation de température et pression sont observées lors du démarrage du processus de transfert de matière.
6. Evolution et suivi de l'absorption à partir de la mesure de pression à l'intérieur du réacteur.
7. Fin de l'absorption représentée par l'équilibre du système lorsque les conditions de pression et température à l'intérieur du réacteur ne varient plus.

La Figure 3-2 présente un diagramme du protocole opératoire ainsi qu'un profil type d'absorption physique :

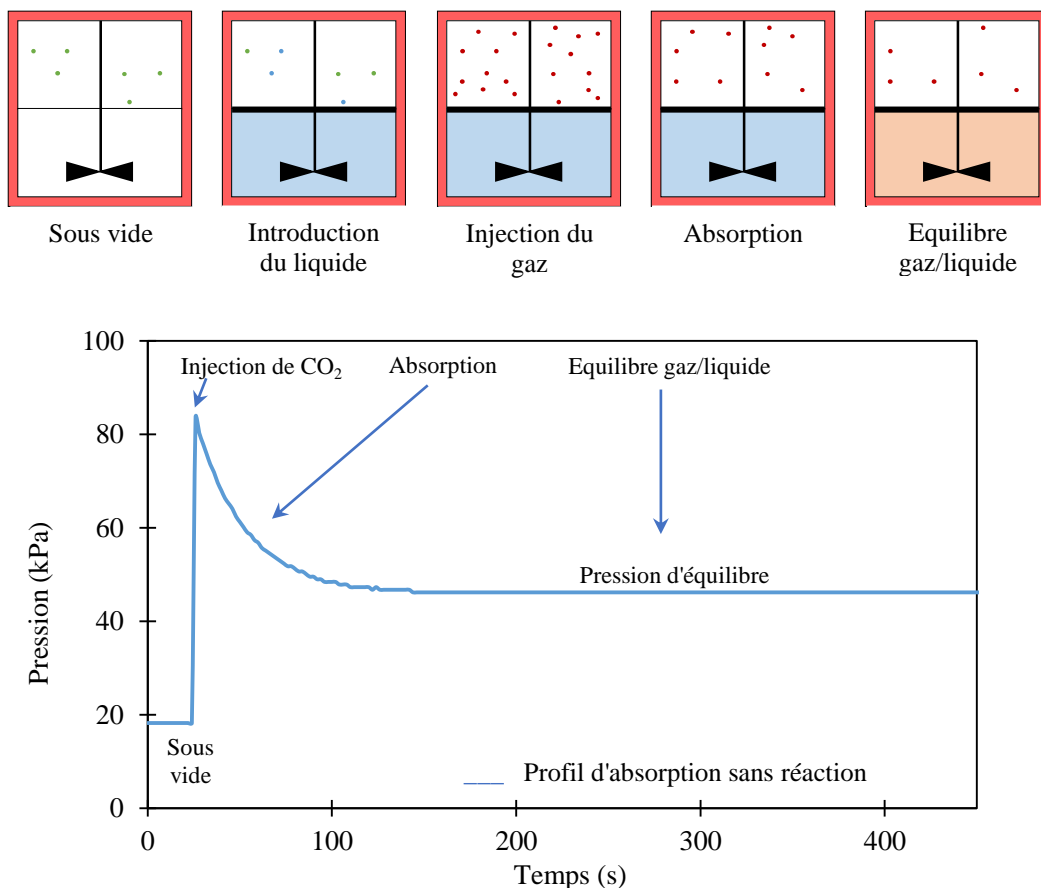


Figure 3-2. Représentation du protocole opératoire. Profil d'absorption expérimental du CO_2 à 50 °C et 300 tr/min .

Afin de comprendre l'influence des paramètres température et vitesse d'agitation sur la vitesse d'absorption, plusieurs expériences ont été réalisées. La plage de température étudiée varie de [50 °C – 90 °C] et la vitesse d'agitation de [100 tr/min – 500 tr/min].

IV.3. Validation du protocole opératoire

Plusieurs essais à des conditions identiques sont effectués dans le but de vérifier la répétabilité des expériences.

La Figure 3-3 montre les résultats des profils d'absorption du CO₂ dans l'épichlorohydrine de trois expériences réalisées à température constante et pour deux conditions d'agitation différentes. (T = 80 °C et N = 100 tr/min et 500 tr/min).

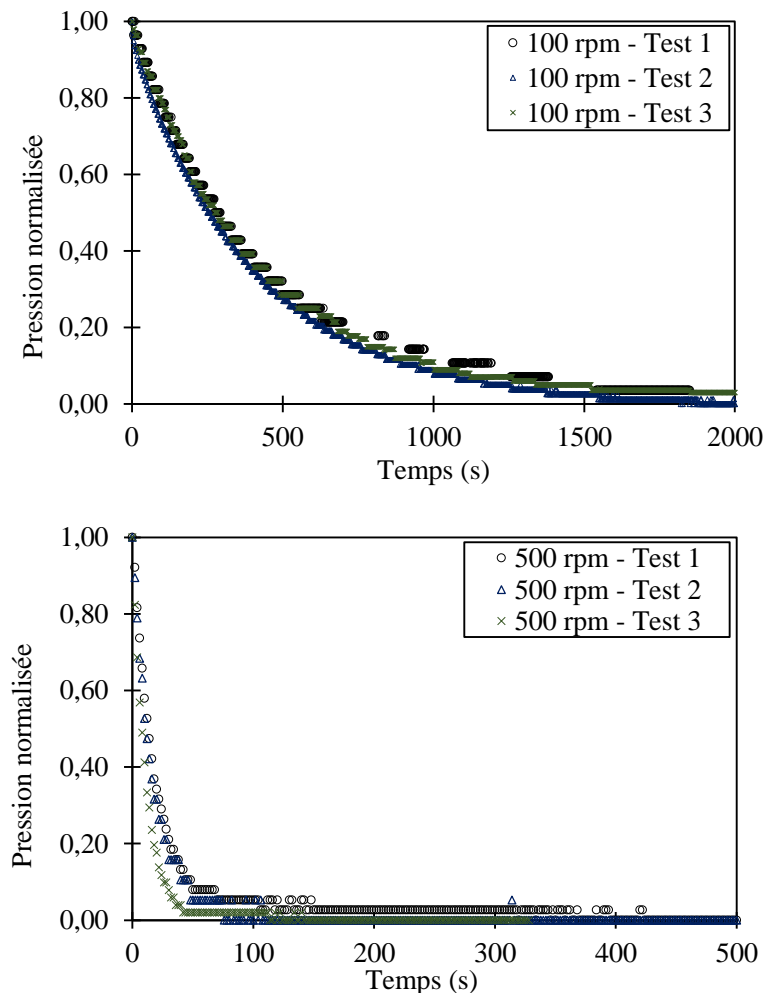


Figure 3-3. Répétabilité de mesures réalisées sur l'absorption de CO₂ avec l'épichlorohydrine à 80 °C et 100 tr/min et 500 tr/min

Nous observons que les tendances suivies par les expériences sont les mêmes. Ceci qui nous permet de valider la répétabilité du protocole opératoire.

IV.4. Effet de la température

La Figure 3-4 présente la variation des vitesses d'absorption du CO₂ dans l'épichlorohydrine avec la température [50 °C – 90 °C]. Les courbes présentées sont normalisées par rapport à la pression initiale dans le réacteur et sont en échelle logarithmique.

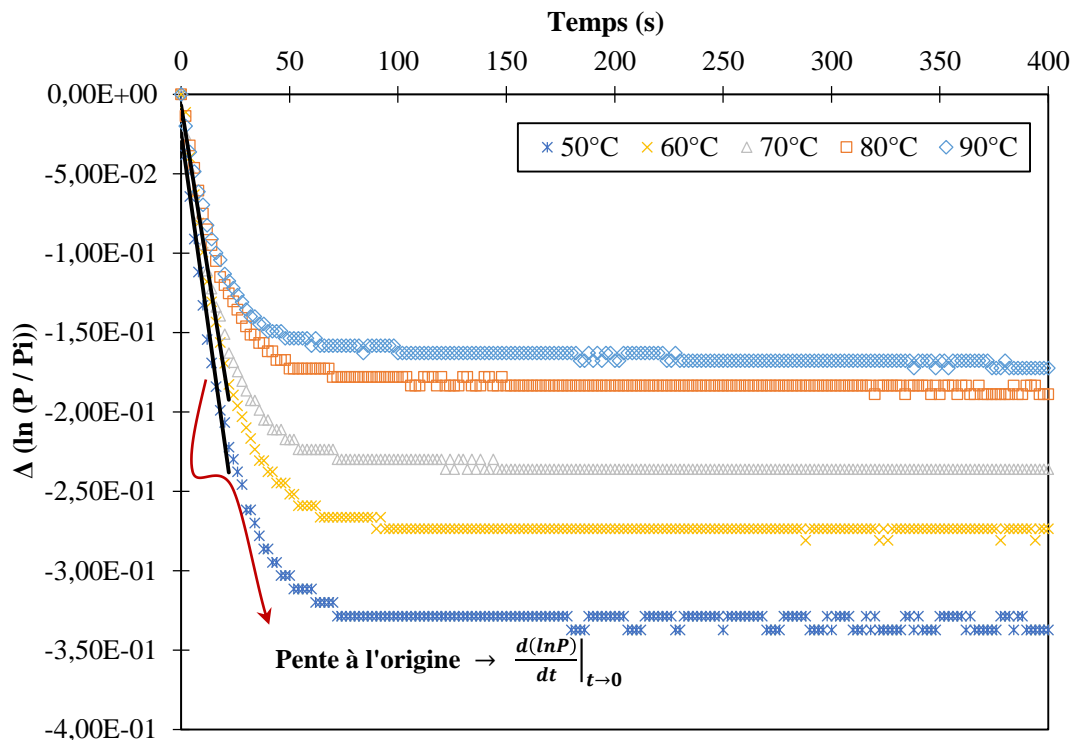


Figure 3-4. Effet de la température sur le gradient de pression pendant l'absorption du CO₂ dans l'épichlorohydrine à 500 tr/min

Il faut noter que les changements de température lors d'une absorption affectent significativement l'équilibre gaz/liquide du système ainsi que la diffusion du gaz dans le liquide. Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, la solubilité du CO₂ dans l'épichlorohydrine et en général dans les époxydes diminue avec l'augmentation de température.

En effet le taux d'absorption diminue avec la température et elle dépend de la solubilité et la pression partielle du gaz. En revanche, la vitesse d'absorption est généralement favorisée avec la température, cependant ce comportement est difficilement observé sur la Figure 3-4. Des

variations très faibles entre la température minimale et maximale sont observées lors des premiers instants de l'absorption.

Une alternative pour évaluer l'influence de la température sur la vitesse d'absorption consiste à calculer la vitesse initiale de l'absorption des courbes de pression en fonction du temps. Cette vitesse est obtenue en calculant la pente à l'origine de chaque profil ($t \rightarrow 0$). Dans cette période, la diffusion du gaz à travers le film est le plus rapide et la vitesse peut être donc considérée comme caractéristique du profil d'absorption.

Le traitement de l'ensemble des courbes d'absorption a été réalisé sur tout l'intervalle de températures et vitesses d'agitation étudié ; les résultats sont présentés sur le Tableau 3-1. Les expériences d'absorption ont été répétées trois fois, dans tous les cas, les erreurs relatives sont inférieures à 8%.

Tableau 3-1. Valeurs absolues de la vitesse d'absorption initiale pour différentes températures et vitesses d'agitation lors d'une absorption physique entre le CO₂/épichlorohydrine

T (°C)	Vitesses d'agitation (tr/min)					
	100	200	300	350	400	500
	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$
50	$5,08 \times 10^{-4}$	$3,64 \times 10^{-3}$	$8,73 \times 10^{-3}$	$8,29 \times 10^{-3}$	$8,52 \times 10^{-3}$	$9,73 \times 10^{-3}$
60	$4,80 \times 10^{-4}$	$3,74 \times 10^{-3}$	$9,36 \times 10^{-3}$	$7,01 \times 10^{-3}$	$7,70 \times 10^{-3}$	$8,42 \times 10^{-3}$
70	$4,80 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$9,02 \times 10^{-3}$	$6,50 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-3}$
80	$4,22 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$6,15 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-3}$	$5,35 \times 10^{-3}$	$6,43 \times 10^{-3}$
90	$3,64 \times 10^{-4}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-3}$	$6,85 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$6,92 \times 10^{-3}$

D'après les valeurs calculées, nous remarquons que les vitesses d'absorption initiales sont plus influencées par la vitesse d'agitation que par la température. En effet, pour une vitesse d'agitation constante et lorsque la température augmente, les vitesses initiales d'absorption présentent une diminution maximale d'environ 30%.

Bien que l'augmentation de la température amène une réduction de la solubilité du CO₂ dans les époxydes et plus particulièrement dans l'épichlorohydrine ; la diffusion du gaz est plus aisée

lorsque la température augmente. Ce phénomène est dû principalement à la diminution de la viscosité du liquide. C'est pourquoi les profils d'absorption présentés dans la Figure 3-4 montrent un comportement similaire dans les premiers instants de l'absorption. Ainsi, les vitesses d'absorption calculées sont du même ordre de grandeur pour tout l'intervalle de température étudié (cf. Tableau 3-1).

La Figure 3-5 montre un histogramme 3D qui rassemble les informations concernant la variation des vitesses d'absorption initiale avec la température et la vitesse d'agitation. Cette représentation permet d'observer plus facilement l'augmentation du coefficient de transfert avec la vitesse d'agitation et son comportement relativement stable avec la température.

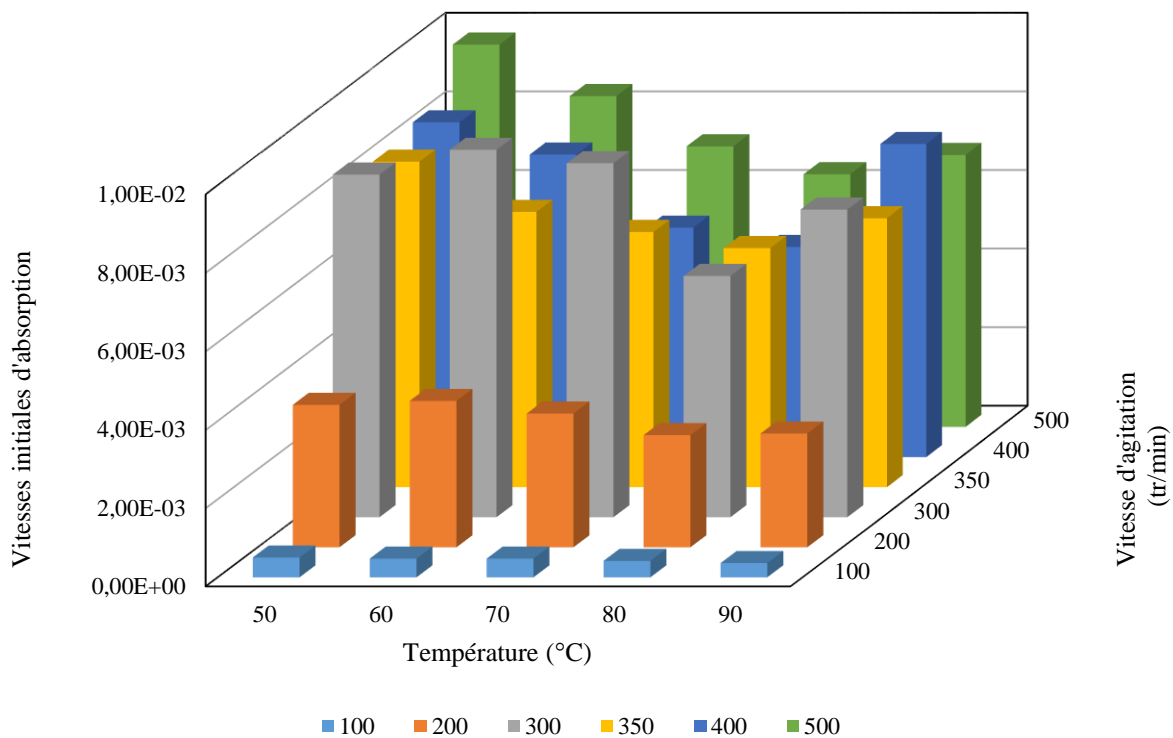


Figure 3-5. Représentation graphique de la variation des pentes d'absorption initiales avec la température et la vitesse d'agitation

Nous remarquons également que la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint est similaire dans tous les cas, mais que la pression d'équilibre varie en fonction de la solubilité, ce qui est tout à fait cohérent avec les lois de la thermodynamique.

IV.5. Effet de la vitesse d'agitation

IV.5.1. Normalisation de la pression

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'absorption a été analysé à partir des courbes de pression normalisés par rapport à la pression d'équilibre afin d'enlever l'effet de l'équilibre thermodynamique avec la température.

Cette pression a été calculée en utilisant l'expression mathématique suivante :

$$P_N = \frac{P_{CO_2}(t_1) - P_{CO_2}(t_2)}{P_{CO_2}(t_1) - P_{CO_2}^{EQ}} \quad \text{Eq. 3-10}$$

$P_{CO_2}(t_1)$ Pression partielle du CO₂ dans le temps t_1

$P_{CO_2}(t_2)$ Pression partielle du CO₂ dans le temps t_2

$P_{CO_2}^{EQ}$ Pression d'équilibre du CO₂

Un exemple de normalisation de la pression est présenté sur Figure 3-6.

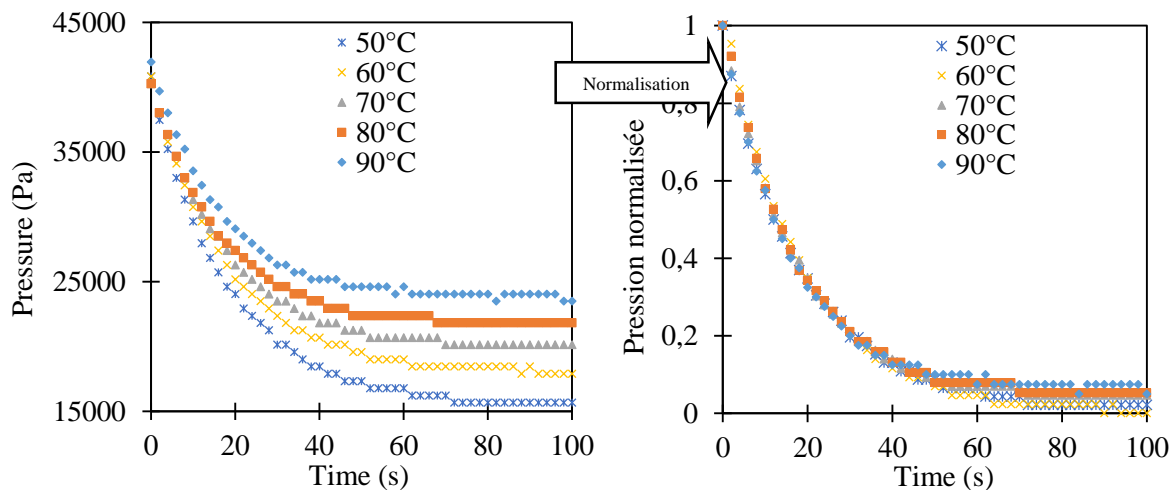


Figure 3-6. Variation de la pression et pression normalisée avec le temps à 500 tr/min – Effet de la température

L'analyse de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'ensemble des courbes d'absorption est réalisée à partir de l'expérience à 80°C, qui est présentée sur la Figure 3-7.

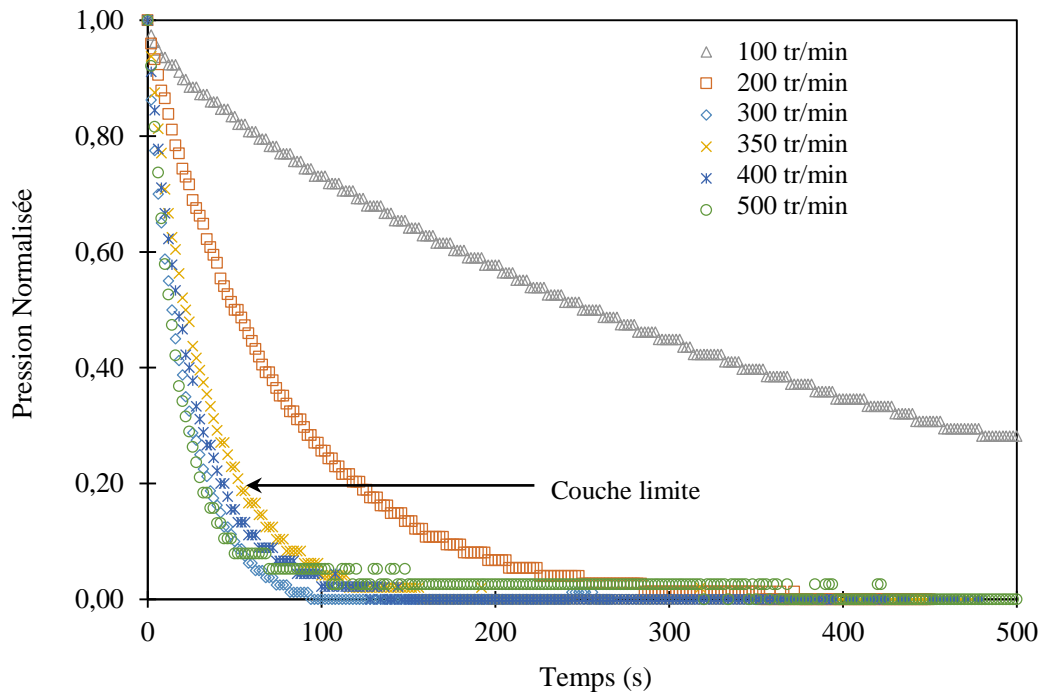


Figure 3-7. Effet de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'absorption de CO₂ dans l'épichlorohydrine à 80 °C.

Selon les résultats obtenus, nous observons que l'augmentation de la vitesse d'agitation a un impact positif sur la vitesse d'absorption du CO₂. En effet, pour les systèmes biphasiques avec des écoulements contrôlés par l'agitation et dans lesquels le processus de transfert dépend du film liquide, la performance du transfert de matière s'améliore avec l'augmentation de l'agitation. Non seulement parce que la diffusion des espèces gazeuses à travers le film est plus rapide, mais aussi parce que les épaisseurs de film, notamment de la phase liquide, sont réduits, accélérant ainsi la vitesse d'absorption (Lewis and Whitman, 1924).

D'après les résultats, nous pouvons donc supposer que l'épaisseur minimale ou efficace du film est obtenue lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à 300 tr/min. Cette hypothèse est vérifiée à partir des résultats présentés sur le Tableau 3-1, où, les vitesses d'absorption initiales augmentent puis elles se stabilisent pour les vitesses d'agitation supérieures à 300 tr/min.

IV.6. Estimation et optimisation du k_{La} pour un réacteur agité

Comme nous avons mentionné auparavant, le phénomène d'absorption est étudié à partir de l'évolution de la pression dans le réacteur au cours du temps. En considérant le principe de

conservation de la masse et l'équation de gaz parfait, le bilan de matière dans un réacteur agité fermé pour la phase gaz et liquide peut être écrit comme suit (cf. Eq. 3-11 à Eq. 3-13):

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{V_g}{RT_g} \frac{dP_g}{dt} \quad \text{Eq. 3-11}$$

$$\frac{dn_L}{dt} = V_L k_L a (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}^b) \quad \text{Eq. 3-12}$$

$$\frac{dn_L}{dt} = - \frac{dn_g}{dt} \quad \text{Eq. 3-13}$$

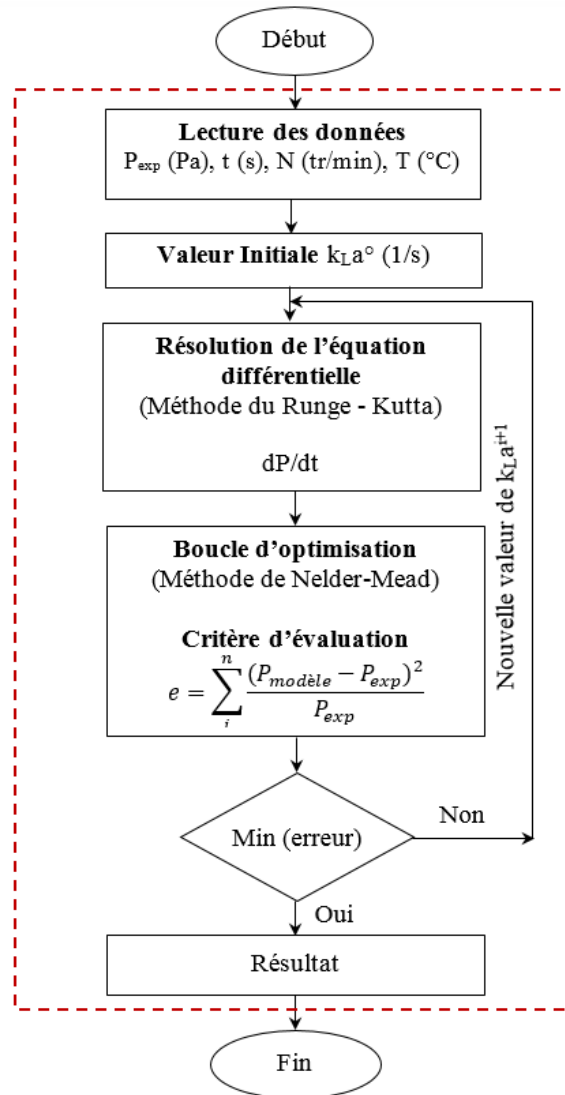
La concentration du CO₂ à l'interface ($C_{CO_2}^*$) est calculée à partir du coefficient de Henry déterminé préalablement lors des expériences de solubilité. La concentration du CO₂ au sein du liquide ($C_{CO_2}^b$) varie avec le temps : elle est alors estimée à partir du bilan matière dans la phase gaz à chaque instant. Ce bilan est calculé à partir de la différence entre la quantité totale de CO₂ injectée dans le réacteur au début de l'absorption et la quantité de gaz restant dans le ciel gazeux au cours du temps (cf. Eq. 3-14) :

$$C_{CO_2}^b = \frac{n_{CO_2}^0}{V_L} - \frac{V_g}{RTV_L} P_g(t) \quad \text{Eq. 3-14}$$

En ajustant l'équation Eq. 3-12 aux profils d'absorption en fonction du temps, il est possible de calculer le coefficient de transfert de matière du côté liquide (k_{LA}). La résolution de cette équation est effectuée numériquement à l'aide de Matlab 2015b ©, par une méthode de Runge-Kutta (4^{ème} et 5^{ème} ordre).

L'optimisation du système est effectuée par l'approche de Nelder-Mead et elle assurée par une fonction objectif qui prend en compte la minimisation des moindres carrés entre la pression expérimentale mesurée et la pression du modèle calculée selon la valeur du k_{LA} . Une fois que les pressions modélisées se rapprochent au plus près des pressions expérimentales, l'algorithme de calcul est arrêté et la valeur du k_{LA} est alors renvoyée.

La Figure 3-8 présente un diagramme de l'algorithme de calcul utilisé pour la modélisation du système.


 Figure 3-8. Algorithme de calcul du coefficient de transfert de matière $k_{L,a}$

IV.7. Résultats de la modélisation

La Figure 3-9 présente les résultats de la modélisation d'une série de données de pression normalisée en fonction du temps, dans l'intervalle de températures et vitesses d'agitation retenues dans le cadre de cette étude.

Le modèle utilisé pour l'étude du transfert de matière sans réaction, est comparé avec les données expérimentales. Les écarts obtenus dans l'intervalle d'étude sont inférieurs à 3%. Ils résultent de la comparaison entre la pression modélisée en se basant sur le $k_{L,a}$ ajusté et la pression expérimentale.

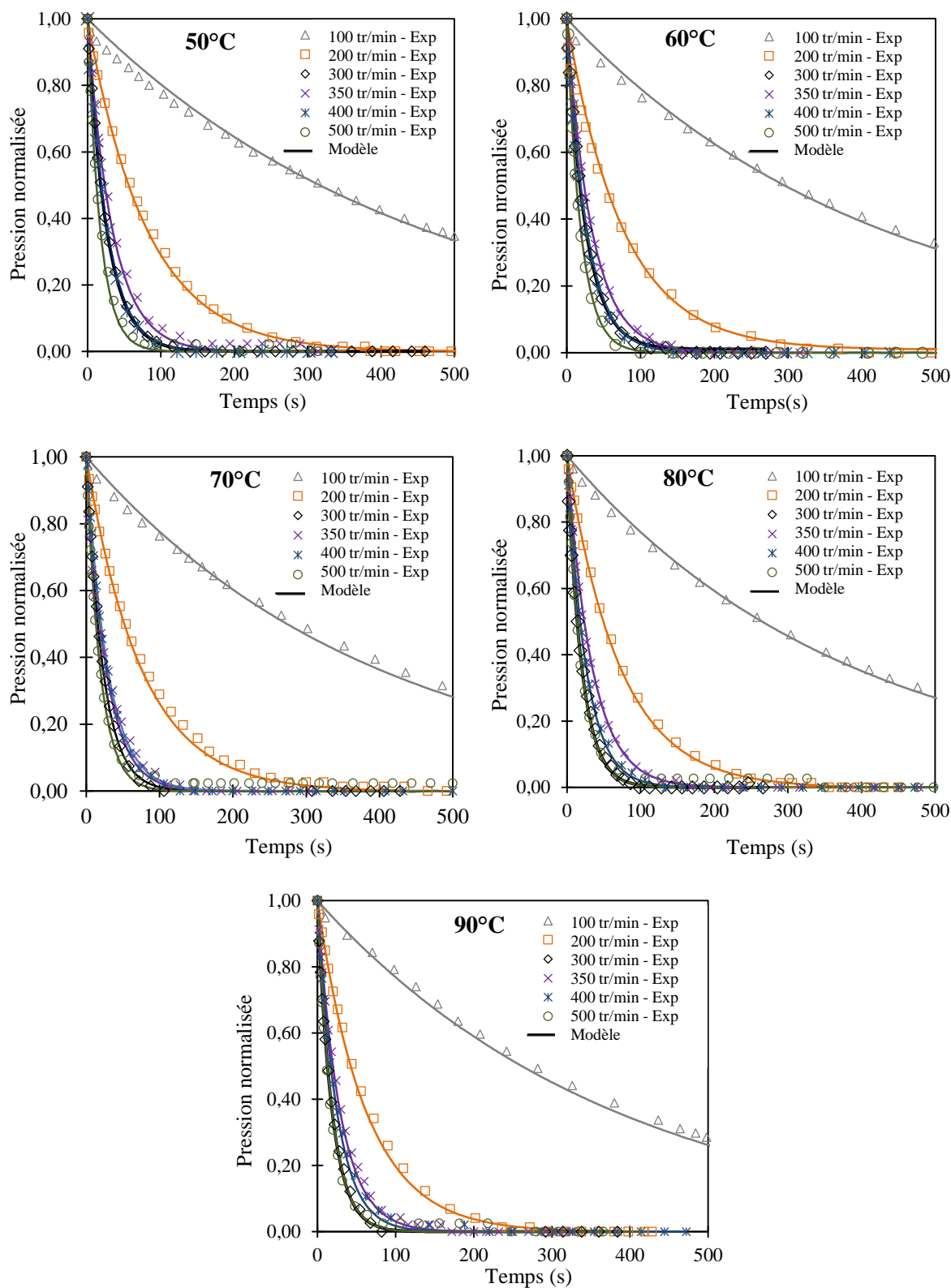


Figure 3-9. Comparaison entre les profils d'absorption physique du modèle et les données expérimentales à différentes températures [50 °C – 90 °C]

Il est constaté que dans tout l'intervalle de température étudié et selon nos conditions hydrodynamiques, l'épaisseur minimale de la couche limite d'absorption s'établit à partir de 300 tr/min. Au-delà de cette valeur, une augmentation de la turbulence du liquide ne contribue plus à une amélioration significative de la vitesse de transfert.

La résolution de l'équation différentielle décrivant l'absorption physique du CO₂ (Eq. 3-12), nous a permis d'estimer les valeurs du coefficient de transfert de matière du côté liquide pour un réacteur agité. La Figure 3-10 montre les résultats de ces évaluations à différentes températures et vitesses d'agitation.

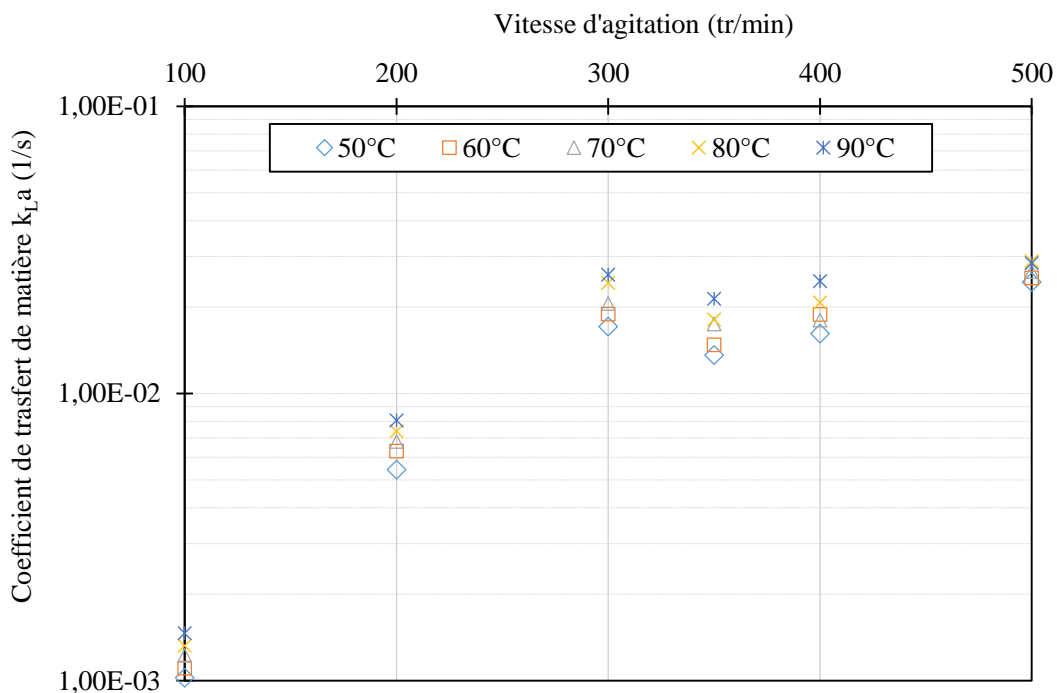


Figure 3-10. Variation du coefficient de transfert de matière en fonction de la température pour un réacteur agité.

Nous observons que la valeur du $k_{L,a}$ augmente avec la température et la vitesse d'agitation. Comme évoqué précédemment, l'augmentation de la vitesse d'agitation permet de réduire l'épaisseur du film et donc accélérer la diffusion du gaz à travers le film liquide, favorisant ainsi la vitesse d'absorption. Une fois l'épaisseur efficace du film atteinte, la vitesse d'absorption est maximale et le coefficient de transfert de matière se stabilise à une valeur limite. Ce phénomène dans nos conditions expérimentales s'est produit à partir de 300 tr/min. Toutefois, à partir de cette valeur d'agitation la formation d'un vortex et une turbulence plus

importante peut apparaître dans le liquide. Ce phénomène est produit selon le type de mobile d'agitation utilisé : dans cette étude, le mobile d'agitation utilisé est une ancre.

Les ancres en particulier, permettent d'améliorer l'intensité des transferts thermiques entre les fluides où l'influence de la température est importante. Elles évitent aussi la formation de zones mortes pendant l'agitation sous faible puissance. Cependant, elles sont généralement utilisées pour les fluides visqueux en raison de leur écoulement tangentiel et flux périphérique (Bertrand, 1983).

En effet, lorsqu'un liquide est agité dans une cuve sans chicane, un vortex se forme autour de l'axe d'agitation favorisant ainsi l'écoulement circulaire du fluide. Si la vitesse d'agitation est suffisamment élevée pour que le vortex atteigne le mobile d'agitation, le gaz est entraîné vers le sein du liquide formant une dispersion de gaz complète qui favorise le transfert de matière. Ce phénomène est connu sous le nom d'aération de surface (Patwardhan and Joshi, 1998). Dans ce cas de figure, les coefficients de transfert de matière sont améliorés lorsque l'aération de surface est effective.

De plus, l'ancre semble être le mobile d'agitation le plus approprié pour notre système, puisqu'il nous a permis de minimiser certains phénomènes produits lors de réactions. Ceci sera expliqué en détail dans le Chapitre 4.

D'autre part, l'effet de la température sur le coefficient de transfert de matière est visiblement moins important que l'effet de la vitesse d'agitation. Une augmentation d'environ 35% sur le k_{LA} est constatée, lorsque la température augmente dans tout l'intervalle d'agitation, tandis que les valeurs du k_{LA} passent du simple au double entre la vitesse minimale et maximale. Le k_{LA} augmente avec la température en raison de la réduction de la viscosité du liquide qui résulte dans l'amélioration de la diffusion du gaz. La variation de la viscosité d'épichlorohydrine avec la température est présentée dans l'annexe 2.

Les résultats présentés dans la Figure 3-10 correspondent aux valeurs moyennes des expériences réalisées. L'incertitude des estimations est inférieure à 4% sur l'intervalle étudié.

IV.8. Caractérisation hydrodynamique

L'hydrodynamique du réacteur a été caractérisée à partir des expériences d'absorption physique réalisées à différentes vitesses d'agitation et températures. Comme constaté, le

coefficient de transfert de matière $k_L a$ dépend des propriétés physiques du liquide, de la géométrie du réacteur et des caractéristiques de l'agitation. L'analyse adimensionnelle est donc une méthodologie utilisée pour rapporter le coefficient de transfert de matière à la géométrie et caractéristiques du système.

Une corrélation semi-empirique classique avec trois nombres adimensionnels est considérée pour la description de la cinétique de transfert de matière et la détermination du coefficient de transfert de matière. Le nombre adimensionnel permettant d'accéder à la valeur du $k_L a$, est le nombre de Sherwood (Sh) comme suit (Eq. 3-15) :

$$Sh = \frac{k_L a D^2}{D_{ij}} \quad \text{Eq. 3-15}$$

$k_L a$ Coefficient de transfert de matière du film liquide (1/s)

D_{ij} Coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j (m²/s)

D Longueur caractéristique. Dans le cas de systèmes agités cette longueur correspond au diamètre du mobile d'agitation (m).

Les coefficients de diffusion du CO₂ dans l'épichlorohydrine sont déterminés à partir de la corrélation empirique proposée par Wilke and Chang, (1955) qui est, essentiellement une modification de l'équation de Stokes-Einstein. Les résultats des estimations du coefficient de diffusion en fonction de la température sont présentés dans l'Annexe 1.

Le nombre de Sherwood (Sh) dans les systèmes impliquant le transfert gaz/liquide dépend généralement de deux nombres adimensionnels :

- du nombre de Reynolds (Re), qui prend en compte la relation entre les forces d'inertie et les forces de viscosité ;
- du nombre Schmidt (Sc), qui est un rapport entre la diffusivité donnée par la quantité de mouvement et la diffusivité massique (Eq. 3-16 et Eq. 3-17) :

$$Re = \frac{\rho_L N D^2}{\mu} \quad \text{Eq. 3-16}$$

$$Sc = \frac{v}{D_{ij}} = \frac{\mu}{\rho_L D_{ij}} \quad \text{Eq. 3-17}$$

N	Vitesse d'agitation du fluide (tr/sec)
ρ_L	Masse volumique du liquide (kg/m ³)
ν	Viscosité cinématique du liquide (m ² /s)
μ	Viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

De ce fait, nous pouvons écrire :

$$Sh = f(Re, Sc, \dots) \quad \text{Eq. 3-18}$$

f doit être déterminé à partir des valeurs expérimentales. La corrélation semi-empirique permettant de calculer le coefficient de transfert de matière est donnée par l'Eq. 3-19 :

$$Sh = C_1 Re^a Sc^b \quad \text{Eq. 3-19}$$

A partir des expériences les valeurs de C_1 , a et b ont été déterminées pour le système CO₂/épichlorohydrine dans un réacteur agité. L'avantage des corrélations semi-empiriques, comme celle présentée dans l'Eq. 3-19, est la possible extrapolation des résultats pour d'autres systèmes agités avec des dimensions différentes (Badino et al., 2001), ce qui permet de calculer de façon simple les coefficients de transfert de matière.

L'Eq. 3-19 est linéarisée, afin de retrouver les valeurs de C_1 et a , qui ajustent correctement les données expérimentales. Le paramètre b est fixé à la valeur typique proposée dans la littérature pour les réacteurs agités (1/3).

L'objectif est de minimiser l'écart entre les valeurs de Sherwood retrouvées expérimentalement avec celles modélisées par la corrélation semi-empirique. Pour ce faire, la méthodologie de moindres carrés est utilisée pour la construction de la fonction objectif ; l'optimisation des paramètres inclus dans l'Eq. 3-19, est effectuée par la méthode de gradient réduit généralisé.

La Figure 3-11 présente les résultats de la corrélation linéarisée obtenue pour notre système et les compare avec les données expérimentales.

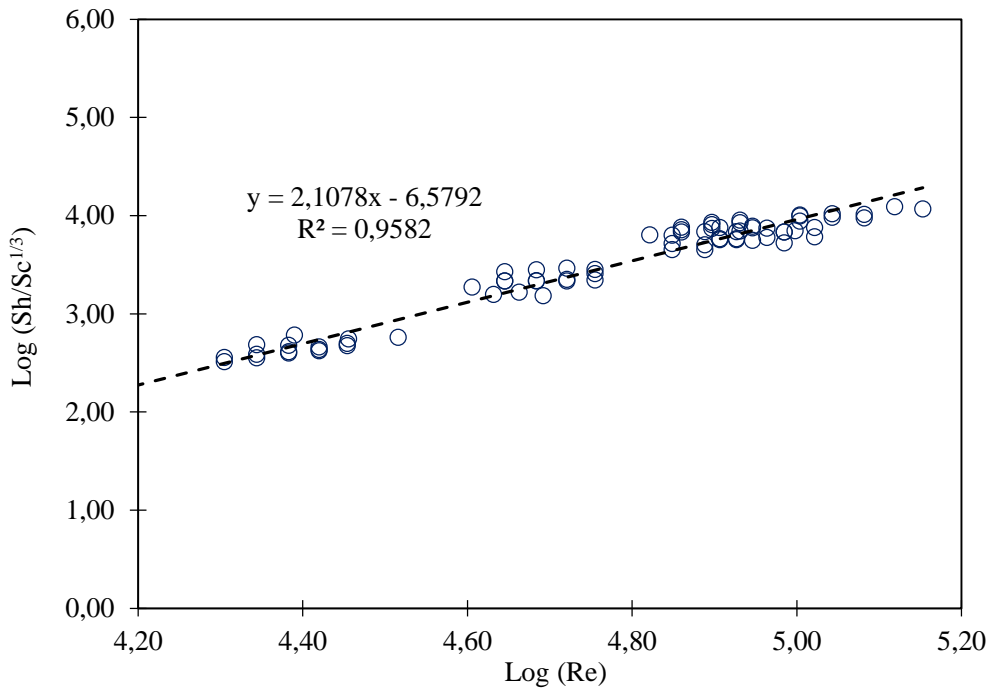


Figure 3-11. Corrélation de Sherwood pour l'estimation du k_La

Les paramètres optimisés sont également montrés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2. Valeurs des coefficients optimisées pour la corrélation de Sherwood

Coefficient	Valeur
C_1	2,108
a	$2,64 \times 10^{-7}$

La Figure 3-12 présente une comparaison entre les valeurs du k_La estimées expérimentalement avec celles retrouvées par la corrélation semi-empirique proposée dans l'Eq. 3-19. D'après les résultats, cette corrélation ajuste les données de façon raisonnable avec des déviations maximales de 33% entre les expériences et la modélisation.

La corrélation proposée est donc valable dans l'intervalle suivant :

- Sherwood : 600 – 51000
- Reynolds : $1,20 \times 10^4$ – $1,45 \times 10^5$
- Schmidt : 70 – 550

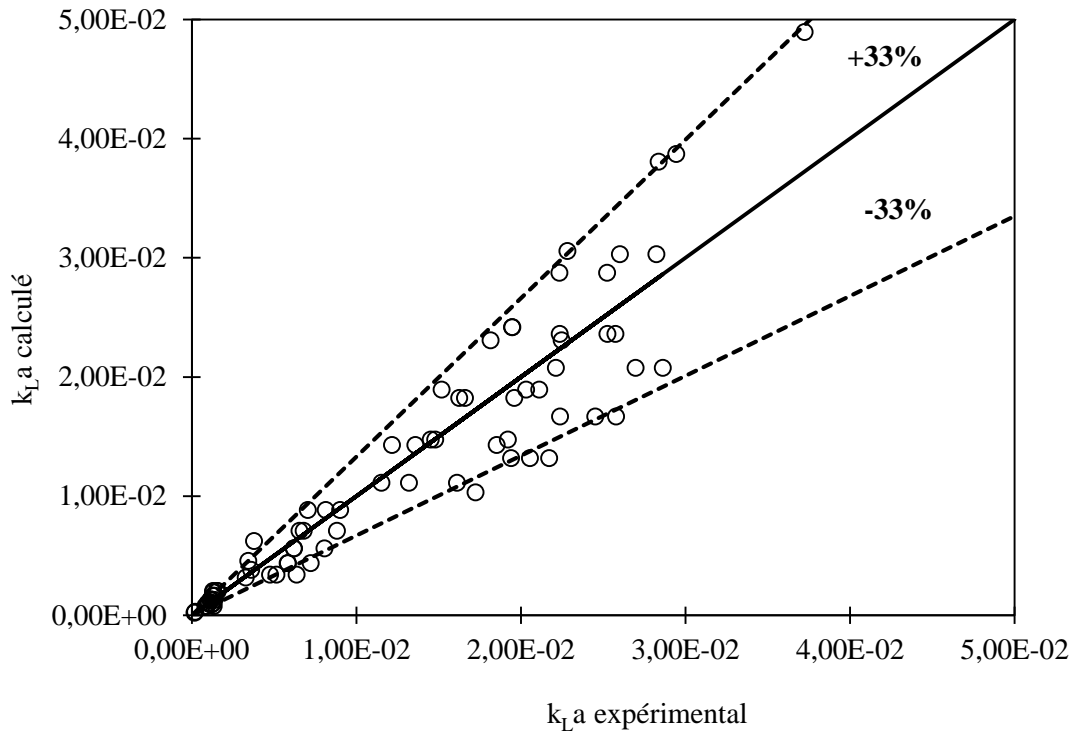


Figure 3-12. Comparaison des données expérimentales avec celles calculées à partir du modèle semi-empirique.

IV.9. Transfert de matière dans le cas des mélanges gazeux réels

Dans le cadre de cette thèse l'un des objectifs est de capter et valoriser le CO₂ issu de mélanges gazeux industriels, à partir des époxydes et un catalyseur. Cette opération permettrait à la fois l'épuration du mélange ainsi que l'obtention des carbonates cycliques, sans besoin d'implémenter d'autres procédés additionnels.

Afin d'établir la faisabilité de réactions avec ces mélanges, leur influence sur la résistance au transfert de matière doit être analysé. Nous avons étudié l'effet des mélanges gazeux réels tels que les gaz de méthanisation ou de combustion sur le transfert gaz/liquide.

Les expériences sont conduites sur le réacteur agité (RC1), dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour l'étude du transfert de matière avec du CO₂ pur ; [50 °C – 90 °C] et [100 – 500] tr/min.

Pour une condition de température et de vitesse d'agitation, une quantité fixe du mélange gazeux ($P < 20$ kPa), est introduite dans le réacteur et absorbée par le liquide jusqu'à l'équilibre. L'évolution de la vitesse d'absorption est alors suivie à partir de la mesure de pression.

IV.9.1. Influence du gaz issu de méthanisation

La composition volumique du gaz de méthanisation étudié est 50 % en CH₄, 49% en CO₂ et 1% en O₂. La Figure 3-13 compare la variation des profils de pression normalisée en fonction de la température lorsque la vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/min.

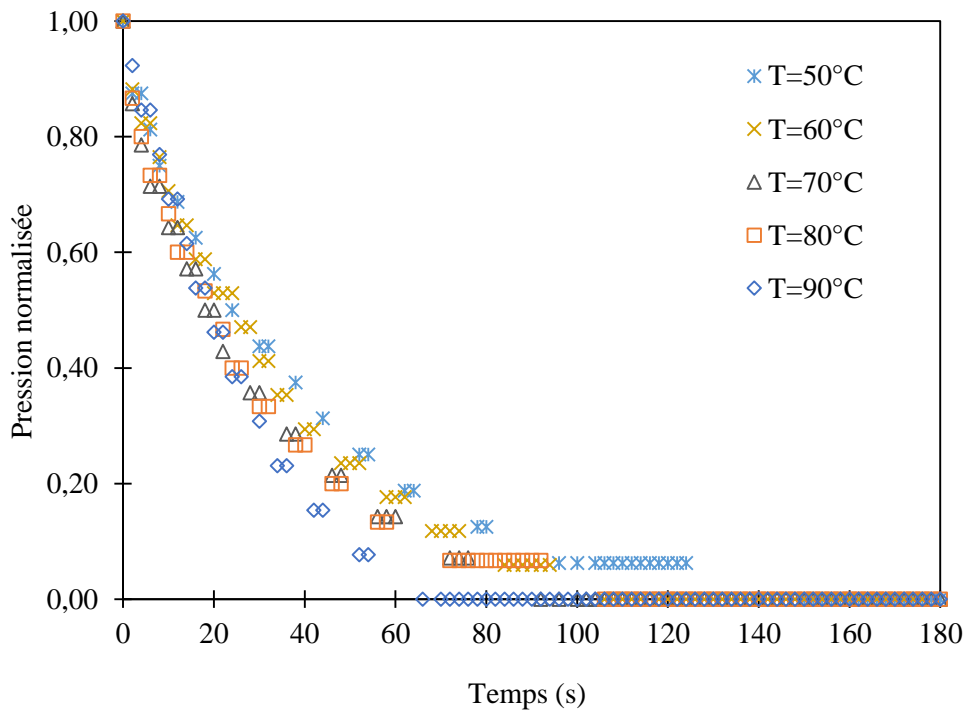


Figure 3-13. Effet de la température sur la vitesse d'absorption du mélange CH₄/CO₂/O₂ – variation de la pression normalisée avec le temps à 300 tr/min

Comme nous en avons discuté précédemment dans la section IV.4 pour le CO₂ pur, la température, dans la gamme [50 – 90] °C, a une influence beaucoup plus faible sur l'absorption du CO₂ en comparaison avec l'effet de la vitesse d'agitation. Dans le cas du mélange CH₄/CO₂/O₂, nous avons constaté le même comportement. La Figure 3-13 illustre l'effet de la température sur les profils d'absorption du mélange. En effet, toutes les courbes démontrent un comportement similaire dans les conditions étudiées.

Afin de vérifier ce résultat, les vitesses d'absorption initiales (pente à l'origine) du mélange sont calculées et comparées à celles obtenues avec le CO₂ pur. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-14. Les erreurs relatives des estimations effectuées sont inférieures à 15%.

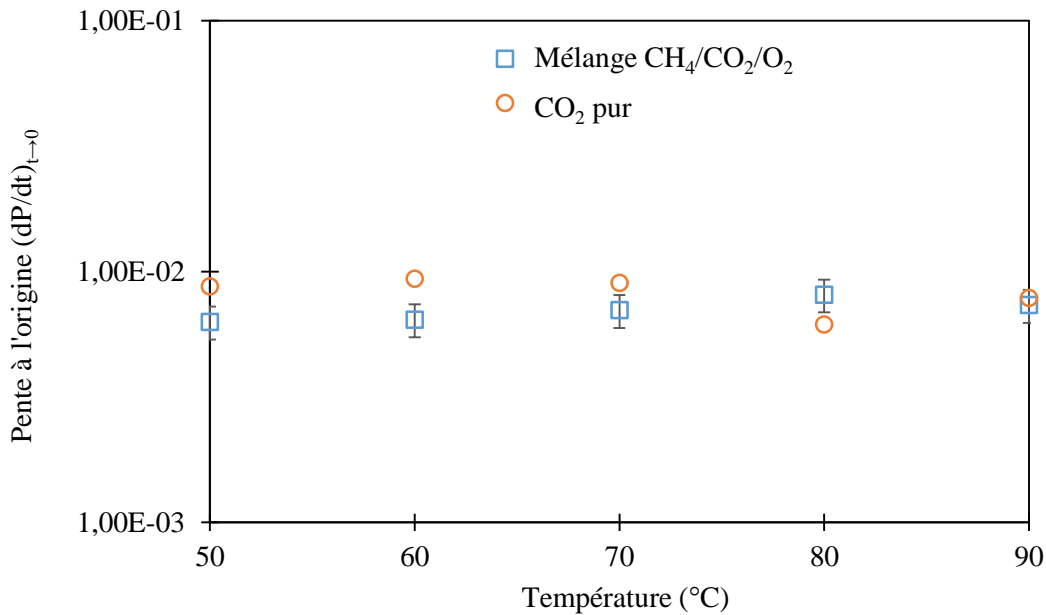


Figure 3-14. Variation de la pente à l'origine avec la température

Pour la condition étudiée, nous constatons que le comportement de la vitesse d'absorption avec la température est similaire dans les deux cas.

L'écart entre les pentes obtenues pour l'absorption avec le CO₂ pur et le mélange son inférieures à 30%. Ceci indique à priori que la présence du méthane dans le mélange (espèce majoritaire) a un faible impact sur le transfert de matière.

Nous avons vérifié ce comportement à partir de la comparaison entre les profils d'absorption du mélange gazeux et le CO₂ pur à différentes vitesses d'agitation pour une température fixe.

La Figure 3-15 présente un profil d'absorption à 80 °C dans la gamme d'agitation [100 – 300] tr/min. Nous remarquons un comportement similaire dans tous les cas. Toutefois des écarts inférieurs à 10% entre les profils, sont observés lorsque les vitesses d'agitation sont de 100 et 200 tr/min.

Dans cette condition, une légère résistance au transfert du CO₂ vers l'interface liquide est exercée de par les espèces gazeuses. Ceci s'explique par la faible diffusion du gaz lorsque l'agitation est faible et par les épaisseurs du film. En revanche, à 300 tr/min les profils d'absorption se superposent correctement puisque la valeur efficace du film est atteinte.

Compte tenu des faibles écarts observés, la résistance au transfert peut être négligée et les valeurs du k_{LA} , estimées pour le CO₂ pur, extrapolées dans le cas réel.

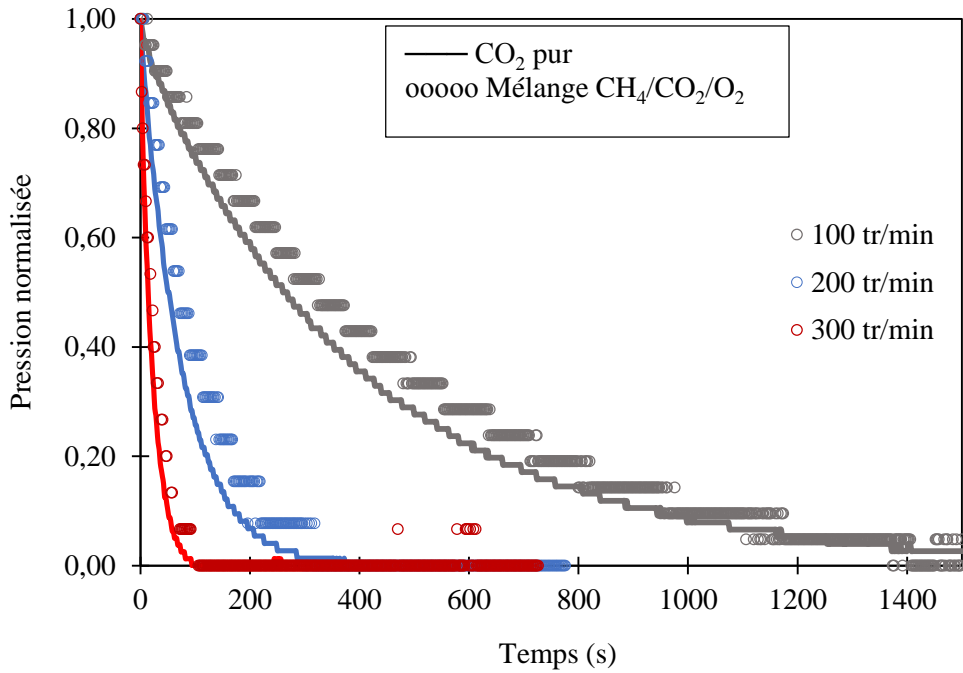


Figure 3-15. Comparaison entre les profils d'absorption du CO₂ pur et le mélange CH₄/CO₂/O₂ à 80 °C dans la gamme [100-300] tr/min

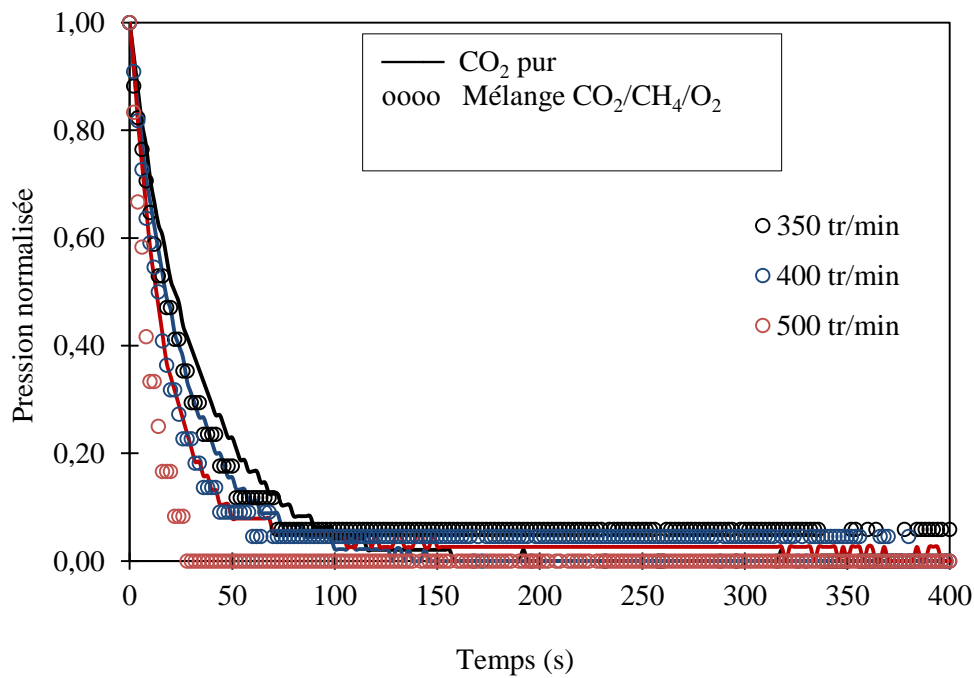


Figure 3-16. Comparaison entre les profils d'absorption du CO₂ pur et le mélange CH₄/CO₂/O₂ à 80 °C dans la gamme [350-500] tr/min

Nous avons aussi comparé les profils d'absorption pour les fortes vitesses d'agitation [350 - 500] tr/min. Cependant, dans ces conditions où l'épaisseur minimale du film est déjà

atteinte ; les profils d'absorption présentent un comportement différent de celui observé précédemment.

La Figure 3-16 présente la comparaison des profils d'absorption à des vitesses d'agitation élevées. Dans cette gamme de valeurs, les vitesses d'absorption du mélange se sont révélées légèrement plus importantes que celles du CO₂ pur.

Ce comportement peut être lié aux problèmes de précision de par les outils de mesures de la pression interne du réacteur. En effet, lors des absorptions à hautes vitesses d'agitation, les temps de réponse du capteur se sont avérés très faibles par rapport à la variation de la pression.

D'autre part, il est possible qu'un effet cumulé des gradients d'absorption CO₂/CH₄ soit en jeu, ce qui peut expliquer notablement le décalage entre les courbes. Lorsque les vitesses d'absorption initiales sont comparées à celles obtenues avec le CO₂, des écarts relatifs supérieurs à 50% sont observés (cf. Figure 3-17).

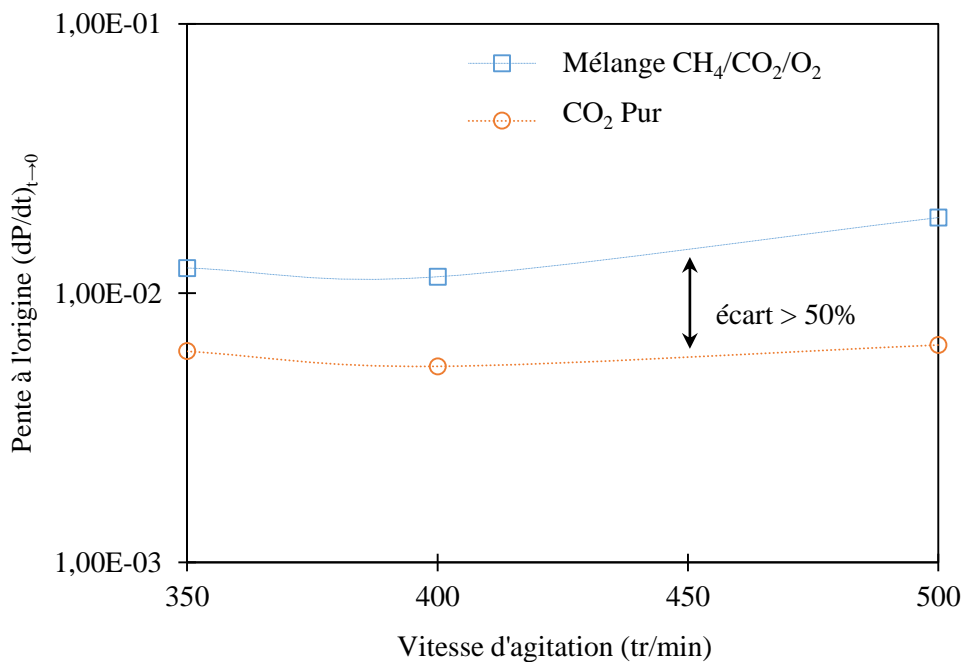


Figure 3-17. Comparaison des pentes à l'origine du mélange et du CO₂ pur à 80 °C dans la gamme [350-500] tr/min

Cependant, comme les épaisseurs minimales de film sont obtenues à partir de 300 tr/min, la résistance ou des phénomènes associés à la variation du transfert de matière en présence de CH₄/CO₂/O₂ est considérée comme négligeable.

IV.9.2. Influence du gaz issu de combustion

Le gaz de combustion est un mélange constitué principalement d'azote (80%), d'oxygène (10%), de dioxyde du carbone (10%) et des traces de polluants NO₂ et SO₂.

Le transfert de matière dans ce cas s'est trouvé peu intéressant étant donné les problèmes liés à la réactivité du système. En effet, lors de réactions le catalyseur s'est avéré peu réactif en présence de ce mélange.

Dans le chapitre 4, les résultats concernant les réactions de cycloaddition avec le mélange type de combustion sont présentés.

V. Modélisation du transfert de matière avec réaction chimique

Lorsque le catalyseur, dans notre cas le 2-aminopyridine, est ajouté au système CO₂/épichlorohydrine, la réaction de cycloaddition débute. La présence de la réaction chimique dans la phase liquide augmente la vitesse du transfert de matière et par conséquent la vitesse d'absorption globale.

Lors de la réaction, le gaz dissout dans la phase liquide est consommé, le profil de concentration du gaz est modifié et son comportement n'est plus linéaire (cf. Figure 3-18). L'élévation du gradient de concentration à l'interface entraîne une augmentation du flux en phase liquide.

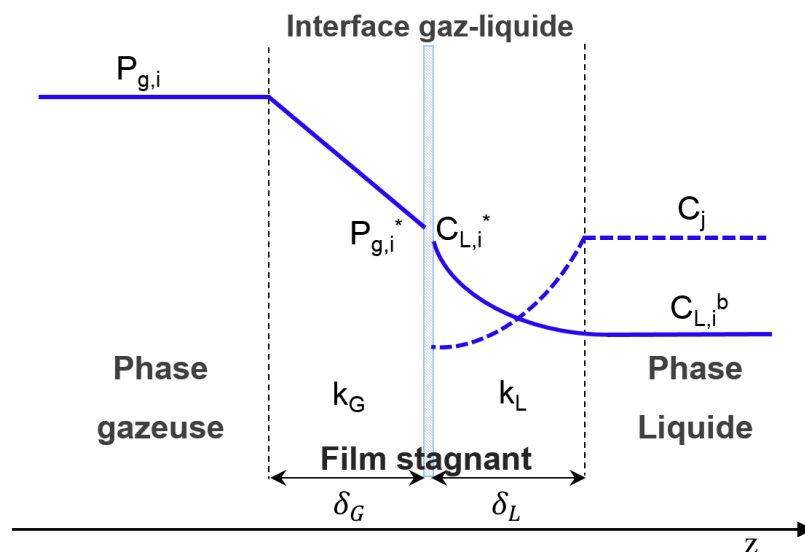


Figure 3-18. Profils de concentration dans le film lors d'une absorption chimique

Afin de déterminer l'effet réel du catalyseur sur le transfert de matière, il est nécessaire d'étudier la cinétique du transfert de matière en présence de la réaction chimique. Les valeurs du coefficient de transfert de matière (k_{La}) déterminées auparavant sont utilisées pour l'étude du transfert avec réaction.

Nous avons observé, à partir des mesures expérimentales, que les propriétés physiques du mélange épichlorohydrine/catalyseur se rapprochent de celles du composé pur (épichlorohydrine). Les estimations effectuées sur le système physique pur peuvent donc être extrapolées au système réactif. Les données expérimentales concernant la viscosité et la masse volumique du mélange et du composé pur, sont présentées dans l'annexe 1.

L'effet de la réaction chimique sur le transfert de matière est pris en compte par un nombre adimensionnel : le facteur d'accélération (E). Ce facteur dépend de la vitesse de réaction, de l'hydrodynamique entre les phases ; bien entendu comme le type de contacteur utilisé, et du comportement de la phase liquide. Il est défini comme le rapport entre le flux de transfert en phase liquide obtenu grâce à la réaction chimique et le flux de transfert dû uniquement à l'absorption physique (Roizard, 1997). Ce facteur peut être donc considéré comme un facteur de correction du coefficient de transfert de matière (k_{La}') (Eq. 3-20 et Eq. 3-21).

$$E = \frac{\text{flux moyen d'absorption avec réaction chimique}}{\text{flux d'absorption physique}} \quad \text{Eq. 3-20}$$

$$k_{La}' = Ek_La \quad \text{Eq. 3-21}$$

Pour la réaction globale entre l'épichlorohydrine (EPC) et le CO₂ pour l'obtention du carbonate d'épichlorohydrine (EC), nous avons la réaction 3-1:



Le bilan de matière dans le film lorsque l'état stationnaire est établi, s'écrit comme suit (Eq. 3-22 et Eq. 3-23):

$$D_{CO_2,j} \left(\frac{d^2 C_{CO_2}}{dz^2} \right) - k_{CO_2} C_{CO_2} C_{EPC} = 0 \quad \text{Eq. 3-22}$$

$$D_{EPC,j} \left(\frac{d^2 C_{EPC}}{dz^2} \right) - k C_{CO_2} C_{EPC} = 0 \quad \text{Eq. 3-23}$$

Les conditions limites sont donc,

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^* \quad \text{lorsque} \quad z = 0 \quad \text{Eq. 3-24}$$

$$\frac{dC_{EPC}}{dz} = 0 \quad \text{lorsque} \quad z = 0 \quad \text{Eq. 3-25}$$

Les équations 22 à 25 sont résolues numériquement. Nous faisons l'hypothèse que la concentration du CO₂ au sein du liquide est négligeable du fait de la réaction chimique. Le flux de transfert de matière est alors décrit par l'Eq. 3-26 :

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = V_L k_L a E C_{CO_2}^* \quad \text{Eq. 3-26}$$

Etant donné que les absorptions sont suivies à partir des mesures de pressions dans le réacteur, l'Eq. 3-27 peut être réécrite comme suit :

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{RT_g}{V_g} V_L k_L a E C_{CO_2}^* \quad \text{Eq. 3-27}$$

En général, la détermination du facteur d'accélération s'effectue essentiellement à partir d'un nombre adimensionnel nommé nombre de Hatta (Ha). La définition de ce nombre pour une réaction d'ordre $m^{\text{ème}}$ pour le gaz dissout et d'ordre $n^{\text{ème}}$ pour le réactif liquide est donnée par l'Eq. 3-28 :

$$Ha = \frac{\sqrt{\left(\frac{2}{m+1} \right) k_r C_i^{m-1} C_j^{n-1} D_{ij}}}{k_L} \quad \text{Eq. 3-28}$$

k_r Constante cinétique de la réaction limitant (m³/mol.s)

$C_{i,j}$ Concentration des réactants $i=CO_2$ et $j=$ époxyde (mol/m³)

D_{ij} Coefficient de diffusion du composé i en j (m²/s)

k_L Coefficient de transfert de matière côté liquide (m/s)

D'après la valeur du nombre de Hatta, différentes régions ou régimes réactionnels peuvent être identifiés pour caractériser la cinétique de la réaction. Ces régimes permettent d'adopter certaines simplifications sur le système de manière à accéder à la corrélation ou à la valeur du facteur d'accélération. Cette information facilite le choix du type de contacteur à utiliser dans le cadre d'une mise en œuvre du procédé à plus grande échelle.

Néanmoins, aujourd'hui il n'existe pas d'information sur la cinétique de la réaction chimique du CO₂ avec l'épichlorohydrine catalysée par des catalyseurs non-métalliques aminés (constante cinétique), ce qui rend difficile la résolution de l'Eq. 3-28. C'est pourquoi à partir du suivi de la pression des expériences de transfert de matière en présence de la réaction chimique, nous proposons une méthodologie pour estimer directement le facteur d'accélération et le régime de la réaction.

V.1. Régimes de réactions

Le critère de Hatta représente le rapport entre la conversion maximale qui peut être produite dans le film de diffusion liquide et la quantité maximale de gaz dissout traversant le film par diffusion sans qu'il y ait lieu à réaction :

- Lorsque la valeur de $Ha^2 \ll 1$, la conversion dans le film est négligeable et la réaction se passe au sein du liquide.
- En revanche, si $Ha^2 \gg 1$, l'interface est prédominante et la réaction a lieu dans le film.

Les différents régimes réactionnels sont décrits ci-dessus :

- **Réaction très lente dans le sein du liquide ($Ha \leq 0,02$)** : La cinétique de réaction étant lente, se produit uniquement au sein du liquide ce qui permet de maintenir la concentration du gaz dissout aux alentours de la saturation. Le procédé est donc contrôlé par la réaction chimique et les valeurs du facteur d'accélération sont comprises entre 0 et 1.
- **Réaction lente dans le sein du liquide ($0,02 \leq Ha \leq 0,3$)** : Dans ce cas, la réaction a lieu principalement au sein du liquide, mais une quantité du gaz dissout peut réagir dans le film. Le facteur d'accélération prend des valeurs entre 0 et 1. Le procédé est fondamentalement une absorption physique suivie par une réaction chimique.

- **Réaction modérément rapide ($0,3 < Ha \leq 3$)** : Dans ce régime la réaction est suffisamment rapide pour qu'une partie du gaz dissout réagisse dans le film de transfert et l'autre au sein du liquide.
- **Réaction rapide ($Ha > 3$)** : La réaction a lieu uniquement dans le film diffusionnel liquide dans lequel le gaz est entièrement consommé. Pour déterminer la valeur du facteur d'accélération, il est possible d'utiliser l'abaque Van Krevelen & Hoftijzer (1948).
- **Réaction instantanée ($Ha > 3$ et $Ha > 10 E_i$)** : Dans ce cas, la réaction se déroule dans une fraction du film proche de l'interface. La performance du transfert de matière doit être prise en compte pour la conception du procédé. E_i correspond au facteur d'accélération instantané qui est calculé selon l'expression Eq. 3-29 :

$$E_i = 1 + \frac{D_{jj}C_j}{\zeta D_{ij}C_i^*} \quad \text{Eq. 3-29}$$

- D_{jj} Coefficient de diffusion du substrat j dans le liquide j (m²/s)
- C_j Concentration en substrat dans la phase liquide (mol/m³)
- ζ Coefficient stœchiométrique du substrat
- D_{ij} Coefficient de diffusion du gaz i dans le substrat j (m²/s)
- C_i^* Concentration en gaz à l'équilibre (mol/m³)

Une représentation graphique des différents régimes réactionnels en fonction des valeurs de Hatta et du facteur d'accélération, est montrée dans la Figure 3-19.

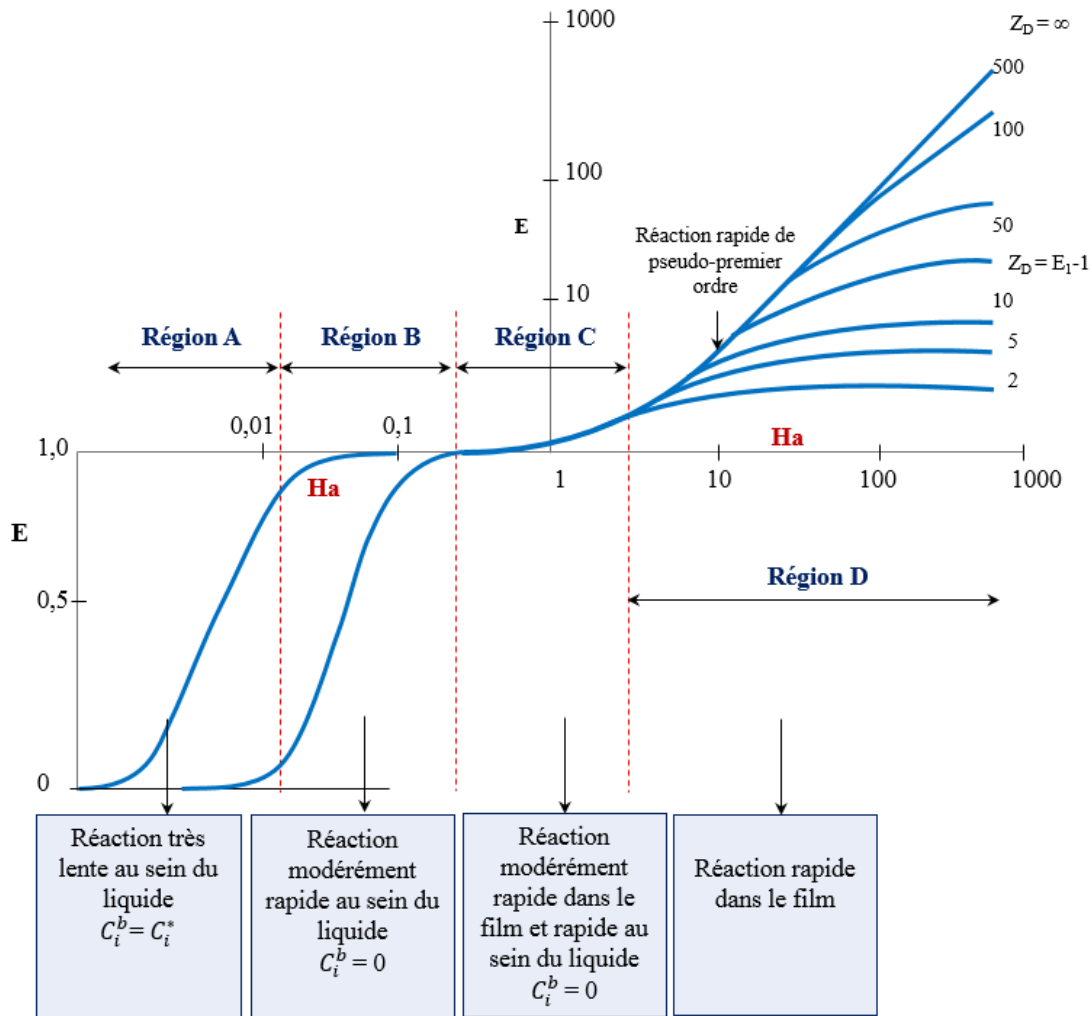


Figure 3-19. Valeurs du facteur d'accélération pour une réaction de deuxième ordre en fonction du nombre de Hatta (Charpentier, 1981)

V.2. Dispositif expérimental et protocole opératoire

Le dispositif expérimental et le protocole opératoire décrits dans la section précédente pour l'observation de l'absorption physique ont été utilisés pour l'étude de l'absorption avec réaction chimique. La Figure 3-20 montre une représentation du protocole opératoire ainsi qu'un profil type d'absorption avec réaction chimique.

Afin d'étudier l'effet de l'ajout du catalyseur sur le système nous avons posé les hypothèses suivantes :

- La pression mesurée dans le système correspond à la somme de la pression partielle de CO₂ et la pression de vapeur du mélange. Ce dernier est approximé à la pression de vapeur du composé pur (épichlorohydrine).

- Le mélange épichlorohydrine/catalyseur est homogène tout au long de la réaction.
- Les propriétés physiques telles que la viscosité et la masse volumique et le coefficient de diffusion du mélange épichlorohydrine/2-aminopyridine se rapprochent de celles de l'épichlorohydrine pure. Ceci est valable pour les concentrations en catalyseur inférieures à 10% mol (annexe 1).

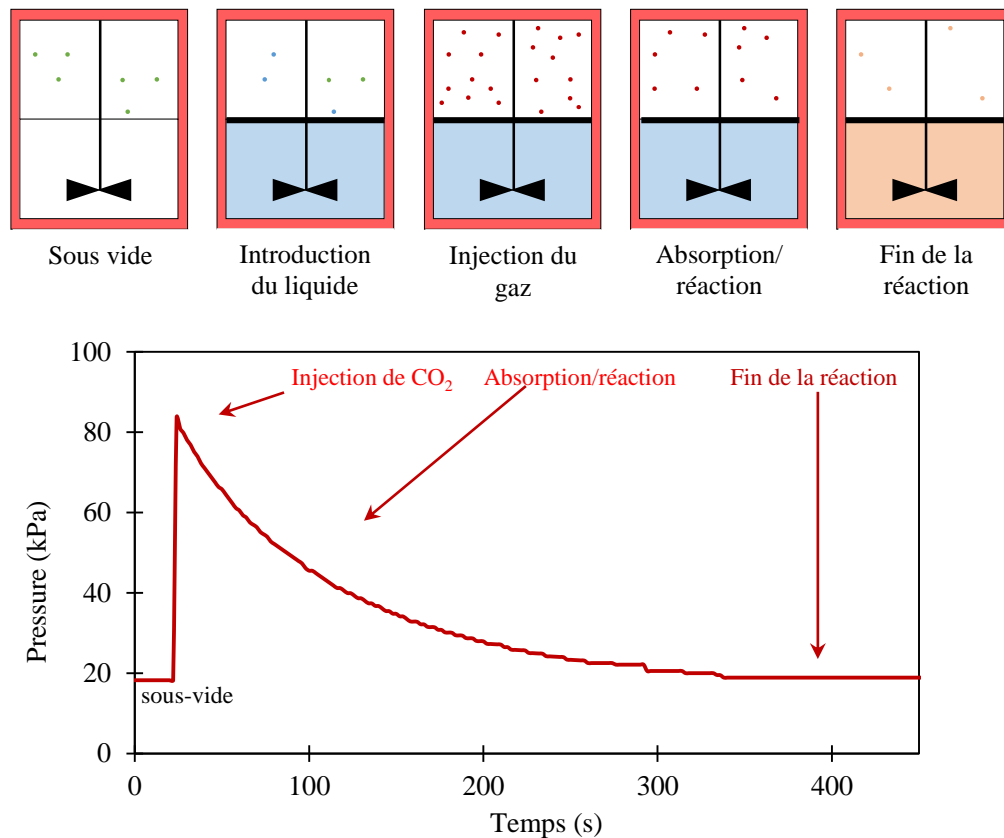


Figure 3-20. Représentation du protocole opératoire. Profil d'absorption avec réaction chimique à 50 °C et 300 tr/min.

Ces hypothèses sont valables dans les conditions suivantes :

- Les expériences sont réalisées dans l'intervalle de température [50 °C – 90 °C] et de vitesses d'agitation de [100 – 500] tr/min. La concentration du catalyseur (2 - aminopyridine) utilisée dans cette étude est de 5% molaire. Cette faible concentration nous permet d'assimiler les propriétés physiques du mélange à celles de l'épichlorohydrine pure (vérifié par la mesure des propriétés physiques - Annexe 1).
- Le catalyseur à l'état solide, est initialement solubilisé dans l'épichlorohydrine à température ambiante, puis une fois le mélange catalyseur/épichlorohydrine homogénéisé, celui-ci est introduit dans le réacteur afin de suivre le même protocole opératoire que pour l'étude de l'absorption physique.

- Lorsqu'une quantité très faible du CO₂ est injectée dans le réacteur, elle est simultanément absorbée et consommée par la réaction. De ce fait, une variation des profils d'absorption (pression versus temps) est observée lors de la réaction chimique (cf. Figure 3-20). Cette modification concerne la pression finale du réacteur qui, à la différence de l'absorption physique, retourne vers la valeur initiale (avant l'injection du gaz) car la réaction chimique a consommé l'ensemble du CO₂ (cf. Figure 3-20).

I.2. Comparaison entre l'absorption physique et chimique

Une première approche pour étudier l'impact du catalyseur sur le transfert de matière, consiste à comparer les profils de pressions obtenus pendant les expériences d'absorption sans réaction avec ceux d'absorption en présence de la réaction chimique. Lorsque les mêmes conditions opératoires sont garanties (volume liquide, vitesse d'agitation, température, quantité de gaz injectée), les profils d'absorption peuvent être superposés graphiquement afin de vérifier si le processus de transfert de matière est accéléré ou pas en présence du catalyseur.

La Figure 3-21 compare les résultats d'un ensemble d'expériences réalisées à 80 °C à différentes vitesses d'agitation. Dans tous les cas, il a été observé que les vitesses d'absorption en présence de la réaction chimique sont inférieures à celles obtenues lors de l'absorption physique. Ceci est visiblement le cas d'un procédé d'absorption contrôlé par la cinétique de la réaction chimique qui se produit principalement au sein du liquide ; d'où l'importance de la réduction de la couche limite.

Lors des expériences à basse vitesse d'agitation [100 – 200] tr/min, une différence beaucoup plus importante entre les profils d'absorption physique et réactive est observée (Figure 3-21a et b). Ceci valide l'hypothèse mise en évidence sur la couche limite qui n'a pas encore atteint son épaisseur minimale lorsque le liquide n'est pas suffisamment agité.

Dans le cas où la couche limite est importante, le temps nécessaire pour que le gaz puisse traverser le film du liquide pour finalement y réagir semblerait être importante à basse vitesse d'agitation, même si ce transfert de matière est visiblement plus rapide que la réaction. Alors que pour les vitesses d'agitation élevées (>300 tr/min), le film de transfert est réduit de sorte que le transfert de matière et la réaction chimique se passent presque simultanément. C'est pourquoi, les profils d'absorption physique et chimique se rapprochent davantage à partir de 300 tr/min (Figure 3-21c-f).

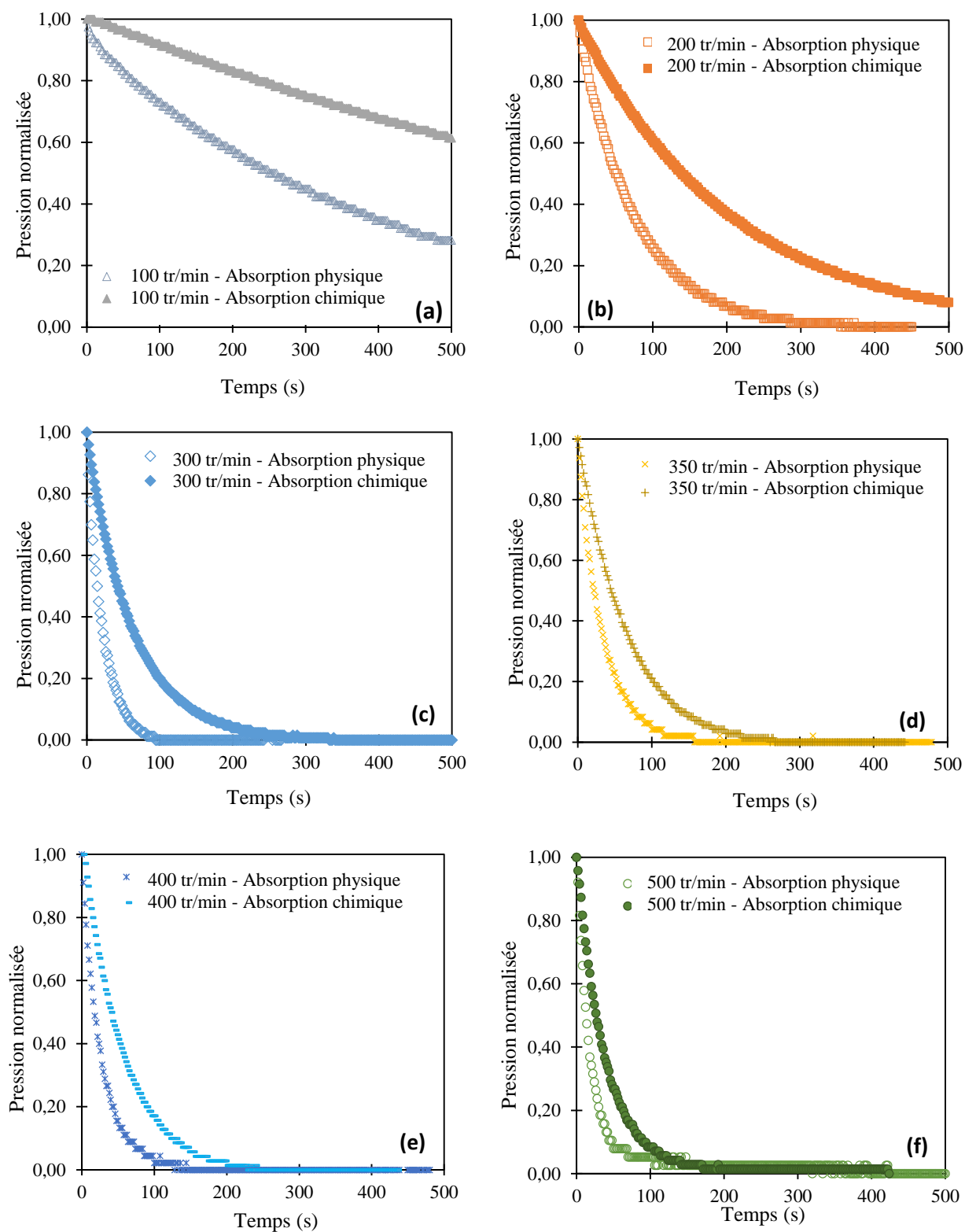


Figure 3-21. Comparaison entre les profils de pression normalisée lors de l'absorption physique et lors de la réaction à 80 °C dans l'intervalle de vitesse d'agitation [100 – 500] tr/min

V.3. Effet de la température et de la vitesse d'agitation

La Figure 3-22 présente la variation de deux profils d'absorption avec la température à deux vitesses d'agitation 300 et 500 tours/minute. Il a été observé qu'à 300 tr/min, la vitesse d'absorption augmente lors de l'élévation de température. Ce phénomène s'explique par la cinétique de la réaction qui est favorisée par la température. Néanmoins, l'effet de la température est moins évident à 500 tours/minute.

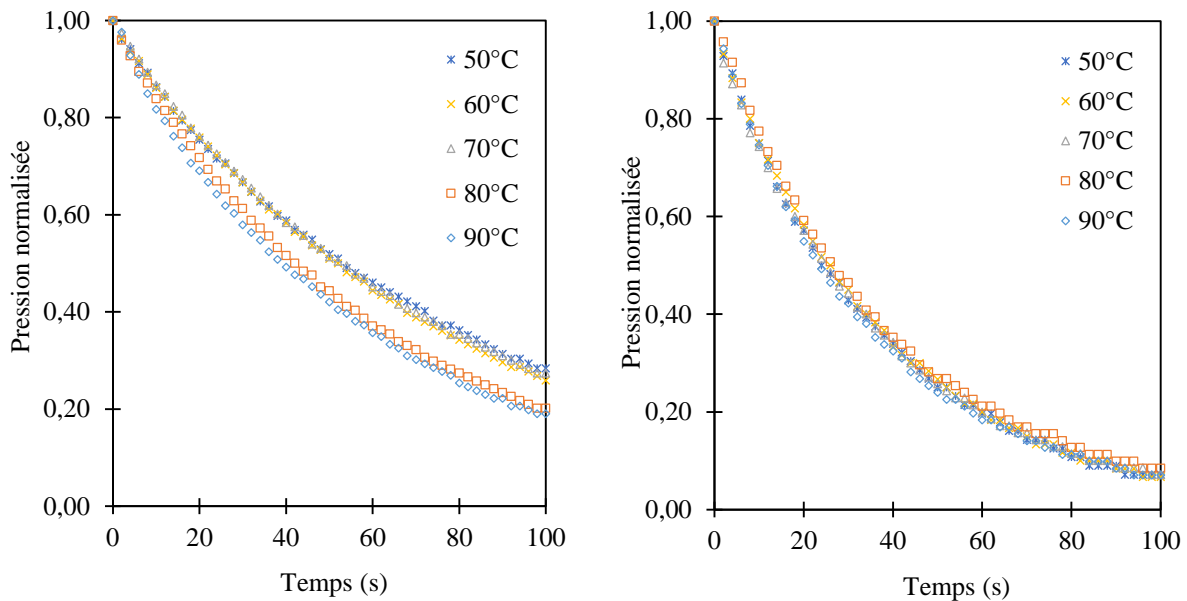


Figure 3-22. Effet de la température sur la variation des profils d'absorption avec le temps à deux conditions d'agitation différent 300 tr/min et 500 tr/min

Comme discuté précédemment, les fortes vitesses d'agitation permettent de réduire considérablement la couche limite de transfert. Pour une réaction lente, si la couche limite est minimale, il est possible d'observer presque simultanément le transfert de matière et la réaction. Toutefois la réaction est toujours le phénomène dominant. Lorsque la température de la réaction augmente, la cinétique de la réaction devient plus rapide et si la couche limite est minimale la diffusion du gaz est aussi rapide. Cependant, il sera difficile d'observer une véritable variation des profils d'absorption, puisque c'est la réaction qui offre une résistance au procédé. A 500 tr/min, les profils d'absorption ne varient plus de manière significative en fonction de la température compte tenu du caractère rapide du transfert et de la limitation de la réaction.

Comme présenté pour l'absorption physique, nous avons calculé les vitesses initiales d'absorption chimique à partir des profils de pression en fonction du temps pendant les premiers instants de la réaction. Ces vitesses permettent d'observer plus facilement la variation des profils d'absorption.

Les expériences sont réalisées trois fois pour vérifier leur répétabilité. L'incertitude des estimations observées dans le Tableau 3-3 est inférieure à 5%, ce qui montre une bonne répétabilité des résultats.

Tableau 3-3. Valeurs absolues des vitesses d'absorption initiale à différentes températures et vitesses d'agitation lors d'une absorption chimique entre le CO₂/EPC/CAT

T (°C)	Vitesses d'agitations initiales (tr/min)					
	100	200	300	350	400	500
	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$	$d\left(\frac{\ln P}{dt}\right)\Big _{t \rightarrow 0}$
50	$4,35 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-3}$	$8,34 \times 10^{-3}$	$8,35 \times 10^{-3}$	$9,15 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-2}$
60	$4,56 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$8,70 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$9,21 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2}$
70	$4,80 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$7,64 \times 10^{-3}$	$9,47 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$
80	$5,38 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-3}$	$7,73 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-2}$
90	$5,89 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-3}$	$9,08 \times 10^{-3}$	$6,78 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-3}$

Selon les résultats montrés dans le Tableau 3-3, nous observons que :

- en règle générale les vitesses d'absorption initiales augmentent avec la vitesse d'agitation et dans certains cas avec la température.
- A partir de 350 tr/min et 70 °C, les vitesses d'absorption diminuent légèrement avec l'augmentation de la température et se stabilisent vers les hautes valeurs d'agitation.

Ce comportement s'explique :

- Premièrement par une diminution de la solubilité du CO₂ avec la température qui peut retarder la réaction.

- Deuxièmement, par la vitesse de diffusion du CO₂. Lorsque la turbulence du milieu augmente, le CO₂ est transféré plus rapidement entre les films gaz et liquide. La cinétique de réaction étant lente, elle consomme plus lentement le CO₂ diffusé.
- Enfin, quand la couche limite est réduite à ses valeurs minimales, la vitesse de l'absorption tend à se stabiliser puisque c'est la réaction qui contrôle le procédé. La légère réduction des vitesses d'absorption est alors le résultat, de la sensibilité de la mesure dans les instants initiaux de la réaction qui n'est pas assez précise.

Dans tous les cas, il a été observé que la diminution de la couche limite de transfert contribue à une augmentation des vitesses d'absorption chimique d'environ 80%. De ce fait, nous pouvons conclure qu'il est important de maximiser l'interface de contact gaz/liquide même si la cinétique de réaction a été identifiée comme l'étape limitante.

Nous avons souhaité comparer les valeurs des vitesses initiales d'absorption obtenues pour l'absorption physique et chimique (Tableau 3-1 et Tableau 3-3) et calculer le rapport entre elles afin d'estimer approximativement le facteur d'accélération. La plupart des pentes d'absorption physique présentent des valeurs supérieures à celles de l'absorption chimique, ce qui donne de rapports inférieurs à 1. Cependant l'incertitude des estimations (8% sur l'absorption physique et 5% sur l'absorption chimique) oblige à considérer ces résultats avec prudence.

V.4. Résultats de la modélisation du facteur d'accélération

L'estimation du facteur d'accélération est effectuée par l'intégration de l'Eq. 3-27, qui est utilisée pour la modélisation des profils de pression versus temps avec réaction chimique en ajustant numériquement la valeur de E (cf. Eq. 3-30).

$$P_{CO_2}(t) = P_{CO_2}(t_0) \exp\left(-\frac{RT_g}{HeV_g} V_L k_L a E(t)\right) \quad \text{Eq. 3-30}$$

Le facteur d'accélération est estimé par la méthode d'optimisation de Nelder- Mead. L'objectif vise à minimiser l'écart entre la pression modélisée et expérimentale. La Figure 3-23 présente la comparaison entre les profils de pressions modélisées et expérimentales.

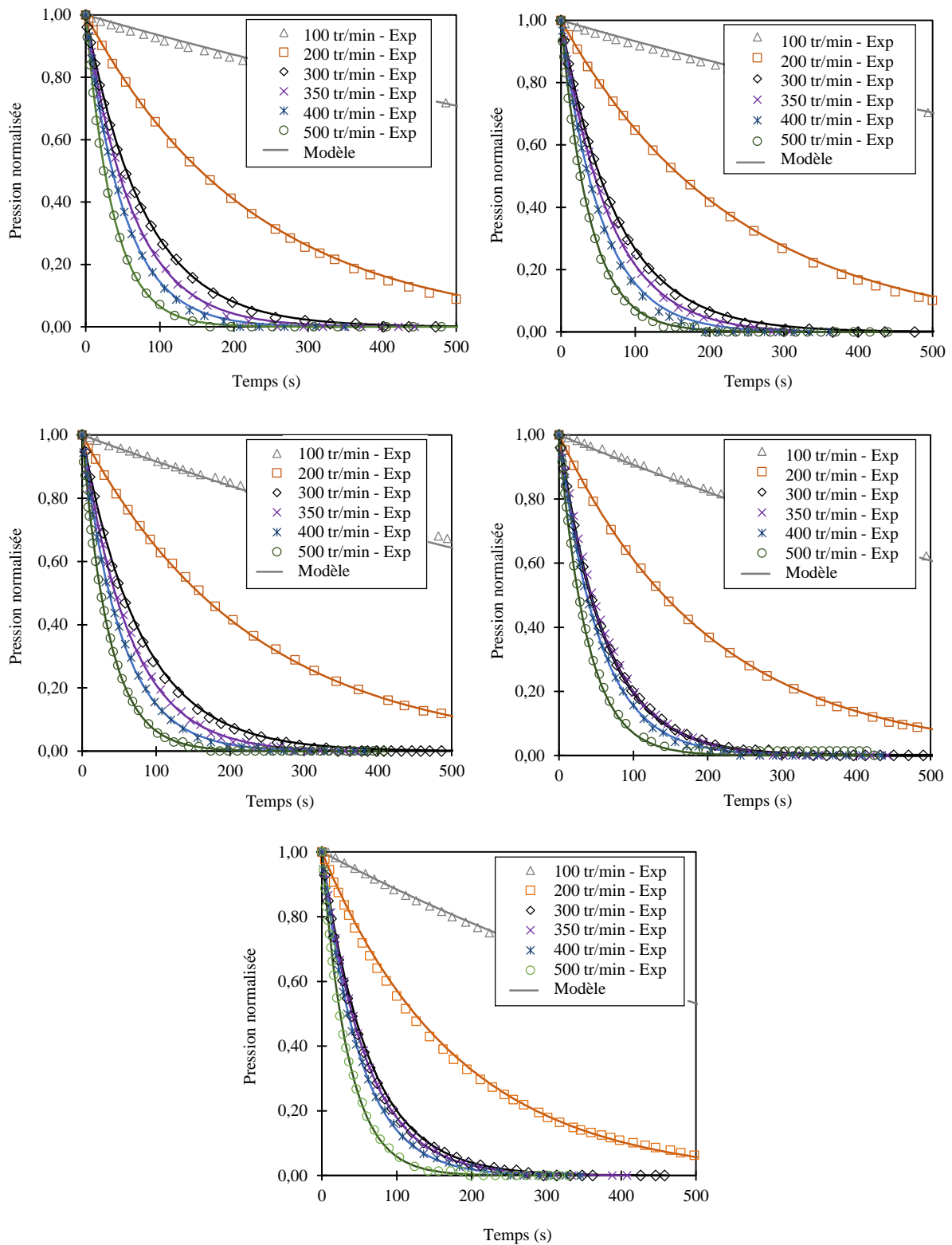


Figure 3-23. Comparaison entre les profils d'absorption chimique du modèle et les valeurs expérimentales à différentes températures [50 °C – 90 °C]

Les résultats sont satisfaisants en ce qui concerne l'expression utilisée pour la prédiction de la pression partielle de CO₂.

Les valeurs optimales du facteur d'accélération en fonction de la température, de la vitesse d'agitation et des incertitudes des estimations sont précisées dans le Tableau 3-4 ci-dessous :

Tableau 3-4. Valeurs estimées du facteur d'accélération

T (°C)	100		200		300		350		400		500	
	\bar{E}	Δ (%)	\bar{E}	Δ (%)	\bar{E}	Δ (%)	\bar{E}	Δ (%)	\bar{E}	Δ (%)	\bar{E}	Δ (%)
50	0,41	2,8	0,46	0,1	0,47	5,7	0,77	6,5	0,79	5,5	0,74	5,2
60	0,44	9,2	0,50	0,9	0,49	5,7	0,76	5,2	0,72	8,2	0,75	7,1
70	0,48	16,2	0,50	3,2	0,47	5,0	0,71	7,3	0,84	5,3	0,83	6,2
80	0,58	2,9	0,55	7,3	0,55	8,2	0,78	3,2	0,78	5,5	0,80	6,2
90	0,67	10,1	0,60	11,5	0,61	3,3	0,76	10,5	0,75	8,7	0,93	11,2

Les valeurs obtenues pour le facteur d'accélération dans notre configuration d'étude sont comprises entre [0,4 – 0,9], ce qui correspond à un régime de réaction lente. Dans ce cas et selon la Figure 3-19, le nombre de Hatta prend des valeurs inférieures à 0,3. Néanmoins le facteur d'accélération ne dépend plus du nombre de Hatta dans cette condition cinétique.

En effet, il existe deux autres nombres adimensionnels permettant de décrire le comportement du système :

- Le nombre de Damköhler (D_a) : c'est un nombre associé à la géométrie du réacteur ; il compare le temps de séjour du liquide avec le temps du transfert de matière
- Et le rapport R (Roizard, 1997) : c'est un nombre similaire à Hatta, qui est utilisé pour la description du régime lent. R compare la quantité de gaz qui réagit au sein du liquide avec la quantité de gaz traversant le film de transfert.

Ces deux nombres adimensionnels sont calculés selon les équations Eq. 3-31 et Eq. 3-32 :

$$Da = \frac{k_L a V_R}{Q_L} \quad \text{Eq. 3-31}$$

$$R = \frac{k_r C_{CO_2}^* \varepsilon_l}{k_L a C_{CO_2}^*} = \frac{k_r \varepsilon_l}{k_L a} \quad \text{Eq. 3-32}$$

V_R Volume du réacteur (m³)

Q_L Débit volumétrique du liquide (m³/s)

ε_l Rétention du liquide calculé selon le rapport entre le volume liquide et le volume du réacteur

Lorsque l'étude du transfert de matière est réalisé sur un réacteur fermé, c'est-à-dire sans entrée liquide ou gaz, le nombre de Damköhler prend des valeurs vers l'infini ($Da \rightarrow \infty$). De ce fait le facteur d'accélération dépend seulement de la valeur du rapport R.

Dans le régime lent, deux paramètres sont à considérer : l'aire de contact entre les phases et la rétention du liquide. L'influence de chacun de ces deux paramètres sur le système est variable et doit donc être identifiée à l'aide des nombres adimensionnels.

L'expression analytique permettant de calculer le facteur d'accélération en fonction des nombres adimensionnels est la suivante (Roizard, 1997):

$$E = \frac{R + \frac{1}{Da}}{R + \frac{1}{Da} + 1} \quad \text{Eq. 3-33}$$

A partir des valeurs estimées du facteur d'accélération nous obtenons le rapport R à l'aide de l'Eq. 3-33. Les estimations du rapport R sont présentées sur la Figure 3-24.

Nous remarquons ainsi que les valeurs du rapport R obtenues pour la réaction entre le CO₂ et l'épichlorohydrine sont toujours supérieures à 0,1. Conformément aux résultats mis en évidence par Astarita, (1966), Charpentier, (1981) et Roizard & Wild, (2002), deux pseudo régimes peuvent être identifiés lorsque la réaction se trouve dans le régime de cinétique lent.

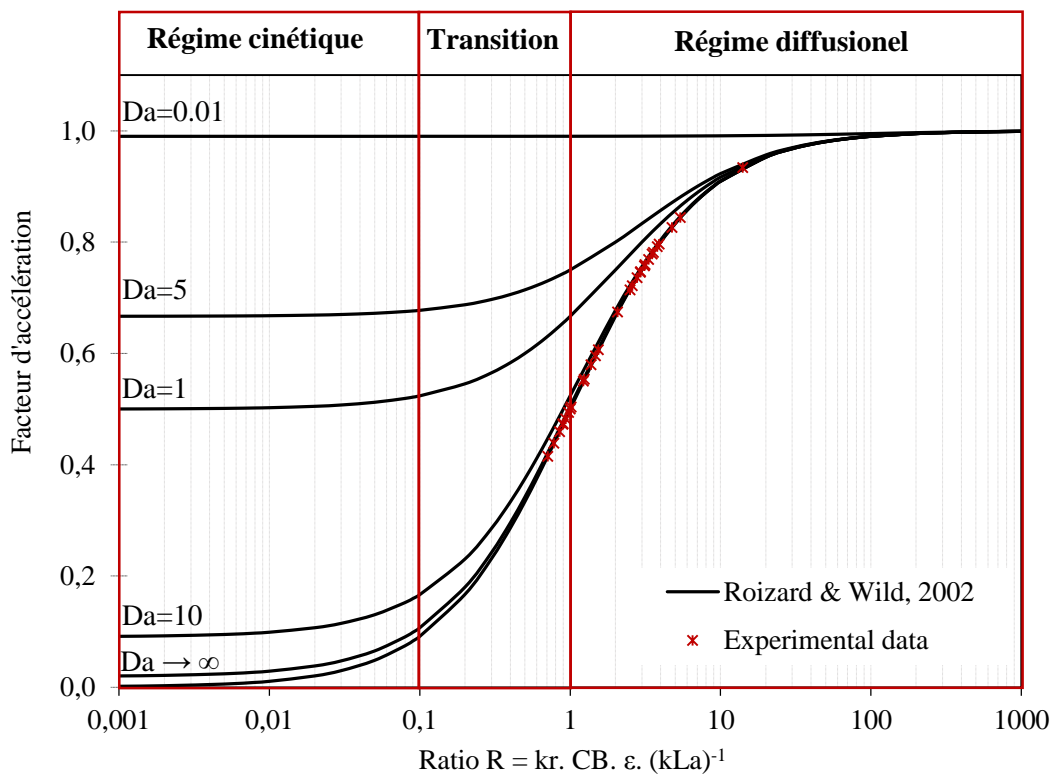


Figure 3-24. Variation du facteur d'accélération pour une réaction de deuxième ordre avec le rapport R et le nombre de Damköhler lors d'une réaction en régime lent

Dans le premier, le procédé est complètement contrôlé par la réaction chimique. La vitesse de la réaction est tellement lente que la phase liquide reste saturée tout au long du processus. La force motrice de transfert n'est donc quasiment utilisée que pour la mise en œuvre de la réaction ; en revanche la diffusion du gaz est instantanée. Dans ce cas les valeurs du rapport R tendent vers des valeurs très inférieures à 1 ($R \ll 1$).

Le deuxième est le régime diffusionnel dans lequel la réaction est lente dans le film du transfert mais rapide au sein du liquide. La quantité de gaz dissout et converti dans le film est quasiment négligeable. Par contre la conversion au sein du liquide est suffisamment rapide pour que la concentration du gaz dissout soit nulle tout au long de la réaction. Dans ce cas le rapport R tend vers des valeurs supérieures à 1 ($R > 1$).

D'après les résultats, nous constatons que dans certains cas la réaction se place dans le régime diffusionnel de transfert de matière. Pourtant, nous obtenons aussi des valeurs de R comprises entre $0,1 < R < 1$, ce qui ne peut être considéré ni comme un régime complètement diffusionnel ni totalement cinétique.

Nous identifions donc un régime de transition entre le régime cinétique et diffusionnel, dans lequel la concentration du gaz dissout au sein du liquide ne peut pas être ni négligée ni considérée non plus comme la valeur de la saturation. Par conséquent, dans ce régime de transition il est considéré qu'une faible quantité du gaz dissout réagit dans l'interface, puis la réaction étant lente, elle ne consomme pas tout le gaz disponible.

En fonction des caractéristiques des régimes obtenus, la réaction de cycloaddition du CO₂ catalysée par le 2-aminopyridine, est une réaction lente dans laquelle la cinétique chimique contrôle le procédé, toutefois le transfert de matière doit être optimisé. Pour ce faire, des dispositifs à forte rétention du liquide et une bonne aire interfaciale sont conseillés pour la mise en œuvre de la réaction à plus grande échelle.

VI. Conclusions

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude et la modélisation du transfert de matière de la réaction de cycloaddition du CO₂ catalysée par des amines hétérocycliques. Etant donné que la réaction est biphasique, l'influence du transfert de matière sur la réaction est un élément important qui doit être étudié de manière à sélectionner des contacteurs appropriés pour l'industrialisation de la réaction.

Nos recherches bibliographiques ont mis en évidence le peu d'informations et de données concernant le transfert de matière gaz/liquide de cette réaction. Afin de caractériser ce phénomène, des expériences d'absorption ont été réalisées dans un réacteur agité type RC1. Ce dispositif permet d'étudier la réaction dans des conditions semblables à celles qui pourraient être mises en œuvre à l'échelle industrielle. Les expériences ont contribué à la définition du système à la fois par (a) la construction d'un modèle pour l'estimation du coefficient de transfert de matière (k_{LA}) et (b) par la caractérisation de la réaction dans un régime réactionnel pour la conception des contacteurs industriels.

Deux configurations expérimentales ont été analysées pour l'étude du transfert de matière: le CO₂ dans l'épichlorohydrine et le CO₂ dans le mélange épichlorohydrine/2-aminopyridine.

- CO₂ dans l'épichlorohydrine : cette première configuration a permis d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation, de la température et des impuretés gazeuses sur la vitesse de transfert du CO₂, et d'estimer expérimentalement le coefficient de transfert

de matière au travers la modélisation de l'absorption physique. Nous avons également observé, que la résistance au transfert de matière de par les impuretés gazeuses telles que le méthane et l'oxygène peut être négligée dans le cas des réactions avec ce type de mélange.

Le modèle basé sur la théorie du double film, ne considère pas de simplifications pour le calcul des concentrations au sein du liquide. Les résultats obtenus ont permis la modélisation a posteriori du système CO₂/époxyde/catalyseur. De plus, une expression hydrodynamique corrélée en termes de nombres adimensionnels est proposée pour le calcul du k_{LA} . L'avantage de ce type de corrélation est la possible extrapolation à d'autres systèmes agités de dimensions différentes qui respectent l'intervalle de validité pour lequel elle a été construite.

- CO₂ dans le mélange épichlorohydrine/2-aminopyridine : Cette configuration a contribué à la compréhension de l'influence de l'ajout du catalyseur dans le transfert du CO₂ dans le liquide. Un programme de calcul a été développé pour estimer la correction d'ajustement du coefficient de transfert de matière (k_{LA}) de l'absorption physique. Ce facteur de correction correspond au facteur d'accélération de la réaction (E) et nous a servi pour déterminer le régime réactionnel. Les résultats obtenus montrent que la réaction se trouve dans un régime cinétique lent qui est contrôlé par la réaction mais dans lequel le phénomène diffusionnel peut aussi intervenir.

Les nombres adimensionnels tels que le nombre de Hatta, Damköhler et le rapport R ont quant à eux permis d'identifier un pseudo régime de transition entre le régime cinétique et diffusionnel. Dans la transition, la concentration du gaz dissout au sein du liquide ne peut être ni négligée, ni rapprochée des valeurs de la saturation.

Les coefficients de transfert de matière, le facteur d'accélération ainsi que l'information concernant le régime réaction, sont des données essentielles pour la construction du modèle de la cinétique chimique. Le chapitre 4, présente alors la démarche proposée pour le développement de la méthode de modélisation de la réaction entre le CO₂ et l'épichlorohydrine.

Chapitre 4. Modélisation de la cinétique chimique de réaction entre le CO₂ et l'épichlorohydrine catalysée par des amines hétérocycliques

I. Introduction

L'activation du CO₂ par cycloaddition utilise un époxyde tel que l'épichlorohydrine en présence d'un catalyseur afin d'obtenir des carbonates cycliques. Ces composés sont des produits à haute valeur ajoutée disponibles sur le marché depuis plus de 60 ans (Cooper et al., 1952), (Lichtenwalter and Justin, 1956), (Peppel, 1958).

La réaction commerciale utilise principalement des halogénures d'ammonium quaternaire comme catalyseur (Clements, 2003), toutefois de hautes pressions ($P > 5000$ kPa) et températures ($T > 150$ °C) sont nécessaires pour obtenir des rendements élevés.

La dépense énergétique et les coûts économiques générés par la mise en œuvre de la réaction dans ces conditions, sont assez importants. En conséquence la réaction de cycloaddition du CO₂ a fait l'objet de diverses études visant à trouver des catalyseurs appropriés pour optimiser les conditions opératoires de la réaction.

Divers types de systèmes catalytiques ont donc été développés et proposés dans la littérature comme les complexes métalliques (Castro-Osma et al., 2012), les liquides ioniques (Kawanami et al., 2003), les oxydes métalliques (Aresta et al., 2003), les zéolites (Srivastava et al., 2005a) et les systèmes bifonctionnels formés par des complexes métalliques et des sels d'halogénures (North et al., 2012). Cependant, ces catalyseurs sont constitués principalement d'espèces métalliques ou d'halogénures qui sont des composés difficiles à manipuler et peu éco-compatibles. De plus, la plupart des systèmes nécessitent l'utilisation de solvants ou de co-catalyseurs pour favoriser la réaction.

Un nouveau catalyseur pour la synthèse des carbonates cycliques permettant de travailler à faibles pressions et températures, sans solvants, sans co-catalyseur ou composés métalliques, a été proposé par les laboratoires COBRA et LSPC. En collaboration avec VERI, ce catalyseur a fait l'objet d'un dépôt de brevet offrant une nouvelle alternative pour la production durable de carbonates cycliques.

Le catalyseur utilisé est le 2-aminopyridine, composé aminé hétérocyclique qui permet l'activation puis l'addition du CO₂ sur l'époxyde afin de former un carbonate cyclique (cf. Figure 4-1).

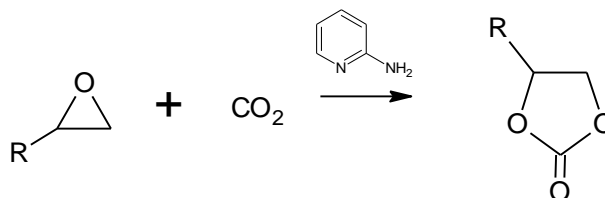


Figure 4-1. Réaction globale de cycloaddition du CO₂

Afin de mesurer la faisabilité de l'industrialisation de la réaction ; il est nécessaire de maîtriser correctement le mécanisme réactionnel, ainsi que la cinétique de la réaction chimique et les conditions opératoires.

Ce chapitre a pour objectif l'étude cinétique de la réaction, réalisée par chromatographie gazeuse (GC) et spectroscopie infrarouge (FT-IR), en présence de CO₂ pur et avec des mélanges industriels. L'ensemble des réactifs, produits et sous-produits est caractérisé dans ce deux cas à l'aide de techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la GC couplée à deux types de détecteurs (ionisation de flamme FID et spectrométrie de masse MS). L'effet des conditions opératoires sur la réaction entre le CO₂ pur et le substrat est également vérifié, à l'aide d'une méthode statistique (Plan d'expériences).

A partir de données expérimentales, le modèle de la cinétique chimique du système réactif CO₂ /épichlorohydrine/2-aminopyridine est proposé. Cette modélisation, vise à clarifier les différents mécanismes réactionnels disponibles aujourd'hui dans la littérature, pour la description des interactions chimiques entre les espèces. Enfin, les résultats de chaque modèle sont comparés et analysés.

II. Installation

L'étude de la réaction chimique entre le CO₂ pur (ou avec des impuretés) et l'épichlorohydrine est réalisée dans le réacteur calorimétrique RC1 Mettler ® décrit dans les chapitres précédents. Ce dispositif qui possède un volume effectif de 1,5 L, permet de travailler en mode isobare et isotherme tout au long des expériences et de mesurer les énergies mises en jeu lors de la réaction, grâce à une résistance chauffante. Cette information est indispensable pour le calcul du bilan énergétique du système, notamment de l'énergie de la réaction.

Pour les réactions avec du CO_2 pur, l'alimentation du réacteur est réalisée en boucle fermée pour la phase liquide et semi-ouverte pour la phase gazeuse à l'aide d'un réservoir en acier inoxydable relié au réacteur pour le stockage du gaz. En revanche, pour les mélanges, l'alimentation gazeuse est effectuée en boucle ouverte.

Le réservoir de gaz permet à la fois l'alimentation en continue du gaz et l'estimation instantanée de la consommation de CO_2 par suivi de pression. C'est à partir de cette consommation que l'avancement de la réaction est calculé.

Quelques modifications sur l'installation présentée au chapitre 2, ont été effectuées pour la réalisation des réactions. Ceci inclut l'installation d'un débitmètre pour le contrôle du soutirage gazeux (utilisé dans le cas des réactions avec des mélanges), et un soutirage liquide pour l'évacuation du produit en fin réaction. Le contrôle du débit gazeux en sortie est effectué à l'aide d'un débitmètre volumétrique (gamme d'étalonnage 0 – 1,4 L/min) (cf. Figure 4-2).

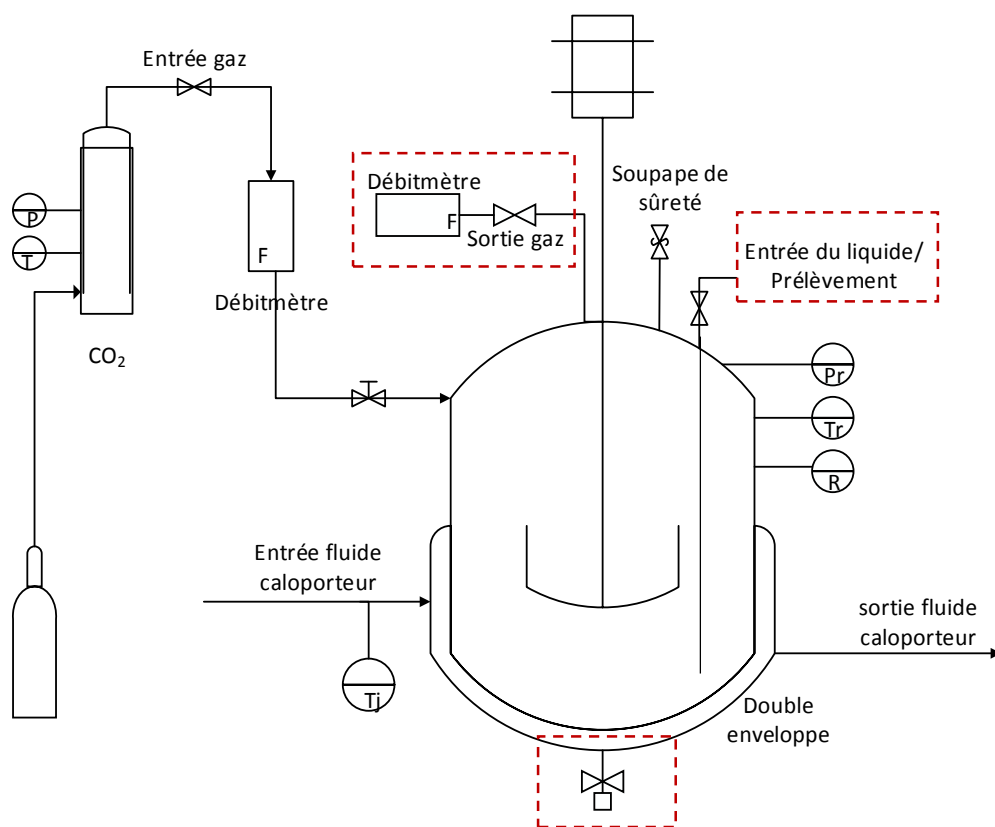


Figure 4-2. Modifications effectuées sur le RC1 pour la réalisation des réactions

Au cours de la réaction des prélèvements réguliers sont effectués, grâce à une prise d'échantillons installée sur le réacteur. Ces prélèvements, permettent de suivre la conversion et le rendement de la réaction par chromatographie gazeuse (GC-FID) et spectroscopie infrarouge (FT-IR). D'autres analyses complémentaires telles que la spectroscopie RMN ^1H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton) et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) ont été implémentées pour l'identification et la vérification de molécules.

III. Protocole opératoire

Plusieurs critères sont à considérer lors de la réaction chimique :

- Minimiser le temps de contact entre le catalyseur et l'époxyde sans CO_2 à la température de la réaction. Ceci afin d'éviter la dégradation et/ou polymérisation du milieu réactionnel. Plusieurs tests par calorimétrie différentielle (DSC) ont été effectués pour connaître la stabilité du mélange. Le protocole opératoire ainsi que les résultats des analyses sont présentés dans l'Annexe 2.
- Maintenir une vitesse d'agitation modérée, pour éviter la saturation de la phase liquide avec le CO_2 , puis la formation d'un sous-produit solide. Lors de la réaction chimique à haute vitesse d'agitation et basse température ($50\text{ }^\circ\text{C} - 70\text{ }^\circ\text{C}$), la formation d'un composé de dégradation est observée dans la phase liquide. Ce sous-produit est responsable du ralentissement et puis de l'arrêt de la réaction.

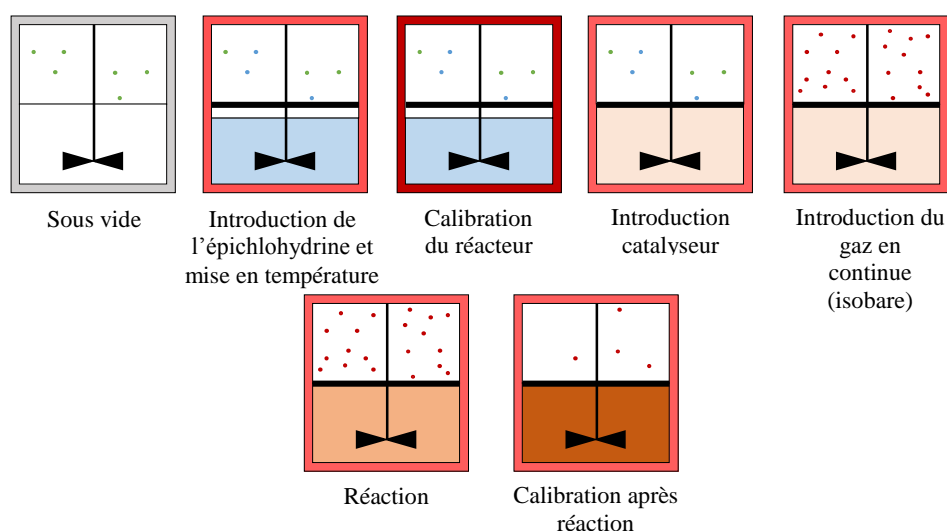
Pour assurer ces conditions, le protocole est composé des étapes suivantes :

1. Mise sous vide du réacteur afin d'enlever les traces d'air.
2. Introduction de 80% du volume d'épichlorohydrine dans le réacteur, par aspiration. Les 20% d'épichlorohydrine restant étant utilisés pour dissoudre le 2-aminopyridine.
3. Mise en température et agitation.
4. Calibration du système faite, lorsque la pression et la température du milieu sont stables. Cette calibration qui est effectuée avant et après réaction, permet de quantifier la capacité calorifique et le coefficient de transfert thermique du système afin d'estimer la chaleur de la réaction.

Il a été considéré que les propriétés mesurées pour l'épichlorohydrine pure, correspondent à celles du mélange épichlorohydrine/2-aminopyridine, étant donné les basses concentrations de catalyseur utilisées.

5. Stabilisation du système.
6. Introduction d'une solution de catalyseur par aspiration préparée avec les 20% du volume d'épichlorohydrine restants. Ceci permet de minimiser le temps de contact de ce mélange sans la présence de CO₂.
7. Stabilisation de la température et de la pression.
8. Injection du CO₂ en semi-continu pour garantir le mode isobare dans le réacteur.
9. Prélèvement d'échantillons toutes les 30 min pour le suivi de la réaction. Le temps de la réaction varie entre 3 et 7 h.
10. Suivi de la consommation de CO₂ par la pression de la réserve en CO₂ et recharge si nécessaire.
11. La réaction est terminée lorsque la pression de la réserve ne varie plus. L'alimentation en CO₂ est alors arrêtée.
12. Une fois la pression et la température stables, une nouvelle calibration est faite. Ceci permet de réaliser le bilan énergétique de la réaction.

La Figure 4-3, montre un schéma du protocole opératoire ainsi que les profils de pression dans le réacteur et le réservoir de CO₂ obtenus au cours d'une expérience.



(a)

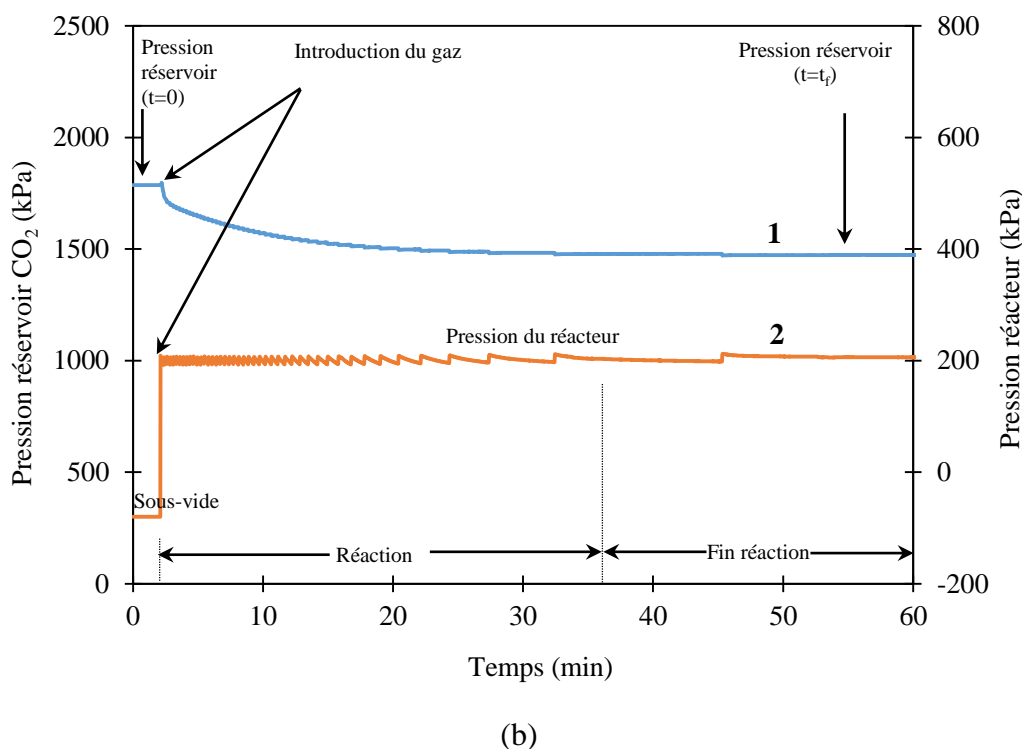


Figure 4-3. (a) Schéma du protocole de réaction chimique (b) Profil type de pression représentant (1) la consommation du CO_2 et (2) la pression dans le réacteur

IV. Méthodes Analytiques

Deux techniques analytiques sont mises en place pour le suivi et l'analyse de la réaction en phase liquide: la chromatographie gazeuse (GC-FID) et la spectroscopie infrarouge (FT-IR). De plus la spectroscopie RMN ^1H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton) et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC – MS) sont utilisées pour la caractérisation des produits finaux de réaction.

IV.1. Chromatographie gazeuse (GC-FID)

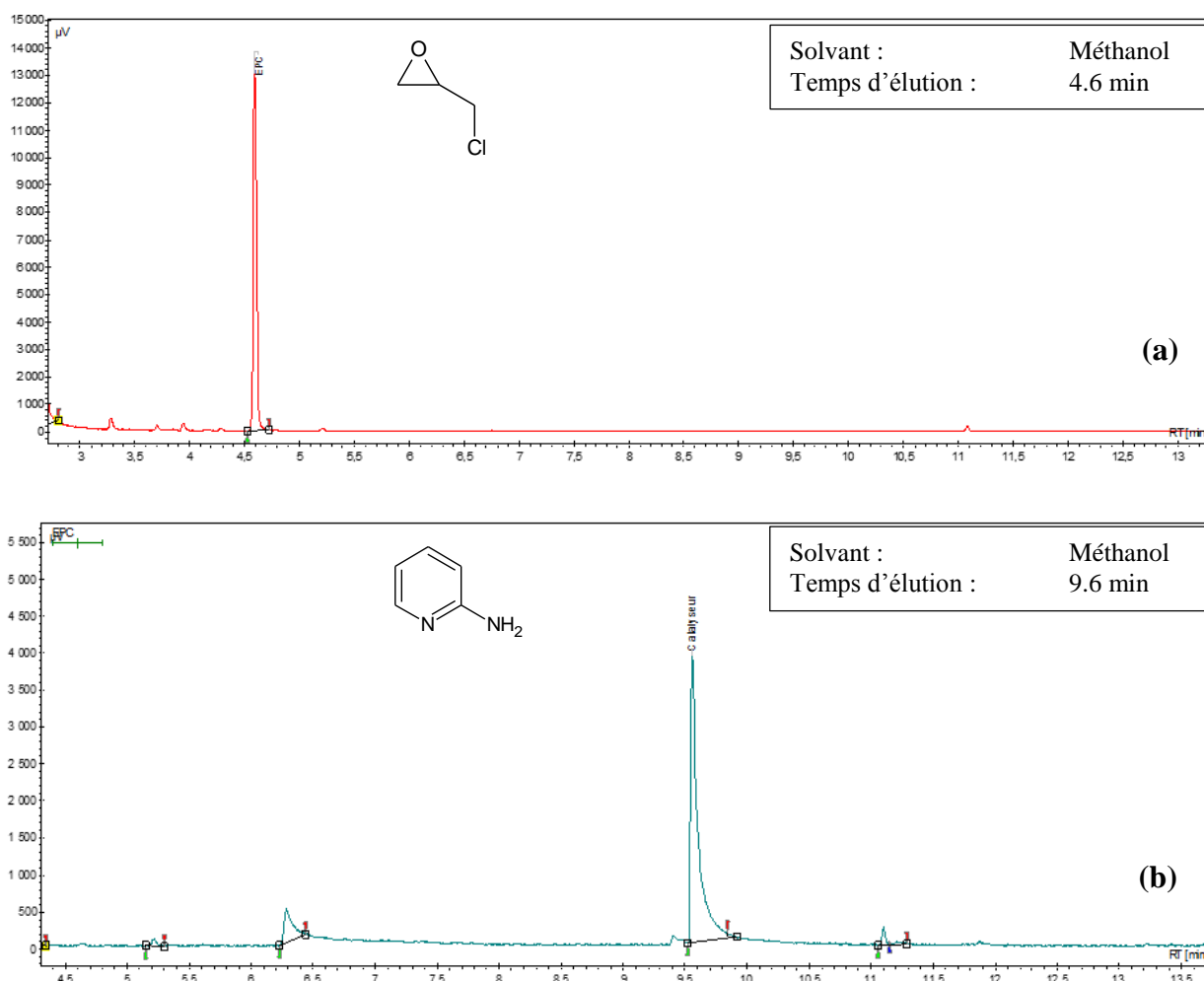
La GC est une technique analytique permettant de séparer les composés présents dans un échantillon grâce à sa vaporisation et à la polarité et l'affinité des molécules d'intérêt pour la phase stationnaire de la colonne chromatographique. Le chromatographe utilisé est un Bruker SCION 456-GC ® avec un détecteur à ionisation de flamme (FID).

L'identification des temps de rétention des réactifs et des produits dans la colonne chromatographique est effectuée à l'aide d'étalons commerciaux. Ces derniers sont dilués et

un volume de 1 μL injecté à 250°C dans une colonne ZB-5. Cette dernière constituée d'une phase stationnaire de 5% phényle et 95% diméthylpolysiloxane. L'élution des composés est assurée par l'hélium, utilisé comme gaz vecteur.

Le protocole d'analyse nécessite d'un étalonnage régulier en injectant des étalons commerciaux de l'épichlorohydrine et du carbonate d'épichlorohydrine. La quantification des composés est ensuite effectuée à l'aide des courbes étalons et de l'injection successive d'échantillons de réaction. L'annexe 3 décrit plus en détail les caractéristiques du chromatogramme ainsi que les courbes de calibration utilisées pour la quantification des composés.

La Figure 4-4 montre les différents temps d'élution de (a) l'épichlorohydrine, du (b) 2-aminopyridine et du (c) carbonate d'épichlorohydrine.



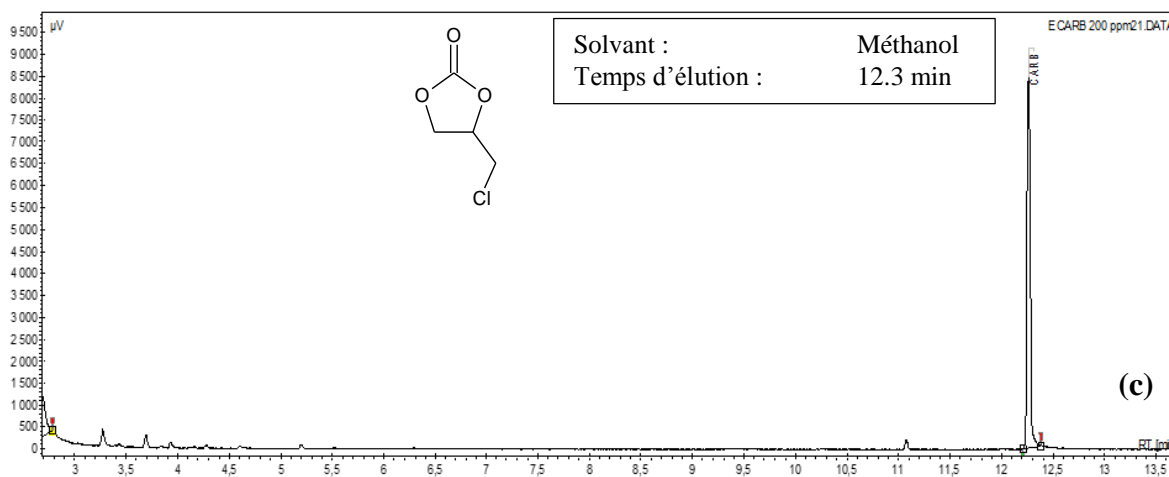


Figure 4-4. Chromatogrammes obtenus en GC pour l'identification est quantification de (a) l'épichlorohydrine (b) le 2-aminopyridine (c) le carbonate d'épichlorohydrine

La GC permet de détecter les composés majoritaires de la réaction, or c'est une technique intrusive qui nécessite des solvants pour diluer les échantillons. Pour une quantification précise des composés, les valeurs de concentration doivent être très faibles (inférieur à 200 ppm). Il a été observé lors de premiers instants de la réaction, que la concentration en carbonate cyclique est trop faible pour être détectée par la GC avec une dilution de 200 ppm. Ceci rend difficile la quantification de manière précise dans cet intervalle de temps. De plus, l'utilisation de solvants peut avoir un impact défavorable sur la stabilité des composés avant et pendant l'analyse. C'est pourquoi d'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge sont préférentiellement utilisées comme méthodes de caractérisation et quantification.

IV.2. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

La FT-IR est une technique *in situ* qui utilise le rayonnement infrarouge dans des longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 15 µm. L'effet induit par les photons à ces longueurs d'onde modifie les énergies de vibrations et de rotation de la molécule.

Une absorption du rayonnement IR est identifiée par la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation diffère pour chaque groupe fonctionnel et dépend notamment de la concentration de la molécule. Le spectrophotomètre utilisé pour l'analyse de la phase liquide est un Perkin Elmer 1600 FT-IR.

L'avantage de la FT-IR consiste en sa rapidité. De plus l'analyse directe qui est effectuée sur l'échantillon présente des résultats suffisamment proches de ceux obtenus en GC/FID. En

revanche, seul le carbonate d'épichlorohydrine peut être quantifié de façon précise pendant la réaction. Dans le cas du catalyseur, sa faible concentration dans le mélange réactionnel, rend difficile l'observation de sa variation au cours de la réaction. Pour sa part, l'épichlorohydrine peut être quantifiée à l'aide du spectre du carbonate et de sa concentration initiale, mais il faut tenir compte de l'erreur d'estimation obtenu à partir cette simplification.

Le produit d'intérêt est le carbonate d'épichlorohydrine dont le groupe fonctionnel à suivre est le groupement carbonyle (C=O). La quantification se fait donc, avec l'évolution de l'absorbance infrarouge à 1800 cm^{-1} à différentes concentrations (fractions massiques) en carbone d'épichlorohydrine. (cf. Figure 4-5).

Le protocole de quantification est similaire à celui utilisé en GC, c'est-à-dire par préparation de dissolutions à différentes concentrations des étalons commerciaux. Ceci permet ainsi de construire une courbe d'étalonnage de concentration en fonction de l'énergie absorbée par le groupe fonctionnel d'intérêt. Les écarts entre les mesures expérimentales des étalons sont inférieurs à 3 %, la technique est donc répétable et reproductible.

Les Figure 4-5, Figure 4-6 et Figure 4-7 présentent respectivement les spectres IR du carbonate d'épichlorohydrine, du catalyseur (2-aminopyridine) et de l'épichlorohydrine.

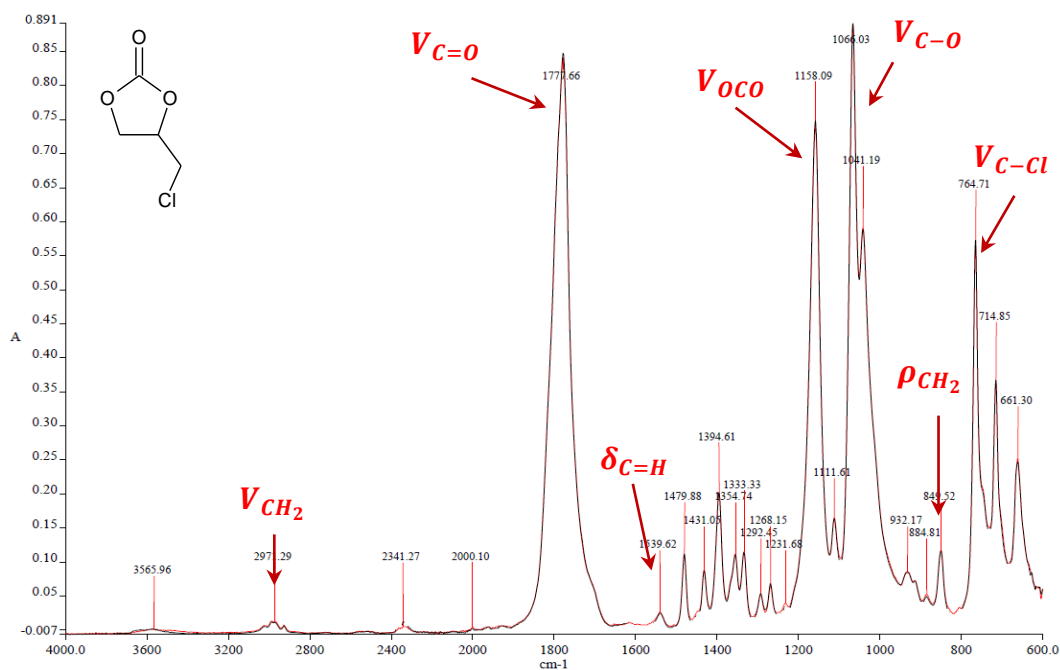
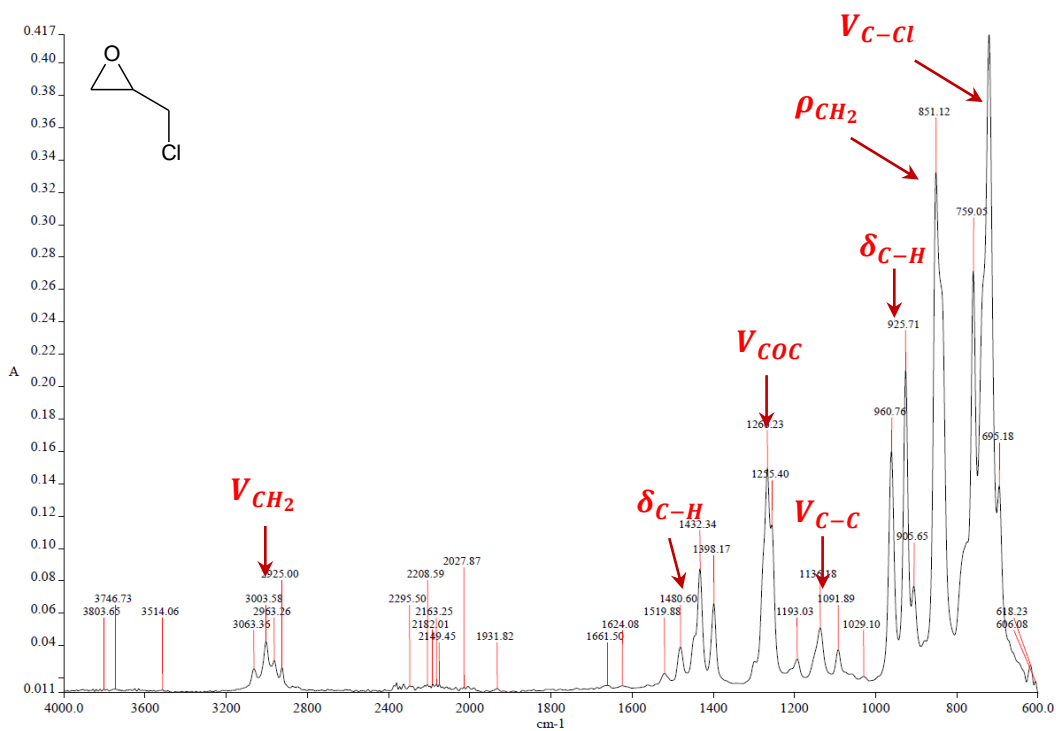
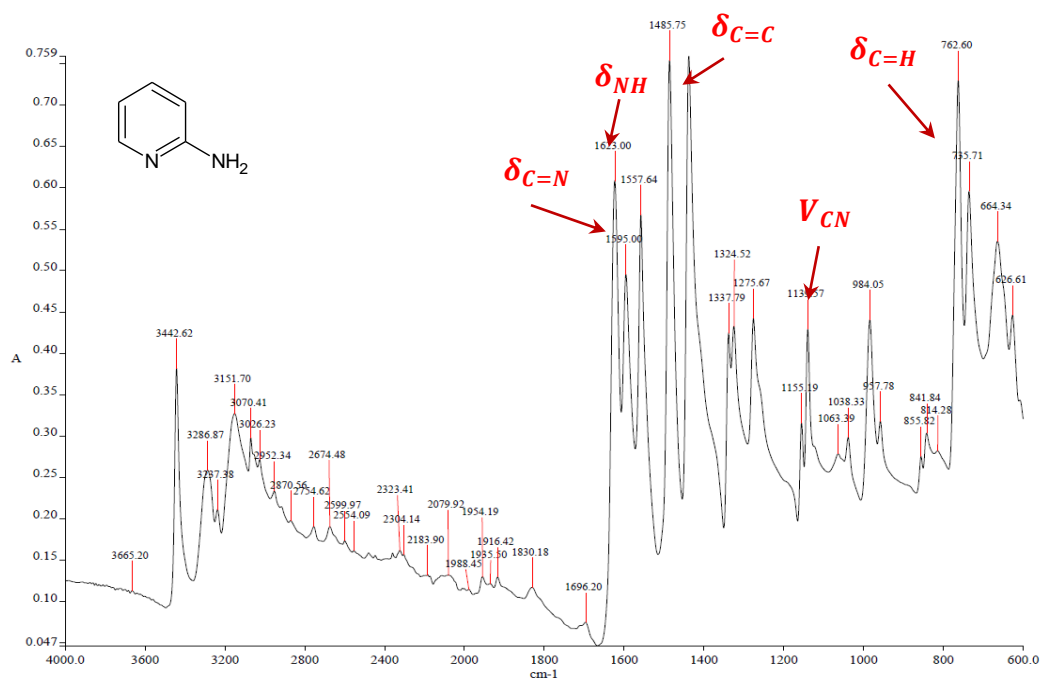


Figure 4-5. Absorbances du carbonate d'épichlorohydrine



Dans l'annexe 3 une description du protocole et les courbes de calibration utilisés pour la quantification des composés est présentée.

IV.3. Chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)

La GC-MS combine les techniques de séparation de la chromatographie gaz avec la spectrométrie de masse pour l'identification des composés. Les produits finaux issus de la réaction sont analysés par GC-MS dans un appareil Varian 3900 qui dispose d'une colonne VF-1701-MS avec une phase stationnaire de 14% cyanopropyle/phényle et 86% polydiméthylsiloxane (plus détails dans l'Annexe 4).

IV.4. Spectroscopie RMN

L'analyse du produit résultant de la réaction et de la purification a été effectuée par spectroscopie RMN du proton afin de vérifier à partir des déplacements chimiques, la structure de la molécule obtenue. L'appareil utilisé est un Bruker AVII-600 MHz – Cryoprobe 5mm CPTXI (1H, 13C, 15N) disponible au laboratoire COBRA (Annexe 4).

IV.5. Pyrolyse et thermo-désorption couplées à la GC-MS

Cette technique est utilisée pour la caractérisation des impuretés solides issues de réaction. Ce type d'analyse permet la décomposition de possibles polymères présents dans l'échantillon et la fragmentation ou l'arrangement des molécules, avant leur injection dans la GC-MS. Ces produits de décomposition sont caractéristiques de la molécule de départ. Son identification permet alors de prédire la structure du produit d'analyse.

D'abord, la désorption thermique permet la concentration des composés organiques volatils et l'identification de molécules petites. Puis, la pyrolyse permet de décomposer thermiquement ces espèces afin d'identifier les macromolécules par GC-MS. L'appareil utilisé est un Agilent série 5975C disponible dans les laboratoires de VERI (annexe 4).

IV.6. Suivi de la réaction

Grâce aux analyses quantitatives par GC et FT-IR, la conversion et le rendement de la réaction sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$X = \frac{n_o - n_r}{n_o} \quad \text{Eq. 4-1}$$

$$Y = \frac{n_p}{n_o} \quad \text{Eq. 4-2}$$

X_{EPOX}	Conversion en époxyde
n_r	Nombre de moles d'époxyde consommé
n_o	Nombre de moles initiales en époxyde
n_p	Nombre de moles de produit (carbonate)
Y	Rendement

V. Validation du protocole de suivi de la réaction

Etant donné les difficultés d'analyse qu'entraîne la technique GC pour le suivi de la réaction (dilution, dégradation), nous avons opté pour l'utilisation de la FT-IR (Infrarouge à Transformée de Fourier) comme méthodologie d'analyse des échantillons prélevés. Afin d'établir cette technique comme méthode d'analyse quantitative au cours de la réaction, les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par la technique GC/FID.

La Figure 4-8 compare les résultats de la fraction massique de carbonate cyclique obtenue par FT-IR et GC/FID, dans le cas d'une réaction entre l'épichlorohydrine et le CO₂ à 70 °C et 500 kPa de pression.

Les résultats montrent des écarts inférieurs à 3% par rapport aux résultats obtenus en GC/FID. Ce constat permet donc d'adopter préférentiellement cette technique pour l'analyse des réactions entre l'épichlorohydrine et le CO₂.

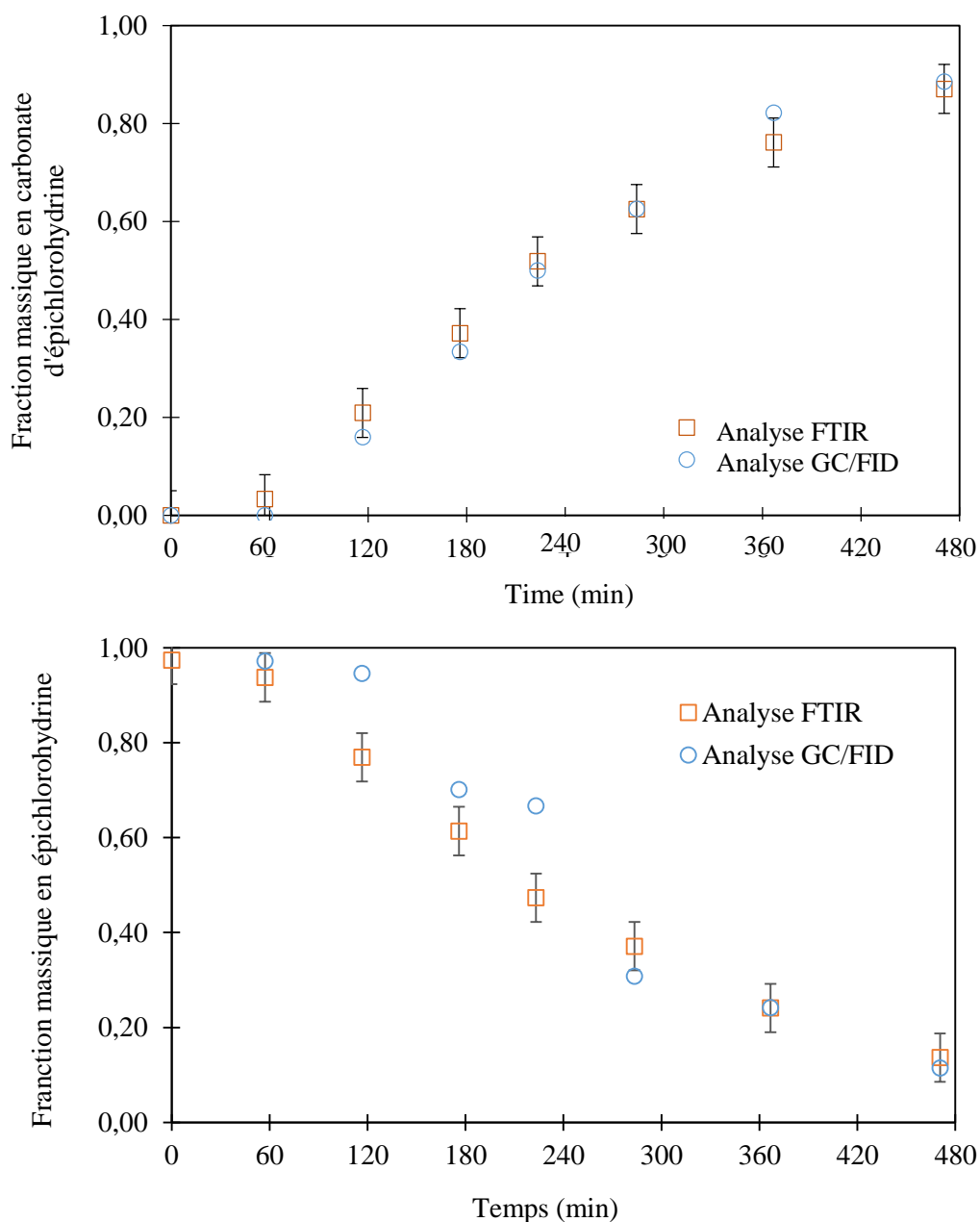


Figure 4-8. Evolution de la fraction massique en carbonate cyclique et épichlorohydrine avec le temps pour une réaction EPC/CO₂ à 70 °C, 500 kPa et 2,5 % mol en catalyseur

VI. Influence des conditions opératoires sur la réaction

Des variations de température, de pression et de concentration du catalyseur sont opérées lors de réactions pour l'étude et l'analyse de la cinétique de la réaction. Le choix des conditions opératoires est effectué dans un premier temps à partir des études préliminaires menées à l'échelle laboratoire comme moyen de validation (haute pression 10 bar et basse température

entre 40 °C et 70 °C). Puis en fonction des résultats obtenus, ces conditions sont modifiées et réajustées en fonction du réacteur utilisé.

VI.1. Suivi de la pression dans la réserve

La pression et la température du réservoir sont suivies au cours de la réaction. Ces données permettent de calculer le nombre de moles de CO₂ consommé à chaque instant en utilisant la loi des gaz parfaits (Eq. 4-3). Ce calcul est utilisé pour obtenir une estimation rapide de l'avancement de la réaction.

$$n_{CO_2}(t) = \frac{[P_R(t_0) - P_R(t)] \times V_{gc}}{R \times T_{gc}} \quad \text{Eq. 4-3}$$

L'avancement de la réaction est alors calculé à partir du rapport entre le nombre de moles de CO₂ consommé à l'instant (t) et le nombre de moles de CO₂ théoriques nécessaires pour obtenir le produit d'intérêt.

$$\xi (\%) = \frac{n_{CO_2}(t)}{n_{CO_2}^{TOT}} \times 100 \quad \text{Eq. 4-4}$$

VI.2. Analyses préliminaires

Une étude préliminaire pour valider les résultats expérimentaux obtenus par les équipes COBRA/LSPC qui ont travaillé avec quelques grammes de réactifs (<50 g), a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Température : 40 °C à 70 °C
- Pression en CO₂ : 500 et 1000 kPa
- Concentration de catalyseur : 5,0% molaire
- Mobile d'agitation : turbine à pales
- Vitesse d'agitation : [600 – 1000] tr/min
- Masse épichlorohydrine : 700 g

Au cours des expériences, nous avons observé des problèmes liés à la réactivité du système et à la formation d'un sous-produit solide qui ont fortement impacté le rendement de la réaction.

La Figure 4-9 et Figure 4-10 montrent l'évolution de la consommation de CO₂ avec le temps à travers la mesure de la pression dans la réserve, pour deux réactions. La température est

modifiée au cours de la réaction afin d'observer la variation de la vitesse de consommation de CO₂.

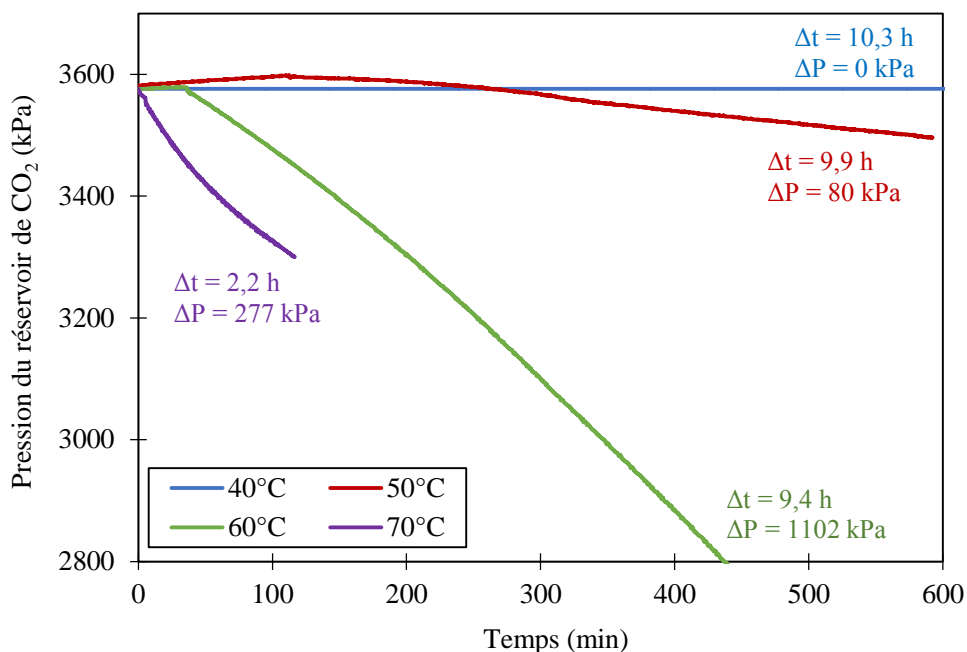


Figure 4-9. Influence de la température sur l'évolution de la pression du réservoir de CO₂ avec le temps pour une réaction à 1000 kPa – Concentration en catalyseur 5,0% molaire

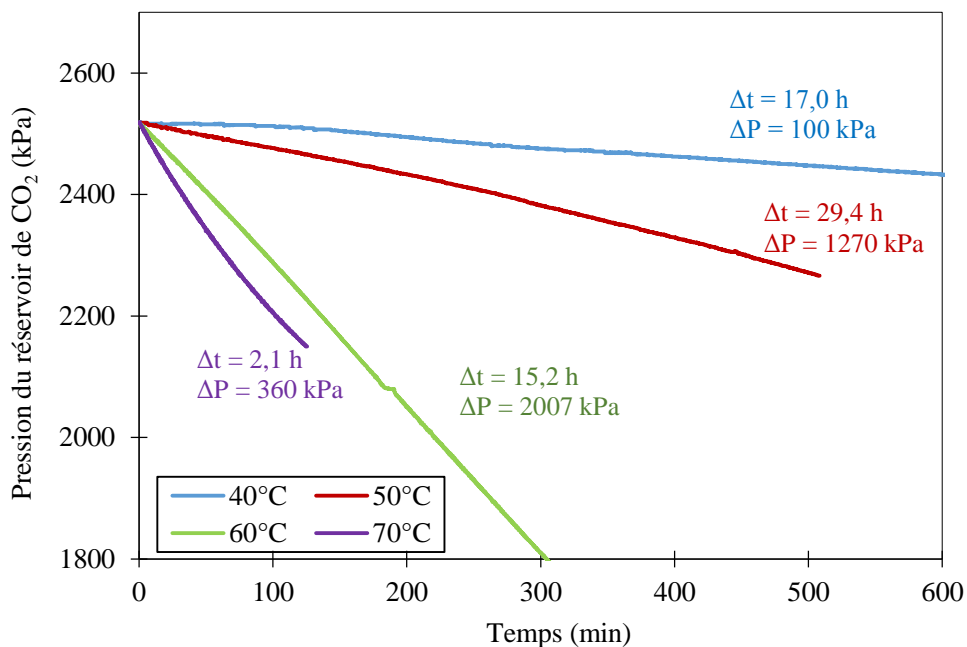


Figure 4-10. Influence de la température sur l'évolution de la pression du réservoir de CO₂ avec le temps pour une réaction à 500 kPa – Concentration en catalyseur 5,0% molaire

Nous remarquons qu'à 40°C aucune réactivité n'est observée quel que soit le temps de contact entre les réactifs (10 h environ). C'est à partir de 50°C que la réaction est déclenchée. Néanmoins à cette température la cinétique de réaction est encore très lente.

Après d'environ 10 h, l'avancement de la réaction à 50 °C est inférieur à 2%. Toutefois, entre 60 °C et 70 °C, une augmentation de la vitesse de réaction est constatée avec un avancement de réaction proche de 10 %.

De plus, dans ces conditions, nous observons la formation d'une espèce cristalline en suspension dans le milieu réactionnel. Ce produit représente environ 20% à 30% de la masse initiale des réactifs (cf. Figure 4-11).



Figure 4-11. Sous-produit solide obtenu lors de réactions

Le sous-produit de réaction est issu soit de la dégradation du milieu réactionnel soit de la désactivation du catalyseur. Ceci est expliqué par la présence d'une réaction d'alkylation du catalyseur ou à la saturation en gaz de l'épichlorohydrine. Nous avons caractérisé ce sous-produit par GC-MS et thermo-désorption pyrolyse ; les résultats sont présentés dans l'annexe 4.

Ces résultats diffèrent de ceux observés à l'échelle laboratoire lors de la collaboration COBRA/LSPC/VERI (Azzouz et al., 2013), où les conversions de la réaction dans des conditions similaires étaient supérieures à 90% alors qu'aucune dégradation n'était observée. Nous concluons que ce comportement est dû au changement d'échelle du réacteur.

En revanche, la cinétique de la réaction est accélérée lorsque la pression de la réaction est proche de 500 kPa en CO₂, pour la même plage de température (cf. Figure 4-10). Or, la formation d'un sous-produit cristallin est encore observée mais dans une proportion inférieure (environ 20% de la masse de réactif) que celle obtenue dans les réactions menées à 1000 kPa. L'avancement maximal obtenu est de 20% à 70 °C.

La Figure 4-12 présente l'avancement de la réaction pour les deux conditions de pressions étudiées (500 et 1000 kPa) et les résultats obtenus par le laboratoire COBRA (Azzouz et al., 2013).

Une diminution de l'avancement de la réaction avec la pression, qui résulte de la formation du sous-produit de dégradation est mise en évidence. La température, quant à elle, a un effet positif sur la vitesse de la réaction. Dans les deux cas, les avancements de la réaction augmentent avec la température. En revanche, les résultats sont différents de ceux obtenus par le laboratoire COBRA.

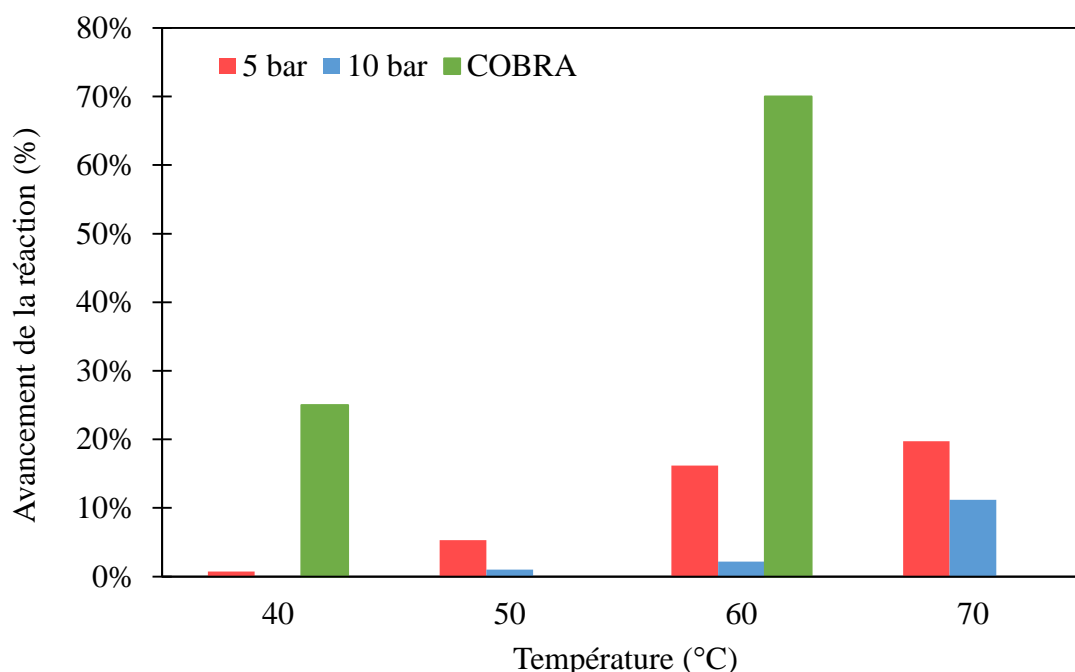


Figure 4-12. Avancement de la réaction après 10 heures pour deux conditions de pressions –
Concentration du catalyseur 5,0% mole

La formation du sous-produit de la réaction est associée à la concentration en CO_2 dans le milieu réactionnel et à la vitesse à laquelle le CO_2 est diffusé dans le liquide. En effet, une concentration en CO_2 supérieure à celle du catalyseur peut déclencher des réactions secondaires qui génèrent à la fois la dégradation et la désactivation du catalyseur.

Par ailleurs, la vitesse de diffusion du CO_2 dans l'épichlorohydrine peut engendrer la saturation au sein du liquide ce qui favorise l'apparition des réactions secondaires. La diffusion du gaz dans le liquide est influencée par la vitesse d'agitation et le type d'agitateur utilisé.

Comme mentionné auparavant, l'étude préliminaire est effectuée à l'aide d'une turbine à pales à injection de gaz comme mobile d'agitation. Cet agitateur augmente considérablement la

dispersion du gaz dans le liquide et favorise la saturation du liquide. De ce fait, nous avons opté pour un mobile d'agitation type ancre, utilisé lors de l'étude de la cinétique de transfert.

VI.3. Etude cinétique

Etant donné les résultats obtenus dans l'étude préliminaire, nous avons choisi de travailler à des pressions inférieures à 500 kPa et à des températures entre 50 et 110°C. Ceci nous permet de limiter l'apparition des réactions secondaires et d'améliorer les temps de réactions.

L'agitation du système a été fixée entre [200 – 300] tr/min en utilisant une ancre comme mobile d'agitation. Dans ces conditions, nous nous plaçons dans une zone où la couche limite est réduite garantissant ainsi une diffusion appropriée du CO₂.

Ce dispositif d'agitation nous permet d'assurer les aspects suivants :

- Dispersion du gaz optimale afin d'éviter la saturation instantanée du liquide à des températures comprises entre 50 et 70 °C et l'apparition de réactions parasites.
Il a été constaté lors de la phase initiale de la réaction chimique dans les températures mentionnées, que la saturation en gaz favorise la formation d'un sous-produit solide. Ce produit correspond notamment à la dégradation du catalyseur dans une forme alkylée.
Lorsque d'autres mobiles d'agitation sont utilisés pour la réaction de cycloaddition (ex. une turbine à pales), la saturation du liquide se produit plus rapidement (Kaur et al., 2007).
- Bonne homogénéisation du liquide : La viscosité du milieu réactionnel change au cours de la réaction chimique à cause de l'apparition du carbonate d'épichlorohydrine. En utilisant une ancre, nous assurons un transfert thermique et de matière, correct.
- La performance du transfert de chaleur à la paroi et la circulation efficace du liquide. Lorsque la réaction a lieu un fort dégagement de chaleur est produit dans le système et la viscosité devient six à dix fois plus élevée à cause de l'apparition du carbonate cyclique. Avec cet agitateur un correct transfert thermique ainsi que la minimisation des réactions de polymérisation du milieu sont assurés.

Le Tableau 4-1 présente les conditions opératoires utilisées dans l'étude cinétique.

Tableau 4-1. Conditions opératoires

# Exp.	P _{CO2} (kPa)	T (°C)	% mole CAT
1	100	70	0,050
2		80	0,050
3		90	0,050
4		100	0,050
5	200	70	0,025
6		70	0,070
7		80	0,025
8		90	0,025
9		90	0,070
10	300	70	0,025
11		70	0,050
12		70	0,050
13		70	0,070
14		80	0,050
15		80	0,050
16		80	0,025
17		90	0,025
18		90	0,050
19		90	0,025
20	350	80	0,048
21		80	0,048
22	500	50	0,025
23		50	0,050
24		50	0,070
25		60	0,050
26		60	0,050
27		70	0,025
28		70	0,050
29		70	0,070
30		70	0,050
31		70	0,100
32		80	0,050
33		80	0,070
34		90	0,070
35		90	0,025
36		110	0,050
37		1000	70

VI.4. Répétabilité des expériences

La répétabilité et reproductibilité des résultats, notamment les concentrations en épichlorohydrine et carbonate sont vérifiées en effectuant des réactions de cycloaddition plusieurs fois. A deux reprises, l'expérience a été menée de manière strictement identique. La représentation des données est faite en termes d'évolution des concentrations en épichlorohydrine et carbonate avec le temps.

Les Figure 4-13 et Figure 4-14 correspondent respectivement aux expériences menées à 70°C et 80°C.

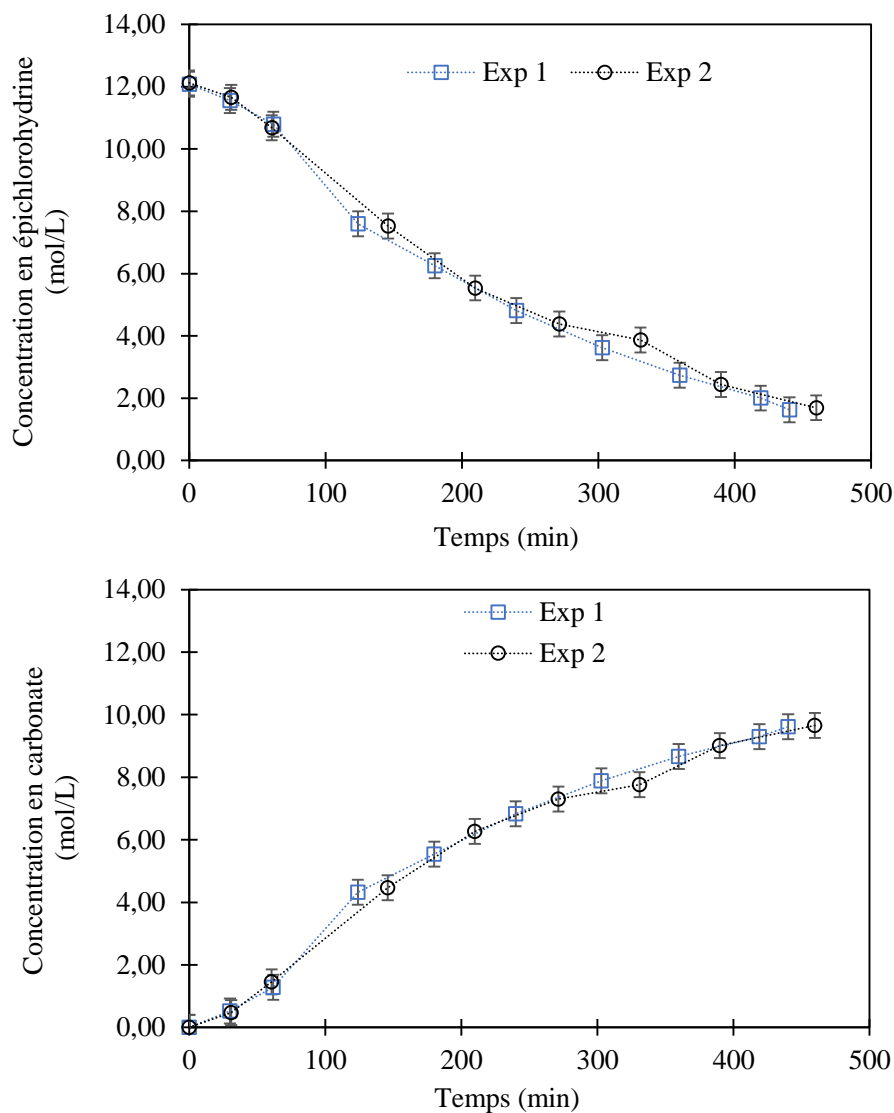


Figure 4-13. Répétabilité expériences à 70 °C–500 kPa en CO₂–5,0% mole en 2-AMP

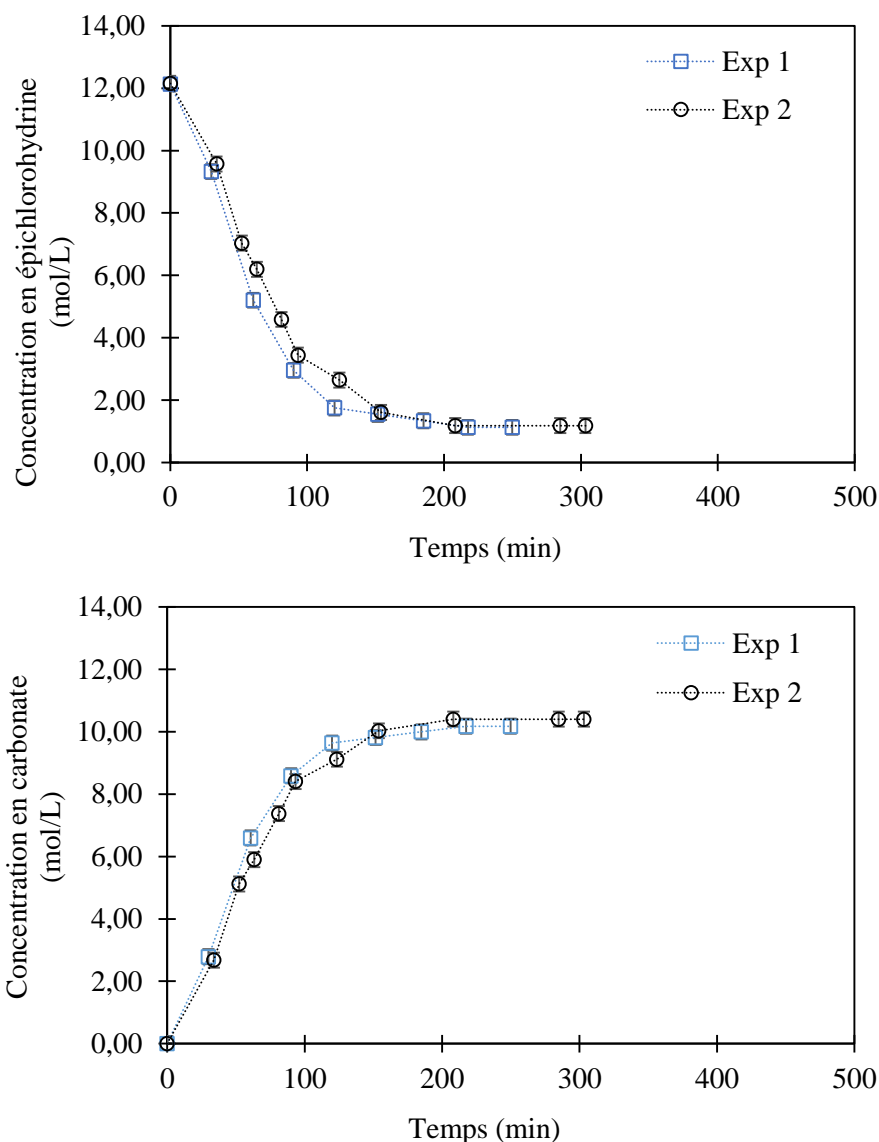


Figure 4-14. Répétabilité expériences à 80 °C–350 kPa en CO₂–4,75 % mole en 2-AMP

D'après nos expériences, nous obtenons des incertitudes relatives inférieures à 7% dans le cas de réactions effectuées à 70 °C et 4% pour celles réalisées à 80 °C. Ces écarts très faibles nous permettent de valider la fiabilité des protocoles expérimentaux et des mesures dans le cadre de l'étude de l'influence de conditions opératoires du système.

VI.5. Influence de la pression partielle du CO₂

Pour rentabiliser la valorisation du CO₂ par la voie chimique, il convient de mener la réaction de cycloaddition dans de faibles conditions de pression (proche de la pression atmosphérique). Dans cet esprit, la réaction entre le CO₂ et l'épichlorohydrine est évaluée dans la gamme de

pression 100 – 1000 kPa, dans deux conditions de température et avec une concentration fixe en catalyseur de 5% mole.

Les courbes de consommation de l'épichlorohydrine dans le temps à 70 °C et 80 °C sont présentées dans la Figure 4-15. Nous observons d'une manière générale que la pression n'influence pas significativement sur la cinétique de la réaction.

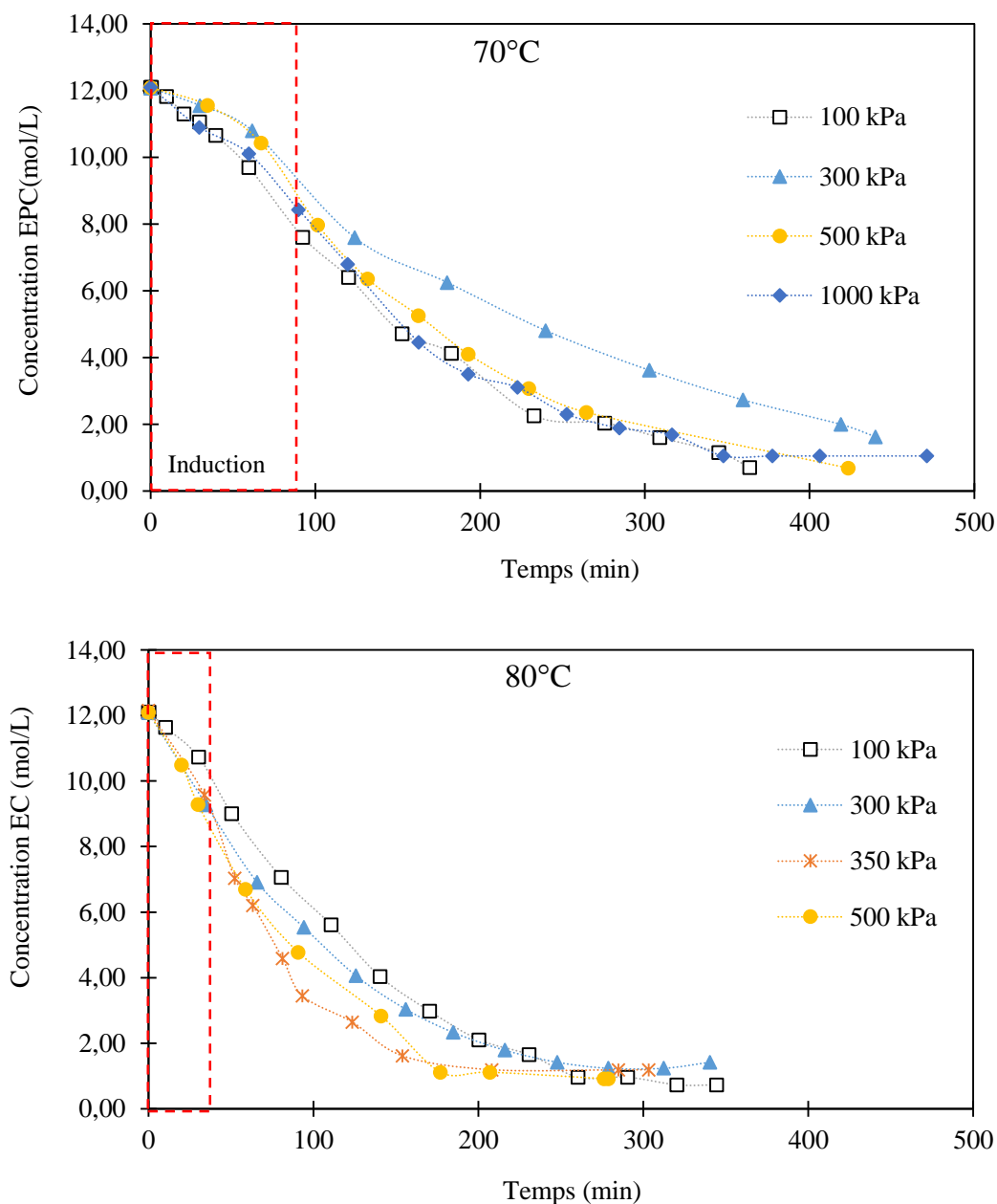


Figure 4-15. Effet de la pression partielle de CO_2 sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine –5% molaire en catalyseur

En effet, le taux de consommation en épichlorohydrine est quasiment constant sur toute la gamme de pression étudiée. L'augmentation de ce paramètre n'améliore pas le taux de conversion du réactif principal. Au contraire, nous observons l'apparition de réactions secondaires à haute pression.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux publiés par Cui et al., (2004) et Castro - Osma et al., (2012). L'impact de la pression dans ses recherches est considéré, comme négligeable voire négatif pour la synthèse de carbonates cycliques.

Ceci s'explique par une cinétique de réaction lente. Lorsque la diffusion du gaz est assurée et que l'activation du CO₂ solubilisé est lente, la saturation du liquide n'améliore pas la cinétique de réaction. La pression a donc un effet très faible sur la vitesse de la réaction.

Par ailleurs, une étape d'induction est observée lorsque la température de la réaction vaut 70 °C indépendamment de la pression partielle en CO₂ utilisée. Néanmoins avec une augmentation de 10 °C, cette phase inductive n'est observée qu'à faible pression partielle en CO₂ (100 kPa).

Une comparaison entre les résultats à 80 °C et 100 kPa avec les expériences à 70 °C dans toute la gamme de pression nous permet d'observer que les temps d'induction sont approximativement deux fois plus courts à haute température.

La Figure 4-16 et Figure 4-17 présentent les taux de conversion en épichlorohydrine et les rendements après 5 h de réaction.

Pour une réaction conduite dans des conditions idéales et dans laquelle une mole de réactif est utilisée pour obtenir une mole de produit ; la conversion et le rendement de la réaction présentent des valeurs similaires. Dans les conditions étudiées, les rendements obtenus en carbonate cyclique se situent aux alentours de 90 % et les conversions en épichlorohydrine sont en moyenne 10 % plus élevées.

Le décalage entre ces grandeurs de réaction s'explique par la présence des réactions secondaires qui consomment le réactif principal. Dans certaines expériences, surtout à basse température et haute pression (500 et 1000 kPa) la formation du sous-produit solide de dégradation du catalyseur est observée.

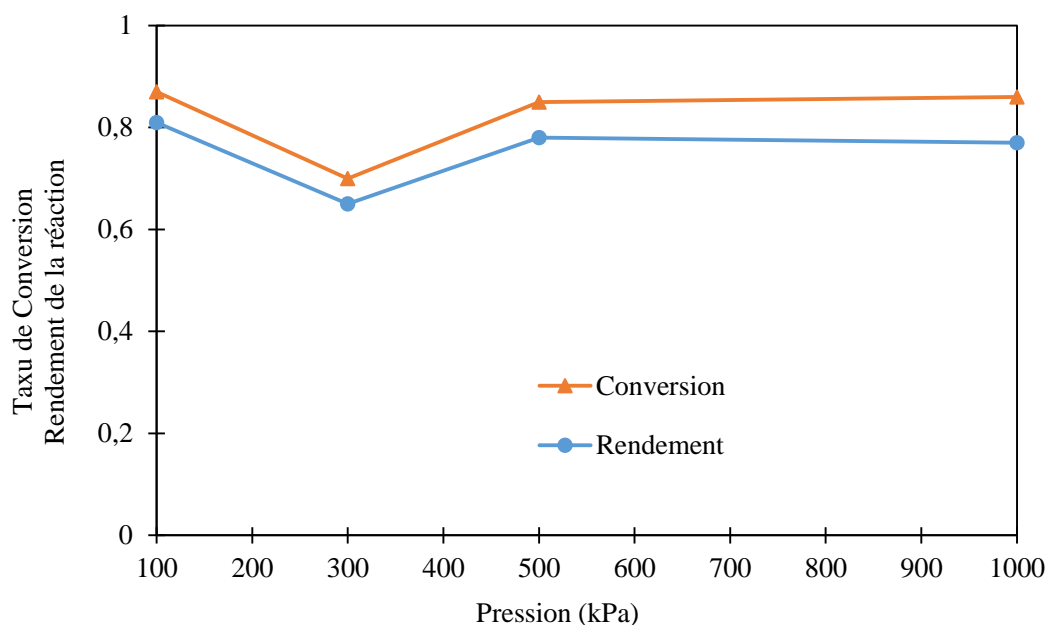


Figure 4-16. Influence de la pression partielle de CO_2 sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à $70\text{ }^\circ\text{C}$ avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction

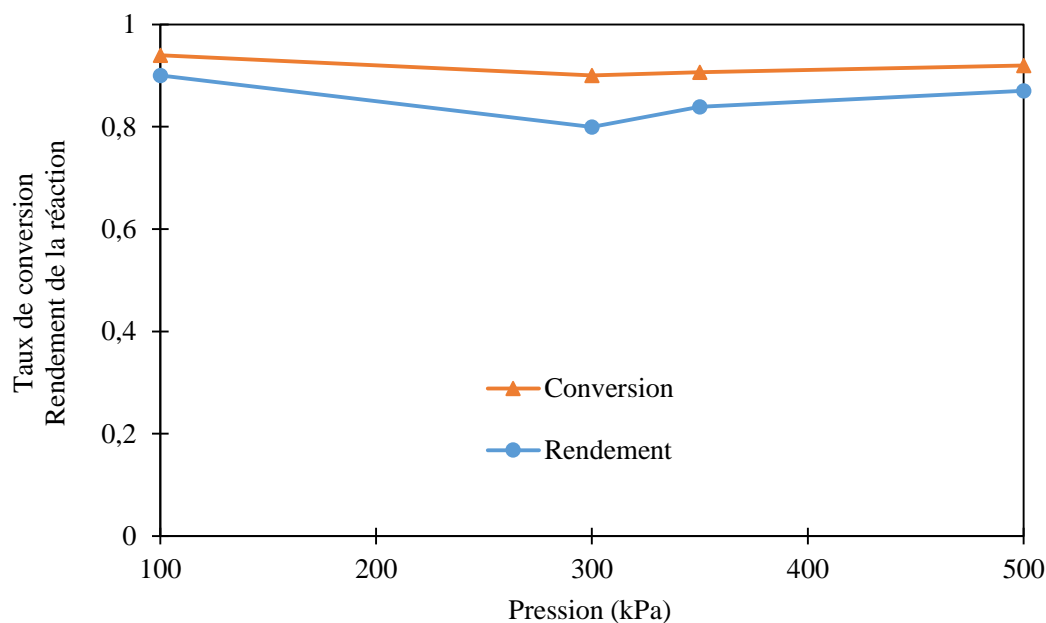


Figure 4-17. Influence de la pression partielle de CO_2 sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à $80\text{ }^\circ\text{C}$ avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction

D'après la loi de Henry, lorsque les pressions partielles en CO_2 sont de 100 ; 300 ; 500 et 1000 kPa, les concentrations en CO_2 à l'équilibre dans la phase liquide sont respectivement d'environ 0,5 ; 1,5 ; 4 et 5% en fraction molaire (chapitre 2). La formation de l'impureté solide

est alors favorisée quand les concentrations en CO₂ sont élevées ou se rapprochent de la concentration en catalyseur.

Enfin, le meilleur rendement en carbonate est obtenu à 100 kPa lorsque la température de la réaction est de 80 °C (90%). Dans cette condition opératoire, une différence de seulement 4 %, est observée avec la conversion.

VI.6. Influence de la température

Selon l'équation d'Arrhenius, la cinétique d'une réaction est influencée directement par la température. D'après cette relation plus la température est élevée plus la cinétique de la réaction est accélérée. Afin de vérifier ce comportement, nous avons observé l'impact de la température sur la réaction entre le CO₂ et l'épichlorohydrine, catalysée par le 2-aminopyridine, dans la plage de température [50 – 110] °C.

La Figure 4-18 et Figure 4-19 montrent l'importance de la température sur la vitesse de la réaction pour deux conditions de pression, 500 kPa et 100 kPa.

Sur la Figure 4-18 nous observons comme prévu, que la vitesse de réaction augmente avec la température. Une très faible cinétique de réaction comparée aux autres expériences est décrite, lorsque les températures se situent entre 50 °C et 60 °C. Après environ 7 h de réaction, moins de 50 % de l'épichlorohydrine est consommé pour la synthèse du carbonate cyclique.

En revanche, à 110 °C bien que les vitesses de production et consommation observées soient plus élevées, l'efficacité de la réaction (quantité de carbonate) est moindre que lors des réactions effectuées dans la gamme [70 – 90] °C.

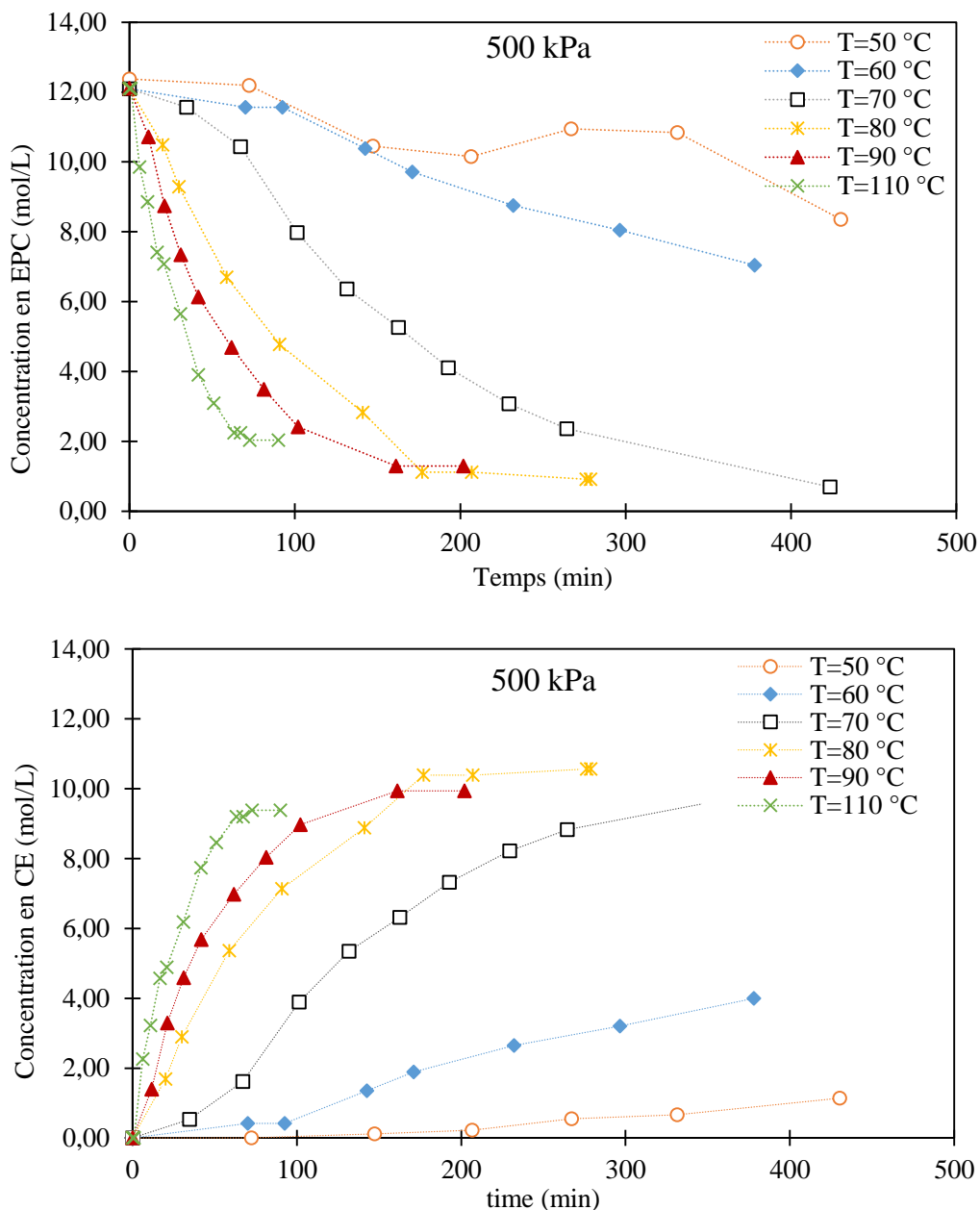


Figure 4-18. Effet de la température sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production du carbonate à 500 kPa et 5% mole en catalyseur

Conformément aux résultats précédents, les expériences à 100 kPa sont réalisées et comparées dans la gamme de température [70 – 100] °C. Sur la Figure 4-19, l'effet de la température est moins important qu'à 500 kPa et la cinétique de la réaction semble plus rapide. Toutefois l'existence d'une condition optimale autour de 80 °C est observée.

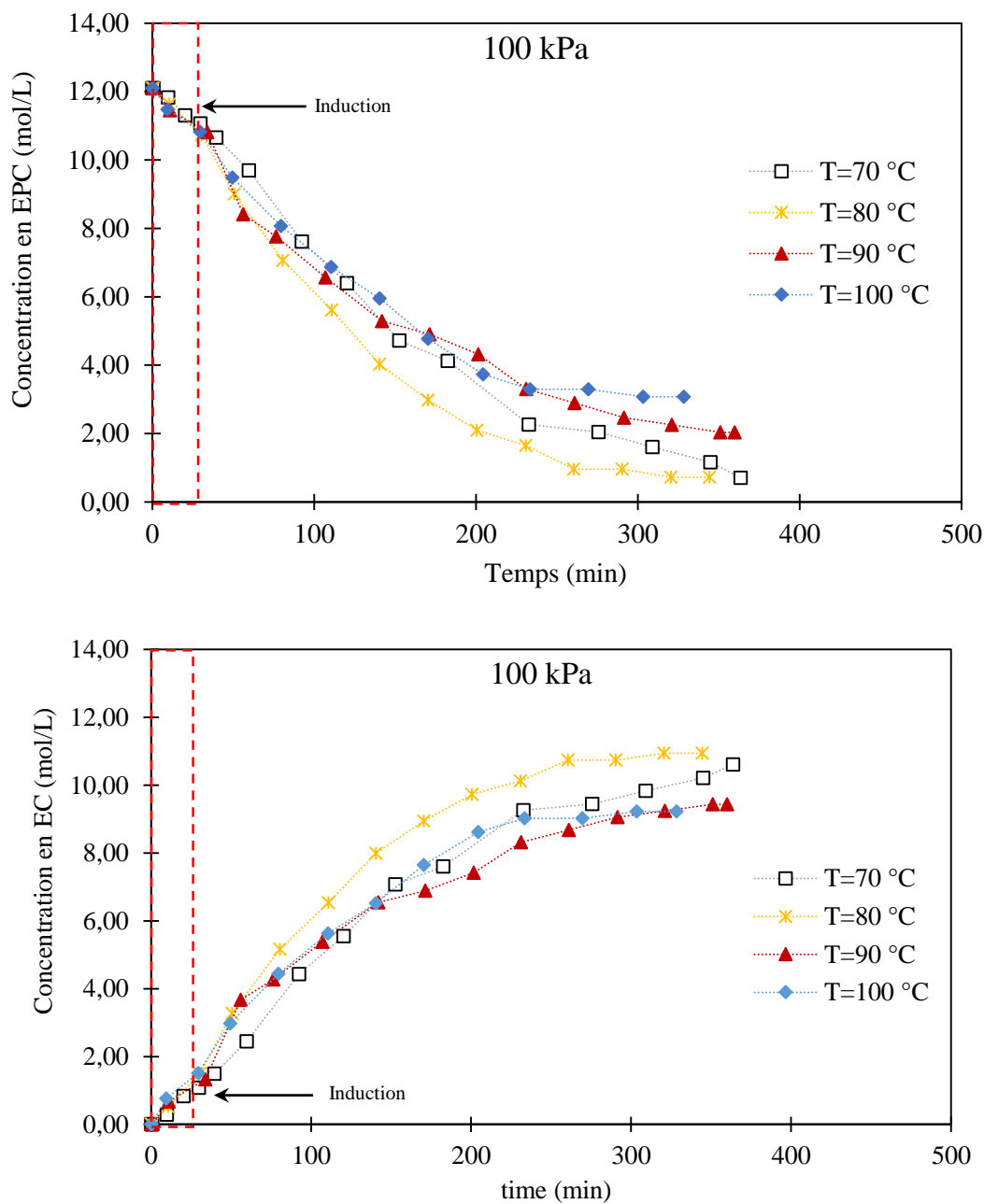


Figure 4-19. Effet de la température sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production du carbonate à 100 kPa et 5% mole en catalyseur

Pour les expériences réalisées à 500 kPa (cf. Figure 4-18), il est constaté que le temps de réaction diminue de 7 à 3 h, lorsque la température est supérieure à 80 °C. Cependant, certains phénomènes associés à la dégradation thermique du milieu réactionnel sont observés à partir de 90 °C (changement de couleur du liquide).

La dégradation thermique du milieu se traduit par la présence d'une impureté, ce qui diminue notablement l'efficacité de la réaction. Ceci est relevé par les concentrations en carbonate qui

ont diminué d'environ 4% à 90 °C et de 10% à 110 °C. Ce phénomène est aussi observé lors des expériences à 100 kPa (cf. Figure 4-19). Dans cette condition une réduction d'environ 16% de la concentration en carbonate, est observée à 90 °C et 100 °C par rapport à celle à 80 °C.

Par ailleurs, une étape d'induction est plus particulièrement observée pour les faibles températures (< 70 °C) quand la pression en CO₂ vaut 500 kPa. Cette période correspond au temps nécessaire pour activer la réaction en utilisant le système catalytique : elle dépend généralement de la température de la réaction. Or, pour les expériences réalisées à faible pression, cette étape est observée indépendamment de la température de la réaction. Les temps d'induction à basse pression sont en moyenne de 50% plus courts que ceux obtenus à haute pression entre [50 – 70] °C.

Les taux de conversion en épichlorohydrine et les rendements en carbonate d'épichlorohydrine après 5 h de réaction à 500 kPa et 100 kPa, sont représentés respectivement sur la Figure 4-20 et la Figure 4-21.

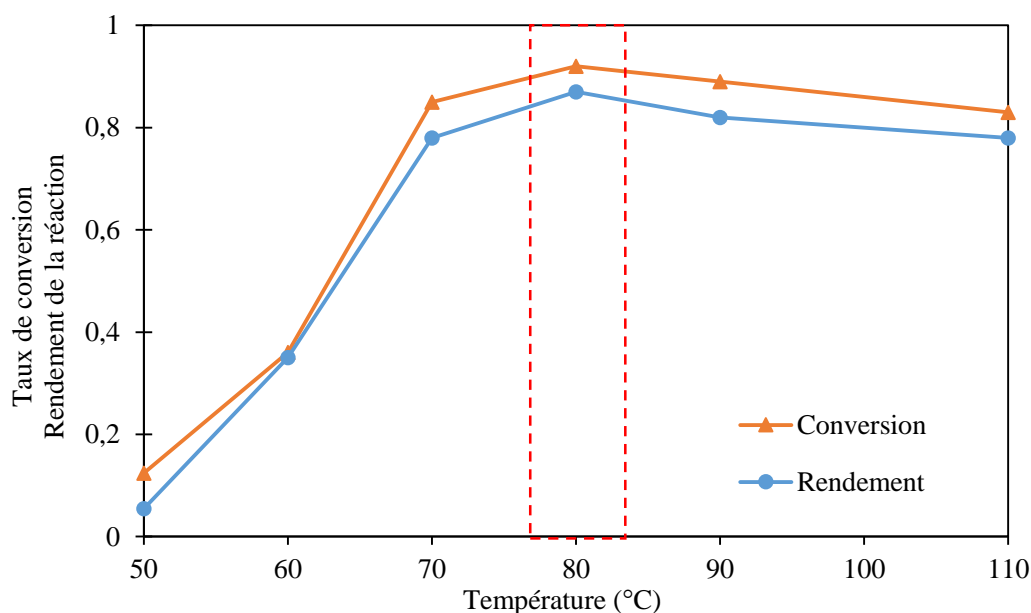


Figure 4-20. Influence de la température de la réaction sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 500 kPa avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction

Les meilleurs rendements et taux de conversions en épichlorohydrine sont obtenus pour une température de 80 °C. Néanmoins, un rendement de 90% est obtenu à 100 kPa contre 87% à

500 kPa. Cet écart de 3%, confirme la faible influence de la pression sur la synthèse du carbonate d'épichlorohydrine dans la plage de conditions étudiée.

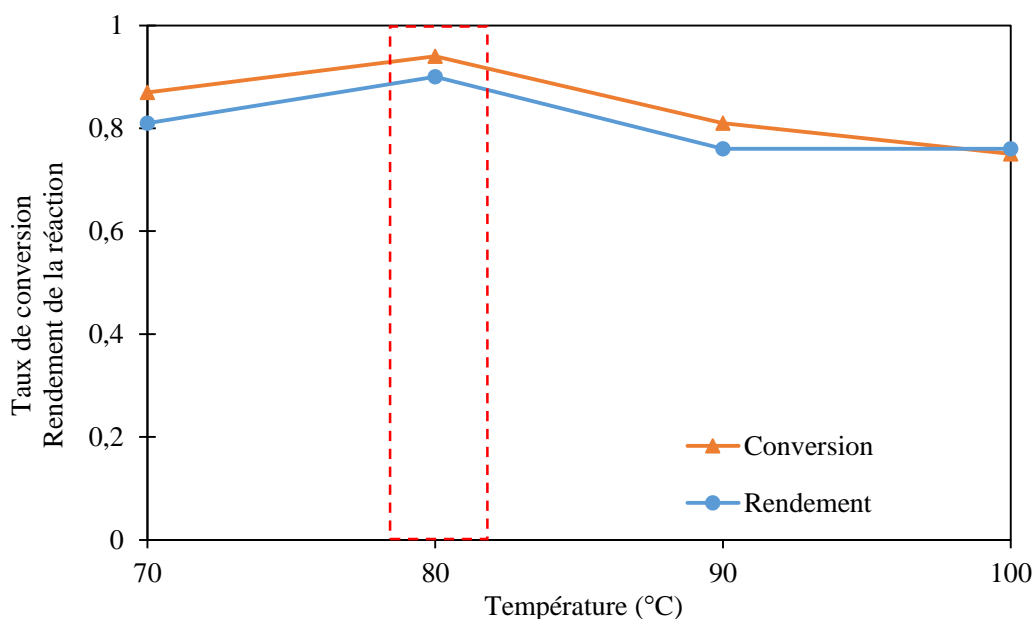


Figure 4-21. Influence de la température de la réaction sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 100 kPa avec 5% molaire en catalyseur – Résultats après 5h de réaction

Au vu de la dégradation thermique du milieu réactionnel, seulement 5% de l'épichlorohydrine est utilisé pour des réactions autres que la production du carbonate à basse pression. Ceci valide l'efficacité de la réaction et du catalyseur pour la synthèse du carbonate d'épichlorohydrine dans des conditions opératoires douces. A basse température (< 60 °C) la sélectivité de la réaction est inférieure à 50 %. En revanche entre $[70 - 90]$ °C, la sélectivité est supérieure à 85 %.

VI.7. Influence de la concentration du catalyseur

L'effet de la concentration du catalyseur (2-aminopyridine (2-AMP)), est analysé à deux conditions de température 70°C et 90°C, et pour une pression partielle fixe en CO₂ de 500 kPa.

La Figure 4-22 met en évidence deux phénomènes à 70 °C: la nécessité d'une concentration minimale en catalyseur pour déclencher la réaction et un effet négligeable des concentrations intermédiaires de celui-ci, sur les taux de consommation d'épichlorohydrine et de production de carbonate. En conséquence, la vitesse de la réaction est plus rapide lorsque la concentration du catalyseur est supérieure à 2,5% mole.

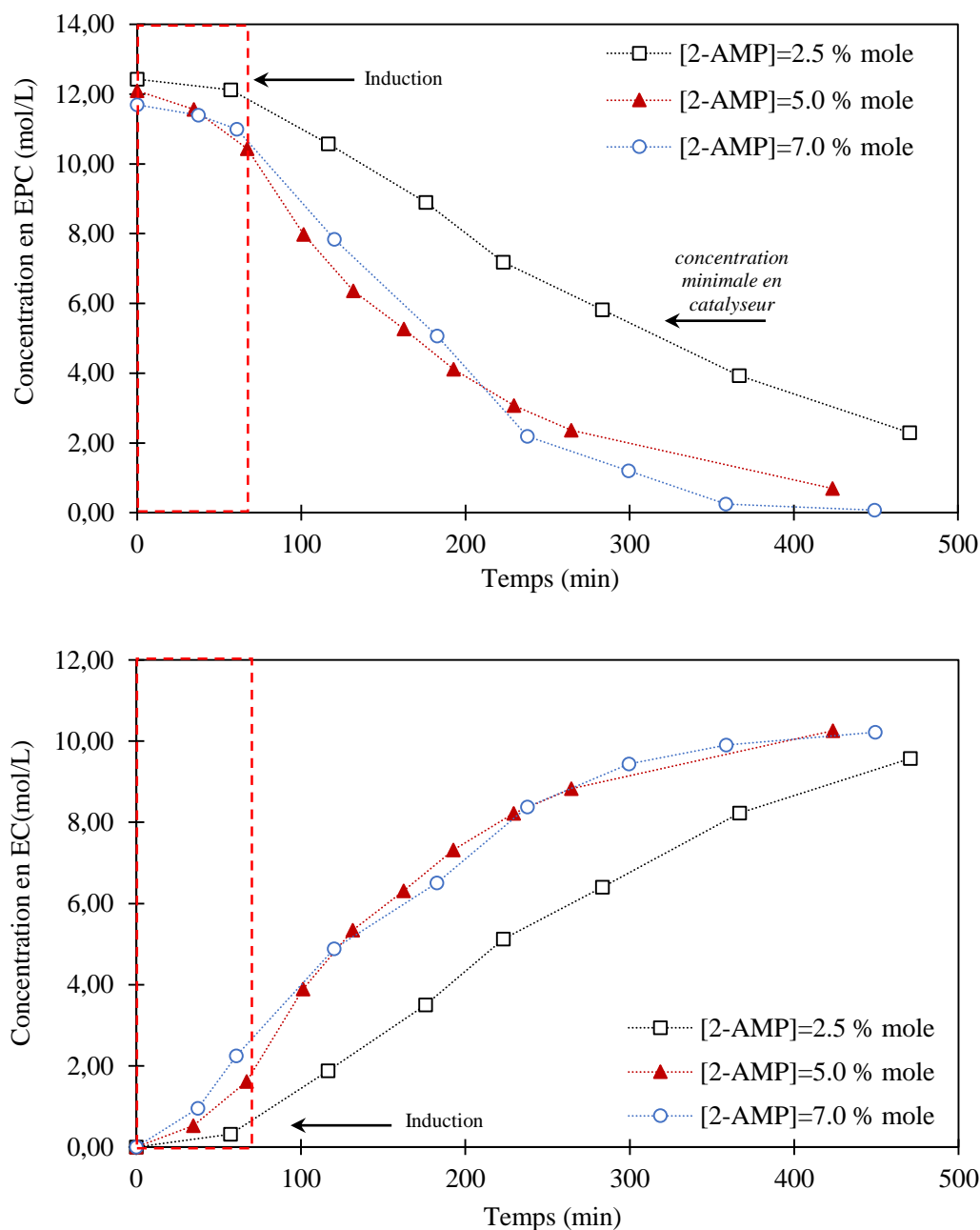


Figure 4-22. Effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production de carbonate à 70 °C et 500 kPa

Cependant, malgré la diminution d'environ 50% du temps de réaction (de 8 h à 4,5 h), la formation du sous-produit cristallin de dégradation est observée pour toute la gamme de concentrations en catalyseur étudiée. De plus, la dégradation thermique du milieu réactionnel est accélérée lorsque la concentration du catalyseur est augmentée à 7,0% mole.

Dans des travaux précédents, North et Pasquale, (2009) ont constaté que les périodes d'induction de la réaction dépendaient de la concentration du catalyseur. Nous observons un

comportement similaire : environ 1,72 mol/L d'épichlorohydrine supplémentaire, est consommée pendant les premiers instants de la réaction lorsque la concentration du catalyseur augmente de 2,5 % mole à 7,0 % mole.

Cependant ces temps d'induction ne sont pas détectés dans la Figure 4-23 où la température de la réaction est 90 °C pour la même gamme de concentration en catalyseur.

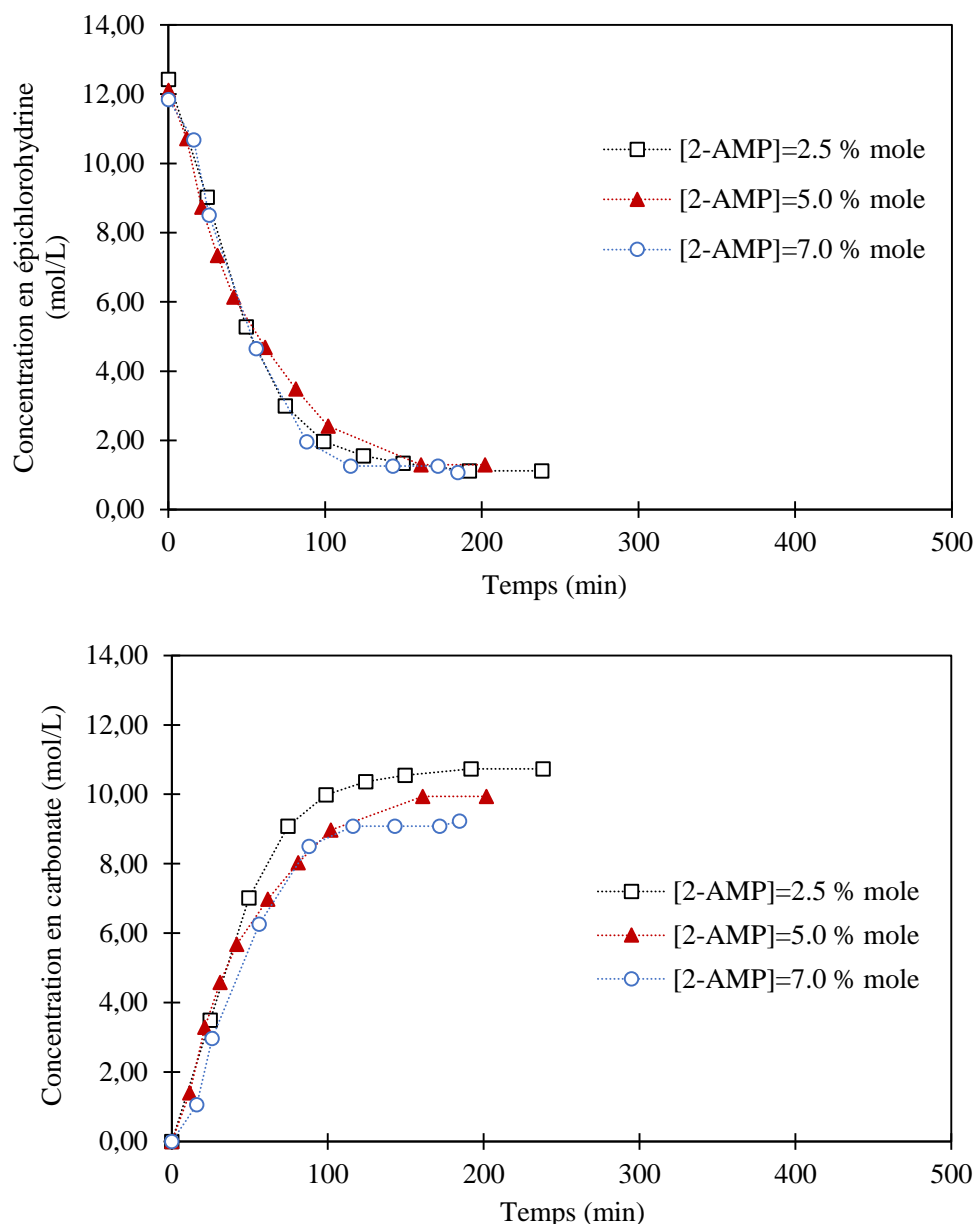


Figure 4-23. Effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de consommation de l'épichlorohydrine et de production de carbonate à 90 °C et 500 kPa

Ce comportement est dû au fait que l'activité catalytique est plus faible à basse température, et donc que la vitesse de formation de l'intermédiaire réactionnel est liée à la température.

En outre, le taux de consommation d'épichlorohydrine ne dépend pas de la quantité de catalyseur à 90 °C. Toutefois, la production de carbonate cyclique diminue légèrement avec le pourcentage de catalyseur. Ces différences résultent des phénomènes de dégradation thermique favorisés par la concentration du catalyseur.

Les Figure 4-24 et Figure 4-25 présentent les taux de conversion et rendements à 70 °C et 90 °C. Nous constatons que la concentration du catalyseur affecte l'efficacité de la réaction uniquement à basse température. Lorsque la réaction a lieu à 90 °C, le taux de conversion ainsi que le rendement ont des variations négligeables pour les valeurs de concentrations de catalyseur étudiées.

Après 5 h de réaction un rendement de 86 % et un taux de conversion de 91%, sont obtenus à 90 °C pour une concentration de 2,5 % molaire en 2-AMP. Seulement, 5% de l'épichlorohydrine a été dégradé à cause de la température.

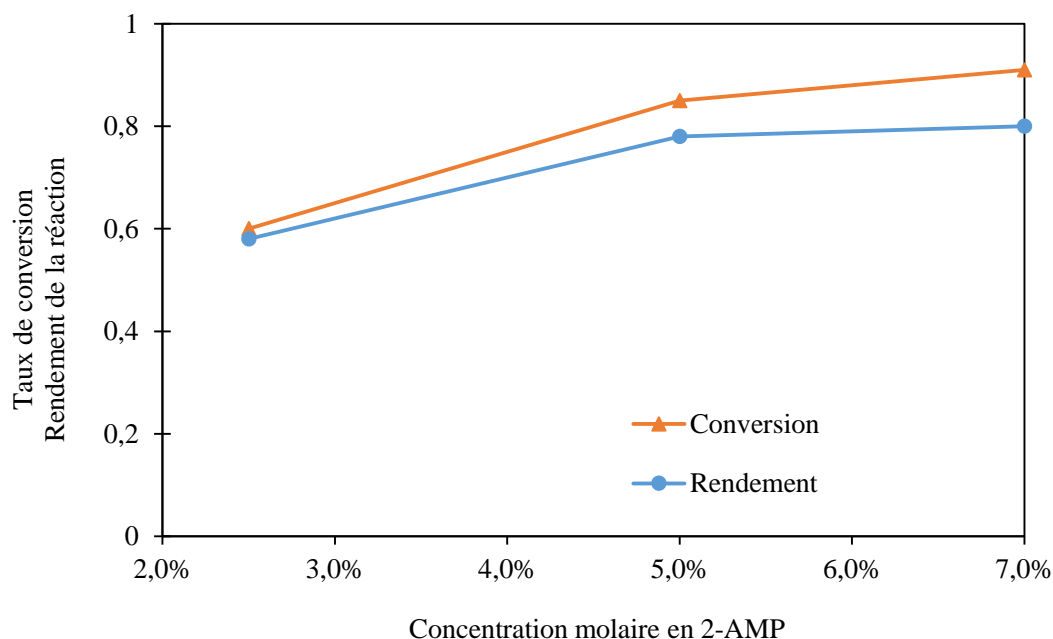


Figure 4-24. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 70 °C avec 500 kPa – Résultats après 5h de réaction

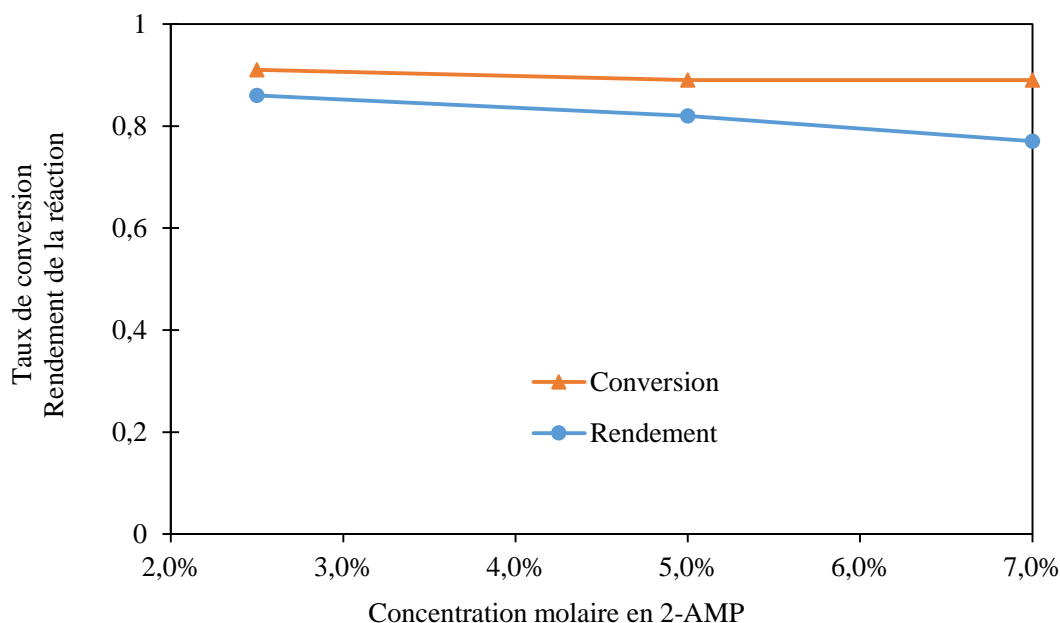


Figure 4-25. Influence de la concentration en catalyseur sur le taux de conversion d'épichlorohydrine et le rendement en carbonate à 90 °C avec 500 kPa – Résultats après 5h de réaction

D'après les résultats, nous pouvons valider que le décalage entre les taux de conversion et le rendement est plus important lorsque la concentration en 2-AMP est élevée. Une différence d'environ 10% est observée entre 70°C et 90 °C quand la concentration du catalyseur est 7,0% mole.

VI.8. Influence des impuretés gazeuses sur la réaction

La présence des impuretés gazeuses dans la réaction modifie notamment la réactivité du système et l'activité du catalyseur. Afin de quantifier leur impact, des expériences en présence des mélanges industriels réels (méthanisation ou combustion) sont menées à différents conditions opératoires.

La plage opératoire à 80°C et avec 5% de catalyseur ayant donné les meilleurs rendements lors de l'analyse au CO₂ pur, nous avons choisi de conserver cette condition pour l'étude de deux mélanges types.

- Le premier, un gaz issu d'une réaction de combustion composé par : 10 % vol CO₂, 10 % vol O₂, 80 % vol N₂, 500 ppm_v SO₂ et 1500 ppm_v NO₂.

- Le second, un biogaz de cogénération constitué principalement de méthane, de dioxyde du carbone et d'oxygène dans les proportions volumétriques suivantes : 50 % vol CH₄, 49 % vol CO₂, 1 % vol O₂.

Afin d'éviter l'accumulation et la saturation du système avec les espèces gazeuses du mélange qui ne réagissent pas, un soutirage en continu de la phase gaz est effectué. De ce fait, une nouvelle condition opératoire est ajoutée au système pour l'étude de la réaction : le débit gazeux en sortie.

VI.8.1. Réactivité avec un mélange type de combustion

Lors des réactions avec le mélange type issu de combustion, nous avons observé des problèmes liés à la réactivité du système pour les conditions opératoires présentées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Conditions opératoires de la réaction en présence d'un mélange CO₂/O₂/N₂/SO₂/NO₂

T (°C)	P _{totale} (kPa)	% CAT	Q _{sortie} (L/min)
80	2000	5.0	0.50-1
90	2000	7.0	0.50-1

Des prélèvements réguliers (toutes les 10 min) ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la réaction. Pour un débit fixé initialement à 0,5 L/min, nous avons obtenu de très faibles rendements, voire quasi-nuls. Le débit de sortie en gaz est alors augmenté progressivement jusqu'à 1 L/min, afin d'éviter l'accumulation des espèces tels que SO₂, NO₂ et O₂. Cependant, une dégradation du milieu réactionnel et du catalyseur est observée, affectant la production du carbonate cyclique, dans les deux conditions étudiées. Les rendements sont inférieurs à 2%.

La faible concentration du CO₂ dans le mélange (<10% vol, 200 kPa de CO₂) et la présence d'impuretés telles que le SO₂ ou le NO₂ contribuent à une diminution de l'activité du catalyseur. Ceci est validé par les analyses FT-IR dans les fréquences 1650 à 1500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹. Elles indiquent la présence de composés de dégradation avec l'azote de l'hétérocycle qu'apparaissent au cours de la réaction (cf. Figure 4-26). De plus à partir de l'analyse par RMN, nous observons l'ouverture du cycle de l'épichlorohydrine et la formation d'une fonction alkylée. Le produit quant à lui, n'est pas observé (annexe 4-IV).

La pression partielle en CO_2 dans le réacteur est limitée par la pression de la bouteille d'alimentation en gaz. Cette dernière étant à une pression maximale de 3000 kPa (30 bar) ne nous permet pas de travailler au-delà de 2000 kPa dans le réacteur. Un différentiel de pression entre la réserve et le réacteur est nécessaire pour produire l'alimentation en continu du gaz.

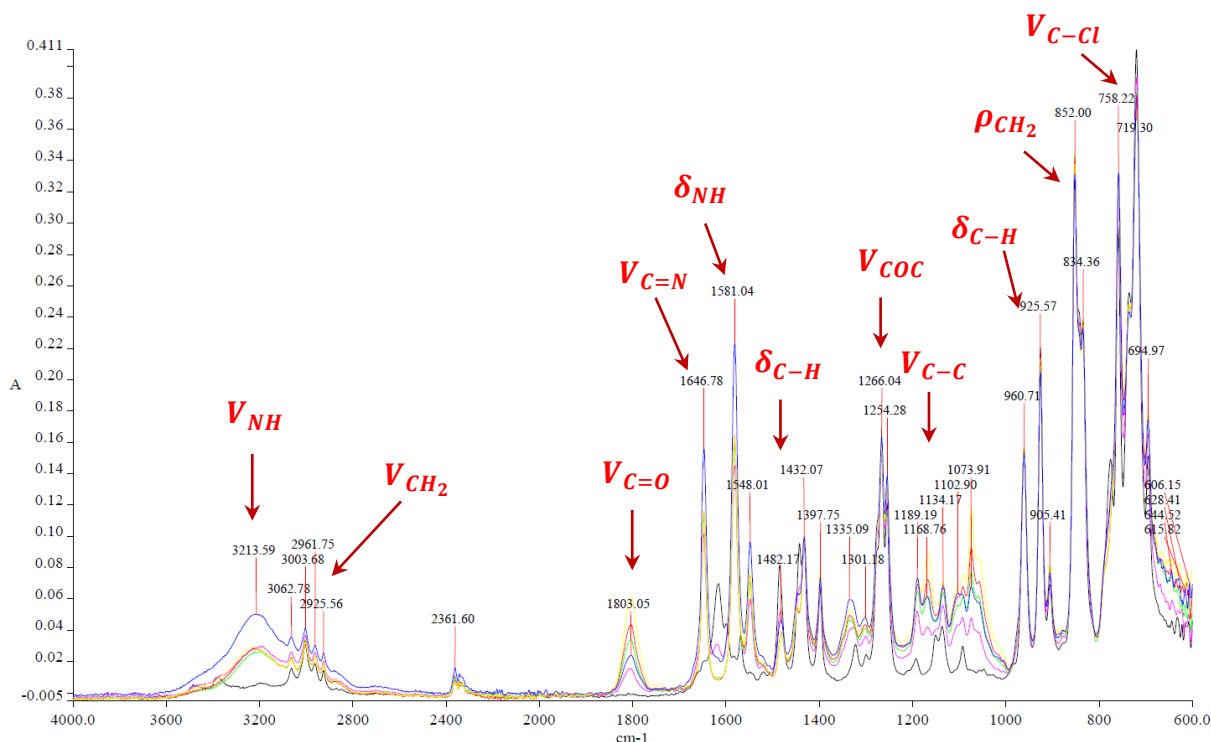


Figure 4-26. Evolution FT-IR de la réaction de cycloaddition en présence d'un mélange gazeux type fumée de combustion – 90 °C, 7,0 % mole en catalyseur, 200 kPa en CO_2

VI.8.2. Réactivité avec un biogaz

Contrairement à l'analyse sur les gaz de combustion, le mélange issu de méthanisation (49% CO_2 , 50% CH_4 , 1% O_2) a réagi en présence du catalyseur (conditions : 80°C – 5% cat et 500 kPa), conduisant à une diminution du pourcentage de CO_2 et à la production de la molécule d'intérêt. Toutefois le rendement de la réaction est inférieur au cas du CO_2 pur ($Y_{\text{CO}_2\text{-pur}}=87\%$, $Y_{\text{mélange}}=41\%$; cf. Figure 4-27).

En fonction de ces résultats, une plage de conditions opératoires plus large a été définie pour mesurer les rendements maximums de la réaction avec le mélange de méthanisation et comparer ces valeurs aux rendements obtenus avec du CO_2 pur. Ces conditions sont répertoriées dans le Tableau 4-3.

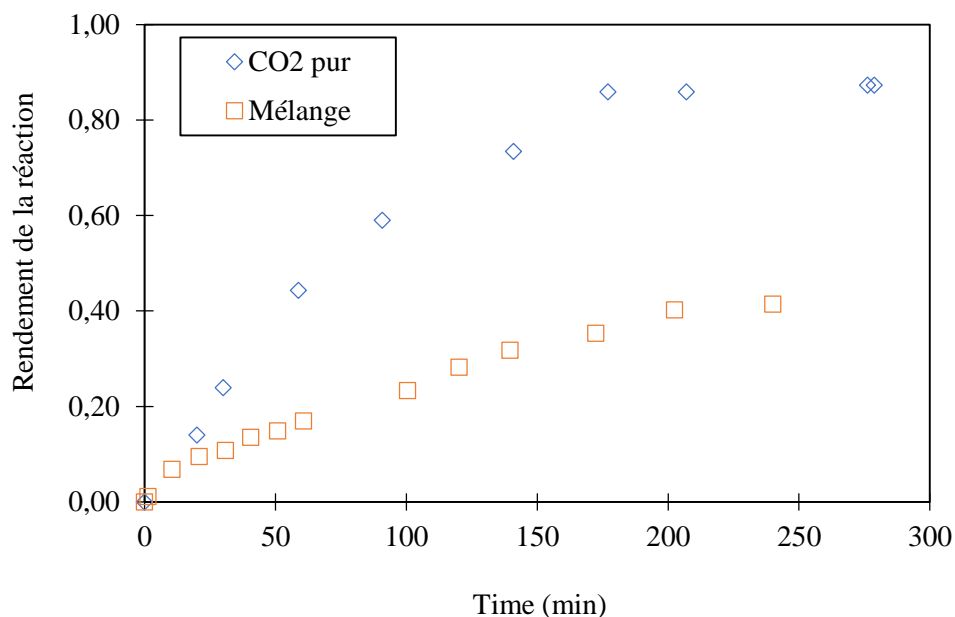


Figure 4-27. Comparaison des rendements de la réaction avec le temps pour une réaction avec CO₂ pur et le mélange CH₄/CO₂/O₂ – Conditions : 80°C, 500 kPa et 5% mole CAT, Q_{sortie}=0,5 L/mol

Tableau 4-3. Conditions opératoires

T (°C)	P _{CO2} (kPa)	% CAT	Q _{gaz-sortie} (L/min)
70	100	2,5	0,3
		7,0	0,7
	500	7,0	0,7
		7,0	0,3
80	300	2,5	0,7
		7,0	0,5
	500	4,8	0,7
		4,8	0,5
90	100	7,0	0,7
		7,0	0,3
	300	2,5	0,7
		4,7	0,5
500	7,0	0,3	
	2,5	0,3	
	2,5	0,7	

Les rendements observés après 2h30 de réaction sont synthétisés Figure 4-28. Nous remarquons que trois conditions opératoires ont permis d'obtenir les meilleurs résultats : [70°C, 500 kPa et 7,0% mole CAT], [80°C, 300 kPa, 4,8% mole CAT et [90 °C, 500 kPa, 2,5% mole CAT]. Dans les trois cas, avec un débit en sortie de gaz de 0,7 L/min, les rendements se trouvent entre 30% et 35%.

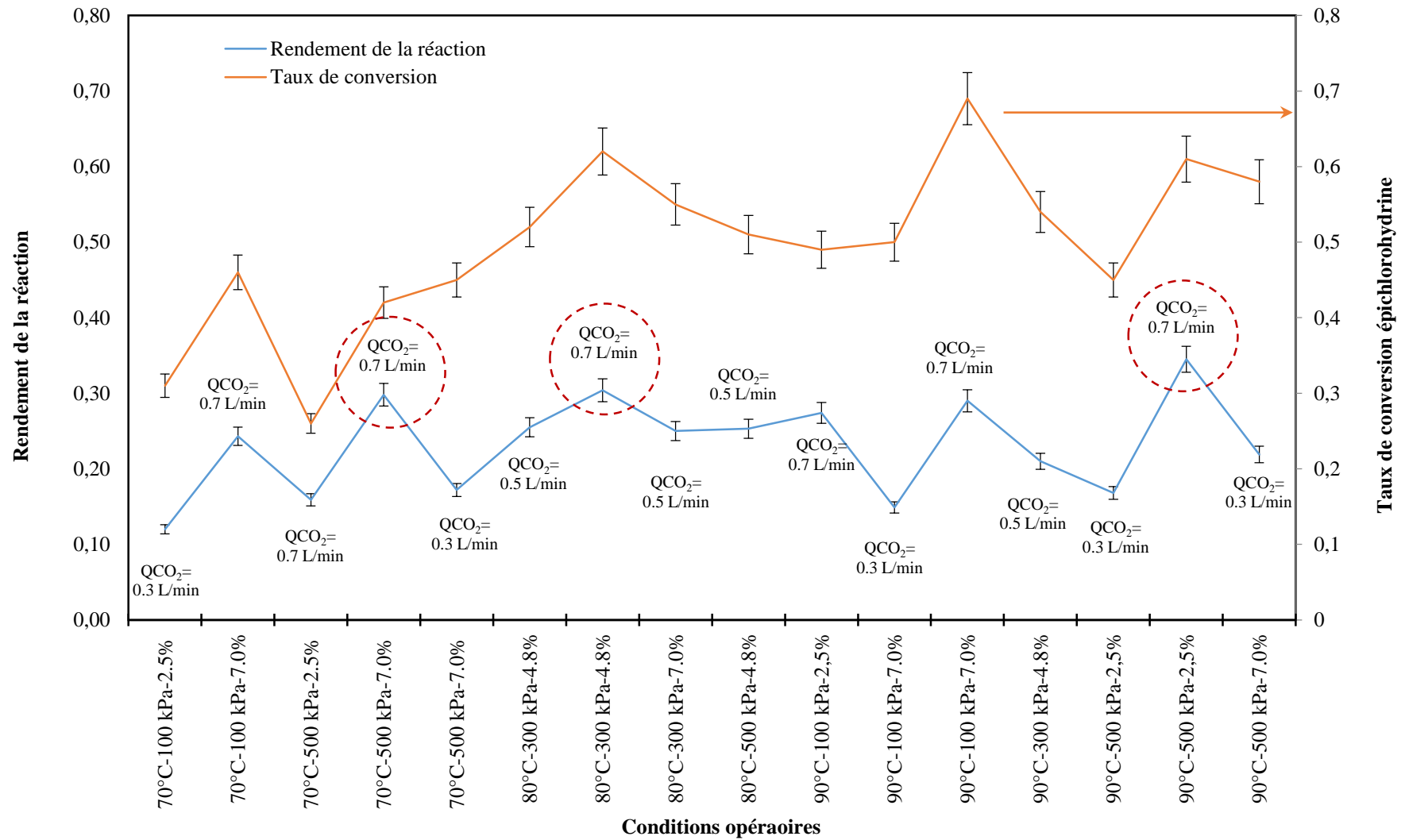


Figure 4-28. Rendements de la réaction en présence d'un mélange type de méthanisation (CH₄/CO₂/O₂)

Pour les mêmes conditions, lorsque le débit en sortie est inférieur à 0,7 L/min, une réduction d'environ 15% est observée sur le rendement de la réaction. Ce comportement est expliqué par l'accumulation des espèces gazeuses autres que le CO₂. En effet, le renouvellement du CO₂ dans le ciel gazeux devient plus important avec l'augmentation du débit, ce qui favorise notablement la réaction. Toutefois, il est important de garantir un temps de contact entre le CO₂ et la phase liquide pour assurer la réaction.

La Figure 4-29 illustre ce propos à partir d'une comparaison des rendements en fonction du temps entre les réactions avec du CO₂ pur et le mélange, à 90°C, 2.5% en catalyseur, 500 kPa, dans deux conditions de débit 0,3 L/min et 0,7 L/min.

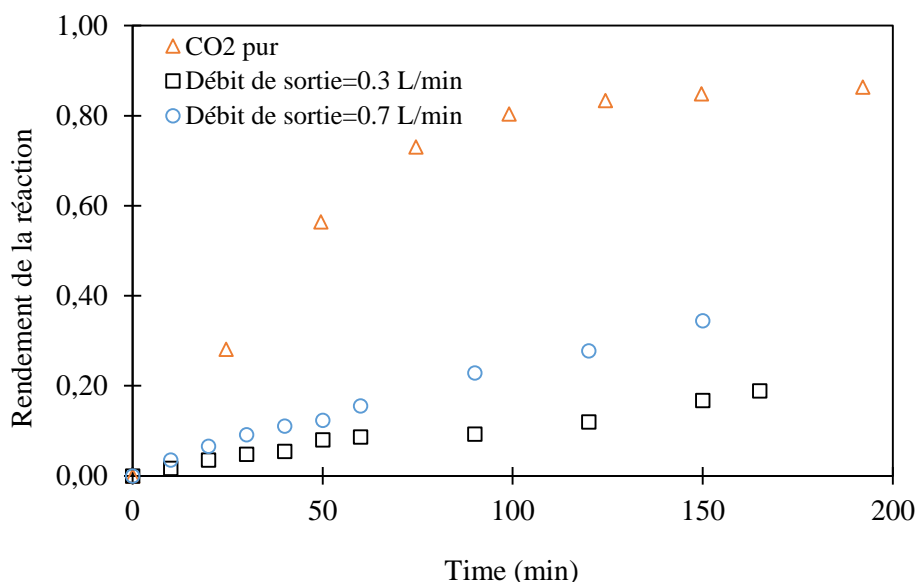


Figure 4-29. Comparaison des rendements de réaction avec le temps pour le cas CO₂ pur et mélange CO₂/CH₄/O₂ dans les conditions 90°C – 2.5% cat – 500 kPa dans deux conditions de débit de sortie 0,3 L/min et 0,7 L/min

En effet, une augmentation du débit de sortie met en évidence une amélioration du rendement de la réaction qui passe de 17% pour une valeur de 0,3 L/min, à 35% pour un débit de 0,7 L/min. Toutefois ces valeurs restent nettement inférieures au cas CO₂ pur pour lequel un rendement de 85% est observé après 2h30min de réaction.

En fonction de ces résultats, nous observons que le débit de sortie en gaz et la température sont les paramètres les plus influents du système. C'est pourquoi à 90°C, mais avec une faible concentration en catalyseur, le rendement est de 35%. Ce comportement est cohérent avec les

réactions en présence de CO_2 . Dans ce cas, lors de réactions à haute température, les rendements ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. Ceci à cause de l'apparition de réactions de dégradation entre l'épichlorohydrine et le catalyseur qui sont favorisées par ces deux conditions (température et concentration en catalyseur).

D'autre part, nous remarquons une différence très importante entre le taux de conversion de l'épichlorohydrine et le rendement de la réaction qui s'explique par la présence de réactions secondaires responsables d'une consommation du réactif principal (ouverture du cycle de l'épichlorohydrine). Ceci a été confirmé par les analyses en GC-MS (annexe 4).

Afin de vérifier quelle influence la concentration en CO_2 dans le mélange a sur la réaction, une matrice gazeuse constituée de CO_2 (5% vol), de CH_4 (5% vol), d' O_2 (1%) et le reste de N_2 est utilisée pour la réaction. L'azote étant inerte ne présente aucun impact sur le déroulement de la réaction. Les conditions opératoires utilisées ont été [70 – 80] °C, 2000 kPa, 7,0 % mole en catalyseur et 0,5 – 0,7 L/min de débit en sortie. Dans ces conditions, le milieu réactionnel s'est dégradé et l'analyse chimique s'est avérée complexe, étant donné le grand nombre de sous-produits. D'après la FT-IR, le rendement de la réaction est inférieur à 3%, cependant l'incertitude de la mesure est élevée (>50%). Ceci est confirmé par l'analyse du proton H^+ par RMN, dans laquelle nous n'observons pas le produit cible. Par contre, le spectre est similaire à celui obtenu pour la réaction avec le gaz type issu de combustion, qui montre notamment la dégradation du milieu (dégradation du catalyseur et ouverture du cycle de l'épichlorohydrine, voir annexe 4-IV).

Les résultats obtenus dans ces travaux sont encourageants concernant le développement de la réaction avec un gaz qui n'est pas parfaitement pur même si les rendements sont inférieurs au cas idéal. Ceci permet en effet d'éviter la purification du mélange qui amène des coûts supplémentaires non négligeables au procédé. En revanche, une concentration minimale en CO_2 dans le mélange gazeux est nécessaire pour le déroulement correct de la réaction.

VII. Approche statistique de l'influence des conditions opératoires de la réaction

Les modèles statistiques ont pour but l'analyse et le traitement des données, afin de développer des corrélations mathématiques permettant de relier certains variables influentes aux grandeurs

physico-chimiques du système. Cette démarche est habituellement effectuée à l'aide de plans d'expériences.

Bien que les plans d'expériences soient généralement utilisés pour simplifier la construction du domaine expérimental, l'approche statistique peut cependant être effectuée sur un ensemble de données expérimentales. De ce fait, nous avons vérifié l'effet des conditions opératoires sur la réponse du système (rendement, conversion) à l'aide d'un modèle statistique.

VII.1. Définition du modèle empirique

Parmi les options de traitement statistique des expériences, les modèles de régression linéaire avec des paramètres d'interaction à régression quadratique ou cubique sont souvent utilisés pour l'analyse de données. Ces approches sont connues sous le nom de « modèles factoriels » et « modèles par surface de réponse », elles sont intégrées aux méthodes des plans d'expériences. Les premiers sont généralement utilisés comme approche initiale de l'influence de paramètres (conditions opératoires). En revanche, les seconds sont implémentés lorsque les interactions entre les paramètres suivent une tendance non linéaire.

A partir du traitement statistique des expériences, la dépendance de la réponse du système (taux de conversion, rendement, sélectivité, etc.) avec les conditions opératoires (facteurs) est établie pour un domaine d'étude spécifique. Le modèle permet alors de relier la réponse aux facteurs avec une influence statistiquement significative sur le système. Le modèle général est présenté sous la forme d'une série de Taylor plus une fonction d'erreur (Box et al., 2005) :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij..z} x_i x_j \dots x_z + \sigma \quad \text{Eq. 4-5}$$

y	Réponse du système mesuré pendant les expériences
x_i	Variable ou facteur d'étude (ex. pression, température, etc.)
a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}	Coefficient d'interaction du modèle
σ	Erreur d'estimation

VII.1.1. Coefficients d'interaction

Les coefficients d'interaction du modèle mathématique décrivant les effets des variables du plan d'expériences sont calculés en fonction de la réponse du système. Ces interactions peuvent être liées directement à l'effet d'une des variables ou à l'effet combiné de celles-ci.

VII.1.1.1. Coefficient d'interaction principaux

Les coefficients d'interaction principaux (a_i); prennent en compte l'effet individuel ou linéaire des facteurs sur la réponse du système.

VII.1.1.2. Coefficients d'interaction simultanée

Le système peut être affecté par l'interaction simultanée de plusieurs variables. Cette influence est donc décrite à travers des coefficients d'interaction simultanée (a_{ij}).

VII.1.1.3. Coefficients d'interaction non linéaire

Lorsque l'effet du facteur ne décrit pas un comportement linéaire un facteur associé au terme quadratique du polynôme mathématique est calculé (a_{ii}).

VII.1.2. Système d'équations

Le modèle mathématique est conformé par n équations (qui correspondent au nombre d'expériences) et m coefficients en fonctions du type de polynôme choisi. La représentation du système d'équations s'effectue en termes matriciels Eq. 4-6:

$$y = Ma + \sigma \quad \text{Eq. 4-6}$$

y	Vecteur réponse
M	Matrice de calcul dépendant des points expérimentaux.
a	Vecteur des coefficients
σ	Vecteur des erreurs

Mathématiquement le vecteur d'erreur est défini comme suit :

$$\sigma = y - y_{calc} \quad \text{Eq. 4-7}$$

Le système possède alors un nombre inférieur d'équations par rapport au nombre de paramètres à déterminer (n équations et $n+m$ paramètres à calculer).

La résolution du système est basée sur la minimisation de l'erreur (Eq. 4-7). Le critère des moindres carrés est généralement utilisé pour répondre à cette exigence. Il compare les résultats du modèle et les valeurs expérimentales (Eq. 4-8) :

$$\|\sigma\|^2 = \|y - Ma\|^2 \rightarrow \text{minimal} \quad \text{Eq. 4-8}$$

L'estimation des coefficients est faite selon l'Eq. 4-9:

$$\hat{a} = (M'M)^{-1}M'y \quad \text{Eq. 4-9}$$

M'	Matrice transposée de la matrice X
$(M'M)^{-1}$	Matrice de dispersion (matrice inverse)
\hat{a}	Vecteur de coefficients estimés
$M'M$	Matrice d'information

VII.2. Définition des réponses et des facteurs du système

Grâce aux modèles statistiques, il est possible d'optimiser la réponse du système et de construire une cartographie de sa variation en fonction des différentes conditions opératoires.

La définition des grandeurs quantitatives est un aspect important qui dépend de l'objectif et des variables d'étude. En termes de modèle mathématique la délimitation des facteurs est représentée par les niveaux [-1, 0 et 1].

VII.3. Définition du domaine d'étude

La définition du domaine d'étude résulte des facteurs, de sa nature ainsi que des contraintes possibles sur le système. En effet, ce domaine correspond à la zone limite d'analyse dans laquelle le modèle mathématique est valide (Goupy and Creighton, 2006).

Lorsque le système d'étude présente des contraintes, le domaine expérimental est réduit afin d'éviter ces problématiques. La géométrie du domaine perd sa régularité modifiant alors l'uniformité du système et du modèle.

VII.4. Résultats du modèle statistique

La qualité des estimations des coefficients (\hat{a}) du modèle, dépend du choix des points expérimentaux. Le plan d'expériences permet de sélectionner de façon correcte les expériences pour corrélérer la réponse (Goupy and Creighton, 2006).

Dans le cadre de cette thèse nous avons retenu un modèle quadratique par surface de réponse, pour la représentation du système. Ce modèle permet à la fois de prédire les conditions optimales et d'analyser la sensibilité du système par rapport aux variations des conditions expérimentales (Carlson, 1992). Les sections suivantes, présentent les résultats concernant le traitement et la modélisation statistique des points expérimentaux.

VII.4.1. Réponses du système

Dans notre système d'étude, deux grandeurs quantitatives sont utilisées comme réponses pour la modélisation de la réaction de cycloaddition entre le CO₂ et l'épichlorohydrine : le taux de conversion (X) et le rendement de la réaction (Y).

VII.4.2. Domaine d'étude

Les conditions opératoires de température, pression, concentration du catalyseur et temps de la réaction sont définies comme facteurs caractéristiques du système. La délimitation du domaine d'étude est faite avec trois niveaux [-1, 0, 1]. Le Tableau 4-4 présente la plage de conditions établie pour la construction du modèle.

Tableau 4-4. Intervalle des conditions opératoires pour le plan d'expériences

Variable	-1	0	+1
Température (°C)	70	80	90
Pression (kPa)	200	350	500
Concentration du catalyseur	2.50%	4.75%	7.00%
Temps de la réaction	0.5	3.75	7.0

VII.4.3. Sélection des point expérimentaux et analyse mathématique

La sélection des points expérimentaux est effectuée à partir du critère d'orthogonalité entre les points. Les expériences respectant cette contrainte permettent la construction d'un cube comme représentation géométrique pour l'étude des trois facteurs (cf. Figure 4-30).

La détermination des coefficients d'interaction et l'analyse statistique des expériences ont permis de déterminer les variables les plus influentes sur les réponses du système.

Le modèle est développé et optimisé à partir de la méthode de régression multiple linéaire (RML). Cette approche permet la construction de façon indépendante, des polynômes mathématiques décrivant les réponses du système pour chaque point expérimental.

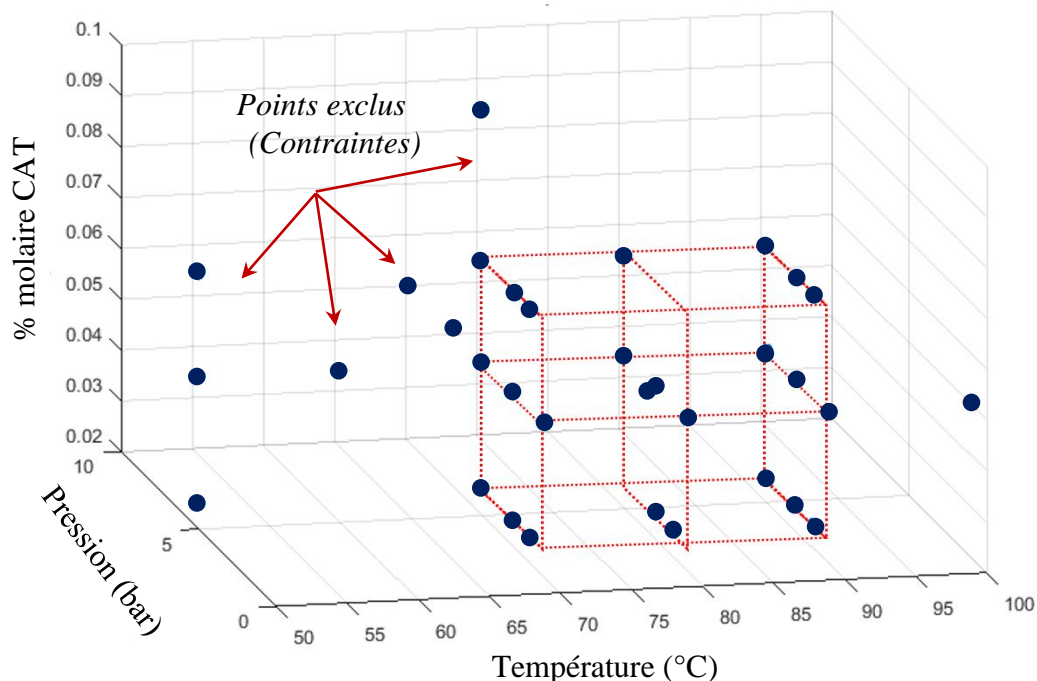


Figure 4-30. Distribution des points expérimentaux sur l'espace défini par les facteurs (1bar=100kPa)

En total, 216 points expérimentaux sont pris en compte pour l'analyse et construction du modèle statistique. Le logiciel Modde[®] est utilisé pour assurer les calculs du plan d'expériences de façon automatique ainsi que le processus d'optimisation du modèle.

Le principe de fonctionnement du logiciel Modde[®] est représenté sur la Figure 4-31.

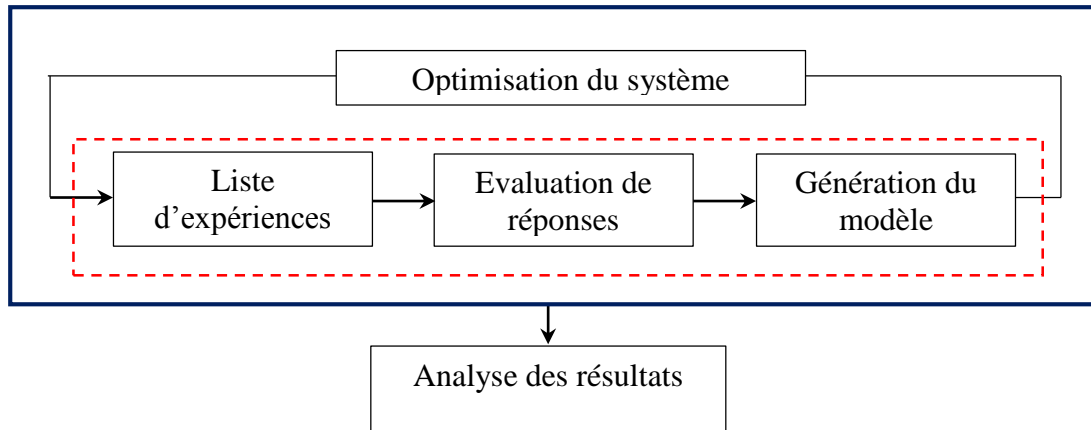


Figure 4-31. Processus de calcul suivi par Modde®

VII.4.4. Evaluation de réponses et génération du modèle

Lors de la construction du modèle mathématique permettant de relier les conditions opératoires aux réponses du système, nous avons observé l'importance de chaque effet et leur erreur d'estimation sur le polynôme calculé. Le niveau de confiance utilisé dans la représentation mathématique est 95%. Les paramètres du modèle sont présentés en annexe 5.

La Figure 4-32 présente les effets sur le rendement et le taux de conversion organisés de manière décroissante ainsi que leur incertitude.

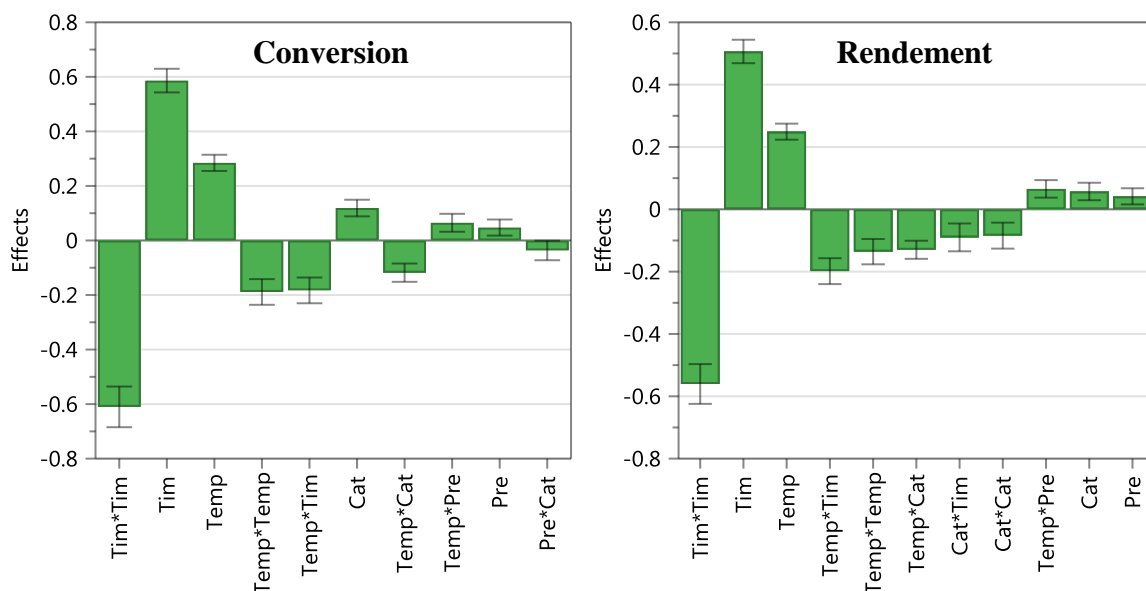


Figure 4-32. Analyse des effets sur le modèle mathématique

Nous remarquons que les temps de la réaction et la température sont les paramètres les plus influents des deux modèles avec respectivement environ 60% et 30% d'impact sur la réponse

du système. Dans les deux cas, les effets décrivent un comportement non-linéaire. Pour sa part, la concentration en catalyseur et la pression du CO₂ présentent un effet inférieur à 10% sur le rendement et la conversion. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux présentés dans la section VI.5 à VI.7, où nous avons identifié la température comme le paramètre le plus important suivi de la concentration en catalyseur et de leur effet combiné.

D'autre part, les interactions binaires avec la température telles que température – temps, température – % en catalyseur et température – pression, présentent un impact moindre sur la réponse du système mais avec une erreur faible pour être considérés dans le modèle.

A partir des effets présentés dans la Figure 4-32, nous avons comparé les valeurs du rendement et du taux de conversion modélisés avec les données expérimentales. Les coefficients de corrélation de Pearson des modèles linéaires dans les deux cas sont supérieurs à 90%, ce qui pourrait être considéré comme acceptable pour la représentation des données expérimentales (cf. Figure 4-33).

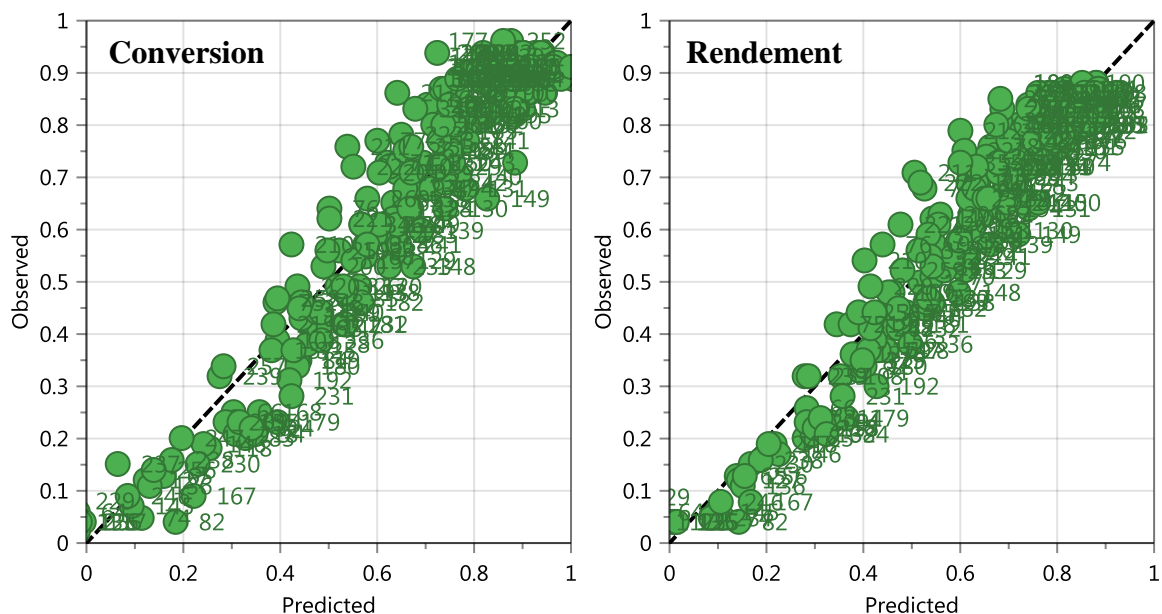


Figure 4-33. Ajustement du modèle mathématique sur les données expérimentales

Cependant ce coefficient n'est pas suffisant pour valider le modèle. Bien qu'il représente le degré d'ajustement entre les variables, il peut avoir également des valeurs très proches de 1 et ne pas représenter les données de manière adéquate (Van Loco et al., 2002).

De ce fait, d'autres tests statistiques notamment le test d'inadéquation de l'ajustement (*lack of fit*) sont effectués pour vérifier la linéarité du modèle. Ce test est obtenu à l'aide d'une

distribution-F et du seuil de signification des données qui est comparé à celui établi pour le modèle ($\alpha=0,05$).

Grâce au logiciel de calcul, nous avons obtenu un seuil de signification du *lack of fit* de 0,006 ; qui est inférieur à la signification du modèle. Ceci, nous permet de conclure que le modèle n'est pas exactement ajusté aux données expérimentales, ce qui est prévisible vu le champ d'application de l'ajustement mathématique. L'ensemble des phénomènes physico-chimiques du système n'est pas pris en compte lors de la construction du modèle, cependant il constitue une bonne approche pour la représentation et la compréhension du comportement cinétique de la réaction.

A partir du modèle développé, il est possible de prédire la région optimale de conditions opératoires pour laquelle le rendement et le taux de conversion respectent un certain critère, toutefois les erreurs associées au modèle doivent être prises en compte pour l'interprétation des résultats. La Figure 4-34 présente un graphique de contour du modèle de rendement de la réaction.

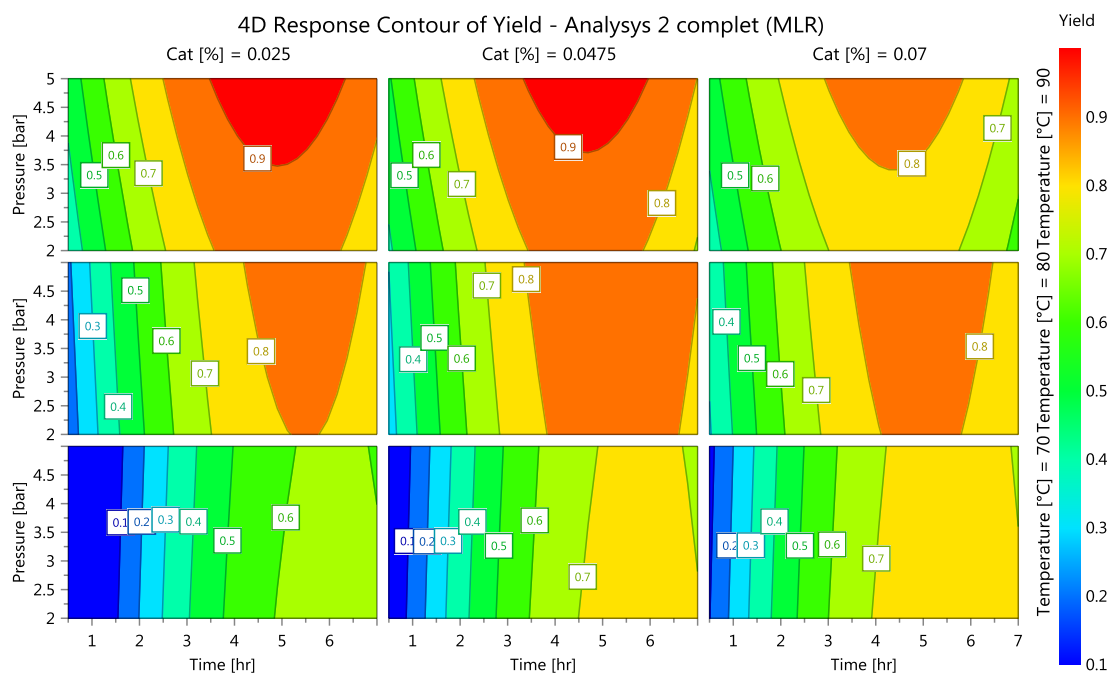


Figure 4-34. Analyse du contour de la surface de réponse du rendement de la réaction en fonction de la pression, la température et la concentration du catalyseur (1 bar=100 kPa)

Nous pouvons observer que selon le modèle, à partir de 80 °C, 4,75 % mole de catalyseur, 200 kPa de pression et après environ 4 heures de réaction, il est possible d'obtenir de

rendements supérieurs à 80 %. Ces résultats sont très proches des ceux obtenus expérimentalement. Cependant, un modèle permettant de décrire l'ensemble de phénomènes de transfert de matière et de réaction est nécessaire pour l'industrialisation de la réaction. De ce fait, dans la section suivante, nous présentons la méthodologie proposée pour la représentation de la réaction.

VIII. Modélisation mécanistique

Des études concernant les différents mécanismes réactionnels permettant d'expliquer les interactions chimiques de la réaction de cycloaddition, ont été proposées dans la littérature. En général, ces mécanismes prennent en compte la nature du catalyseur (métallique ou non métallique), ainsi que les interactions pouvant exister entre l'époxyde, le catalyseur et le CO₂.

L'interaction entre les molécules permet alors de créer des espèces catalytiques intermédiaires caractérisables quelques fois par purification directe du mélange réactionnel, par identification spectroscopique ou par modélisation informatique. Néanmoins, cette caractérisation n'est pas extrapolable pour tous les systèmes catalytiques. La plupart du temps, les espèces intermédiaires peuvent être rapidement consommées pendant la réaction, avoir une concentration très faible pour être observées ou être instables pour mettre en place de techniques de purification (Blackmond, 2015).

Par conséquent, l'analyse des cinétiques globales est souvent le moyen le plus simple pour se rapprocher du mécanisme réactionnel. Toutefois, cette méthodologie ne garantit pas que le mécanisme proposé soit le seul permettant d'expliquer les interactions chimiques des espèces. D'autres mécanismes réactionnels peuvent s'avérer aussi valables dans le contexte de ces interactions.

Après avoir recensé les contradictions existantes dans la littérature sur les mécanismes pour un même catalyseur, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la cinétique chimique de la réaction par différents chemins.

Dans le cas de la réaction entre le CO₂ et les époxydes en présence d'un catalyseur *non – métallique*, plusieurs mécanismes réactionnels plausibles sont proposés dans la littérature. Nous pouvons distinguer trois chemins :

- Le premier et le plus courant, suppose dans une première étape l'activation de l'époxyde par le catalyseur avant l'addition du CO₂ (Sun et al., 2005) (Sun et al., 2006).
- Le deuxième mécanisme envisage dans la première étape l'activation du CO₂ par le catalyseur (Seki et al., 2009), (Barbarini et al., 2003). Ce dernier est en cohérence avec le mécanisme réactionnel proposé par l'équipe du laboratoire COBRA.
- Enfin, le dernier mécanisme (ter-moléculaire), concerne l'activation du système par la formation d'un intermédiaire tri-moléculaire entre le catalyseur-CO₂-époxyde (Marmitt and Gonçalves, 2015), (Foltran et al., 2014), (Huang et al., 2015).

Dans cette section, nous allons présenter la modélisation de la réaction entre le CO₂, l'épichlorohydrine catalysé par le 2-aminopyridine en utilisant les trois mécanismes réactionnels décrit précédemment.

VIII.1. Mécanisme A : époxyde-catalyseur

Le mécanisme le plus couramment utilisé consiste en l'activation de la réaction par l'interaction entre l'époxyde et le catalyseur dans la première étape (cf. Figure 4-35). (Sun et al., 2009a), (Sun and Zhang, 2007), (Sun et al., 2006).

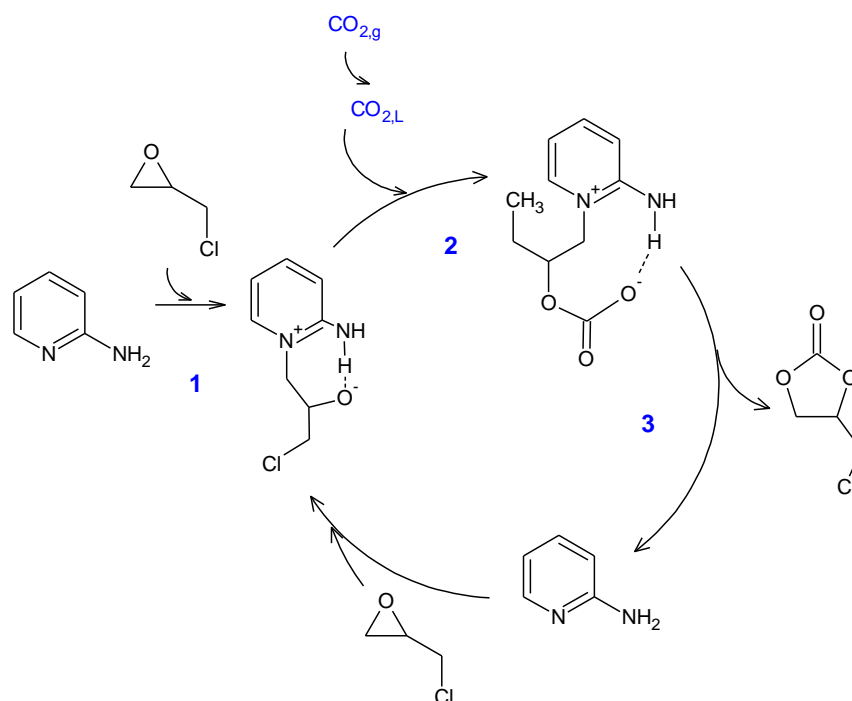


Figure 4-35. Mécanisme A : Activation Epoxyde/Catalyseur

La réaction suivant ce mécanisme, est effectuée en trois étapes élémentaires. D'abord, l'attaque nucléophile de l'épichlorohydrine (EPC) par l'azote de la pyridine (CAT) a lieu sur l'atome de carbone avec l'effet stérique le plus bas (carbone non-substitué), puis un intermédiaire sous forme d'alcoolate (I_1) est formé et stabilisé au travers de liaisons H – O du groupe amine (NH) du catalyseur (**1**).

Après cette étape une seconde attaque nucléophile par l'oxygène de l'alcoolate aboutisse à l'activation du carbone du $\text{CO}_{2,L}$. L'intermédiaire (I_2) issu de cette réaction est stabilisé par liaison O – H entre l'oxygène du CO_2 et l'hydrogène du regroupement NH du catalyseur (**2**).

Finalement la dernière étape correspond à la fermeture intramoléculaire du cycle carbonate formant alors le carbonate d'épichlorohydrine (EC) et régénérant le catalyseur (CAT) (**3**).

VIII.2. Mécanisme B : CO_2 -catalyseur

Cette option concerne l'activation du CO_2 dans la première étape du mécanisme réactionnel (cf. Figure 4-36). Trois réactions sont aussi distinguées.

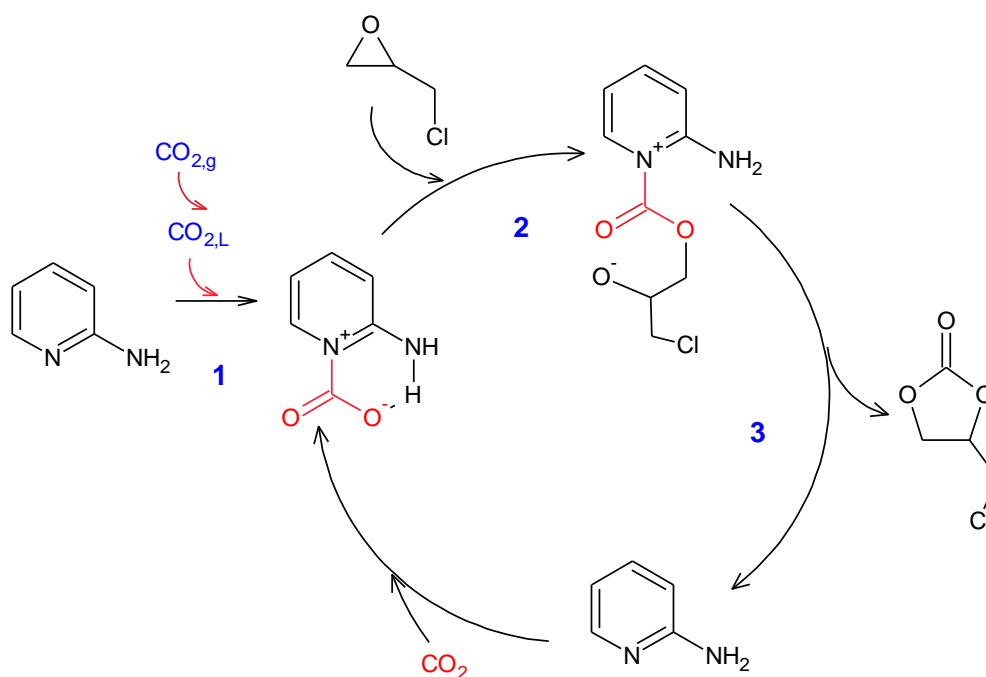


Figure 4-36. Mécanisme B : Activation CO_2 /Catalyseur

La première consiste en la fixation du $\text{CO}_{2,L}$ sur le catalyseur (CAT). L'azote de la pyridine fait une attaque nucléophile sur l'atome de carbone pour la formation d'un intermédiaire plus

actif sous la forme du carbamate (I_1). Ce dernier est stabilisé par liaison O – H avec l'hydrogène de l'amine (**1**).

La seconde étape concerne l'ouverture de la liaison de l'époxyde (EPC) à partir de la réaction entre le carbamate (I_1) formé dans l'étape précédente et l'époxyde pour produire une deuxième intermédiaire sous la forme d'alcoolate (I_2) (**2**).

Finalement, dans la dernière étape l'alcoolate (I_2) formé permet la cyclisation de carbonate (EC) d'intérêt et la libération du catalyseur (CAT) (**3**).

VIII.3. Mécanisme C : ter moléculaire

Foltran et al., (2014) ont proposé un mécanisme réactionnel dans lequel un intermédiaire tri – moléculaire stabilisé par les forces de Van der Waals est formé par l'interaction simultanée entre le CO_2 , le catalyseur non – métallique et l'époxyde.

Dans le cas du système CO_2 /épichlorohydrine/2-aminopyridine, nous avons considéré ce mécanisme à partir de deux étapes telles que présentées sur la Figure 4-37.

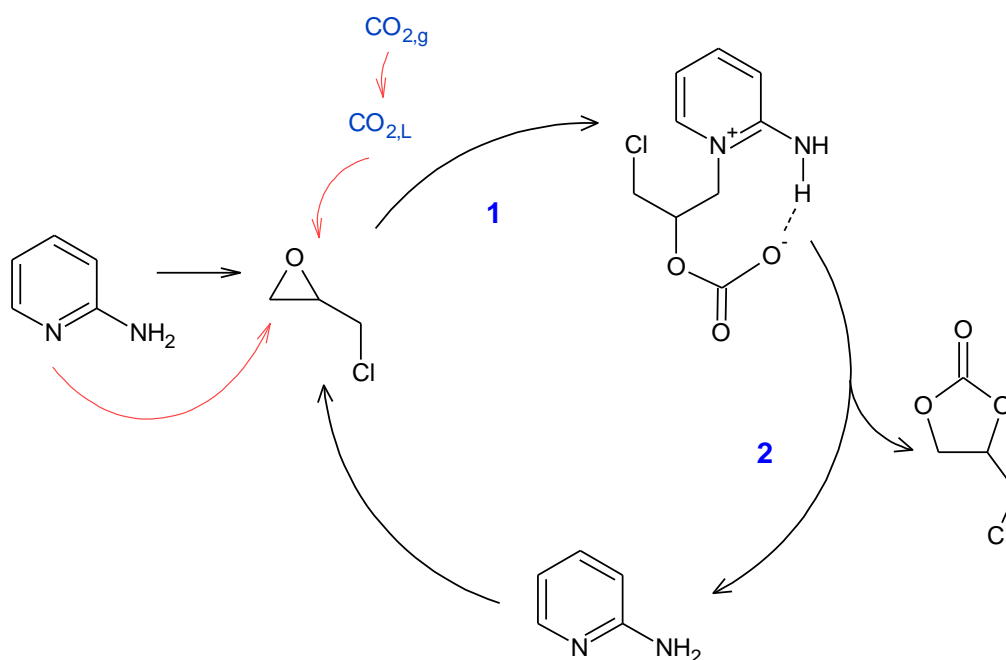


Figure 4-37. Mécanisme C (ter-moléculaire) : CO_2 /épichlorohydrine/2-aminopyridine

Une première étape consiste en une attaque de manière nucléophile du carbone non-substitué de l'épichlorohydrine (EPC) par l'azote de la pyridine du catalyseur (CAT). Ceci favorise l'ouverture du cycle et la formation d'un oxy-anion. Simultanément, cet alcoolate va attaquer

le carbone du CO_2 permettant son activation et la formation d'un carbonate intermédiaire (I_1) qui est stabilisé par la liaison O – H, de l'hydrogène provenant du groupe de substitution NH_2 de la pyridine (**1**).

Finalement, la dernière étape consiste en la fermeture intramoléculaire du cycle du carbonate (EC) et la régénération du catalyseur (CAT) (**2**).

VIII.4. Définition des réactions chimiques

La modélisation du système CO_2 /épichlorohydrine/2-aminopyridine est effectuée en prenant en compte le transfert de matière, les étapes élémentaires des mécanismes réactionnels A, B et C, décrites précédemment ainsi qu'une réaction d'ordre zéro permettant de quantifier la formation de sous-produits (P) à partir de l'épichlorohydrine (EPC).

Les mécanismes A et B sont composés de cinq étapes. La première concerne l'absorption du CO_2 dans la phase liquide. Celle-ci est représentée à l'aide du modèle de transfert de matière développé dans le chapitre 3. Les étapes 2 à 4 proviennent des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel. Enfin, la dernière étape consiste à représenter les réactions de dégradation.

En outre, le mécanisme C est constitué de quatre étapes. La première est une fois encore, représentée par l'absorption du CO_2 , suivi par deux réactions du mécanisme réactionnel et enfin la réaction de dégradation.

L'ensemble des réactions chimiques basées sur les mécanismes A, B et C est présenté dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5. Réactions chimiques permettant de décrire mécanismes réactionnels A, B et C

Mécanisme A	Mécanisme B	Mécanisme C
Etape 1: $\text{CO}_{2,g} \leftrightarrow \text{CO}_{2,l}$	Etape 1: $\text{CO}_{2,g} \leftrightarrow \text{CO}_{2,l}$	Etape 1: $\text{CO}_{2,g} \leftrightarrow \text{CO}_{2,l}$
Etape 2: $\text{EPC} + \text{CAT} \rightarrow I_1$	Etape 2: $\text{CO}_{2,l} + \text{CAT} \rightarrow I_1$	Etape 2: $\text{CO}_{2,l} + \text{CAT} + \text{EPC} \rightarrow I_1$
Etape 3: $I_1 + \text{CO}_{2,l} \rightarrow I_2$	Etape 3: $I_1 + \text{EPC} \rightarrow I_2$	Etape 3: $I_1 \rightarrow \text{CAT} + \text{EC}$
Etape 4: $I_2 \rightarrow \text{CAT} + \text{EC}$	Etape 4: $I_2 \rightarrow \text{CAT} + \text{EC}$	Etape 4: $\text{EPC} \rightarrow P$
Etape 5: $\text{EPC} \rightarrow P$	Etape 5: $\text{EPC} \rightarrow P$	

VIII.4.1. Les hypothèses liées à la modélisation

Plusieurs hypothèses sont considérées pour le développement du modèle cinétique :

- La première étape concernant l'absorption du CO₂ est considérée comme un processus réversible, contrôlé par le transfert de matière.
- Les étapes 2 à 5 de chaque mécanisme sont des réactions irréversibles représentées par les constantes cinétiques k_{I1} , k_{I2} et k_{EC} .
- La variation de la vitesse des réactions chimiques en fonction de la température est décrite à partir de loi d'Arrhenius :

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT_j}\right) \quad \text{Eq. 4-10}$$

A_j Facteur pré-exponentiel de la réaction j

$E_{a,j}$ Energie d'activation de la réaction j (J/mol)

L'Eq. 4-10 peut être exprimée de façon logarithmique et en considérant un état de référence. Ceci permet de simplifier le calcul du facteur pré exponentiel ainsi que de l'énergie d'activation (cf. Eq. 4-11 à Eq. 4-13)

$$\ln(k_j) = \ln(A_j) - \frac{E_{a,j}}{RT_j} \quad \text{Eq. 4-11}$$

$$E_{a,j} = \frac{\ln(k_j) - \ln(k_{ref})}{\frac{1}{R} \times \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_j}\right)} \quad \text{Eq. 4-12}$$

$$\ln(A_j) = \ln(k_j) + \frac{E_{a,j}}{RT_j} \quad \text{Eq. 4-13}$$

- La loi de vitesse est déterminée exclusivement par la molécularité de chaque étape élémentaire des mécanismes. C'est-à-dire, premier ordre par rapport à chaque composé et deuxième ordre global pour les réactions biomoléculaires. De façon générale :

$$f_j(C) = k_j \prod_{i=1}^N [C_i] \quad \text{Eq. 4-14}$$

$f_j(C)$	vitesse de réaction j
k_j	Constante cinétique de la réaction j
$[C_i]$	Concentration de l'espèce i dans la réaction j

- La représentation des réactions parasites est réalisée au travers d'une réaction parallèle d'ordre zéro, dans laquelle une partie de l'épichlorohydrine consommée réagit pour former un sous-produit.

Pendant les réactions, dans certains cas, un écart considérable a été observé entre l'épichlorohydrine consommé et le carbonate formé. Cet écart s'explique par la formation de sous-produits. Comme nous avons expliqué dans la section VI la formation de ces produits secondaires peut s'effectuer par dégradation thermique ou par une concentration en CO_2 dissout trop importante.

Etant donné que les espèces réagissent de manière stœchiométrique, la concentration totale des sous-produits est calculée à partir de la différence entre l'épichlorohydrine consommé et le carbonate produit à chaque instant.

- L'étape déterminante de la réaction de chaque mécanisme, concerne la formation de l'intermédiaire avec le CO_2 . Ceci est expliqué par le fait que la réaction dépend de la concentration de CO_2 dissout dans la phase liquide.
- La concentration du CO_2 dans la phase gaz est constante, étant donné le mode opératoire isobare ($\frac{dC_g}{dt} = 0$).

VIII.5. Construction du modèle détaillé

Le modèle du système est établi pour un réacteur fermé avec une alimentation en continu, sans soutirage du CO_2 , dont la réaction se fait en mode isobare (cf. Figure 4-38).

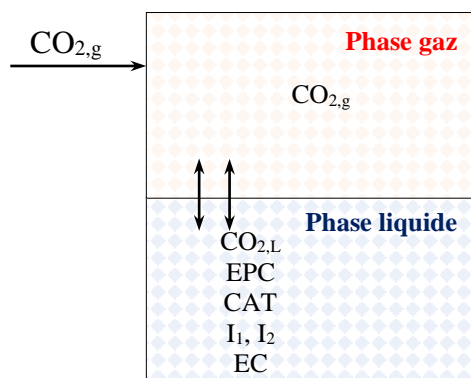


Figure 4-38. Diagramme du réacteur semi-continu

Le système d'équations permettant de décrire la réaction de cycloaddition entre le CO_2 et l'épichlorohydrine, est obtenu à partir du bilan de matière pour chaque espèce dans un réacteur semi-continu (Figure 4-38). Ceci inclut l'ensemble de réactions chimiques présentées dans le Tableau 4-5. Ce système d'équations est présenté dans le Tableau 4-6.

Le modèle inclut six équations différentielles dans le cas des mécanismes A et B et cinq dans le cas du mécanisme C. Les paramètres à estimer sont l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de chaque réaction ; c'est-à-dire six pour les schémas A et B et quatre pour le C.

Deux méthodes sont utilisées pour l'estimation des paramètres cinétiques. La première concerne la résolution de l'ensemble d'équations différentielles proposées dans le Tableau 4-6. La seconde prend en compte une simplification sur les intermédiaires de réactions. Ceci permet de réduire le nombre d'équations différentielles de chaque mécanisme. Nous allons décrire cette méthode plus en détail dans la section VIII.6.

VIII.6. Réduction du modèle détaillé : Etat quasi-stationnaire

Une alternative de résolution plus simple et économique du système d'équations différentielles consiste à prendre en compte l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (QSSA) des espèces intermédiaires.

Cette hypothèse permet de simplifier et réduire le mécanisme réactionnel pour les intermédiaires si leur consommation se produit aussi vite que leur production. Dans ce cas les variations de la concentration avec le temps sont considérées négligeables.

Tableau 4-6. Système d'équations différentielles prenant en compte chaque mécanisme réactionnel

Eq.	Equations différentielles	Equations différentielles	Equations différentielles
	Mécanisme A	Mécanisme B	Mécanisme C
1	$\frac{d[CO_{2,l}]}{dt} = a_i k_L \left(\frac{P_i}{He} - [CO_{2,l}] \right) - k_{I_1} [CAT][EPC]$	$\frac{d[CO_{2,l}]}{dt} = a_i k_L \left(\frac{P_i}{He} - [CO_{2,l}] \right) - k_{I_1} [CAT][CO_{2,l}]$	$\frac{d[CO_{2,l}]}{dt} = a_i k_L \left(\frac{P_i}{He} - [CO_{2,l}] \right) - k_{I_1}^* [CAT][CO_{2,l}][EPC]$
2	$\frac{d[CAT]}{dt} = -k_{I_1} [CAT][EPC] + k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[CAT]}{dt} = -k_{I_1} [CAT][CO_{2,l}] + k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[CAT]}{dt} = -k_{I_1}^* [CAT][CO_{2,l}][EPC] + k_{EC}[I_1]$
3	$\frac{d[I_1]}{dt} = k_{I_1} [CAT][EPC] - k_{I_2} [I_1][CO_{2,l}]$	$\frac{d[I_1]}{dt} = k_{I_1} [CAT][CO_{2,l}] - k_{I_2} [I_1][EPC]$	$\frac{d[I_1]}{dt} = k_{I_1}^* [CAT][CO_{2,l}][EPC] - k_{EC}[I_1]$
4	$\frac{d[EPC]}{dt} = -k_{I_1} [CAT][EPC]$	$\frac{d[EPC]}{dt} = -k_{I_2} [I_1][EPC]$	$\frac{d[EPC]}{dt} = -k_{EC}[I_1]$
5	$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{I_2} [I_1][CO_{2,l}] - k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{I_2} [I_1][EPC] - k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[EC]}{dt} = k_{EC}[I_1]$
6	$\frac{d[EC]}{dt} = k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[EC]}{dt} = k_{EC}[I_2]$	$\frac{d[P]}{dt} = k_p$
7	$\frac{d[P]}{dt} = k_p$	$\frac{d[P]}{dt} = k_p$	

La sélection des intermédiaires respectant le QSSA est effectuée à l'aide du mécanisme réactionnel détaillé. Si les taux de production et consommation sont similaires, la concentration de l'espèce concernée est égale à la concentration dans l'état quasi-stationnaire (QSSA).

$$\frac{dC_i}{dt} \approx 0 \quad \text{Eq. 4-15}$$

Lorsque le critère est vérifié, l'équation différentielle de l'espèce est remplacée par une équation algébrique. Le Tableau 4-7 présente l'ensemble des équations algébriques pour les espèces intermédiaires des mécanismes A, B et C.

Tableau 4-7. Equations algébriques des intermédiaires lorsque le QSSA est appliqué

QSSA Mécanisme A	QSSA Mécanisme B	QSSA Mécanisme C
$[I_1] = \frac{k_{1_1}[CAT][EPC]}{k_{1_2}[CO_2]_l}$	$[I_1] = \frac{k_{1_1}[CAT][CO_2]_l}{k_{1_2}[EPC]}$	$[I_1] = \frac{k_{1_1}^*[CAT][CO_2]_l[EPC]}{k_{EC}}$
$[I_2] = \frac{k_{1_1}[CAT][EPC]}{k_{EC}}$	$[I_2] = \frac{k_{1_1}[CAT][CO_2]_l}{k_{EC}}$	

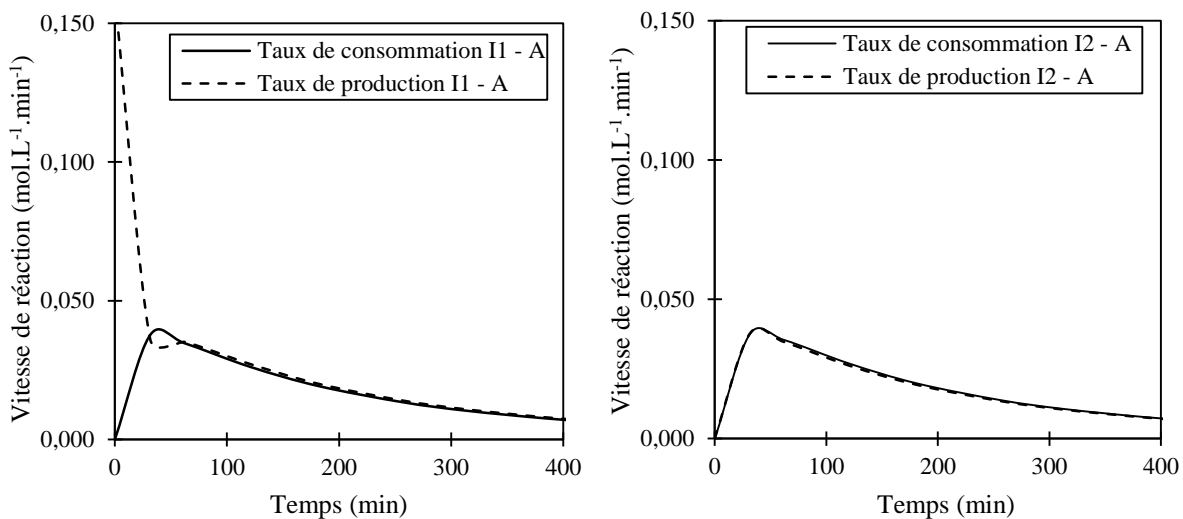
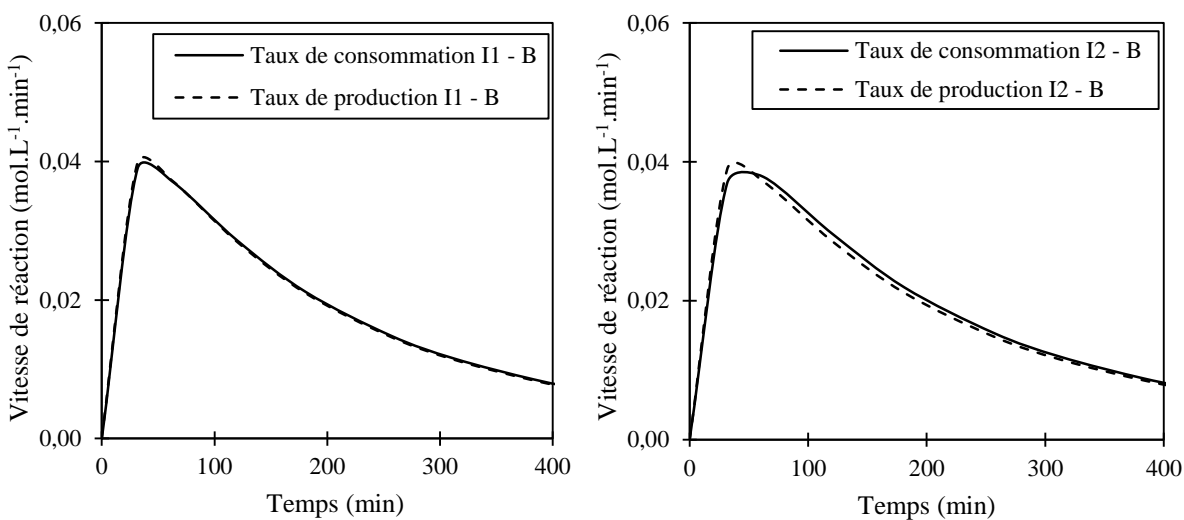
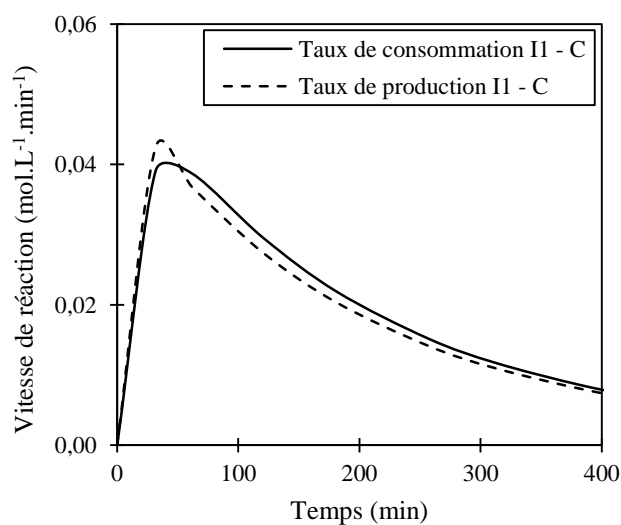
VIII.6.1. Vérification de l'état quasi-stationnaire (QSSA)

La vérification du QSSA des intermédiaires et l'applicabilité des équations algébriques présentées dans le Tableau 4-7, sont effectuées à partir de la comparaison des taux de consommation et production des espèces intermédiaires de chaque mécanisme détaillé.

La Figure 4-39, Figure 4-40, et Figure 4-41 présentent les résultats des taux de production et consommations des intermédiaires pour les mécanismes A, B et C.

D'après les résultats, la seule espèce qui ne respecte pas le critère de quasi-stationnarité, est l'intermédiaire I_1 du mécanisme réactionnel A. Ceci est expliqué par le fait que dans ce mécanisme, la vitesse de formation de I_1 est maximale au début de la réaction, vu la présence des espèces EPC et CAT dans le système.

De ce fait, lorsque l'hypothèse du QSSA est admise, le nombre d'équations différentielles à résoudre du mécanisme A est cinq ; contrairement aux mécanismes B et C qui sont réduits à quatre équations.


 Figure 4-39. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I₁ et I₂ du schéma A

 Figure 4-40. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I₁ et I₂ du schéma B

 Figure 4-41. Taux de consommation et de production des espèces intermédiaires I₁ et I₂ du schéma C

VIII.7. Estimation et optimisation de paramètres cinétiques

La résolution du système d'équations permettant de décrire la réaction ainsi que l'estimation de paramètres cinétiques, est effectuée numériquement à l'aide du logiciel Matlab R2015b ©. Les équations différentielles sont résolues à partir d'une méthode de Gear d'ordre variable (ode15s).

Etant donné les nombres de paramètres à estimer (constantes cinétiques et concentrations des espèces non-quantifiées expérimentalement) contre le nombre des variables connues, nous avons un système complexe, non-linéaire et avec un nombre illimité de solutions. De ce fait, une méthode d'optimisation globale est nécessaire pour retrouver la région des paramètres cinétiques optimale. Les algorithmes génétiques (AG), une des méthodes les plus utilisées dans les systèmes présentant un grand nombre d'optimums locaux et singularités (Hibbert, 1993), (Balland et al., 2000) ont été choisis.

Cette méthode, basée sur la théorie de l'évolution, permet d'identifier la région des solutions les plus prometteuses de l'espèce de recherche et d'optimiser la solution à partir d'une méthodologie probabiliste. Le principal avantage d'utiliser un AG est la possibilité de faire une recherche globale des meilleures solutions dans une population.

La performance des AG dépend de la définition de la fonction objectif et des valeurs utilisées dans les opérateurs génétiques tels que le pourcentage d'élitisme et les probabilités de mutation ou de croisement. Ces opérateurs sont utilisés pour la création de nouvelles solutions.

La littérature propose des nombreuses possibilités pour la sélection des valeurs les plus adaptées des opérateurs de reproduction de l'AG (Hibbert, 1993), (Leardi, 2007). En général, les taux de variation des opérateurs doivent garantir la diversité de la population d'une génération à l'autre afin d'éviter une convergence prématurée du problème vers les optimums locaux. En fonction de ces directives, nous avons choisi le jeu de valeurs présenté dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8. Jeu des opérateurs choisis pour l'AG

Opérateur	Valeur
Elitisme	5% de la population
Croisement uniforme	Fraction 0,8
Mutation	Fraction calculé à partir d'une fonction aléatoire sur une distribution normale.

La fonction objectif utilisée pour l'optimisation du système correspond à l'erreur quadratique moyenne normalisée (RMSE). Elle est calculée à partir des différences entre les concentrations expérimentales et les concentrations du modèle, normalisées par le nombre de points de chaque expérience et la valeur maximale et minimale des concentrations (Eq. 4-16).

$$erreur = \frac{\sqrt{\sum \frac{(C_{i,exp} - C_{i,calc})^2}{N}}}{C_{exp,max} - C_{exp,min}} \quad \text{Eq. 4-16}$$

$C_{i,exp}$	Concentration expérimentale de l'espèce i (mol/m ³)
$C_{i,calc}$	Concentration modélisée de l'espèce i (mol/m ³)
N	Numéro de points expérimentaux de chaque expérience
$C_{exp,max}$	Concentration expérimentale maximale pour l'espèce i (mol/m ³)
$C_{exp,min}$	Concentration expérimentale minimale pour l'espèce i (mol/m ³)

L'objectif du problème consiste alors à minimiser cet écart (Eq. 4-16) en fonction des paramètres cinétiques estimés par l'AG.

Le programme de calcul débute par une lecture des données expérimentales, puis la sous-routine de l'AG est démarrée pour l'estimation de paramètres inconnus. Cet algorithme propose une gamme de solutions aléatoires établie pour l'utilisateur qui sera testée, évaluée et sélectionnée en accord avec la minimisation de la fonction objectif. Un schéma descriptif du programme se trouve dans la Figure 4-42.

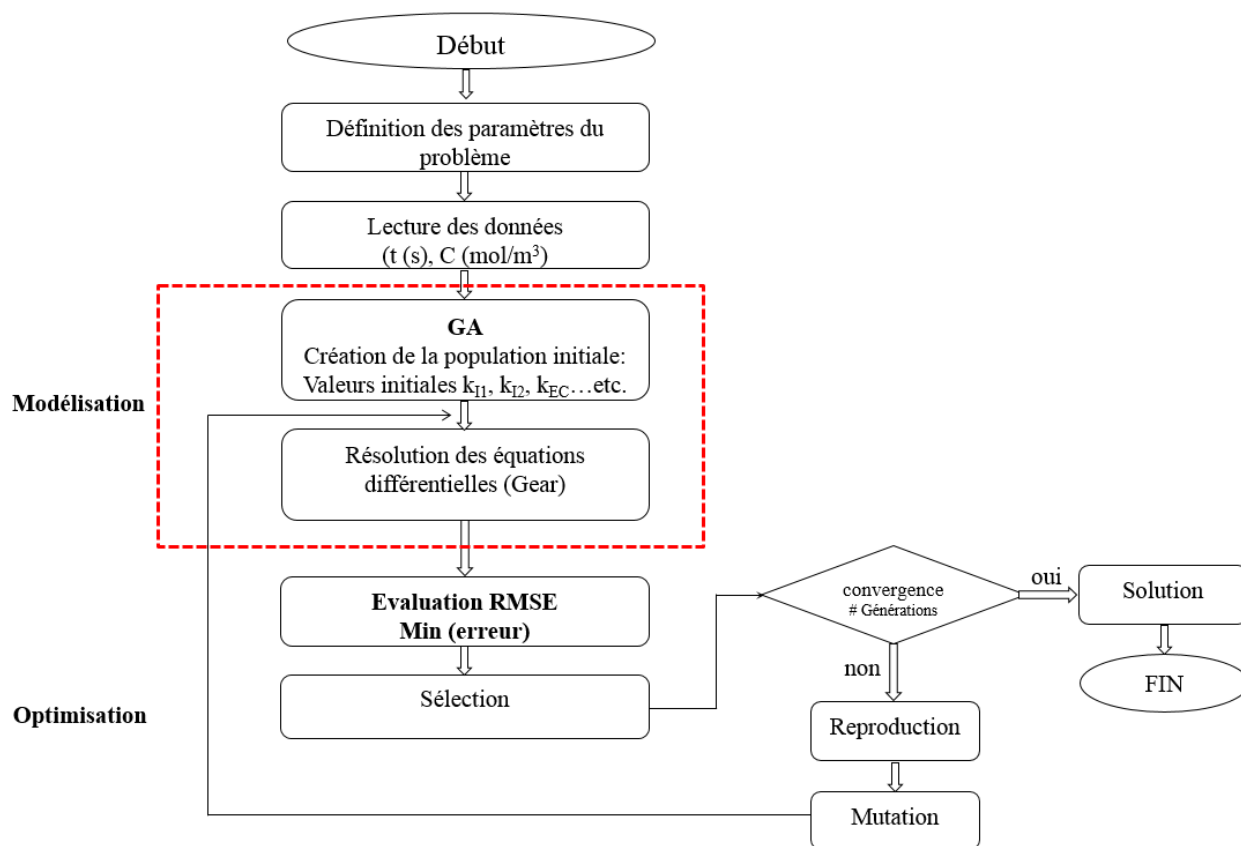


Figure 4-42. Algorithme de modélisation et optimisation

VIII.8. Résultats de la modélisation

La Figure 4-43 et Figure 4-44, présentent les résultats des profils de concentration types des espèces $\text{CO}_{2,L}$, CAT et I_1 , I_2 obtenus à partir des modèles des mécanismes A, B et C.

Concernant le profil du $\text{CO}_{2,L}$ prédit, nous remarquons que la concentration augmente rapidement dans les premiers instants de la réaction jusqu'à une valeur maximale, puis il est consommé au fur et à mesure que la réaction progresse (cf. Figure 4-43-a). Cette concentration maximale est expliquée par la présence de l'étape d'induction au début de la réaction, qui limite la vitesse de consommation du CO_2 diffusé (section VI). Une fois que cette concentration atteint une certaine valeur, la réaction est accélérée.

De plus, dans le mécanisme C, la concentration de CO_2 est largement inférieure à celles des mécanismes A et B. Le fait de former un intermédiaire tri-moléculaire dans la première étape de la réaction, implique une consommation plus rapide du CO_2 diffusé, malgré la présence de l'étape d'induction.

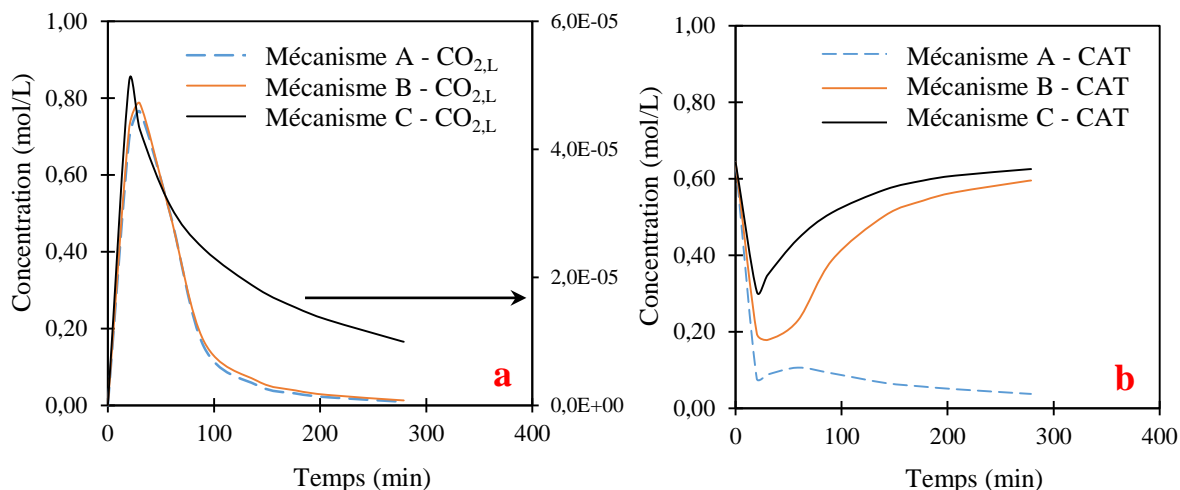


Figure 4-43. Profils de concentration type obtenus à partir du modèle pour le (a) CO_2 liquide et le (b) catalyseur

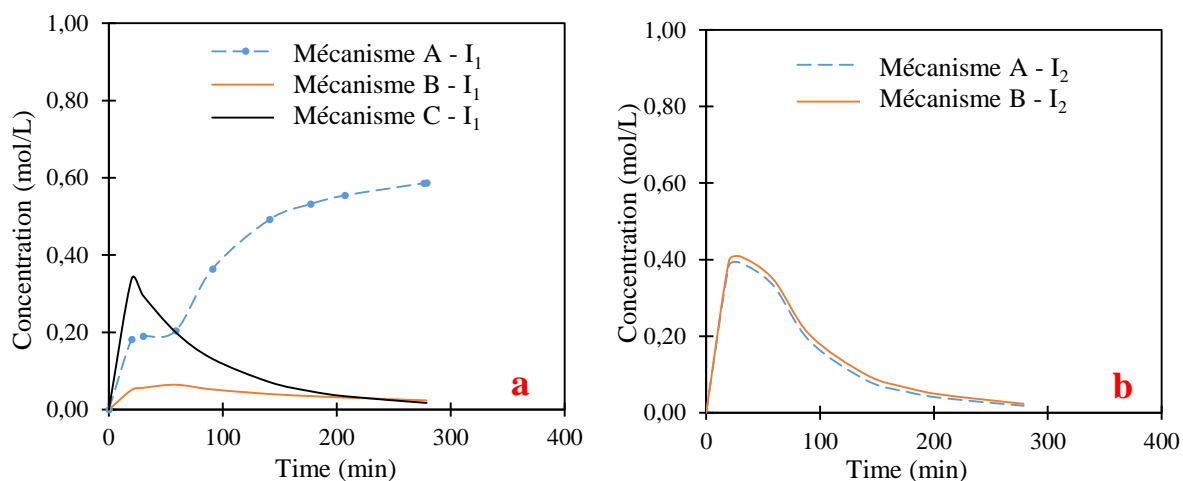


Figure 4-44. Profils de concentration type obtenus à partir du modèle pour les intermédiaires (a) I_1 et (b) I_2 du système

D'autre part, nous observons que les mécanismes B et C décrivent correctement le comportement du catalyseur (cf. Figure 4-43-b). Généralement, il est consommé lors de la formation des espèces intermédiaires réactives, puis régénéré une fois la réaction finie. En revanche le mécanisme A, montre un comportement différent, dans lequel le catalyseur reste dans sa forme active jusqu'à la fin de la réaction. D'où le comportement de l'intermédiaire I_1 , qui présente une valeur de concentration importante en fin réaction (Figure 4-44- a). Ceci est expliqué par une vitesse de consommation lente et une accumulation de l'espèce dans le milieu.

La concentration prédite de l'intermédiaire I_1 par le mécanisme B et C montre une tendance de production puis est consommé, ce qui vérifie l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. De même pour l'intermédiaire I_2 (cf. Figure 4-44-b)

Une comparaison entre les concentrations en carbonate et en épichlorohydrine obtenues expérimentalement et les concentrations modélisées par les mécanismes A, B et C est présentée dans la Figure 4-45 et Figure 4-46. Les résultats de l'approche QSSA sont aussi inclus.

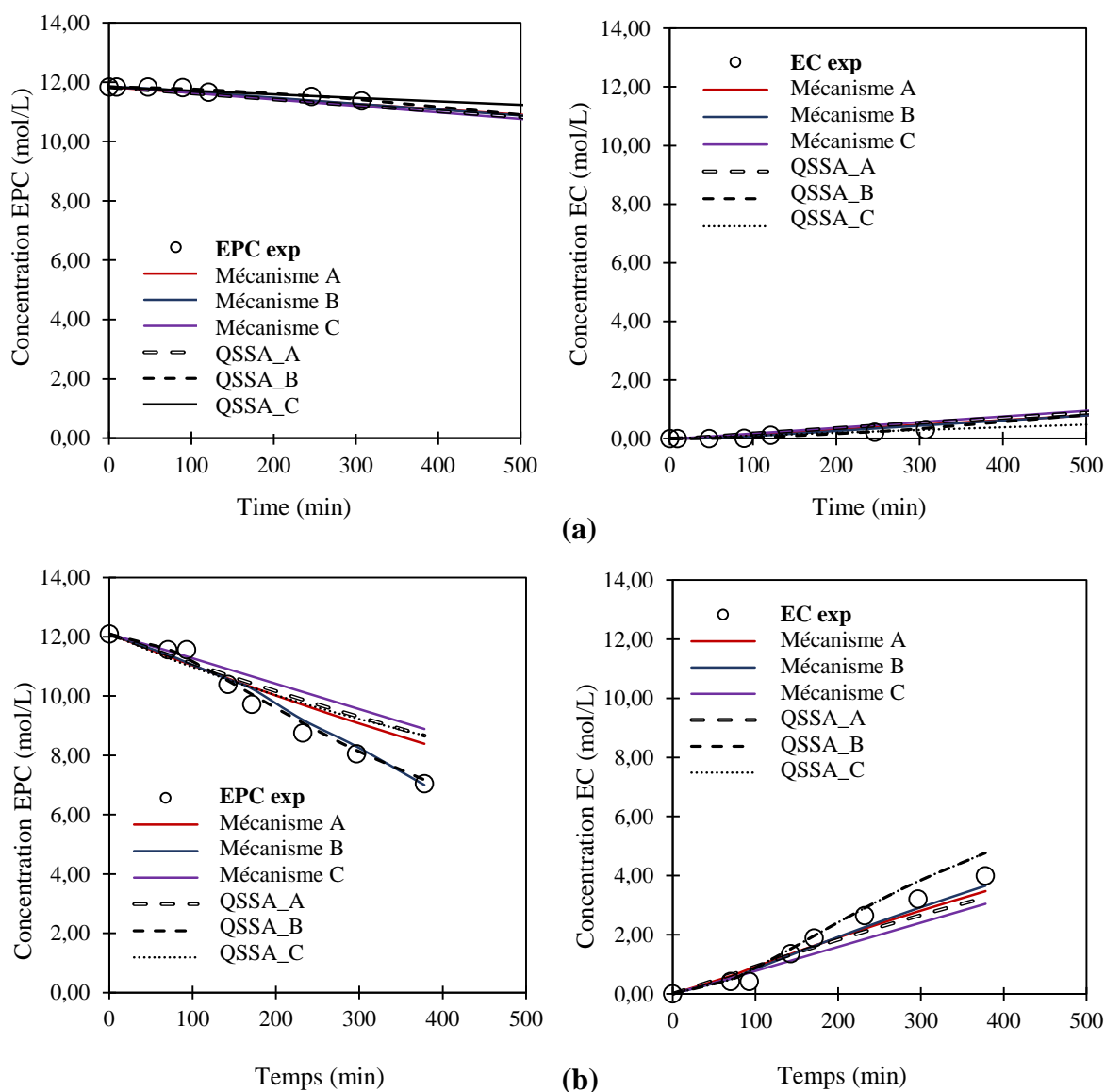


Figure 4-45. Ajustement du modèle détaillé et simplifié par QSSA à (a) 50°C (b) 60°C / pression 500 kPa et 5% mole du catalyseur (ooo Données expérimentales, --- Modélisation)

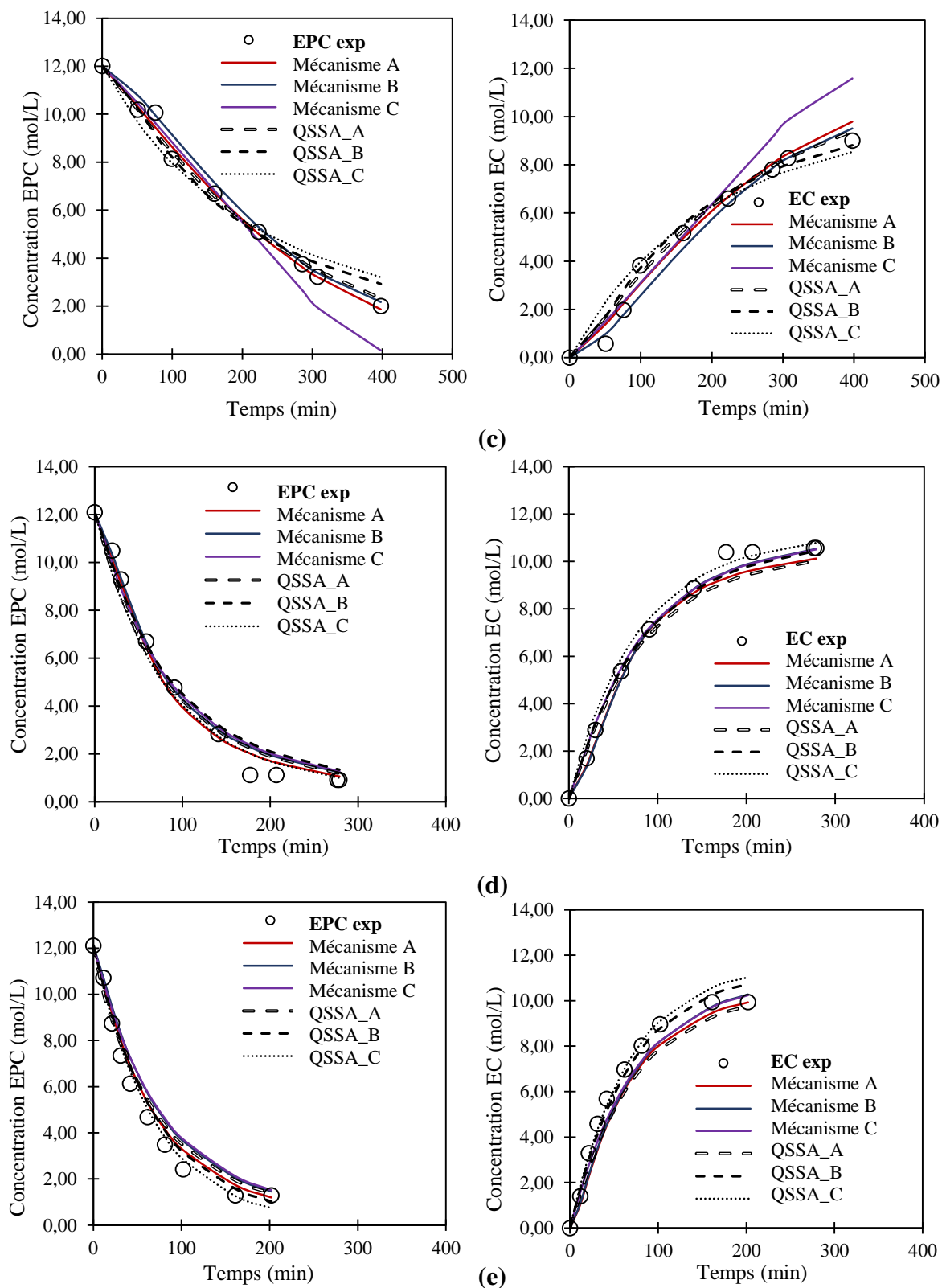


Figure 4-46. Ajustement du modèle détaillé et simplifié par QSSA à (c) 70°C (d) 80°C (e) 90°C pression 500 kPa et 5% mole du catalyseur (o o o Données expérimentales, --- Modélisation)

Nous observons que la plupart du temps les mécanismes détaillés A et B ainsi que leurs simplifications QSSA présentent les meilleurs ajustements, avec des valeurs RMSE inférieures à 0,154 pour le modèle détaillé et 0,214 pour la simplification. D'autre part, Le mécanisme C, présente des résultats peu favorables avec un $RMSE_C=0,176$ et un $RMSE_{QSSA_C}=0,271$.

Du point de vu mathématique, la solution du système d'équations du mécanisme C est complexe, étant donné l'ordre 3 de certaines équations différentielles. Lorsque l'approche QSSA est utilisée l'une des équations différentielles de troisième ordre est éliminée et remplacée par une équation algébrique, qui simplifie notablement la solution du système. C'est pour cela que l'ajustement du modèle par QSSA est beaucoup plus proche des points expérimentaux. Cependant du point de vue chimique, il existe une probabilité assez faible de former un intermédiaire tri-moléculaire entre le CO_2 , l'époxyde et le catalyseur dans la première étape du mécanisme réactionnel (Foltran et al., 2014).

L'ensemble des valeurs RMSE des modèles détaillés et des simplifications est présenté dans le Tableau 4-9. Nous observons que le modèle représentant le mieux les données expérimentales est le mécanisme B ($RMSE_B=0,146$).

Tableau 4-9. Erreurs quadratiques moyennes normalisées (RMSE) des modèles détaillés et QSSA pour les mécanismes A, B et C

Modèle	RMSE
Mécanisme A	0,154
Mécanisme B	0,146
Mécanisme C	0,176
QSSA A	0,168
QSSA B	0,214
QSSA C	0,271

Une synthèse des paramètres cinétiques, facteur pré-exponentiel ainsi que des énergies d'activation, déterminés à partir de la modélisation est présentée dans le Tableau 4-10. Les estimations sont valables dans la gamme de conditions [50 – 100] °C, [100 – 500] kPa et [2,5 – 7,0]% mole en catalyseur.

Tableau 4-10. Résumé des paramètres cinétiques estimés

Réaction	Modèle détaillé		QSSA	
	A*	E _a (kJ.mol ⁻¹)	A*	E _a (kJ.mol ⁻¹)
Mécanisme A				
Ouverture du cycle de l'époxyde				
$EPC + CAT \rightarrow I_1$	$1,66 \times 10^{25}$	209,01	$1,24 \times 10^{21}$	183,48
Insertion du CO₂				
$I_1 + CO_{2,l} \rightarrow I_2$	$2,99 \times 10^8$	90,30	$7,42 \times 10^6$	79,75
Fermeture du cycle				
$I_2 \rightarrow CAT + EC$	$3,84 \times 10^2$	33,56	$1,49 \times 10^2$	24,31
Mécanisme B				
Activation du CO₂				
$CO_{2,l} + CAT \rightarrow I_1$	$1,28 \times 10^6$	74,63	$4,15 \times 10^{20}$	172,94
Ouverture du cycle de l'époxyde				
$I_1 + EPC \rightarrow I_2$	$8,33 \times 10^{26}$	219,21	$1,71 \times 10^{23}$	199,40
Fermeture du cycle				
$I_2 \rightarrow CAT + EC$	$2,09 \times 10^6$	58,92	$1,57 \times 10^{11}$	91,76
Mécanisme C				
Intermédiaire ter-moléculaire				
$CO_{2,l} + CAT + EPC \rightarrow I_1$	$6,92 \times 10^{22}$	186,79	$8,22 \times 10^{29}$	234,25
Fermeture du cycle				
$I_1 \rightarrow CAT + EC$	$1,046 \times 10^{17}$	130,99	$6,94 \times 10^{21}$	150,83

* Réactions unimoléculaires A [s⁻¹] – Réactions bimoléculaires A [m³.mol⁻¹.s⁻¹] – réactions tri-moléculaires [m⁶.mol⁻².s⁻¹]

Nous observons des différences considérables entre les estimations effectuées par QSSA et le modèle détaillé. Nous rappelons que l'approche QSSA utilise des équations algébriques pour

les intermédiaires au lieu des équations différentielles. Ceci introduit une erreur d'estimation importante qui est confirmée par les valeurs des RMSE présentées dans le Tableau 4-9.

Cependant le QSSA est une bonne approche pour la représentation des données expérimentales ainsi que pour l'estimation des paramètres cinétiques qui permet de diminuer les temps de calculs de l'optimisation.

VIII.8.1. Mécanisme A et B

Dans le mécanisme A et B, nous observons que, d'après les résultats la barrière énergétique la plus importante est l'ouverture de la liaison d'époxyde (étape 1), avec une énergie d'activation supérieur à 200 kJ/mol. Ceci est en accord avec plusieurs travaux présentés dans la littérature (T.-T. Wang et al., 2014), (Foltran et al., 2014), (Castro-Gómez et al., 2013) qui suggèrent cette étape comme le pas déterminant de la réaction.

L'étape suivante est l'insertion du CO₂. Dans notre étude cette réaction a été considérée comme limitant, dû à l'important rôle de la concentration du CO₂ dans le correct développement de la réaction. Bien que, les résultats montrent l comme limitante, l'insertion du CO₂ dans les deux mécanismes, présente aussi une barrière énergétique importante [$E_a > 75$ kJ/mol]. Enfin la dernière étape de formation du carbonate présente la barrière énergétique la plus faible dans les deux mécanismes.

Si l'on compare les résultats de l'ensemble des paramètres cinétiques estimés du mécanisme A et du mécanisme B, nous pouvons remarquer que la première option est beaucoup plus favorable du point de vue énergétique. Toutes les énergies d'activation du mécanisme A sont inférieures à celles obtenues par le mécanisme B. Toutefois les deux modèles représentent la tendance générale des données expérimentales.

VIII.8.2. Mécanisme C

Le mécanisme C comprend seulement deux étapes réactionnelles. En fonction des résultats, nous avons deux barrières énergétiques très importantes ($E_a > 130$ kJ/mol) qui peuvent être considérées simultanément, comme les étapes limitantes de la réaction. Cependant ces valeurs d'énergie suggèrent un mécanisme peu favorable pour la formation du produit d'intérêt. En effet, la collision de trois particules au même endroit et au même instant et avec suffisamment d'énergie pour conduire à une réaction, est un phénomène rare en comparaison d'une réaction

biomoléculaire. Ceci est cohérent avec les travaux de (Foltran et al., 2014) qui suppose la formation d'un intermédiaire tri-moléculaire peu probable.

IX. Conclusions

A l'issue d'expériences cinétiques entre l'épichlorohydrine et le CO₂ catalysée par le 2-aminopyridine, nous avons constaté l'efficacité du catalyseur pour la production du carbonate d'épichlorohydrine dans des conditions opératoires douces.

D'après l'étude cinétique nous avons observé que la température de la réaction est le paramètre le plus influent sur les taux de conversions et les rendements, suivis par la concentration du catalyseur. Ces deux paramètres ont un rôle important sur les périodes d'induction de la réaction. Lorsque la température augmente, il est possible de réduire les temps d'induction indépendamment de la concentration du catalyseur. En revanche, à basse température l'augmentation de la concentration du catalyseur a le même effet sur la réduction des temps d'induction.

Différents aspects concernant la performance de la réaction ont été observés:

- La formation du produit cristallin de dégradation du catalyseur est favorisée avec la pression du CO₂.
- La dégradation thermique du milieu réactionnel est plus rapide avec des températures et concentrations en catalyseur élevées.
- Les conditions opératoires optimales de la réaction se trouvent autour de 80 °C, 5 % mole en catalyseur et des pressions inférieures à 500 kPa.
- L'efficacité du catalyseur a été constatée dans le cas des réactions en présence des mélanges gazeux issus de méthanisation. Une teneur minimale en CO₂ de 49% vol, est nécessaire pour que la réaction puisse avoir lieu.
- La présence des impuretés gazeuses, notamment méthane et oxygène, diminuent considérablement le rendement de la réaction.

Une grande partie de l'épichlorohydrine est alors consommée pour la production des espèces secondaires. Cependant, nous avons remarqué que l'accumulation d'espèces gazeuses doit être évitée, afin d'améliorer la conversion de la réaction vers le carbonate cyclique. Pour ceci, le débit en sortie des gaz doit être supérieur à 0,7 L/min.

Le modèle mathématique linéaire issu de travaux expérimentaux et de l'analyse statistique des données, est une première approche à la représentation des données malgré les problèmes d'ajustement de la corrélation développée. La correcte représentation de la phénoménologie du système n'est faite qu'à partir d'un modèle cinétique plus complexe. Nous avons donc proposé différentes alternatives pour la modélisation de la réaction.

La cinétique de la réaction de cycloaddition est modélisée par trois mécanismes réactionnels différents. Le premier concerne l'activation époxyde/catalyseur, le second l'activation CO_2 /catalyseur et enfin le mécanisme ter-moléculaire. A partir de la démarche proposée, nous avons démontré qu'indépendamment du type de schéma cinétique utilisé, la modélisation des étapes élémentaires permet l'estimation des paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation), donnant des indices du mécanisme le plus favorable. Cette méthodologie est envisageable lorsque l'identification, l'isolement ou la quantification des espèces intermédiaires de réaction ne peut pas être effectuée.

La détermination de l'énergie d'activation des étapes élémentaires est effectuée de manière satisfaisante et est cohérente avec les travaux proposés dans la littérature. Ces résultats suggèrent l'activation de l'époxyde comme l'étape limitant de la réaction, suivi par l'insertion du CO_2 .

Les résultats de la modélisation proposée, suggèrent que le schéma ter-moléculaire est le mécanisme le moins favorable, dû à la haute barrière énergétique des deux étapes élémentaires. D'ailleurs, le mécanisme activant l'époxyde dans la première étape montre les énergies d'activation les plus faibles par rapport au mécanisme d'activation du CO_2 . Toutefois, l'ajustement des données expérimentales est correctement représenté par ces deux schémas cinétiques.

Le modèle issu de cette étude est indispensable pour la simulation du procédé dans des logiciels spécialisés du domaine de l'ingénierie chimique. Dans le chapitre 5, nous allons présenter la démarche suivie pour la simulation de la réaction à l'aide du logiciel Aspen Hysys. Le schéma cinétique retenu pour cette étude, concerne le mécanisme B, qui a été initialement proposé par le laboratoire COBRA.

Chapitre 5. Simulation de la réaction de cycloaddition sur Aspen Hysys

I. Introduction

Les chapitres précédents traitent des aspects physico-chimiques liés à la réaction de cycloaddition entre le CO₂ et les époxydes ainsi que la modélisation de l'équilibre thermodynamique, la cinétique du transfert de matière et de réaction. La maîtrise et représentation de ces phénomènes est indispensable pour la détermination de la faisabilité de la réaction à l'échelle industrielle et le dimensionnement des équipements.

Ce chapitre présente la conception préliminaire et la simulation d'une usine à l'échelle industrielle de production de carbonate d'épichlorohydrine (EC) à partir d'effluents gazeux riches en CO₂. Les modèles d'opérations unitaires disponibles dans les simulateurs des procédés chimiques sont utilisés pour la représentation de la réaction. L'ensemble des données et paramètres cinétiques de la réaction est utilisé pour la représentation du procédé dans le simulateur. De plus, une analyse de sensibilité du procédé face aux changements de conditions opératoires d'entrée et de volume de réacteur est présentée.

II. Description du procédé

Le schéma du procédé concernant la production de carbonate d'épichlorohydrine à partir d'épichlorohydrine et CO₂ est présentée sur la Figure 5-1

Figure 5-1. Le procédé est composé de trois unités :

- L'unité de production de carbonate d'épichlorohydrine
- L'unité de récupération du catalyseur
- L'unité de purification du produit final

Nous avons constaté la faisabilité des réactions en présence des mélanges gazeux issus de méthanisation. Dans le cadre de cette étude, les courants gazeux utilisés pour la réaction de cycloaddition, sont des effluents de méthanisation avec une composition minimale en CO₂ de

50%. La température de ce gaz est de 37°C à pression atmosphérique qui correspond aux conditions en sortie des digesteurs.

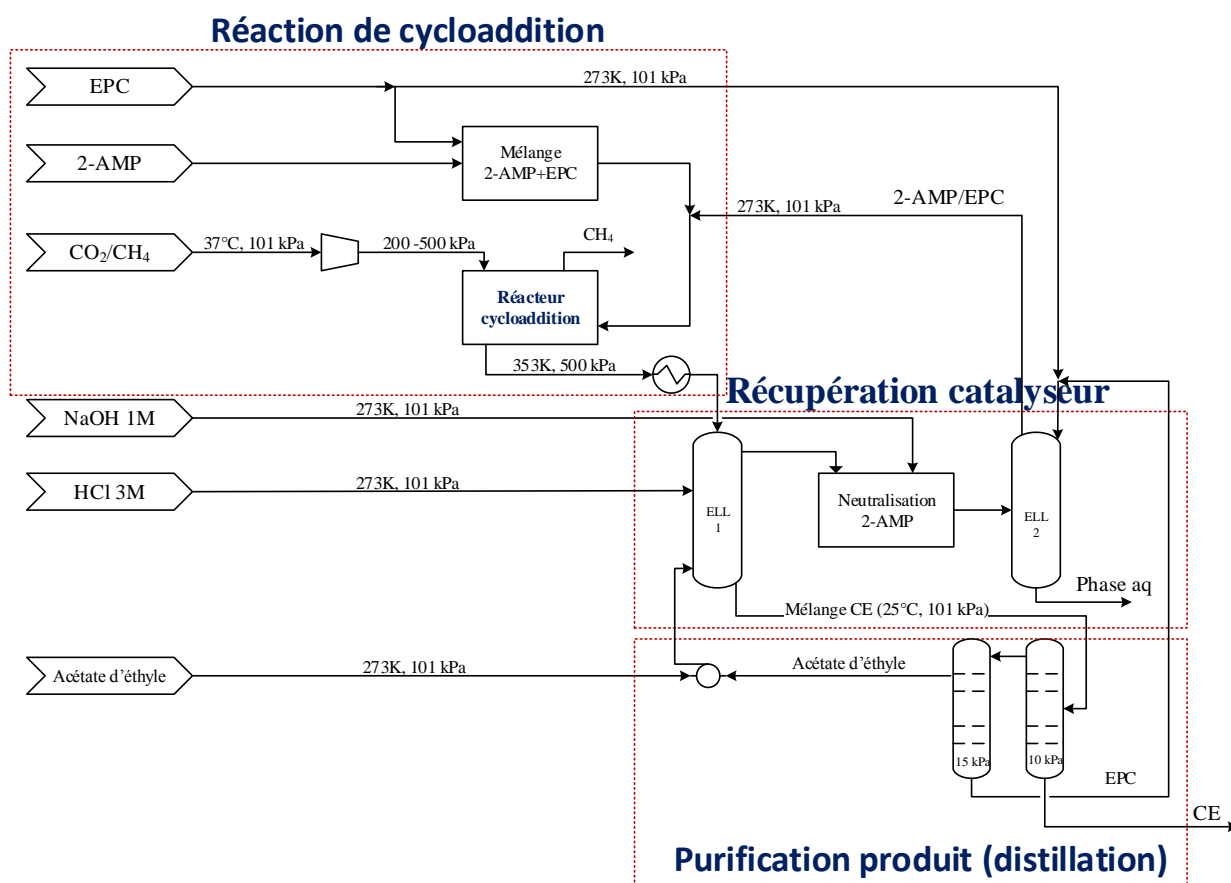


Figure 5-1. Schéma du procédé production de carbonate d'épichlorohydrine

Le gaz est ensuite comprimé à la pression de la réaction et envoyé dans le réacteur de cycloaddition chargé initialement du mélange épichlorohydrine/catalyseur. Cette unité opère en mode isotherme (à 80°C) et isobare (entre 200 et 500 kPa). La relation stœchiométrique entre l'épichlorohydrine et le CO_2 doit être maintenue à la valeur 1:1. Les gaz de sortie de la réaction, sont principalement constitués de méthane et peuvent être utilisés en cogénération.

Le mélange réactionnel est ensuite refroidi et envoyé dans l'unité de récupération du catalyseur pour effectuer une extraction liquide-liquide (ELL-1) du catalyseur en milieu acide à l'aide d'un solvant (acétate d'éthyle) et une solution diluée d'acide (HCl). La phase aqueuse qui contient le sel acide du catalyseur est ensuite envoyée dans un réacteur de neutralisation et mélangée avec une base diluée (NaOH). L'opération se produit dans des conditions de pression

atmosphérique et température ambiante. Puis, l'épichlorohydrine est utilisée pour récupérer le catalyseur dissous dans l'eau grâce à une colonne d'extraction liquide-liquide (ELL-2).

D'autre part, la phase organique est envoyée dans l'unité de purification pour séparer le carbonate d'épichlorohydrine de l'acétate d'éthyle et de l'épichlorohydrine sans réagir au travers d'une distillation à basse pression (10 kPa). Le carbonate haute pureté (>90%), est obtenu comme produit de fond de colonne. Enfin, l'acétate d'éthyle est à nouveau distillé pour le recycler dans la colonne d'extraction ELL-1 et l'épichlorohydrine est recyclé dans la colonne ELL-2.

III. Méthodes de calcul et simulation

La simulation du procédé de production et de purification du carbonate d'épichlorohydrine a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Hysys V8.6[®]. Le dimensionnement des équipements ainsi que les besoins énergétiques de chaque unité ont été déterminés.

III.1. Unité de production de carbonate d'épichlorohydrine

Les effluents gazeux des méthanisation contiennent typiquement environ entre 50 et 75% de méthane et entre 25 et 50% de CO₂ (Weiland, 2009). La simulation de la réaction est basée sur une composition type de 50% en méthane et de 50% en CO₂ du mélange à traiter. La faisabilité de la réaction en présence de ce type de mélange a été démontrée au chapitre 4. Pour cette étude, l'influence du méthane sur la cinétique de la réaction est considérée comme négligeable, toutefois la composition CH₄/CO₂ dans le courant d'entrée, modifie uniquement la quantité de CO₂ disponible pour la réaction.

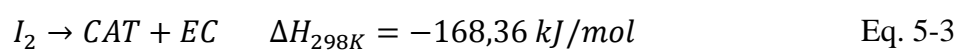
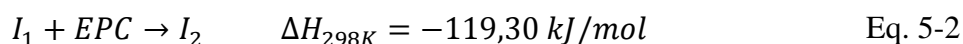
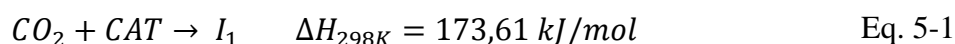
Dans l'étape de réaction, le 2-aminopyridine est initialement solubilisé dans l'épichlorohydrine dans une unité de mélange à température ambiante et pression atmosphérique. Puis, ce mélange est pompé vers le réacteur agité où il est chauffé à 80°C. Simultanément, les effluents gazeux sont comprimés à 500 kPa, puis envoyés au réacteur pour être mis en contact avec le catalyseur et le substrat. Le débit des gaz à traiter est fixé à 200 000 m³/an, qui correspondent à des effluents de digesteurs entre 100 et 700 m³ (INERIS, 2009). Le ratio molaire d'épichlorohydrine est maintenu en 1 par rapport au CO₂ envoyé dans le réacteur.

La réaction étant exothermique, elle nécessite un refroidissement continu afin de garantir une température constante dans le réacteur. Le courant liquide sortant du réacteur à 80°C est

refroidi à température ambiante et envoyé dans l'unité de récupération du catalyseur. Le mélange réactionnel est composé du carbonate, de traces d'épichlorohydrine et du catalyseur. Pour sa part, le courant de sortie gaz est composé principalement de méthane et des traces de CO₂.

La cinétique de la réaction permettant d'expliquer la réaction est basée sur les étapes élémentaires des mécanismes réactionnels développés au chapitre 4. Le schéma cinétique utilisé pour la modélisation de la réaction dans le simulateur, s'appuie sur le mécanisme d'activation du CO₂ dans la première étape avec le catalyseur (mécanisme B – Chapitre 4), qui a été proposé initialement par le laboratoire COBRA.

Les réactions décrivant la production de carbonate d'épichlorohydrine (EC) sont les suivantes :



L'enthalpie spécifique de la réaction de chaque étape élémentaire est calculée à partir de l'énergie de formation Standard :

$$\Delta H_{298K} = \sum \zeta \Delta H_f^o (\text{produits}) - \sum \zeta \Delta H_f^o (\text{réactifs}) \quad \text{Eq. 5-4}$$

ΔH_{298K} Enthalpie spécifique de la réaction à 298 K

ζ Coefficient stœchiométrique

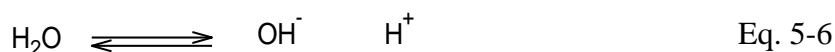
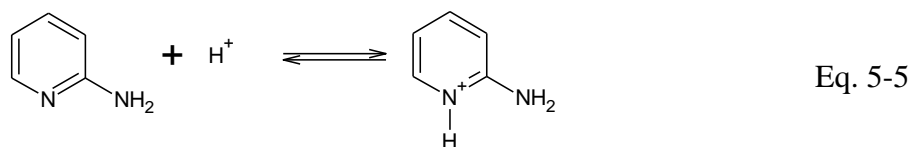
ΔH_f^o Enthalpie de formation standard

A partir des valeurs des enthalpies de réaction des étapes élémentaires, l'enthalpie de la réaction globale est estimée à 114,05 kJ/mol. Cette valeur présente les mêmes ordres de grandeurs que d'autres réactions de cycloaddition présentées dans la littérature, notamment la synthèse de carbonate de propylène ayant une enthalpie de 140 kJ/mol (North et al., 2009). De plus, les résultats expérimentaux obtenus sur le réacteur à bilan thermique RC1 Mettler confirment ces valeurs (annexe 6).

III.2. Unité de récupération du catalyseur

La récupération du catalyseur est effectuée à partir d'une extraction liquide-liquide en milieu acide à température ambiante et pression atmosphérique. Le solvant d'extraction est l'acétate d'éthyle, qui présente une bonne affinité avec le carbonate d'épichlorohydrine et l'épichlorohydrine.

La phase aqueuse est générée par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 3M à température ambiante. Une réaction acido-basique est alors observée entre le catalyseur ($pK_a=6.86$) et l'acide (Eq. 5-5 et Eq. 5-6) :



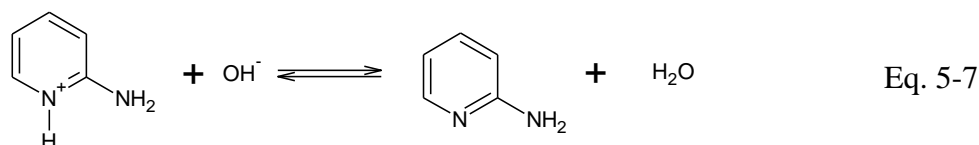
La quantité d'acide ajouté, correspond au nombre de moles de catalyseur présent dans le mélange réactionnel. Ceci est équivalent à une réaction de neutralisation où le produit final est le sel du catalyseur qui se trouve dissout dans la phase aqueuse.

La phase lourde composée du solvant, du carbonate et de l'épichlorohydrine sort en bas de la colonne d'extraction. Ce courant nécessite d'être purifié dans une colonne de distillation afin de récupérer le carbonate d'épichlorohydrine.

Une deuxième neutralisation est effectuée sur la phase aqueuse contenant le sel du catalyseur (acide conjugué). Une solution de soude (NaOH) 3M est envoyée dans le réacteur de neutralisation afin de récupérer le catalyseur dans sa forme active. La réaction se développe à température ambiante et pression atmosphérique. Le catalyseur est alors régénéré dans la phase aqueuse.

Le produit de réaction est séparé par une extraction liquide-liquide à l'aide de l'épichlorohydrine à basse température (4°C). Les analyses chimiques (GC-MS) ont confirmé la faisabilité de l'opération (annexe 7). De ce fait, le mélange est mis en contact avec l'épichlorohydrine pour favoriser la migration du catalyseur vers la phase organique et

minimiser les réactions de dégradation entre l'épichlorohydrine et l'eau. La réaction de régénération du catalyseur est présentée dans l'Eq. 5-7 :



III.3. Purification du produit

La phase lourde riche en carbonate, est envoyée dans une colonne de distillation qui opère sous vide (10 kPa). Le produit purifié est obtenu en bas de la colonne avec une pureté supérieure à 90% ce qui correspond à la pureté commerciale. Il est ensuite refroidi à température ambiante et stocké pour commercialisation. Quelques caractéristiques physico-chimiques du produit sont présentées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1. Paramètres de la simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine

Propriété	Valeur
Masse molaire (kg/kmol)	136,53
Température d'ébullition (°C)	290,1
Point d'éclair (°C)	148,6
Masse volumique (kg/m ³)	1390
Enthalpie de formation (kJ/mol)	-615

Les produits en tête de colonne sont riches en acétate d'éthyle et en épichlorohydrine. Ce mélange est envoyé dans une deuxième colonne de distillation sous vide (15 kPa) pour récupérer l'époxyde et le solvant. L'acétate d'éthyle est obtenu en tête de colonne et envoyé dans l'unité d'extraction liquide-liquide du produit de réaction principal. Pour sa part, l'épichlorohydrine est refroidie à 20°C et est utilisée dans l'étape de régénération du catalyseur comme substrat d'extraction.

III.4. Simulation du procédé

Le diagramme du procédé simulé sur Aspen Hysys est présenté sur la Figure 5-2. L'objectif du procédé est de traiter 200 000 m³/an d'effluents gazeux pour obtenir du carbonate d'épichlorohydrine avec une pureté massique supérieure à 90 %. Le procédé est conçu sur une base de fonctionnement de 7920 h/an.

Les étapes concernant la simulation du procédé sont les suivantes :

- Sélection des composés chimiques à partir des bases de données disponibles.
- Sélection du modèle thermodynamique pour la représentation des équilibres liquide/vapeur, liquide/gaz et liquide/liquide.
- Sélections des unités d'opération et des flux d'entrée et sortie.
- Spécifications des conditions opératoires d'entrée des unités.

Les bases de données d'Aspen Hysys contiennent l'information physico-chimique de certains composés utilisés dans le procédé, cependant pour ceux qui ne sont pas disponibles la spécification est effectuée à l'aide du module « Hypo Manager ». Cet outil permet de créer et ajouter des composés dans la simulation à partir de l'introduction des propriétés telles que température et pression critique, température d'ébullition, masse molaire, enthalpie de formation, structure chimique ainsi que les groupes de contribution UNIFAC de la molécule.

La modélisation de l'équilibre gaz est effectuée à partir de l'équation d'état des gaz parfaits et l'équilibre liquide avec le modèle « Universal Quasichemical » (UNIQUAC). L'estimation des paramètres d'interaction binaire du modèle d'activité est calculée à l'aide de la méthode « Universal Functional Activity Coefficient » (UNIFAC).

La simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine inclut comme équipements : un réacteur de cycloaddition, deux colonnes d'extraction liquide-liquide (une réactive et l'autre non), un réacteur de neutralisation, deux colonnes de distillation, un compresseur et un ensemble de pompes et échangeurs de chaleur. Le Tableau 5-2, présente les spécifications du procédé concernant les conditions opératoires des unités de production de carbonate d'épichlorohydrine.

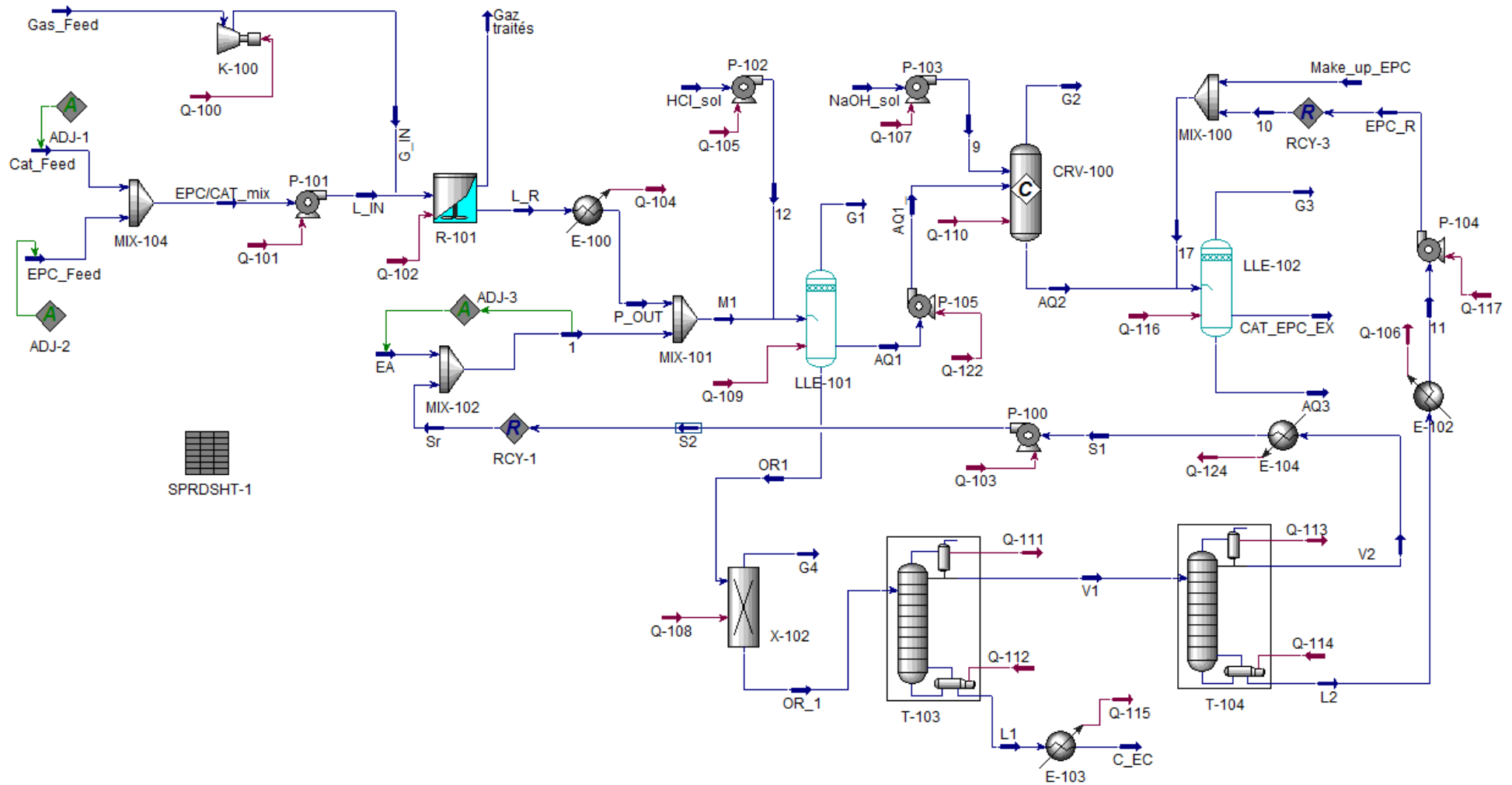


Figure 5-2. Simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine sur Aspen Hysys

Tableau 5-2. Paramètres de la simulation du procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine

Paramètre	Unité	Valeur
Spécifications		
Pureté du carbonate d'épichlorohydrine	% massique	
Débit de gaz à traiter	kg/h	28
Concentration en CO ₂	% massique	50
Fonctionnement		
Relation EPC/CO ₂	mol/mol	1
Concentration en catalyseur	% molaire	5
Temps de fonctionnement	h/an	7920
Réacteur de cycloaddition		
Température d'entrée liquide	°C	25
Température de réaction	°C	80
Pression de réaction	kPa	500
Pression partielle du CO ₂	kPa	250
Volume effectif de liquide	%	90
Unité de récupération du catalyseur		
<i>Colonne d'extraction liquide-liquide du produit</i>		
Température de fonctionnement	°C	25
Pression de fonctionnement	kPa	101,325
Relation EC/AE	mol/mol	1
Concentration HCl	M	3
Relation HCl/CAT	mol/mol	1
<i>Réacteur de neutralisation</i>		
Température de fonctionnement	°C	25
Pression de fonctionnement	kPa	101,325
Concentration NaOH	M	3
Relation CATH ⁺ /NaOH	mol/mol	1
<i>Colonne d'extraction liquide-liquide du catalyseur</i>		
Température de fonctionnement	°C	4
Pression de fonctionnement	kPa	101,325
EPC/CAT	mol/mol	min 0,04

Unité de purification du produit		
<i>Colonne de distillation EC/AE</i>		
Pression de fonctionnement	kPa	10
Nombre d'étages		10
Etage d'alimentation		4
Température du condenseur	°C	25,3
Température du rebouilleur	°C	127,7
Relation de reflux		0,2
<i>Colonne de distillation AE/EPC</i>		
Pression de fonctionnement	kPa	15
Nombre d'étages		13
Etage d'alimentation		5
Température du condenseur	°C	29,1
Température du rebouilleur	°C	64,1
Relation de reflux		0,6

AE Acétate d'éthyle, EPC épichlorohydrine, CAT catalyseur

La modélisation du réacteur de cycloaddition est effectuée avec une cinétique des étapes élémentaires, suivant une loi de puissance sur un réacteur CSTR. Pour sa part la colonne d'extraction réactive, utilise un modèle de conversion pour la représentation de la réaction acido-basique entre le catalyseur et l'acide chlorhydrique. Enfin, le réacteur de neutralisation utilise également un modèle de conversion pour la réaction entre le catalyseur protoné et la soude.

Les colonnes de distillation multi-étages sont spécifiées à l'aide des calculs préliminaires effectués par les colonnes « Shortcut ». Cet outil permet de calculer de manière non-rigoureuse des unités de distillation simple à partir des méthodes Fenske, Underwood et Kirkbride. Le premier est utilisé pour le calcul du nombre minimal d'étages, le second pour la détermination du taux de reflux et enfin, le dernier pour la localisation de l'étage d'alimentation. Les taux de reflux optimal des distillations sont fixés à 1,5 fois, le reflux minimal estimé par le « Shortcut » (McCabe et al., 2001). Les colonnes de distillation fonctionnent sous vide afin de maintenir la température des distillats et des fonds à des faibles valeurs et d'éviter ainsi la dégradation du produit et de l'épichlorohydrine.

IV. Résultats de la simulation

Environ 80% du CO₂ en entrée est converti en EC lorsque le volume du réacteur est fixé à 1m³. Les effluents gazeux en sortie du réacteur ont une composition en CO₂ d'environ 15% mole et le reste correspond à CH₄. Ce dernier peut être utilisé dans une étape postérieure de cogénération.

La pureté du carbonate d'épichlorohydrine obtenu après les étapes de séparation et purification, est de 92% ce qui est en accord avec les contraintes commerciales. Quant au catalyseur, environ 86% peut être récupéré après les étapes de séparation et régénération.

IV.1. Bilans de matière et d'énergie

Un résumé des bilans de matière ainsi que les conditions opératoires des flux du procédé, sont présentés dans les Tableau 5-3.

A partir de 28,0 kg/h d'effluents gazeux en entrée, soit 20,5 kg/h en CO₂, et 42,1 kg/h en épichlorohydrine, il est possible d'obtenir 54,5 kg/h de carbonate d'épichlorohydrine avec une pureté de 90%, après les étapes de séparation et purification.

Les bilans énergétiques par équipement ainsi que les besoins d'eau ou de vapeur de refroidissement et de vapeur chauffante sont présentés sur le Tableau 5-4 et le Tableau 5-5. Les flux de chaleur négatifs correspondent à l'énergie dégagée par le système tandis que les flux positifs indiquent l'énergie à fournir au système.

En fonction des flux de chaleur, nous observons qu'environ 15% de la dépense énergétique du procédé (distillation, pompes, compresseur), peut être couverte par la chaleur dégagée par la réaction de cycloaddition. Le reste doit être approvisionné par le réseau de distribution d'utilitaires de chaleur (vapeur chauffante).

Tableau 5-3. Bilans de matière du procédé CO₂ à carbonate d'épichlorohydrine

Courant	Gas_Feed	G_in	Cat_Feed	EPC_Feed	EPC/CAT_mix	L_IN	L_R	Gaz traités	P_OUT	EA
T (°C)	25	182	25	25	25	25,3	80	80	25	25
P (kPa)	101	500	101	101	101	600	500	500	500	101
Débit massique (kg/h)	28	28	2,147	42,1	44,25	44,25	60,54	11,70	60,54	1,696
Débit molaire (kmol/h)	0,935	0,935	0,023	0,455	0,478	0,478	0,482	0,56	0,482	0,019
<i>Fraction molaire</i>										
EPC	-	-	-	1,000	0,952	0,952	0,166	0,006	0,166	-
CO ₂	0,500	0,500	-	-	-	-	0,004	0,143	0,004	-
EC	-	-	-	-	-	-	0,765	0,000	0,765	-
2-AMP	-	-	1,000	-	0,048	0,048	0,038	-	0,038	-
CATH ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamate	-	-	-	-	-	-	0,004	-	0,004	-
Alcoolate	-	-	-	-	-	-	0,006	-	0,006	-
CH ₄	0,500	0,500	-	-	-	-	0,017	0,849	0,017	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
Courant	Sr	1	M1	HCl_sol	I2	G1	AQ1	OR1	NaOH_sol	9
T (°C)	21,47	21,74	19,66	25	24,98	25	25	25	25	25,01
P (kPa)	101	101	101	101	200	101	105	101	101	200
Débit massique (kg/h)	18,76	21,46	81,00	10,94	0,30	0,21	3,67	77,43	5,102	5,102
Débit molaire (kmol/h)	0,268	0,287	0,769	0,300	0,300	8,38E-03	0,319	0,726	0,300	0,300
<i>Fraction molaire</i>										
EPC	0,002	0,002	0,105	-	-	0,002	-	0,112	-	-
CO ₂	-	-	0,003	-	-	0,249	-	0,003	-	-
EC	-	-	0,481	-	-	-	-	0,509	-	-
2-AMP	-	-	0,023	-	-	-	0,001	0,002	-	-
CATH ⁺	-	-	-	-	-	-	0,056	-	-	-
Carbamate	-	-	0,003	-	-	-	-	-	-	-
Alcoolate	-	-	0,004	-	-	-	-	0,004	-	-
CH ₄	-	-	0,010	-	-	0,665	-	0,003	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl	0,201	0,187	0,070	1,000	1,000	0,054	0,884	0,074	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000	1,000
EA	0,797	0,811	0,301	-	-	0,030	0,059	0,293	-	-

Courant	AQ2	G2	Make_up_EPC	10	17	G3	CAT_EPC_EX	AQ3	G4	OR_1
T (°C)	25	25	25	20,14	24,18	4	4	4	25	25
P (kPa)	105	105	200	200	200	105	105	105	101	101
Débit massique (kg/h)	8,77	2,09E-03	20	4,06	24,06	0	26,98	5,848	0,127	77,30
Débit molaire (kmol/h)	0,619	9,80E-05	0,216	4,38E-02	0,259	0,00	0,298	0,581	4,38E-03	0,721
<i>Fraction molaire</i>										
EPC	-	0,001	1,000	0,999	1,000	0,063	0,872	-	-	0,112
CO ₂	-	0,103	-	-	-	0,098	-	-	0,470	-
EC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,512
2-AMP	0,023	-	-	-	-	-	0,06	0,001	-	0,003
CATH+	0,006	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alcoolate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,004
CH ₄	-	0,805	-	-	-	0,681	-	-	0,529	-
H ₂ O	0,023	0,001	-	-	-	0,002	-	0,025	-	-
HCl	0,455	0,026	-	-	-	0,064	0,005	0,479	-	0,074
NaOH	0,462	0,028	-	-	-	0,065	0,002	0,488	-	-
EA	0,030	0,037	-	0,001	-	0,019	0,061	-	-	0,295
Courant	V1	L1	V2	L2	S1	S2	Sr	11	EPC_R	C_EC
T (°C)	23,74	127,8	29,11	64,05	20	20,11	21,47	20	20,14	25
P (kPa)	10	10	15	15	15	200	101	10	200	101
Débit massique (kg/h)	22,84	54,46	18,92	4,05	18,92	18,92	18,76	4,06	4,06	54,46
Débit molaire (kmol/h)	0,312	0,409	0,268	4,38E-02	0,268	0,268	0,268	4,39E-02	4,39E-02	0,409
<i>Fraction molaire</i>										
EPC	0,143	0,089	0,002	0,999	0,002	0,002	0,002	0,999	0,999	0,088
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,004
EC	-	0,900	-	-	-	-	-	-	-	0,900
2-AMP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CATH+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001
Alcoolate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,007
CH ₄	-	0,007	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl	0,173	-	0,201	-	0,201	0,201	0,201	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EA	0,684	-	0,797	0,001	0,797	0,797	0,797	0,001	0,001	-

Tableau 5-4. Bilans d'énergie

Equipement	Réaction		Extraction liquide-liquide (LLE)		splitter			
	R-101	CRV-100	LLE-101	LLE-102	X-102			
Courant	Q-102	Q-110	Q-109	Q-116	Q-108			
Flux de chaleur (kJ/h)	-48560	4,850	5870	-1779	32,37			
Equipement	Distillation (T)				Echangeurs de chaleur (E)			
	T-103		T-104		E-102	E-100	E-103	E-104
Courant	Q-111	Q-112	Q-113	Q-114	Q-106	Q-104	Q-115	Q-124
Flux de chaleur (kJ/h)	-129500	135600	-180200	180300	-276,9	-3651	-6144	369,3
Equipement	Compresseur (k)			Pompes (P)				
	K-100	P-100	P-101	P-102	P-103	P-104	P-105	
Courant	Q-100	Q-103	Q-101	Q-105	Q-107	Q-117	Q-122	
Flux de chaleur (kJ/h)	5892	2,530	20,57	0,0401	0,682	0,850	0,438	

Tableau 5-5. Consommation d'utilitaires : eau/vapeur de refroidissement et vapeur chauffante

Equipement/courant	Eau de refroidissement (kg/h)	Vapeur de refroidissement (kg/h)	Vapeur chauffante (kg/h)
R-101 / Q-102	2322		
E-100 / Q-104	174,6		
T-103 / Q-111		58,97	
T-104 / Q-113		82,02	
E-102 - Q-102	13,24		
E-103 - Q-115	293,8		
E-104 - Q-124	17,7		
LLE-102 / Q-116	85,05		
CRV-100 / Q-110			0,0021
LLE-101 / Q-109			2,673
T-104 / Q-114			82,07
X-102 / Q-108			0,015
T-103 / Q-112			61,74
Total (kg/h)	2906	141	147

IV.2. Dimensionnement des équipements

Les caractéristiques des équipements utilisés lors de la simulation du procédé, ainsi que leurs dimensions sont présentées dans le Tableau 5-6.

Les dimensions sont calculées, pour la plupart, à l'aide du module d'évaluation et conception des équipements disponibles sur Aspen Hysys.

Tableau 5-6. Propriétés des unités de production de carbonate d'épichlorohydrine

Équipement Paramètre	P-100	P-101	P-102	P-103	P-104	P-105
Puissance (kW)	1,32	5,71	0,011	0,02	0,24	0,12
Efficacité	75	75	75	75	75	75
NPSH _{disponible} (m)	0,59	8,85	9,87	9,87	1,16	0,76
P _{entrée} (kPa)	15	101,3	101,3	101,3	15	101,3
P _{sortie} (kPa)	200	500	200	200	200	200
Équipement Paramètre	R-101	CRV-100	T-103	T-104	LLE-101	LLE-102
Diamètre (m)	0,742	0,305	0,609	0,609	0,46	0,467
Hauteur (m)	1,114	1,676	8,65	15,58	1,6	0,70
Orientation	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale
Garnissage	-	-	Anneaux Raschig	Anneaux Raschig	-	-
Pression (kPa)	500	101,3	10	15	101,3	101,3

V. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité est effectuée afin de déterminer l'effet des certains paramètres sur les variables du procédé et de cette manière identifier les conditions les plus adaptées de l'opération. Cette analyse est essentielle puisqu'elle constitue la première étape avant l'implémentation de l'analyse économique du procédé.

Nous allons présenter les résultats relatifs à trois analyses de sensibilité effectuées sur le procédé de production de carbonate d'épichlorohydrine, notamment le réacteur de cycloaddition. La variable d'analyse concerne le rendement de la réaction et le potentiel économique.

V.1. Influence de la température et du volume du réacteur

L'analyse du volume du réacteur et la température est effectuée pour une pression fixe de 500 kPa. L'évolution du rendement de la réaction en fonction de la température est évaluée pour différents volumes de réacteur. Les paramètres d'entrée de la simulation sont présentés dans le Tableau 5-7 :

Tableau 5-7. Paramètres utilisés pour l'analyse de la température et le volume du réacteur

Paramètre	Unités	Valeur
CO ₂ /EPC	mol/mol	1,01
CAT/EPC	mol/mol	0.05
Effluent gaz à traiter	kg/h	28
Débit d'entrée en CO ₂	kg/h	20,025
Débit d'entrée en EPC	kg/h	42.1
Débit d'entrée en CAT	kg/h	2,14
Pression totale	kPa	500
Pression partielle CO ₂	kPa	245

Les résultats de la simulation sont présentés dans la Figure 5-3. Nous observons que le rendement de la réaction augmente avec la température pour un volume de réacteur fixe, tel que présenté lors de l'étude cinétique du Chapitre 4. Lorsque le volume augmente une amélioration du rendement est également observée.

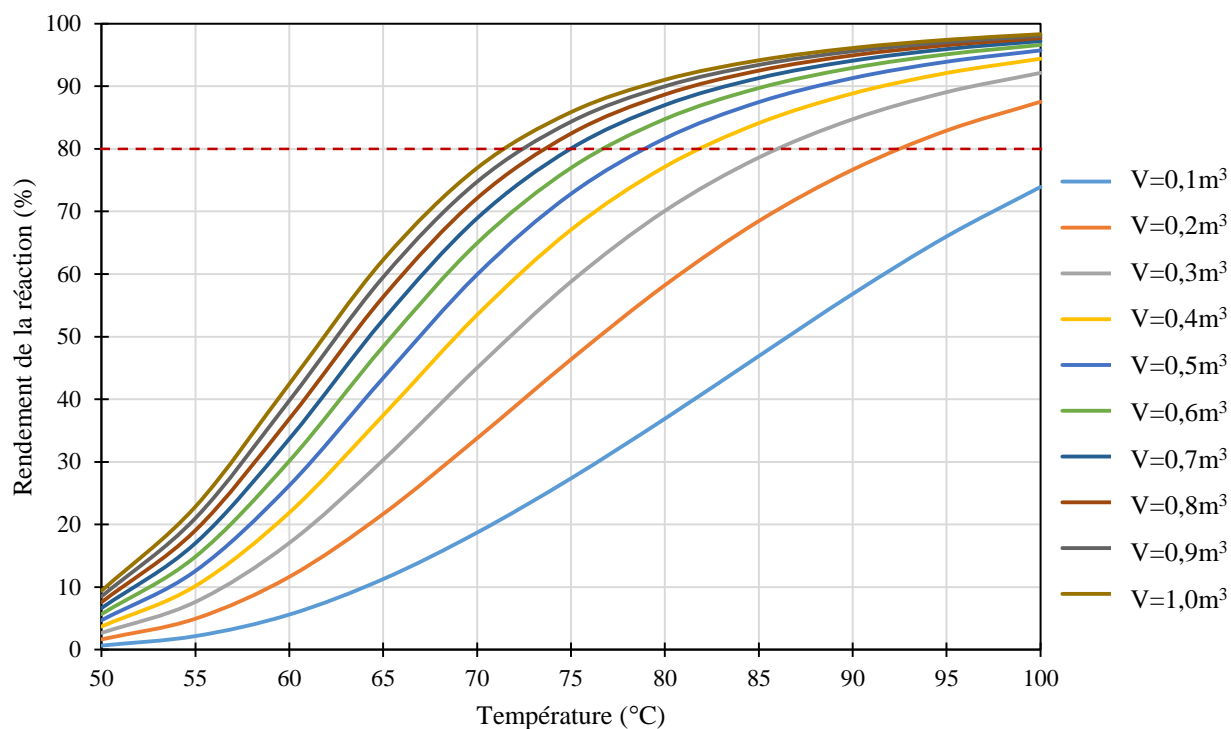


Figure 5-3. Variation du rendement en fonction de la température pour différents volumes de réacteur

En termes généraux la cinétique de la réaction est favorisée par la température. Cependant, pour une opération en continu, lorsque les débits en gaz et en liquide sont fixes, un volume de réacteur plus important peut contribuer à des temps de séjour plus élevés dans l'installation. Le dimensionnement du réacteur est alors un paramètre important pour garantir des taux de conversion et des rendements adéquats ainsi qu'une opération en amont et en aval de bas coût.

La Figure 5-4, illustre la variation du volume du réacteur avec la température pour cinq conditions de rendement [50 – 90] %. D'après les résultats, pour un rendement de réaction fixe de 80 % par exemple, un faible volume du réacteur implique une élévation de la température. La température de la réaction doit alors être augmentée à 86°C, lorsque le volume du réacteur est 0,3 m³.

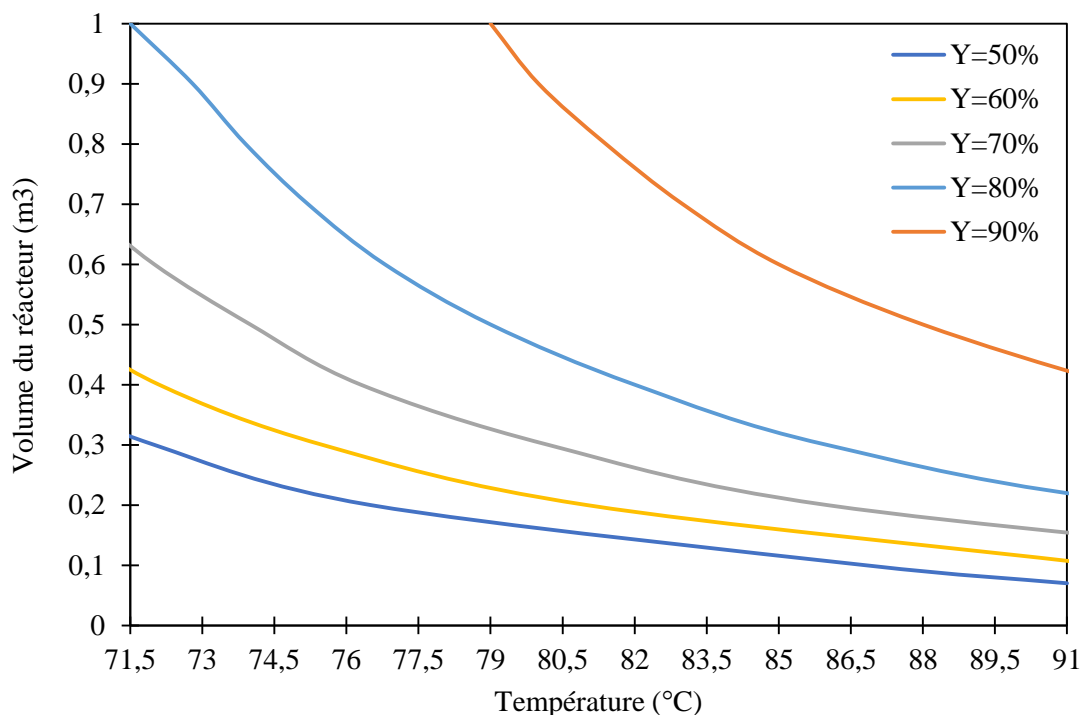


Figure 5-4. Variation du volume de réacteur avec la température

V.2. Influence du ratio molaire CO₂/EPC

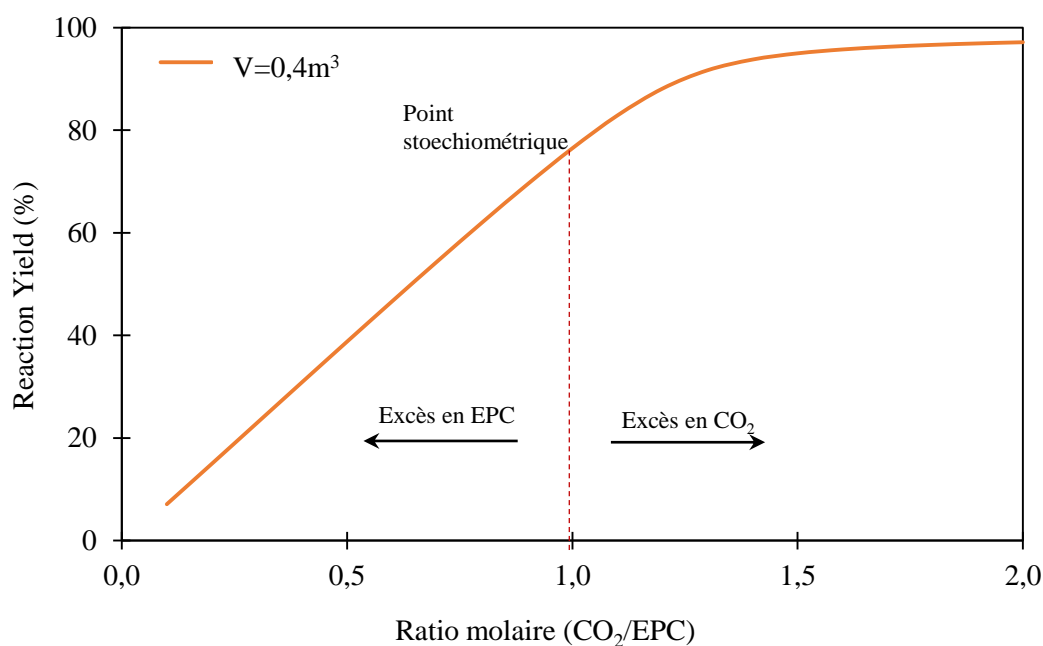
Il est important d'établir l'influence du rapport molaire entre le CO₂ et l'épichlorohydrine sur le rendement afin de choisir les meilleures conditions du procédé. Selon la réaction chimique, la proportion stœchiométrique des réactifs est de 1:1. Une mole de CO₂ réagit avec une mole d'épichlorohydrine pour former une mole de carbonate. Cependant un excès de réactifs modifie la cinétique de la réaction, et donc les taux de conversion et rendement.

Nous avons observé l'effet du ratio molaire à partir de la variation du nombre de moles en épichlorohydrine pour une quantité fixe de gaz à traiter. Le Tableau 5-8 présente les paramètres initiaux de la simulation.

Nous avons analysé l'effet de ce rapport pour un volume du réacteur établi à 0,4m³. Les résultats sont présentés dans la Figure 5-5. Lorsque, l'épichlorohydrine est en excès dans le système, des rendements inférieurs à 80% sont observés. En revanche, un surplus de CO₂ influence positivement la réaction.

Tableau 5-8. Paramètres utilisés pour l'analyse du ratio molaire

Paramètre	Unités	Valeur
CAT/EPC	mol/mol	0.05
Effluent gaz à traiter	kg/h	28
Débit d'entrée en CO ₂	kg/h	20,025
Pression totale	kPa	500
Pression partielle CO ₂	kPa	245
Température	°C	80

Figure 5-5. Variation du rendement avec le ratio molaire CO₂/EPC (V=0,4m³)

Néanmoins, une plus large quantité de CO₂ n'ayant pas réagi est observée dans les effluents de sortie du réacteur pour une augmentation du ratio molaire comme l'indique les fractions molaires en CO₂ et épichlorohydrine sur la Figure 5-6. Au contraire, lorsque le ratio molaire est inférieur à 1, il apparaît que la quantité d'épichlorohydrine en sortie augmente, mais la plupart du CO₂ réagit avant de quitter le réacteur.

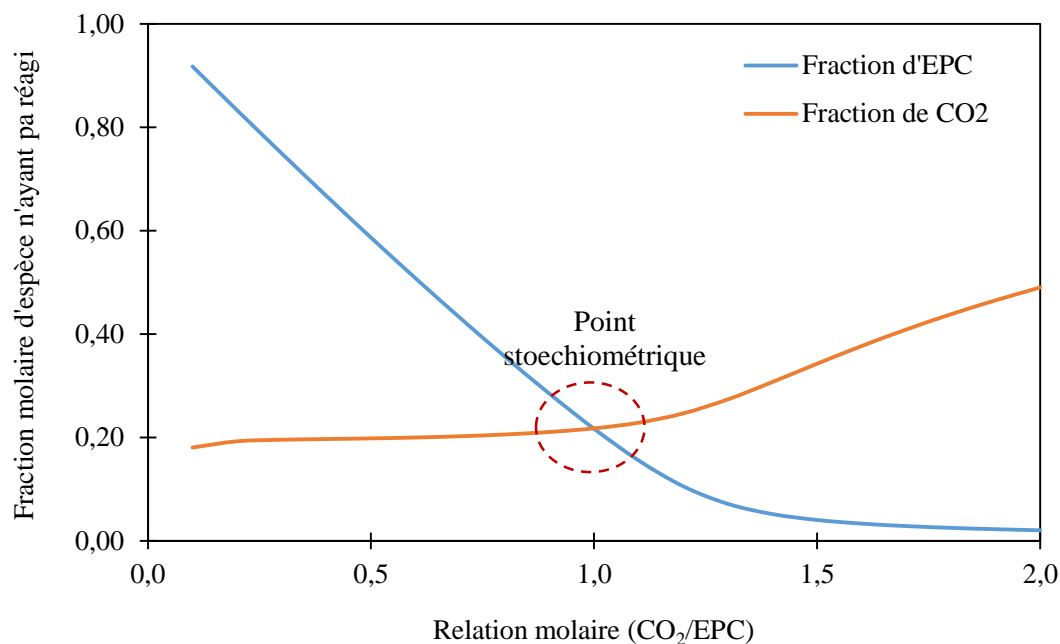


Figure 5-6. Variation de la fraction molaire en sortie avec le ratio molaire CO_2/EPC pour un volume de $V=0,4\text{m}^3$

Dans le cas des proportions stœchiométriques $\text{CO}_2/\text{épichlorohydrine}$ (1 :1), une fraction molaire d'environ 20% pour chaque espèce est retrouvée dans les effluents de sortie. Ces valeurs qui sont représentées par le point d'intersection de la Figure 5-6, se présente comme le meilleur compromis entre la quantité de CO_2 traité/rejeté et le pourcentage d'épichlorohydrine dans les effluents liquides après réaction. Ce pourcentage doit rester faible pour garantir une séparation du produit avec un coût de consommation énergétique raisonnable.

Les résultats des fractions molaires des effluents de sortie en épichlorohydrine et en CO_2 pour différents volumes de réacteur sont présentés dans les Figure 5-7 et Figure 5-8. A partir de $0,6\text{ m}^3$, les courbes ont le même comportement que celui observé sur la courbe à $1,0\text{ m}^3$. Afin de simplifier la représentation des profils les courbes $0,7$ à $0,9\text{ m}^3$ ne sont pas illustrées.

Nous remarquons que pour les faibles volumes de réacteur ($<0,2\text{ m}^3$), les proportions en CO_2 n'ayant pas réagi, présentent une tendance à peu près constante dans toute la gamme de ratio molaire étudié (environ 60 %). Dans le cas de l'épichlorohydrine, la fraction molaire diminue avec l'excès de CO_2 , mais elle reste largement élevée en comparaison avec les autres profils ($>27\%$). En revanche, lorsque le volume est supérieur à $0,2\text{ m}^3$, nous observons un changement de pente vers la proportion stœchiométrique. Ceci s'explique notamment par le temps de séjour de la phase liquide dans l'installation. Lorsque le débit en épichlorohydrine est plus faible (ratio

molaire $>1,0$), son temps de séjour dans le réacteur augmente favorisant sa conversion. Néanmoins, la quantité en CO_2 étant constante, l'épichlorohydrine ne réagit pas complètement dans ces conditions.

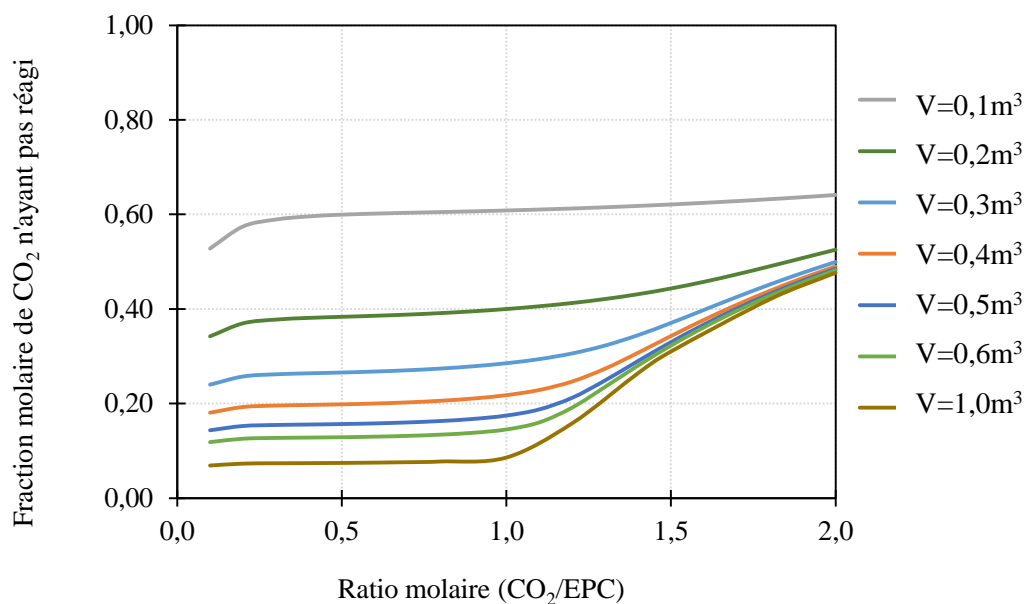


Figure 5-7. Variation de la fraction molaire en CO_2 n'ayant pas réagi en fonction du ratio molaire CO_2/EPC à différents volumes de réacteur

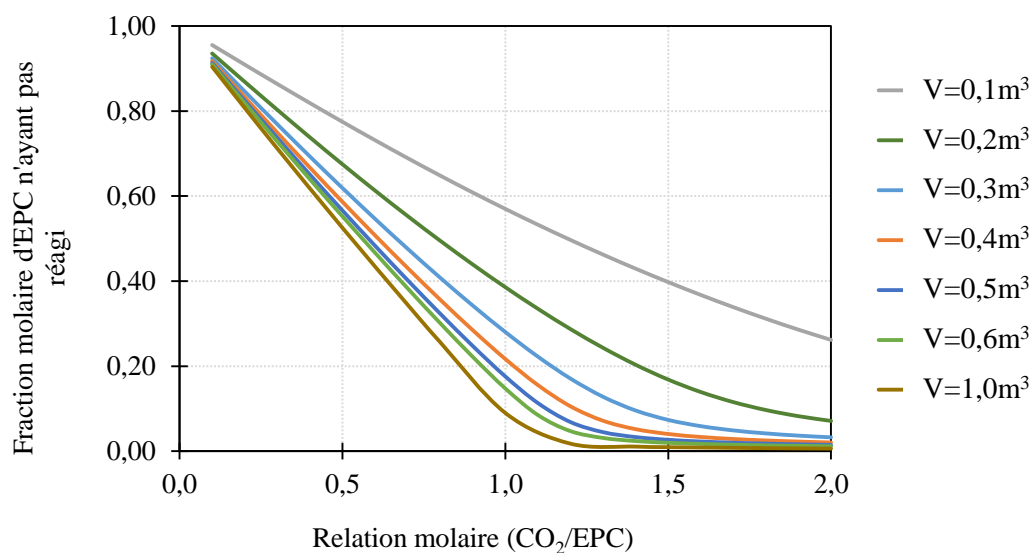


Figure 5-8. Variation de la fraction molaire en EPC n'ayant pas réagi en fonction du ratio molaire CO_2/EPC à différents volumes de réacteur

La Figure 5-9, illustre de manière plus simple la proportion d'épichlorohydrine qui peut être retrouvée dans les effluents de sortie et son temps de séjour pour différents volumes de réacteur lorsque le ratio molaire est maintenu constant.

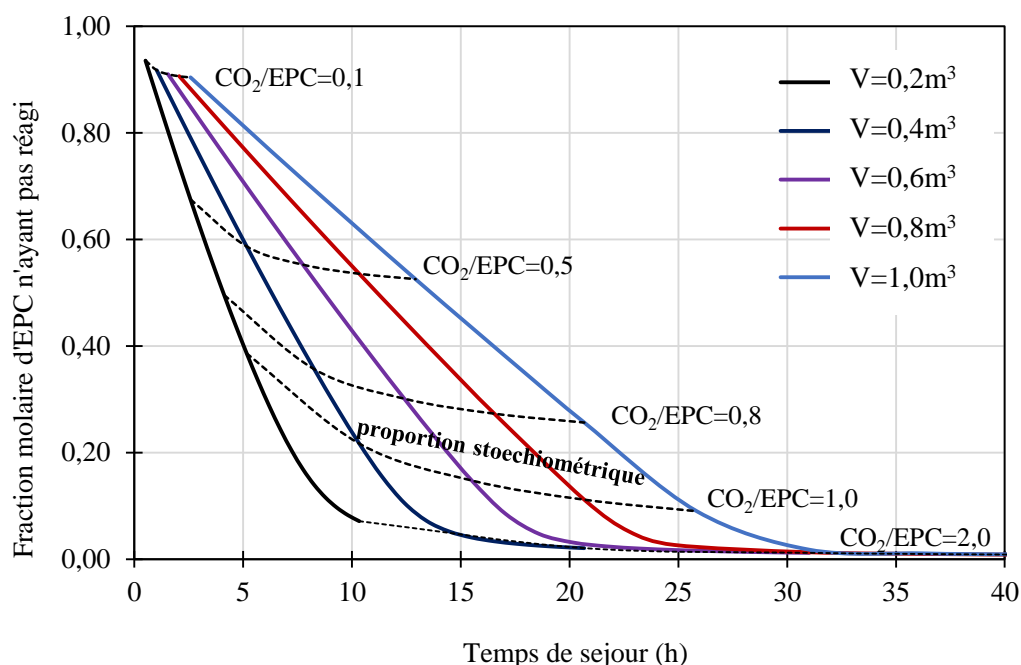


Figure 5-9. Variation de la fraction molaire en EPC n'ayant pas réagi en fonction du temps de séjour pour cinq volumes de réacteur [0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 – 1,0] m³

Pour le ratio molaire de 0,1, la fraction d'épichlorohydrine non convertie, est à peu près constante pour tous les volumes de réacteurs, étant donné ses faibles temps de séjour (<5,2 h). Lorsque, le ratio molaire se rapproche de 1,0, les temps de séjour augmentent en fonction du volume. Dans les conditions stoechiométriques, l'épichlorohydrine n'ayant pas réagi diminue d'environ 30%, quand le volume du réacteur passe de 0,2 m³ à 1,0 m³.

V.3. Influence du débit des effluents gazeux en entrée

Le débit des effluents gazeux à traiter peuvent varier en fonction des conditions des procédés en amont. L'influence de cette variation est étudiée afin d'évaluer son impact sur le rendement de la réaction. Les conditions de la simulation sont présentées dans le Tableau 5-9.

Tableau 5-9. Paramètres utilisés pour l'analyse du débit gazeux en entrée

Paramètre	Unités	Valeur
CO ₂ /EPC	mol/mol	1.01
CAT/EPC	mol/mol	0.05
Température	°C	80
Pression total	kPa	500
Pression partielle en CO ₂	kPa	250

Le débit de gaz en entrée varie sur la plage [10 - 990] kg/h avec 50% de CO₂. Le débit d'épichlorohydrine et de catalyseur sont ajustés de manière à garder constant et égal à 1 le ratio molaire de CO₂/EPC et de CAT/EPC=0,05. Par conséquent, plus le débit gazeux à traiter est important, plus le débit l'épichlorohydrine doit être important. Pour un volume fixe de réacteur, ceci a un impact sur le temps de séjour des phases liquide et gazeuse et sur la synthèse du produit d'intérêt. L'information concernant la variation des débits en CO₂, épichlorohydrine et catalyseur lors de la simulation est illustrée dans la Figure 5-10.

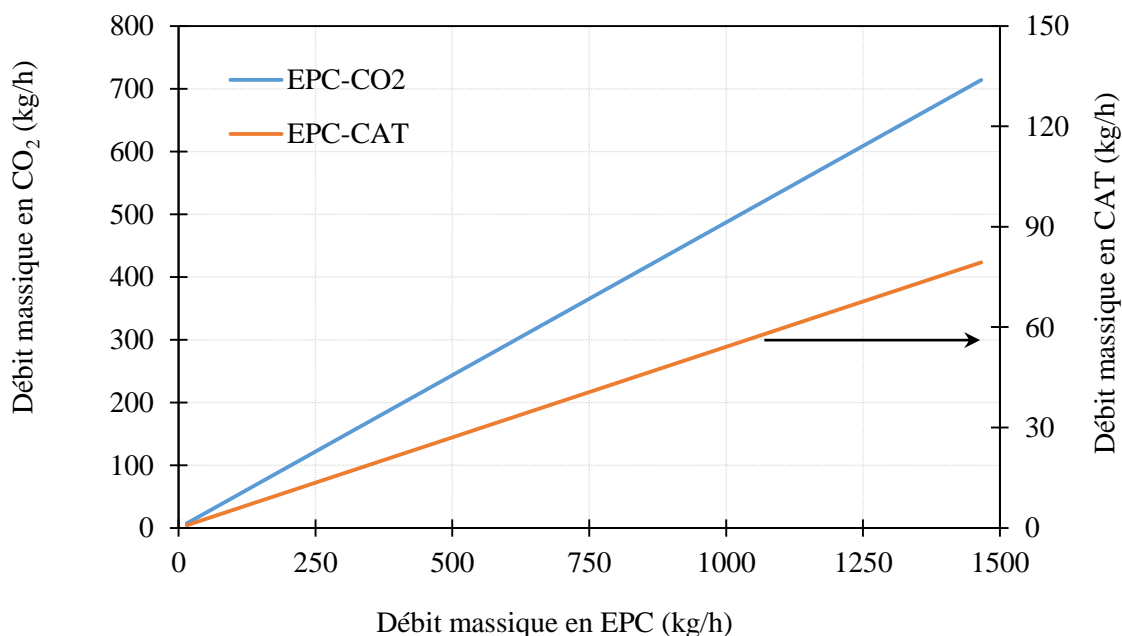


Figure 5-10. Variations des débits massiques des réactifs permettant de garantir un ratio molaire de CO₂/EPC=1,0 et de CAT/EPC=0,05

L'analyse de sensibilité tenant compte du rendement de la réaction, est effectuée pour trois volumes de réacteur différents 0,1, 0,5 et 1,0 m³. Les résultats sont présentés Figure 5-11.

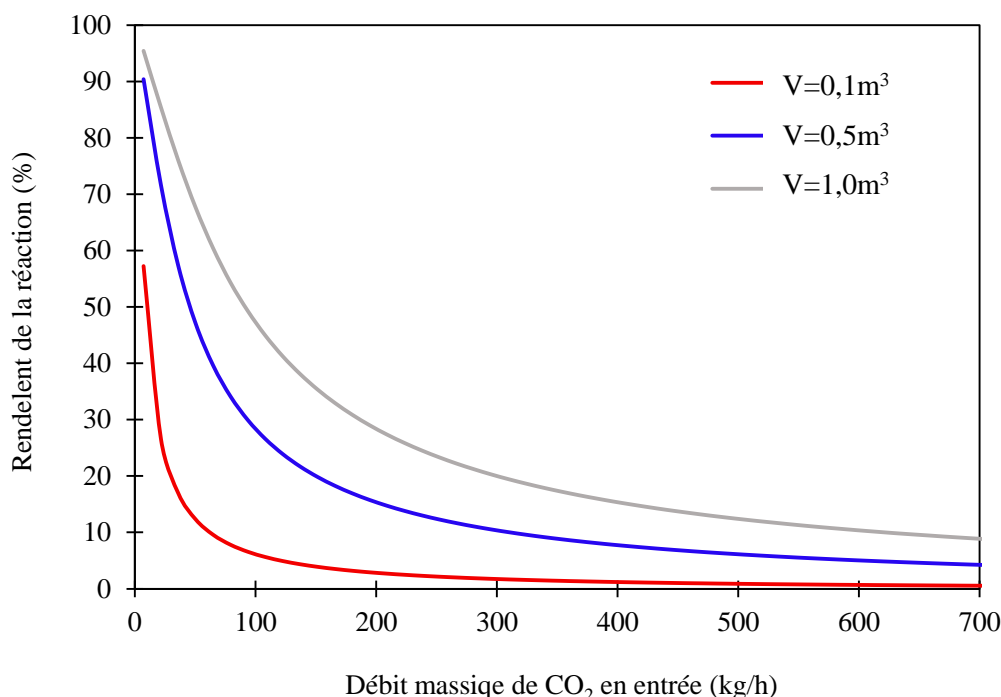


Figure 5-11. Variation du rendement de la réaction avec le débit en entrée de CO₂ pour trois volumes de réacteur

D'après les résultats de la simulation, nous constatons une diminution du rendement de la réaction lorsque le débit gazeux à traiter augmente. Ces rendements diminuent rapidement pour un débit inférieur à 100 kg/h. Au-delà de cette valeur les rendements se trouvent en dessous de 50% pour 1 m³, 27 % pour 0,5 m³ et 7 % pour 0,1 m³.

Ces résultats s'expliquent par un volume de réacteur insuffisant, lorsque le débit de gaz à traiter est plus élevé et afin de maintenir le ratio molaire constant, le débit de liquide est également important. De ce fait, les temps de séjour sont trop courts pour avoir des rendements corrects. La Figure 5-12 met en évidence ce phénomène à partir de la présentation de la variation des temps de séjour des phases liquide et gazeuse avec le débit d'entrée pour trois volumes de réacteur différents [0,1 ; 0,5 et 1,0 m³]. Plus le débit est petit, plus les temps de séjour des deux phases augmentent et vice-versa.

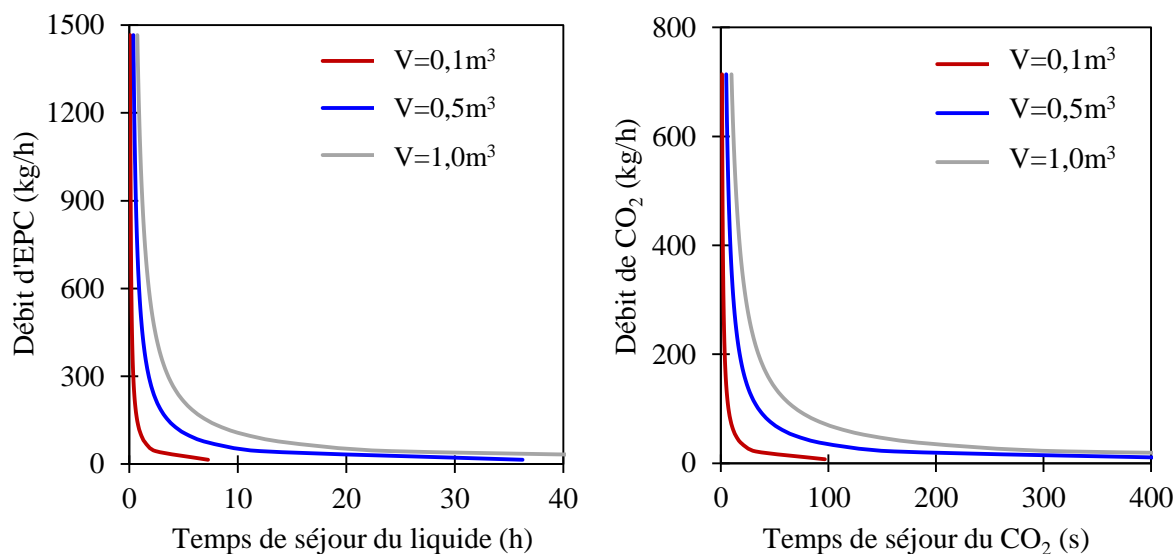
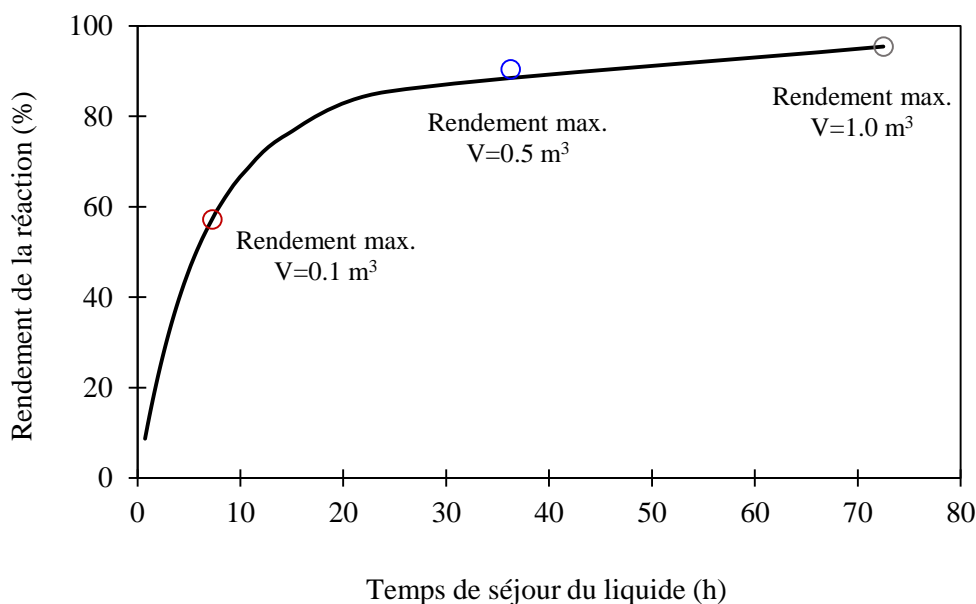


Figure 5-12. Variation des temps de séjour dans le réacteur pour le débit liquide et gazeux

Enfin, la Figure 5-13. présente l'évolution du rendement de la réaction en fonction du temps de séjour. Sur le graphique, nous avons représenté les rendements maximaux obtenus pour chaque volume de réacteur. Cette condition est obtenue lorsque le débit en gaz à traiter est minimal : 10 kg/h d'effluent gazeux, soit 7 kg/h en CO_2 ($4 \text{ m}^3/\text{h}$), et débit en épichlorohydrine de 15 kg/h ($0,01 \text{ m}^3/\text{h}$).


 Figure 5-13. Rendement de la réaction en fonction du temps de séjour du liquide dans le réacteur pour un débit en CO_2 compris entre 4 – $370 \text{ m}^3/\text{h}$ et un débit liquide entre 0,01 – $1,4 \text{ m}^3/\text{h}$

VI. Conclusions

Ce chapitre est consacré à la simulation du procédé continu de production de carbonate d'épichlorohydrine sur Aspen Hysys. Pour la représentation du procédé, les étapes de réaction, séparation et purification du produit et du catalyseur sont incluses.

Un effluent gazeux issu de méthanisation (50% CO₂, 50% CH₄) est utilisé pour la conception de la simulation. Le débit gazeux d'entrée est fixé à 28 kg/h correspondant aux flux des digesteurs avec une capacité comprise entre 100 à 700 m³. Le débit en épichlorohydrine est ajusté en fonction du CO₂, afin de garantir un ratio molaire de CO₂/EPC=1,0. La température et pression de réaction sont établies respectivement à 80°C et 500 kPa. Pour un volume de 0,5 m³, un rendement de réaction d'environ 80 % est obtenu à la sortie du réacteur.

Après la simulation des étapes de séparation et purification, nous obtenons qu'environ 99% du produit issu de réaction qui est récupéré avec une pureté de 90%. Dans le cas du catalyseur seulement 70% peut être récupéré après les étapes d'extraction et régénération.

La réaction étant exothermique, elle libère de la chaleur qui peut être récupérée et utilisée dans d'autres étapes du procédé. Cette chaleur représente environ 15% du besoin énergétique du procédé.

La simulation nous a permis d'évaluer la performance de la production de carbonate d'épichlorohydrine à partir de changements effectués sur les conditions opératoires. Nous avons identifié plusieurs aspects avec un impact important sur l'efficacité du procédé :

- Pour un rendement de réaction fixe de 80%, le volume minimal pour effectuer la réaction est de 0,4m³.
- Le ratio molaire des réactifs CO₂/EPC donnant les meilleurs rendements se trouvent autour de la proportion stœchiométrique (1:1). Dans cette valeur les quantités en CO₂ et en épichlorohydrine n'ayant pas réagi sont minimales pour un volume de réacteur compris entre [0,1 – 1] m³. Néanmoins, à partir d'un volume de 0.4m³, la proportion molaire des réactifs en sortie est inférieure à 20%, étant donné l'augmentation des temps de séjour dans le réacteur.
- Lorsque le ratio molaire CO₂/EPC est fixé aux proportions stœchiométriques, un changement du débit des effluents gazeux en entrée modifie la consommation

d'épichlorohydrine ainsi que le temps de séjour des composés dans le réacteur. Si les débits en entrée augmentent, une réduction du rendement ainsi qu'une consommation énergétique plus importante dans les opérations de séparation en aval sont observées.

La simulation du procédé constitue la première étape vers la validation de la pertinence de la production de carbonate d'épichlorohydrine à l'échelle industrielle dans le contexte énergétique actuel. Ces résultats peuvent ensuite être utilisés pour l'évaluation économique afin de déterminer le coût de production et la rentabilité du procédé.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire de thèse sont portés sur l'étude de la valorisation du CO₂ au travers d'une voie de synthèse chimique pour l'obtention de carbonates cycliques. La valorisation du CO₂ est obtenue à partir d'une réaction de cycloaddition avec des époxydes en présence du 2-Aminopyridine comme catalyseur.

Ce système catalytique innovante et plus respectueux de l'environnement, est le résultat d'une collaboration entre les laboratoires COBRA et LSPC. Dans le but d'industrialiser la réaction, une collaboration avec Veolia Recherche et Innovation (VERI) a conduit à montrer la nécessité d'une description plus détaillée.

Pour répondre à ce besoin, nous nous sommes intéressés à l'étude de la thermodynamique et aux interactions physico-chimiques des systèmes CO₂/époxyde, notamment CO₂/épichlorohydrine, afin de caractériser, d'optimiser et de modéliser la réaction. Ce système a été choisi parmi les différentes options préalablement étudiées par les groupes de chercheurs du laboratoire COBRA. Ce choix motivé par les hauts taux de conversion, les bons rendements ainsi que par les faibles coûts des réactifs, nous a permis de synthétiser en conditions de pression et température douces le carbonate d'épichlorohydrine dans un réacteur agité de type RC1.

A partir d'une analyse de l'information et des technologies existantes pour la synthèse des carbonates cycliques, nous avons démontré dans une première partie, l'existence dans la littérature d'un grand nombre de systèmes catalytiques ainsi qu'un manque de données concernant les cinétiques de réaction et de transfert de matière. Ces systèmes catalytiques nécessitent dans la plupart des cas, des espèces co-catalytiques et des solvants pour que la réaction puisse avoir lieu avec de bons rendements. D'autre part, nous avons mis en évidence les différents mécanismes réactionnels engendrés lors de la cycloaddition CO₂/époxyde. Ceux-ci dépendent de la nature du système catalytique utilisé.

La seconde partie de nos travaux s'est portée sur l'étude thermodynamique des systèmes CO₂/époxyde les plus répandus, en particulier l'oxyde de propylène, l'oxyde de styrène, le glycidol et l'épichlorohydrine, aux vus du manque crucial de travaux dans ce domaine. Nous

avons identifié qu'en absence de catalyseur, la réactivité du système CO₂-époxyde est quasiment nulle et ses interactions peuvent être étudiées à partir d'une absorption physique. Cette étude menée dans un réacteur agité de type RC1, nous a permis d'accéder de manière simple aux bilans de matière des phases liquide et gazeuse afin d'estimer la solubilité du CO₂. Un modèle thermodynamique simplifié a donc été proposé pour la détermination de la constante de la loi de Henry. Nous avons validé la méthode proposée à partir d'un système connu dans la littérature eau/CO₂. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, car les valeurs estimées sont proches de celles de la littérature. A l'issue de cette étude nous avons constaté que la solubilité du CO₂ dépend de la structure, de la polarité et des groupes de substitution de l'époxyde. Une petite taille moléculaire ainsi que le groupement C-O favorisent la dissolution du CO₂.

A partir des résultats thermodynamiques nous avons dans une troisième partie étudiée la cinétique de transfert de matière du CO₂ dans le substrat d'intérêt : l'épichlorohydrine. Pour ceci, nous avons observé l'impact de la température et de la vitesse d'agitation du liquide sur la cinétique du transfert de matière dans deux configurations : le système physique CO₂/épichlorohydrine et le système réactif CO₂/épichlorohydrine/2-aminopyridine. Les expériences ont permis :

- L'estimation des coefficients de transfert de matière de la phase liquide (k_{LA}), qui caractérise la vitesse de diffusion du CO₂ dans l'épichlorohydrine en absence de catalyseur.
- La proposition d'un modèle hydrodynamique pour un réacteur agité, permettant de calculer le k_{LA} en termes de nombres adimensionnels.
- La caractérisation du régime réactionnel au travers de la modélisation du facteur d'accélération de l'absorption chimique, lorsque le catalyseur est ajouté. La réaction est donc identifiée dans un régime cinétique contrôlé soit par la diffusion, soit par la cinétique, soit par une combinaison des deux. Ce dernier cas dépend essentiellement de la température et de la vitesse d'agitation.

La caractérisation du phénomène de transfert de matière a permis dans une quatrième partie d'étudier la cinétique de réaction entre l'épichlorohydrine, le CO₂ et le 2-aminopyridine et la construction d'un modèle cinétique permettant la compréhension et caractérisation de la réaction chimique. Nous avons donc, vérifié l'influence des conditions opératoires telles que la pression, la température, la concentration du catalyseur et la présence des impuretés dans le mélange gazeux. Dans ce dernier, nous avons constaté l'efficacité du catalyseur dans le cas de

mélanges avec un teneur en CO₂ minimale de 49% vol. En dessous de cette concentration, le catalyseur est désactivé.

Une série de suivies cinétiques effectuée avec des méthodes telles que GC, FT-IR, GC-MS, RMN et thermo-désorption pyrolyse, nous ont permis à la fois de quantifier et de caractériser le mélange réactionnel et les sous-produits de dégradation.

A partir de cette caractérisation, nous avons identifié des réactions de dégradation à basse température (<70 °C) et hautes pressions liées à la dégradation et désactivation du catalyseur (sous-produit solide). Ce produit secondaire résulte de la saturation de la phase liquide en CO₂, qui est favorisé lorsque la vitesse de transfert du gaz augmente. Ceci est constaté lorsque le mobile d'agitation utilisé est une turbine avec injection de gaz. Le phénomène de saturation puis dégradation du catalyseur, est alors minimisé en utilisant une ancre d'agitation.

De plus, à haute température (>90 °C), la dégradation thermique du milieu est observée (ouverture du cycle de l'époxyde). De ce fait, les conditions opératoires optimales ont été identifiées autour de 80 °C à des pressions inférieures à 500 kPa.

Les paramètres cinétiques tels que les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels ont été modélisés à partir de trois mécanismes réactionnels : mécanisme d'activation de l'époxyde, mécanisme d'activation du CO₂, mécanisme ter-moléculaire. Ces schémas sont bien connus dans la littérature pour la cycloaddition du CO₂ en présence des catalyseurs non-métalliques. A partir du modèle proposé, nous avons identifié l'activation de l'époxyde suivi par l'activation du CO₂ comme les étapes déterminantes de la réaction. Enfin, nous avons constaté que le mécanisme ter-moléculaire est énergétiquement moins favorable en comparaison avec les autres mécanismes.

Enfin, les données concernant la cinétique de la réaction ont été ensuite utilisées pour la simulation du procédé sur Aspen Hysys. Ceci avec pour objectif le dimensionnement et l'évaluation de la performance du procédé. Les étapes de réaction, séparation et purification du produit et du catalyseur ont été incluses dans cette étude. Les opérations de séparation et purification ont été mises en évidence lors des expériences de récupération du carbonate et du catalyseur. Nous avons identifié que la récupération du catalyseur peut être effectuée à partir d'une extraction liquide-liquide en milieu acide, une neutralisation avec une base et puis une extraction liquide-liquide avec l'épichlorohydrine comme solvant. Dans le cas du produit, il peut être récupéré par une distillation simple de la phase organique, obtenue pendant l'extraction liquide-liquide en milieu acide. Ces étapes ont été représentées dans le simulateur des procédés.

A l'issue de la simulation nous avons estimé le volume du réacteur nécessaire pour l'opération en continu ainsi que les différents besoins énergétiques du procédé. Nous avons aussi analysé la performance du procédé face au changement des conditions d'entrée telles que le ratio molaire (CO₂/épichlorohydrine) ou le débit de gaz à traiter. Cette information est essentielle pour la conception future du procédé à l'échelle industrielle.

PERSPECTIVES

Pour la suite, cette étude offre de nombreuses perspectives.

Tout d'abord, un modèle thermodynamique plus complexe prenant en compte l'effet de la pression pour la représentation de l'équilibre thermodynamique CO₂/époxyde, permettrait d'améliorer l'estimation de la constante de Henry dans toute la gamme de solubilité étudiée. Actuellement, le modèle d'équilibre utilisé n'est valable que pour les faibles pressions (<800 kPa).

L'influence du catalyseur sur la solubilité du CO₂ dans le mélange époxyde/catalyseur pourrait être examinée à basse température et à partir du protocole mis en évidence pour la mesure de la solubilité.

Le développement d'un modèle permettant de décrire le passage du régime cinétique au régime diffusionnel (« régime de transition ») pourrait simplifier et améliorer le calcul du facteur d'accélération. Ce facteur est essentiel pour la représentation du transfert de matière avec réaction dans la modélisation de la cinétique chimique.

Afin de mieux représenter l'effet de la résistance au transfert de matière dans le cas d'un mélange type issu de méthanisation ; des expériences d'absorption méthane/épichlorohydrine pourraient être envisagées dans la même gamme de conditions expérimentales étudiée. Ceci permettrait de connaître la quantité de méthane qui peut être absorbée par l'épichlorohydrine et donc corriger le coefficient de transfert de matière.

Les sous-produits observés lors des réactions avec du CO₂ pur (dégradation thermique et dégradation du catalyseur), ont été quantifiés de manière simplifiée à partir de la différence entre la quantité d'épichlorohydrine consommée et la quantité de carbonate produite. A l'aide de la caractérisation de sous-produits réalisée dans cette étude, une estimation plus précise

pourrait être effectuée afin de modéliser ces réactions. Actuellement seule une cinétique d'ordre zéro est considérée pour la représentation de la formation des sous-produits.

Le choix du mobile d'agitation du système est basé sur la limitation des réactions de dégradation à haute pression et basse température qui sont évitées avec une ancre. Cependant l'utilisation d'autres agitateurs plus performants, comme la turbine à pales avec injection de gaz, pourrait être examinée à basse pression afin de vérifier ce comportement.

De plus, le modèle utilisé pour la représentation du transfert de matière et de la réaction ne considère que l'interaction de l'épichlorohydrine et du catalyseur avec le CO₂ pur. Dans le but d'industrialiser la réaction, la modélisation des réactions secondaires dans les cas des mélanges gazeux industriels permettrait d'élargir le champ d'application du modèle.

Il est nécessaire également de prendre en compte l'effet des propriétés du produit (viscosité, masse volumique, etc.) sur le transfert de matière du CO₂ ou du mélange gazeux dans la phase liquide pendant la réaction.

Il a été mis en évidence la performance du catalyseur en présence des mélanges gazeux, en particulier pour ceux issus de méthanisation. Cependant des expériences complémentaires, notamment à des débits en sortie supérieurs à 0,7 L/min, permettraient de vérifier à la fois l'efficacité de la réaction, lorsque les quantités de gaz accumulés dans le ciel gazeux sont moindres, et les conditions opératoires sont optimales.

Actuellement, les réactions sont réalisées dans un réacteur agité fermé pour la phase liquide. Afin de mettre en évidence la performance de la réaction dans des conditions industrielles réelles, il est nécessaire de réaliser les expériences en continu. Ceci permettrait de valider le coefficient de transfert de matière et de déterminer les temps de séjours optimaux afin de les confronter avec la simulation effectuée sur Aspen Hysys.

Finalement, concernant les opérations de séparation et de récupération du catalyseur, la caractérisation et la modélisation pourraient améliorer la simulation du procédé. Enfin, l'étape suivante du projet consiste à réaliser l'intégration énergétique, le bilan de carbone et l'évaluation économique du procédé.

Références

- Abbas-Alli G. Shaikh, S.S., 1996. Organic Carbonates. *Chem. Rev.* 96, 951–976. doi:10.1021/cr950067i
- Adachi, Y., Sugie, H., 1986. A new mixing rule—modified conventional mixing rule. *Fluid Phase Equilibria* 28, 103–118. doi:10.1016/0378-3812(86)85072-5
- Adachi, Y., Sugie, H., Nakanishi, K., Lu, B.C.-Y., 1989. Density-dependent local-composition mixing rules for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 52, 83–90. doi:10.1016/0378-3812(89)80314-0
- Adelman, M.A., 2003. Comment on: R.W. Bentley, “Global oil & gas depletion”, *Energy Policy* 30 (2002) 189–205. *Energy Policy* 31, 389–390. doi:10.1016/S0301-4215(02)00077-0
- Ademe, 2010. Panorama des voies de valorisation du CO₂.
- Ademe, ENEA consulting, EReIE, 2014. Valorisation chimique du CO₂: Etat de lieux.
- Adhikari, D., Nguyen, S.T., Baik, M.-H., 2014. A computational study of the mechanism of the [(salen)Cr + DMAP]-catalyzed formation of cyclic carbonates from CO₂ and epoxide. *Chem. Commun.* 50, 2676. doi:10.1039/c3cc48769e
- Aida, T., Inoue, S., 1983. Activation of carbon dioxide with aluminum porphyrin and reaction with epoxide. Studies on (tetraphenylporphyrinato)aluminum alkoxide having a long oxyalkylene chain as the alkoxide group. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1304–1309. doi:10.1021/ja00343a038
- Alvaro, M., Baleizao, C., Carbonell, E., El Ghoul, M., García, H., Gigante, B., 2005. Polymer-bound aluminium salen complex as reusable catalysts for CO₂ insertion into epoxides. *Tetrahedron, Polymer-Supported Reagents and Catalysts: Increasingly Important Tools for Organic Synthesis* 61, 12131–12139. doi:10.1016/j.tet.2005.07.114
- Aouini, I., 2012. Captage de dioxyde de carbone en postcombustion: Application à un incinérateur de déchet industriels. INSA de Rouen, Saint Etienne du Rouvray.
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J.N., Barteau, M.A., Beckman, E.J., Bell, A.T., Bercaw, J.E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D.A., Domen, K., DuBois, D.L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D.H., Goddard, W.A., Goodman, D.W., Keller, J., Kubas, G.J., Kung, H.H., Lyons, J.E., Manzer, L.E., Marks, T.J., Morokuma, K., Nicholas, K.M., Periana, R., Que, L., Rostrup-Nielson, J., Sachtler, W.M.H., Schmidt, L.D., Sen, A., Somorjai, G.A., Stair, P.C., Stults, B.R., Tumas, W., 2001. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chem. Rev.* 101, 953–996. doi:10.1021/cr000018s
- Aresta, M. (Ed.), 2003. *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., 2007. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.* 2975–2992. doi:10.1039/B700658F
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Angelini, A., 2013a. The changing paradigm in CO₂ utilization. *J. CO₂ Util.* 3–4, 65–73. doi:10.1016/j.jcou.2013.08.001
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Angelini, A., 2013b. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. *Technological Use of CO₂*. *Chem. Rev.* 131209072807006. doi:10.1021/cr4002758
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Gianfrate, L., Pastore, C., 2003. Nb(V) compounds as epoxides carboxylation catalysts: the role of the solvent. *J. Mol. Catal. Chem.*, In honour of Prof. R. Ugo on the occasion of his 65th. Birthday 204–205, 245–252. doi:10.1016/S1381-1169(03)00305-4
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Quaranta, E., 2016. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. *J. Catal.* doi:10.1016/j.jcat.2016.04.003
- Aresta, M., Giorgio, F., 1987. Carbon dioxide as a source of carbon. *Riedel*.
- Astarita, G., 1966. Regimes of mass transfer with chemical reaction. *Ind. Eng. Chem.* 58, 18–26. doi:10.1021/ie50680a006

- Azzouz, R., COBRA, LSPC, VERI, 2013. Valorisation du dioxyde de carbone.
- Badino, A.C., Facciotti, M.C.R., Schmidell, W., 2001. Volumetric oxygen transfer coefficients (kLa) in batch cultivations involving non-Newtonian broths. *Biochem. Eng. J.* 8, 111–119. doi:10.1016/S1369-703X(01)00092-4
- Bai, D., Jing, H., Liu, Q., Zhu, Q., Zhao, X., 2009. Titanocene dichloride–Lewis base: An efficient catalytic system for coupling of epoxides and carbon dioxide. *Catal. Commun.* 11, 155–157. doi:10.1016/j.catcom.2009.09.012
- Bai, D., Nian, G., Wang, G., Wang, Z., 2013. Titanocene dichloride/KI: an efficient catalytic system for synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Appl. Organomet. Chem.* 27, 184–187. doi:10.1002/aoc.2967
- Balland, L., Estel, L., Cosmao, J.-M., Mouhab, N., 2000. A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 50, 121–135. doi:10.1016/S0169-7439(99)00057-X
- Barbarini, A., Maggi, R., Mazzacani, A., Mori, G., Sartori, G., Sartorio, R., 2003. Cycloaddition of CO₂ to epoxides over both homogeneous and silica-supported guanidine catalysts. *Tetrahedron Lett.* 44, 2931–2934. doi:10.1016/S0040-4039(03)00424-6
- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F., 2008. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem* 10, 13–30. doi:10.1039/B710561D
- Bertrand, J., 1983. Agitation de fluides viqueux: Cas de mobiles à pales, d’ancre et de barrières. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Blackmond, D.G., 2015. Kinetic Profiling of Catalytic Organic Reactions as a Mechanistic Tool. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 10852–10866. doi:10.1021/jacs.5b05841
- Borowitzka, M.A., 1999. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J. Biotechnol., Biotechnological Aspects of Marine Sponges* 70, 313–321. doi:10.1016/S0168-1656(99)00083-8
- Box, G.E.P., Hunter, J.S., Hunter, W.G., 2005. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery.* Wiley-Interscience.
- Brúder, P., Grimstvedt, A., Mejdell, T., Svendsen, H.F., 2011. CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chem. Eng. Sci.* 66, 6193–6198. doi:10.1016/j.ces.2011.08.051
- Buchard, A., Kember, M.R., Sandeman, K.G., Williams, C.K., 2010. A bimetallic iron(III) catalyst for CO₂/epoxide coupling. *Chem. Commun.* 47, 212–214. doi:10.1039/C0CC02205E
- Burk, R.M., Roof, M.B., 1993. A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene. *Tetrahedron Lett.* 34, 395–398. doi:10.1016/0040-4039(93)85085-B
- Carlson, R., 1992. *Design and optimization in organic synthesis.* Elsevier.
- Carroll, J.J., Mather, A.E., 1992. The system carbon dioxide-water and the Krichevsky-Kasarnovsky equation. *J. Solut. Chem.* 21, 607–621. doi:10.1007/BF00650756
- Carroll, J.J., Slupsky, J.D., Mather, A.E., 1991. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 1201–1209. doi:10.1063/1.555900
- Castro-Gómez, F., Salassa, G., Kleij, A.W., Bo, C., 2013. A DFT Study on the Mechanism of the Cycloaddition Reaction of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Zn(Salphen) Complexes. *Chem. – Eur. J.* 19, 6289–6298. doi:10.1002/chem.201203985
- Castro-Osma, J.A., Lara-Sánchez, A., North, M., Otero, A., Villuendas, P., 2012. Synthesis of cyclic carbonates using monometallic, and helical bimetallic, aluminium complexes. *Catal. Sci. Technol.* 2, 1021–1026. doi:10.1039/C2CY00517D
- Chang, T., Jing, H., Jin, L., Qiu, W., 2007. Quaternary onium tribromide catalyzed cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *J. Mol. Catal. Chem.* 264, 241–247. doi:10.1016/j.molcata.2006.08.089

- Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., 2004. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1794–1802. doi:10.1021/ie034232t
- Charpentier, J.-C., 1981. Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors, in: Thomas B. Drew, G.R.C., John W. Hoopes and Theodore Vermeulen (Ed.), *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, pp. 1–133.
- Chatelet, B., Joucla, L., Dutasta, J.-P., Martinez, A., Szeto, K.C., Dufaud, V., 2013. Azaphosphatranes as Structurally Tunable Organocatalysts for Carbonate Synthesis from CO₂ and Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5348–5351. doi:10.1021/ja402053d
- Cheah, W.Y., Show, P.L., Chang, J.-S., Ling, T.C., Juan, J.C., 2015. Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. *Bioresour. Technol.*, Advances in biofuels and chemicals from algae 184, 190–201. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.026
- Chen, C.-Y., Yeh, K.-L., Aisyah, R., Lee, D.-J., Chang, J.-S., 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresour. Technol.*, Special Issue: Biofuels - II: Algal Biofuels and Microbial Fuel Cells 102, 71–81. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.159
- Choppin, A.R., Rogers, J.W., 1948. The Preparation of Di-t-butyl Carbonate and t-Butyl Chlorocarbonate. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2967–2967. doi:10.1021/ja01189a040
- Clements, J.H., 2003. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 663–674. doi:10.1021/ie020678i
- Coates, G.W., Moore, D.R., 2004. Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 6618–6639. doi:10.1002/anie.200460442
- Comerford, J.W., Ingram, I.D.V., North, M., Wu, X., 2015. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chem* 17, 1966–1987. doi:10.1039/C4GC01719F
- Cooper, J.F., Myri, L., Inc, J.C.C., 1952. Catalytic process for producing alkylene carbonates.
- Cui, H., Wang, T., Wang, F., Gu, C., Wang, P., Dai, Y., 2004. Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO₂ Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7732–7739. doi:10.1021/ie049715r
- Danckwerts, P., 1970. *Gas-Liquid Reaction*. McGraw Hill Professional.
- Darensbourg, D.J., 2007. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂. *Chem. Rev.* 107, 2388–2410. doi:10.1021/cr068363q
- Darensbourg, D.J., Mackiewicz, R.M., Rodgers, J.L., Phelps, A.L., 2004. (Salen)Cr(III) Catalysts for the Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides: Role of the Initiator and Cocatalyst. *Inorg. Chem.* 43, 1831–1833. doi:10.1021/ic0352856
- Darensbourg, D.J., Yarbrough, J.C., 2002. Mechanistic aspects of the copolymerization reaction of carbon dioxide and epoxides, using a chiral salen chromium chloride catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6335–6342.
- Decortes, A., Belmonte, M.M., Benet-Buchholz, J., Kleij, A.W., 2010. Efficient carbonate synthesis under mild conditions through cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes using a Zn(salphen) catalyst. *Chem. Commun.* 46, 4580–4582. doi:10.1039/C000493F
- Doskocil, E.J., Bordawekar, S.V., Kaye, B.G., Davis, R.J., 1999. UV–Vis Spectroscopy of Iodine Adsorbed on Alkali-Metal-Modified Zeolite Catalysts for Addition of Carbon Dioxide to Ethylene Oxide. *J. Phys. Chem. B* 103, 6277–6282. doi:10.1021/jp991091t
- Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193, 257–271. doi:10.1016/S0009-2541(02)00263-2
- European Commission, 2016. Carbon capture, utilization and storage.

- F. Araujo, O. de Q., de Medeiros, J.L., Alvez, R.-M., 2014. CO₂ Utilization: A Process Systems Engineering Vision, in: Esteves, V. (Ed.), CO₂ Sequestration and Valorization. InTech.
- Fernandez Bertos, M., Simons, S., Hills, C., Carey, P., 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* 112, 193–205. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.019
- Foltran, S., Mereau, R., Tassaing, T., 2014. Theoretical study on the chemical fixation of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by ammonium and guanidinium salts. *Catal. Sci. Technol.* 4, 1585. doi:10.1039/c3cy00955f
- Fujita, S., Bhanage, B.M., Ikushima, Y., Shirai, M., Torii, K., Arai, M., n.d. Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Propylene Carbonate Using Smectite Catalysts with High Activity and Selectivity. *Catal. Lett.* 79, 95–98. doi:10.1023/A:1015396318254
- Fukuda, Y., Tanabe, K., 1973. Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorbed on Magnesium and Calcium Oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 1616–1619. doi:10.1246/bcsj.46.1616
- Fukuoka, S., Kawamura, M., Komiya, K., Tojo, M., Hachiya, H., Hasegawa, K., Aminaka, M., Okamoto, H., Fukawa, I., Konno, S., 2003. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chem.* 5, 497–507. doi:10.1039/B304963A
- Gao, J., Song, Q.-W., He, L.-N., Liu, C., Yang, Z.-Z., Han, X., Li, X.-D., Song, Q.-C., 2012. Preparation of polystyrene-supported Lewis acidic Fe(III) ionic liquid and its application in catalytic conversion of carbon dioxide. *Tetrahedron* 68, 3835–3842. doi:10.1016/j.tet.2012.03.048
- Goupy, J., Creighton, L., 2006. Introduction aux plans d'expériences, 3e édition. ed. Dunod.
- Grenet, J., Legendre, B., 2010. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).
- Hammond, P., 2014. Method and compositions for capturing carbon dioxide. WO2014033456 A1.
- Han, L., Li, H., Choi, S.-J., Park, M.-S., Lee, S.-M., Kim, Y.-J., Park, D.-W., 2012. Ionic liquids grafted on carbon nanotubes as highly efficient heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates. *Appl. Catal. Gen.* 429–430, 67–72. doi:10.1016/j.apcata.2012.04.008
- Han, S.J., Lin, H.M., Chao, K.C., 1988. Vapor-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 43, 2327–2367. doi:10.1016/0009-2509(88)85170-4
- Harstad, K.G., Miller, R.S., Bellan, J., 1997. Efficient high-pressure state equations. *AIChE J.* 43, 1605–1610. doi:10.1002/aic.690430624
- He, Q., O'Brien, J.W., Kitselman, K.A., Tompkins, L.E., Curtis, G.C.T., Kerton, F.M., 2014. Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides using ionic liquids and related catalysts including choline chloride–metal halide mixtures. *Catal. Sci. Technol.* doi:10.1039/C3CY00998J
- Hibbert, D.B., 1993. Genetic algorithms in chemistry. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 19, 277–293. doi:10.1016/0169-7439(93)80028-G
- Hills, C., 1997. Hazardous waste treatment. WO1997013735 A1.
- Huang, J.-W., Shi, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh₃/PhOH. *J. Org. Chem.* 68, 6705–6709. doi:10.1021/jo0348221
- Huang, T., Fang, L., Li, Y., He, H., Wang, L., Zhang, J., 2015. Mechanism of fixation of CO₂ with an epoxide catalyzed by ZnBr₂ and a choline chloride co-catalyst: a DFT study. *RSC Adv* 5, 54266–54274. doi:10.1039/C5RA05544J
- Hunt, S.E., Jones, J.I., Lindsey, A.S., Killoh, D.C., Turner, H.S., 1958. 639. Mechanism of the Kolbe–Schmitt reaction. Part II. Influence of the alkali metal. *J Chem Soc* 0, 3152–3160. doi:10.1039/JR9580003152
- Huron, M.-J., Vidal, J., 1979. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 3, 255–271. doi:10.1016/0378-3812(79)80001-1
- IEA, 2016. Key world energy statistics.
- IEA, 2015. Energy and climate change.

- IEA, 2014. CCS 2014: What lies in store for CCS?
- IEA, 2013. CO₂ emissions from fuel combustion highlights. IEA Statistics.
- INERIS, 2010. Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂.
- INERIS, 2009. Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation.
- Jacobsen, E.N., 2000. Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions. *Acc. Chem. Res.* 33, 421–431. doi:10.1021/ar960061v
- Jagtap, S.R., Bhanushali, M.J., Panda, A.G., Bhanage, B.M., 2006. Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides using alkali metal halide supported liquid phase catalyst. *Catal. Lett.* 112, 51–55. doi:10.1007/s10562-006-0163-2
- Jagtap, S.R., Raje, V.P., Samant, S.D., Bhanage, B.M., 2007. Silica supported polyvinyl pyridine as a highly active heterogeneous base catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *J. Mol. Catal. Chem.* 266, 69–74. doi:10.1016/j.molcata.2006.10.033
- Jin, L., Jing, H., Chang, T., Bu, X., Wang, L., Liu, Z., 2007. Metal porphyrin/phenyltrimethylammonium tribromide: High efficient catalysts for coupling reaction of CO₂ and epoxides. *J. Mol. Catal. Chem.* 261, 262–266. doi:10.1016/j.molcata.2006.06.011
- Jing, H., Chang, T., Jin, L., Wu, M., Qiu, W., 2007. Ruthenium Salen/phenyltrimethylammonium tribromide catalyzed coupling reaction of carbon dioxide and epoxides. *Catal. Commun.* 8, 1630–1634. doi:10.1016/j.catcom.2006.12.027
- Jutz, F., Andanson, J.-M., Baiker, A., 2011. Ionic Liquids and Dense Carbon Dioxide: A Beneficial Biphasic System for Catalysis. *Chem. Rev.* 111, 322–353. doi:10.1021/cr100194q
- Kaur, R., Machiraju, R., Nigam, K.D.P., 2007. Agitation Effects in a Gas-Liquid-Liquid Reactor System: Methyl Ethyl Ketazine Production. *Int. J. Chem. React. Eng.* 5. doi:10.2202/1542-6580.1401
- Kawanami, H., Sasaki, A., Matsui, K., Ikushima, Y., 2003. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system. *Chem. Commun.* 896–897. doi:10.1039/b212823c
- Kember, M.R., Buchard, A., Williams, C.K., 2010. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation. *Chem. Commun.* 47, 141–163. doi:10.1039/C0CC02207A
- Kihara, N., Hara, N., Endo, T., 1993. Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. *J. Org. Chem.* 58, 6198–6202. doi:10.1021/jo00075a011
- King, M.B., Bott, T.R., 2012. *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*. Springer Science & Business Media.
- Kinoshita, S., Kotato, M., Sakata, Y., Ue, M., Watanabe, Y., Morimoto, H., Tobishima, S., 2008. Effects of cyclic carbonates as additives to γ -butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells. *J. Power Sources* 183, 755–760. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.035
- Kolbe, H., 1860. Ueber Synthese der Salicylsäure. *Ann. Chem. Pharm.* 113, 125–127. doi:10.1002/jlac.18601130120
- Krafft, P., Gilbeau, P., Balthasart, D., Boulos, N., 2013. Epichlorohydrin, manufacturing process and use. US8399692 B2.
- Kurihara, K., Tochigi, K., Kojima, K., 1987. Mixing rule containing regular-solution and residual excess free energy. *J. Chem. Eng. Jpn.* 20, 227–231. doi:10.1252/jcej.20.227
- Kuwahara, Y., Yamashita, H., 2013. A new catalytic opportunity for waste materials: Application of waste slag based catalyst in CO₂ fixation reaction. *J. CO₂ Util.* 1, 50–59. doi:10.1016/j.jcou.2013.03.001
- Kwak, T.Y., Mansoori, G.A., 1986. Van der waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modelling. *Chem. Eng. Sci.* 41, 1303–1309. doi:10.1016/0009-2509(86)87103-2

- Le Quéré, C., Moriarty, R., Andrew, R.M., Canadell, J.G., Sitch, S., Korsbakken, J.I., Friedlingstein, P., Peters, G.P., Andres, R.J., Boden, T.A., Houghton, R.A., House, J.I., Keeling, R.F., Tans, P., Arneeth, A., Bakker, D.C.E., Barbero, L., Bopp, L., Chang, J., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Fader, M., Feely, R.A., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Ilyina, T., Jain, A.K., Kato, E., Kitidis, V., Klein Goldewijk, K., Koven, C., Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lenton, A., Lima, I.D., Metzl, N., Millero, F., Munro, D.R., Murata, A., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S., Nojiri, Y., O'Brien, K., Olsen, A., Ono, T., Pérez, F.F., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Rödenbeck, C., Saito, S., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Steinhoff, T., Stocker, B.D., Sutton, A.J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., van Heuven, S., Vandemark, D., Viovy, N., 2015. Global Carbon Budget 2015. *Earth Syst. Sci. Data* 7, 349–396. doi:10.5194/essd-7-349-2015
- Learidi, R., 2007. Genetic algorithms in chemistry. *J. Chromatogr. A, Data Analysis in Chromatography* 1158, 226–233. doi:10.1016/j.chroma.2007.04.025
- Lewis, W.K., Whitman, W.G., 1924. Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* 16, 1215–1220. doi:10.1021/ie50180a002
- Li, B., Duan, Y., Luebke, D., Morreale, B., 2013. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Appl. Energy* 102, 1439–1447. doi:10.1016/j.apenergy.2012.09.009
- Li, F., Xia, C., Xu, L., Sun, W., Chen, G., 2003. A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides. *Chem. Commun.* 2042. doi:10.1039/b305617a
- Li, H., Li, L., Nguyen, T., Rochelle, G.T., Chen, J., 2013. Characterization of Piperazine/2-Aminomethylpropanol for Carbon Dioxide Capture. *Energy Procedia* 37, 340–352. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.120
- Li, L., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., 2013. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel* 108, 112–130. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.022
- Li, Y., Zheng, D., Dong, L., Xiong, B., 2014. Solubilities of carbon dioxide in 2-methoxyethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate and 3-methoxybutyl acetate. *J. Chem. Thermodyn.* 74, 126–132. doi:10.1016/j.jct.2014.01.019
- Liang, S., Liu, H., Jiang, T., Song, J., Yang, G., Han, B., 2011. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides over cellulose/KI. *Chem. Commun.* 47, 2131–2133. doi:10.1039/C0CC04829A
- Lichtenwalter, A., Justin, C., 1956. Catalytic process for producing alkylene carbonates. US2773070 A.
- Liu, Q., Wu, L., Jackstell, R., Beller, M., 2015. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nat. Commun.* 6, 5933. doi:10.1038/ncomms6933
- Lu, X.-B., He, R., Bai, C.-X., 2002. Synthesis of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture in the presence of bifunctional catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* 186, 1–11. doi:10.1016/S1381-1169(01)00442-3
- Lu, X.-B., Liang, B., Zhang, Y.-J., Tian, Y.-Z., Wang, Y.-M., Bai, C.-X., Wang, H., Zhang, R., 2004a. Asymmetric Catalysis with CO₂: Direct Synthesis of Optically Active Propylene Carbonate from Racemic Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3732–3733. doi:10.1021/ja049734s
- Lu, X.-B., Zhang, Y.-J., Jin, K., Luo, L.-M., Wang, H., 2004b. Highly active electrophile–nucleophile catalyst system for the cycloaddition of CO₂ to epoxides at ambient temperature. *J. Catal.* 227, 537–541. doi:10.1016/j.jcat.2004.07.018
- Luo, M., Zhang, X.-H., Darensbourg, D.J., 2015. An Examination of the Steric and Electronic Effects in the Copolymerization of Carbonyl Sulfide and Styrene Oxide. *Macromolecules* 48, 6057–6062. doi:10.1021/acs.macromol.5b01427
- Luo, R., Zhou, X., Fang, Y., Ji, H., 2015. Metal- and solvent-free synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ in the presence of graphite oxide and ionic liquid under mild conditions: A kinetic study. *Carbon* 82, 1–11. doi:10.1016/j.carbon.2014.10.004

- Mansoori, G.A., Ely, J.F., 1985. Statistical mechanical theory of local compositions. *Fluid Phase Equilibria* 22, 253–275. doi:10.1016/0378-3812(85)87026-6
- Marmitt, S., Gonçalves, P.F.B., 2015. A DFT study on the insertion of CO₂ into styrene oxide catalyzed by 1-butyl-3-methyl-Imidazolium bromide ionic liquid. *J. Comput. Chem.* 36, 1322–1333. doi:10.1002/jcc.23930
- Martin Lísal, W.R.S., 2004. Analysis of Henry's constant for carbon dioxide in water via Monte Carlo simulation. *Fluid Phase Equilibria* 226, 161–172. doi:10.1016/j.fluid.2004.06.062
- Mathias, P.M., Copeman, T.W., 1983. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria* 13, 91–108. doi:10.1016/0378-3812(83)80084-3
- McCabe, W.J., Smith, J., Harriott, P., 2001. *Unit Operations of Chemical Engineering*, sixth. ed. McGraw Hill, Boston.
- McClellan, P.P., 1959. Catalytic process for producing alkylene carbonates. US2873282 A.
- Meléndez, J., North, M., Pasquale, R., 2007. Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric Pressure Carbon Dioxide Using Exceptionally Active Aluminium(salen) Complexes as Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3323–3326. doi:10.1002/ejic.200700521
- Meléndez, J., North, M., Villuendas, P., Young, C., 2011. One-component bimetallic aluminium(salen)-based catalysts for cyclic carbonate synthesis and their immobilization. *Dalton Trans.* 40, 3885. doi:10.1039/c0dt01196g
- Metcalfe, I.S., North, M., Pasquale, R., Thursfield, A., 2010. An integrated approach to energy and chemicals production. *Energy Environ. Sci.* 3, 212–215. doi:10.1039/B918417A
- Metcalfe, I.S., North, M., Villuendas, P., 2013. Influence of reactor design on cyclic carbonate synthesis catalysed by a bimetallic aluminium(salen) complex. *J. CO₂ Util.* 2, 24–28. doi:10.1016/j.jcou.2013.07.001
- Mollerup, J., 1986. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. *Fluid Phase Equilibria* 25, 323–327. doi:10.1016/0378-3812(86)80007-3
- Moore, D.R., Cheng, M., Lobkovsky, E.B., Coates, G.W., 2003. Mechanism of the Alternating Copolymerization of Epoxides and CO₂ Using β -Diiminate Zinc Catalysts: Evidence for a Bimetallic Epoxide Enchainment. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 11911–11924. doi:10.1021/ja030085e
- Neveux, T., 2013. Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique (Thèse). Université de Lorraine.
- North, M., Pasquale, R., 2009. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2946–2948. doi:10.1002/anie.200805451
- North, M., Pasquale, R., Young, C., 2010a. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem.* 12, 1514–1539. doi:10.1039/C0GC00065E
- North, M., Pasquale, R., Young, C., 2010b. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem.* 12, 1514. doi:10.1039/c0gc00065e
- North, M., Villuendas, P., Young, C., 2012. Inter- and intramolecular phosphonium salt cocatalysis in cyclic carbonate synthesis catalysed by a bimetallic aluminium(salen) complex. *Tetrahedron Lett.* 53, 2736–2740. doi:10.1016/j.tetlet.2012.03.090
- North, M., Villuendas, P., Young, C., 2009. A Gas-Phase Flow Reactor for Ethylene Carbonate Synthesis from Waste Carbon Dioxide. *Chem. – Eur. J.* 15, 11454–11457. doi:10.1002/chem.200902436
- North, M., Wang, B., Young, C., 2011. Influence of flue gas on the catalytic activity of an immobilized aluminium(salen) complex for cyclic carbonate synthesis. *Energy Environ. Sci.* 4, 4163–4170. doi:10.1039/C1EE01074C
- Olajire, A.A., 2013. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *J. CO₂ Util.* 3–4, 74–92. doi:10.1016/j.jcou.2013.10.004
- Olajire, A.A., 2010. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies 7th

- International Conference on Sustainable Energy Technologies 35, 2610–2628. doi:10.1016/j.energy.2010.02.030
- Omae, I., 2012. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. *Coord. Chem. Rev.* 256, 1384–1405. doi:10.1016/j.ccr.2012.03.017
- Ono, F., Qiao, K., Tomida, D., Yokoyama, C., 2007. Rapid synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides under microwave irradiation with controlled temperature and pressure. *J. Mol. Catal. Chem.* 263, 223–226. doi:10.1016/j.molcata.2006.08.037
- Orbey, H., Sandler, S.I., 1998. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. Cambridge University Press.
- Paddock, R.L., Nguyen, S.T., 2004. Chiral (salen)Cr(III) catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. Electronic supplementary information (ESI) available: general experimental procedures and analytical data for new compounds. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b401543f/>. *Chem. Commun.* 1622. doi:10.1039/b401543f
- Paddock, R.L., Nguyen, S.T., 2001. Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11498–11499. doi:10.1021/ja0164677
- Panagiotopoulos, A.Z., Reid, R.C., 1986. New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric Systems, in: *Equations of State*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 571–582.
- Patwardhan, A.W., Joshi, J.B., 1998. Design of stirred vessels with gas entrained from free liquid surface. *Can. J. Chem. Eng.* 76, 339–364. doi:10.1002/cjce.5450760303
- Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59–64. doi:10.1021/i160057a011
- Peng, J., Deng, Y., 2001. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New J. Chem.* 25, 639–641. doi:10.1039/B008923K
- Peppel, W.J., 1958. Preparation and properties of the alkylene carbonates. *Ind. Eng. Chem.* 50, 767–770.
- Pérez, E.R., Santos, R.H.A., Gambardella, M.T.P., de Macedo, L.G.M., Rodrigues-Filho, U.P., Launay, J.-C., Franco, D.W., 2004. Activation of Carbon Dioxide by Bicyclic Amidines. *J. Org. Chem.* 69, 8005–8011. doi:10.1021/jo049243q
- Perisanu, S.T., 2001. Estimation of Solubility of Carbon Dioxide in Polar Solvents. *J. Solut. Chem.* 30, 183–192. doi:10.1023/A:1005256711492
- Pescarmona, P.P., Taherimehr, M., 2012. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catal. Sci. Technol.* 2, 2169–2187. doi:10.1039/C2CY20365K
- Poling, B.J., Prausnitz, J., O'Connell, J., 2006. *The properties of gases and liquids*, 5th ed. McGraw Hill Professional.
- Ponsot, C., 2012. Le stockage massif de l'énergie.
- Qu, J., Cao, C.-Y., Dou, Z.-F., Liu, H., Yu, Y., Li, P., Song, W.-G., 2012. Synthesis of Cyclic Carbonates: Catalysis by an Iron-Based Composite and the Role of Hydrogen Bonding at the Solid/Liquid Interface. *ChemSusChem* 5, 652–655. doi:10.1002/cssc.201100839
- Quadrelli, E.A., Centi, G., Duplan, J.-L., Perathoner, S., 2011. Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential. *ChemSusChem* 4, 1194–1215. doi:10.1002/cssc.201100473
- Ramidi, P., Sullivan, S.Z., Gartia, Y., Munshi, P., Griffin, W.O., Darsey, J.A., Biswas, A., Shaikh, A.U., Ghosh, A., 2011. Catalytic Cyclic Carbonate Synthesis Using Epoxide and Carbon Dioxide: Combined Catalytic Effect of Both Cation and Anion of an Ionic Cr^V(O) Amido Macrocylic Complex. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7800–7807. doi:10.1021/ie2003939

- Ramin, M., van Vegten, N., Grunwaldt, J.-D., Baiker, A., 2006. Simple preparation routes towards novel Zn-based catalysts for the solventless synthesis of propylene carbonate using dense carbon dioxide. *J. Mol. Catal. Chem.* 258, 165–171. doi:10.1016/j.molcata.2006.05.041
- RECORD, (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchet et l'Environnement), 2014. Les filières de valorisation du CO₂.
- Rescalli, C., 1994. Process for synthesizing urea from ammonia and carbon dioxide, with total carbon dioxide conversion. EP0614883 (A1).
- Roizard, C., 1997. Absorption avec réaction chimique. Ed. Techniques Ingénieur.
- Roizard, C., Wild, G., 2002. Mass transfer with chemical reaction: the slow reaction regime revisited. *Chem. Eng. Sci.* 57, 3479–3484. doi:10.1016/S0009-2509(02)00212-9
- Rokicki, G., Kuran, W., Pogorzelska-Marciniak, B., 1984. Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* 115, 205–214. doi:10.1007/BF00798411
- Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Tec & Doc, Paris.
- Rubin, E.S., 2006. Summary of the IPCC special report on carbon dioxide capture and storage.
- Sakai, T., Tsutsumi, Y., Ema, T., 2008. Highly active and robust organic–inorganic hybrid catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Green Chem.* 10, 337–341. doi:10.1039/B718321F
- Sakakura, T., Choi, J.-C., Yasuda, H., 2007. Transformation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* 107, 2365–2387. doi:10.1021/cr068357u
- Seki, T., Grunwaldt, J.-D., Baiker, A., 2009. In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids under “Supercritical” CO₂. *J. Phys. Chem. B* 113, 114–122. doi:10.1021/jp800424d
- Senet, J.-P., 1997. The recent advance in phosgene chemistry. Groupe SNPE.
- Shen, Y.-M., Duan, W.-L., Shi, M., 2004. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Co-Catalyzed by a Combination of Schiff Bases or Phenols and Organic Bases. *Eur. J. Org. Chem.* 2004, 3080–3089. doi:10.1002/ejoc.200400083
- Shen, Y.-M., Duan, W.-L., Shi, M., 2003a. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. *J. Org. Chem.* 68, 1559–1562. doi:10.1021/jo020191j
- Shen, Y.-M., Duan, W.-L., Shi, M., 2003b. Phenol and Organic Bases Co-Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Terminal Epoxides to Form Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* 345, 337–340. doi:10.1002/adsc.200390035
- Song, J., Zhang, Z., Han, B., Hu, S., Li, W., Xie, Y., 2008. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium halide in the presence of β -cyclodextrin. *Green Chem.* 10, 1337–1341. doi:10.1039/B815105A
- Spencer, J.N., Barton, S.W., Smith, K.A., Wolbach, W.S., Powell, J.F., Kirshenbaum, M.R., Firth, D.W., 1983. Solvation of aminopyridines by water and methanol. *Can. J. Chem.* 61, 194–196. doi:10.1139/v83-034
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., 2006. Commercial applications of microalgae. *J. Biosci. Bioeng.* 101, 87–96. doi:10.1263/jbb.101.87
- Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., 2006. Syntheses of polycarbonate and polyurethane precursors utilizing CO₂ over highly efficient, solid as-synthesized MCM-41 catalyst. *Tetrahedron Lett.* 47, 4213–4217. doi:10.1016/j.tetlet.2006.04.057
- Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., 2005a. Zeolite-based organic–inorganic hybrid catalysts for phosgene-free and solvent-free synthesis of cyclic carbonates and carbamates at mild conditions utilizing CO₂. *Appl. Catal. Gen.* 289, 128–134. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.055
- Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., 2005b. CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalysts. *J. Catal.* 233, 1–15. doi:10.1016/j.jcat.2005.03.023

- Sun, H., Zhang, D., 2007. Density Functional Theory Study on the Cycloaddition of Carbon Dioxide with Propylene Oxide Catalyzed by Alkylmethylimidazolium Chlorine Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* 111, 8036–8043. doi:10.1021/jp073873p
- Sun, J., Cheng, W., Fan, W., Wang, Y., Meng, Z., Zhang, S., 2009a. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂. *Catal. Today*, Special Issue of the 10th International Conference on CO₂ Utilization, Tianjin, China, May 17-21, 2009 148, 361–367. doi:10.1016/j.cattod.2009.07.070
- Sun, J., Fujita, S., Arai, M., 2005. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. *J. Organomet. Chem., Ionic Liquids Organometallic Chemistry in Ionic Liquids* 690, 3490–3497. doi:10.1016/j.jorganchem.2005.02.011
- Sun, J., Ren, J., Zhang, S., Cheng, W., 2009b. Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate. *Tetrahedron Lett.* 50, 423–426. doi:10.1016/j.tetlet.2008.11.034
- Sun, J., Wang, L., Zhang, S., Li, Z., Zhang, X., Dai, W., Mori, R., 2006. ZnCl₂/phosphonium halide: An efficient Lewis acid/base catalyst for the synthesis of cyclic carbonate. *J. Mol. Catal. Chem.* 256, 295–300. doi:10.1016/j.molcata.2006.05.004
- Sun, J., Zhang, S., Cheng, W., Ren, J., 2008. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate. *Tetrahedron Lett.* 49, 3588–3591. doi:10.1016/j.tetlet.2008.04.022
- Taherimehr, M., Decortes, A., Al-Amsyar, S.M., Lueangchaichaweng, W., Whiteoak, C.J., Escudero-Adán, E.C., Kleij, A.W., Pescarmona, P.P., 2012. A highly active Zn(salphen) catalyst for production of organic carbonates in a green CO₂ medium. *Catal. Sci. Technol.* 2, 2231–2237. doi:10.1039/C2CY20171B
- Tapie, P., Bernard, A., 1988. Microalgae production: Technical and economic evaluations. *Biotechnol. Bioeng.* 32, 873–885. doi:10.1002/bit.260320705
- Tian, D., Liu, B., Gan, Q., Li, H., Darensbourg, D.J., 2012. Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides Coupling Reactions Efficiently Catalyzed by Robust, Recyclable One-Component Aluminum-Salen Complexes. *ACS Catal.* 2, 2029–2035. doi:10.1021/cs300462r
- Tolman, W.B., 2006. Activation of small molecules: organometallic and bioinorganic perspectives. Wiley-VCH, Weinheim.
- Tu, M., Davis, R.J., 2001. Cycloaddition of CO₂ to Epoxides over Solid Base Catalysts. *J. Catal.* 199, 85–91. doi:10.1006/jcat.2000.3145
- Valderrama, J.O., 2003. The State of the Cubic Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1603–1618. doi:10.1021/ie020447b
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria* 226, 333–344. doi:10.1016/j.fluid.2004.10.013
- Van, W.J.P.M., 1955. Preparation of urea. US2727069 A.
- van de Vusse, J.G., 1961. Mass transfer with chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 16, 21–30. doi:10.1016/0009-2509(61)87003-6
- van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J., 1948. Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 67, 563–586. doi:10.1002/recl.19480670708
- Van Loco, J., Elskens, M., Croux, C., Beernaert, H., 2002. Linearity of calibration curves: use and misuse of the correlation coefficient. *Accreditation Qual. Assur.* 7, 281–285. doi:10.1007/s00769-002-0487-6
- Wang, J.-Q., Cheng, W.-G., Sun, J., Shi, T.-Y., Zhang, X.-P., Zhang, S.-J., 2014. Efficient fixation of CO₂ into organic carbonates catalyzed by 2-hydroxymethyl-functionalized ionic liquids. *RSC Adv* 4, 2360–2367. doi:10.1039/C3RA45918G
- Wang, J.-Q., Dong, K., Cheng, W.-G., Sun, J., Zhang, S.-J., 2012. Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides. *Catal. Sci. Technol.* 2, 1480–1484. doi:10.1039/C2CY20103H

- Wang, M.H., 2013. Etude de l'effet des impuretés sur la dégradation des alcanolamines utilisées dans un procédé de captage du dioxyde de carbone issu des fumées d'incinérateur des déchets industriels (Thèse). INSA de Rouen, Saint Etienne du Rouvray.
- Wang, T.-T., Xie, Y., Deng, W.-Q., 2014. Reaction Mechanism of Epoxide Cycloaddition to CO₂ Catalyzed by Salen-M (M = Co, Al, Zn). *J. Phys. Chem. A* 118, 9239–9243. doi:10.1021/jp506124h
- Weber, W., Zeck, S., Knapp, H., 1984. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ and CH₃OH. *Fluid Phase Equilibria* 18, 253–278. doi:10.1016/0378-3812(84)85011-6
- Weiland, P., 2009. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860. doi:10.1007/s00253-009-2246-7
- Werner, T., Tenhumberg, N., 2014. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium iodide and amino alcohols. *J. CO₂ Util.* 7, 39–45. doi:10.1016/j.jcou.2014.04.002
- Whiteoak, C.J., Martin, E., Belmonte, M.M., Benet-Buchholz, J., Kleij, A.W., 2012. An Efficient Iron Catalyst for the Synthesis of Five- and Six-Membered Organic Carbonates under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* 354, 469–476. doi:10.1002/adsc.201100752
- Whiting, W.B., Prausnitz, J.M., 1982. Equations of state for strongly nonideal fluid mixtures: Application of local compositions toward density-dependent mixing rules. *Fluid Phase Equilibria* 9, 119–147. doi:10.1016/0378-3812(82)80011-3
- Wiley-VCH, 2014. *Ullmann's Fine Chemicals*. John Wiley & Sons.
- Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1, 264–270. doi:10.1002/aic.690010222
- Wilson, G., Travaly, Y., Brun, T., Knippels, K., Armstrong, K., Styiring, P., Krämer, D., Saussez, G., Bolscher, H., 2015. A vision for smart CO₂ transformation in Europe.
- Wong, D.S.H., Sandler, S.I., 1992. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE J.* 38, 671–680. doi:10.1002/aic.690380505
- Wong, W.-L., Chan, P.-H., Zhou, Z.-Y., Lee, K.-H., Cheung, K.-C., Wong, K.-Y., 2008. A Robust Ionic Liquid as Reaction Medium and Efficient Organocatalyst for Carbon Dioxide Fixation. *ChemSusChem* 1, 67–70. doi:10.1002/cssc.200700097
- Wu, Z., Xie, H., Yu, X., Liu, E., 2013. Lignin-Based Green Catalyst for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Epoxides To Form Cyclic Carbonates under Solvent-Free Conditions. *ChemCatChem* 5, 1328–1333. doi:10.1002/cctc.201200894
- Xiao, B., Sun, J., Wang, J., Liu, C., Cheng, W., 2013. Triethanolamine/KI: A Multifunctional Catalyst for CO₂ Activation and Conversion with Epoxides into Cyclic Carbonates. *Synth. Commun.* 43, 2985–2997. doi:10.1080/00397911.2012.754471
- Xiao, L.-F., Li, F.-W., Xia, C.-G., 2005. An easily recoverable and efficient natural biopolymer-supported zinc chloride catalyst system for the chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate. *Appl. Catal. Gen.* 279, 125–129. doi:10.1016/j.apcata.2004.10.022
- Xiao, L.-F., Lv, D.-W., Su, D., Wu, W., Li, H.-F., 2014. Influence of acidic strength on the catalytic activity of Brønsted acidic ionic liquids on synthesizing cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxide. *J. Clean. Prod.* 67, 285–290. doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.031
- Xiaoding, X., Moulijn, J.A., 1996. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy Fuels* 10, 305–325. doi:10.1021/ef9501511
- Xie, Y., Wang, T.-T., Liu, X.-H., Zou, K., Deng, W.-Q., 2013. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer. *Nat. Commun.* 4. doi:10.1038/ncomms2960
- Xiong, Y., Bai, F., Cui, Z., Guo, N., Wang, R., 2013. Cycloaddition reaction of carbon dioxide to epoxides catalyzed by polymer-supported quaternary phosphonium salts. *J. Chem.* 2013.

- Xu, M., Chen, J., Zhang, C., Du, Z., Mi, J., 2011. A theoretical study of structure–solubility correlations of carbon dioxide in polymers containing ether and carbonyl groups. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21084–21092. doi:10.1039/C1CP22671A
- Yamaguchi, K., Ebitani, K., Yoshida, T., Yoshida, H., Kaneda, K., 1999. Mg–Al Mixed Oxides as Highly Active Acid–Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 4526–4527. doi:10.1021/ja9902165
- Yang, Z.-Z., He, L.-N., Miao, C.-X., Chanfreau, S., 2010. Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* 352, 2233–2240. doi:10.1002/adsc.201000239
- Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Fujihara, H., Yoshihara, M., Maeshima, T., 1997. Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. *Chem. Commun.* 1129–1130. doi:10.1039/A608102I
- Yasuda, H., He, L.-N., Takahashi, T., Sakakura, T., 2006. Non-halogen catalysts for propylene carbonate synthesis from CO₂ under supercritical conditions. *Appl. Catal. Gen.* 298, 177–180. doi:10.1016/j.apcata.2005.09.034
- Yates, D.J.C., 1961. Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide. *J. Phys. Chem.* 65, 746–753. doi:10.1021/j100823a011
- Yildirim, Ö., Kiss, A.A., Hüser, N., Leßmann, K., Kenig, E.Y., 2012. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. *Chem. Eng. J.* 213, 371–391. doi:10.1016/j.cej.2012.09.121
- Yuan, G.-Q., Shan, Y.-J., Jiang, H.-F., Qi, C.-R., 2008a. Mg(OH)Cl/KI as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides under Solvent-Free Conditions. *Chin. J. Chem.* 26, 947–951. doi:10.1002/cjoc.200890173
- Yuan, G.-Q., Shan, Y.-J., Jiang, H.-F., Qi, C.-R., 2008b. Mg(OH)Cl/KI as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides under Solvent-Free Conditions. *Chin. J. Chem.* 26, 947–951. doi:10.1002/cjoc.200890173
- Zahid, U., Lim, Y., Jung, J., Han, C., 2011. CO₂ geological storage: A review on present and future prospects. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 674–685. doi:10.1007/s11814-010-0454-6
- Zawisza, A., Malesinska, B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2–5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data* 26, 388–391. doi:10.1021/je00026a012
- Zhang, X., Jia, Y.-B., Lu, X.-B., Li, B., Wang, H., Sun, L.-C., 2008. Intramolecularly two-centered cooperation catalysis for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Tetrahedron Lett.* 49, 6589–6592. doi:10.1016/j.tetlet.2008.09.035
- Zhao, T., Han, Y., Sun, Y., 1999. Cycloaddition between propylene oxide and CO₂ over metal oxide supported KI. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3047–3051. doi:10.1039/A901943J
- Zheng, X., Luo, S., Zhang, L., Cheng, J.-P., 2009. Magnetic nanoparticle supported ionic liquid catalysts for CO₂ cycloaddition reactions. *Green Chem.* 11, 455–458. doi:10.1039/B823123K
- Zheng, X.-Y., Wu, G.-W., Zhang, N.-W., 1988. A unified model for strongly polar and asymmetric mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.* 21, 147–157. doi:10.1252/jcej.21.147
- Zhou, L., Cai, G., Zhang, L., Luo, Y., He, Z., Eli, W., 2014. KI Dispersed onto MCM-41 as Catalytic Sites for the Cycloaddition of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 44, 1545–1550. doi:10.1080/15533174.2013.818025

ANNEXES

Annexe 1 : Estimation des propriétés physiques

A. Coefficient de diffusion

L'équation proposée par Wilke and Chang, (1955) est une corrélation empirique, utilisée pour l'estimation des coefficients de diffusion de solutés à dilution infinie dans des liquides. L'expression est écrite ci-dessous :

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\eta_B V_A^{0,6}}$$

- D_{AB}° Coefficient de diffusion du soluté A dans B (cm²/s)
 M_B Masse molaire du solvant ou substrat B (g/mol)
 T Température (K)
 η_B Viscosité dynamique du solvant ou substrat B (cP)
 V_A Volume molaire du soluté dans son point normal d'ébullition (cm³/mol)
 ϕ Facteur d'association du solvant ou substrat B (adimensionnel). Pour les fluides non associés la valeur par défaut est 1,0 (Poling et al., 2006)

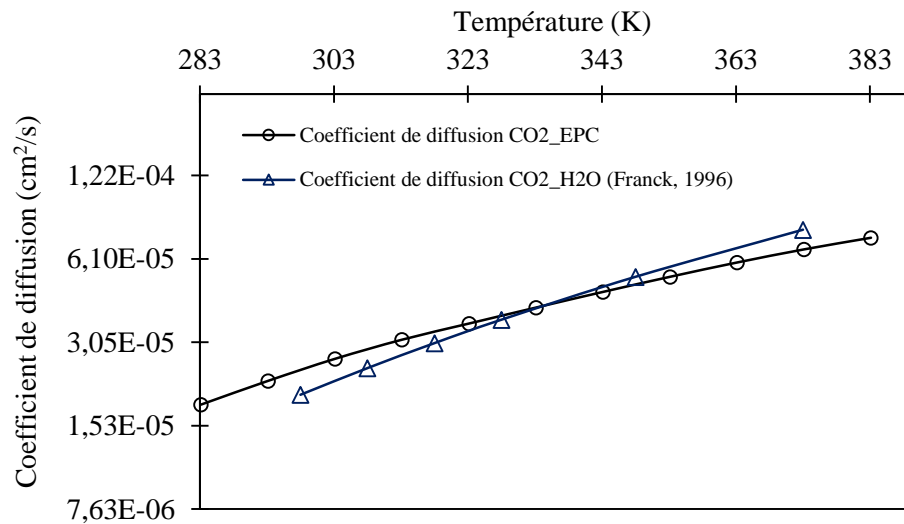
La valeur du volume molaire, V_A , est déterminée à partir de la méthode additive de volume proposée par Schroeder (1949). L'objectif est de compter les nombres d'atomes présents dans la molécule ainsi que leurs liaisons. L'addition s'effectue à l'aide des groupes de contribution donnés dans le tableau suivant :

Schroeder, 1949	
Valeur du groupe d'addition cm³/mol	
Carbone, hydrogène, oxygène, azote, double liaison	7,0
Chlorure	24,5
Sulfure	21,0
Cycle	-7,0
Triple liaison	14,0

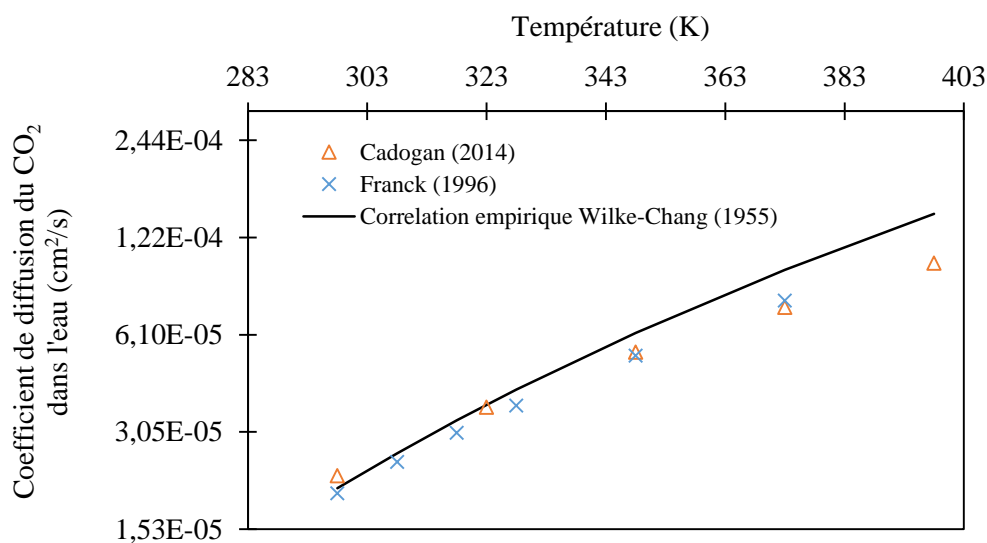
Pour le CO_2 , nous obtenons la valeur suivante :

$$V_{\text{CO}_2} = 7 \times (N_O + N_C + N_{DL}) = 35 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Les coefficients de diffusion du CO_2 dans l'épichlorohydrine, estimés à partir de la corrélation empirique de Wilke-Chang ont été retrouvés très proches de ceux du système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. La figure ci-dessous présente les résultats :



Afin de valider la corrélation de Wilke-Chang, nous avons comparé les données expérimentales du coefficient de diffusion du système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec les valeurs obtenus à partir du modèle. Des écarts d'environ 18% sont observés à partir des températures très proches au point d'ébullition de l'eau ; en dessous de cette valeur les erreurs sont inférieures à 10%.

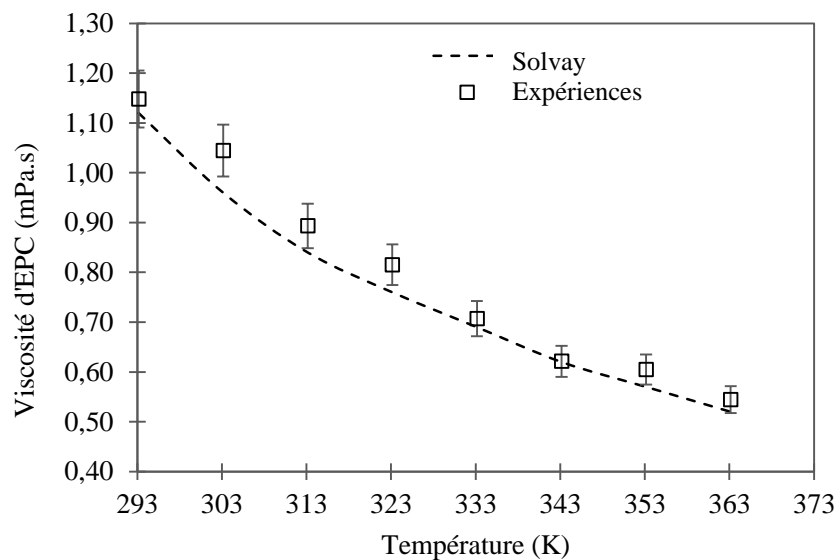


B. Viscosité

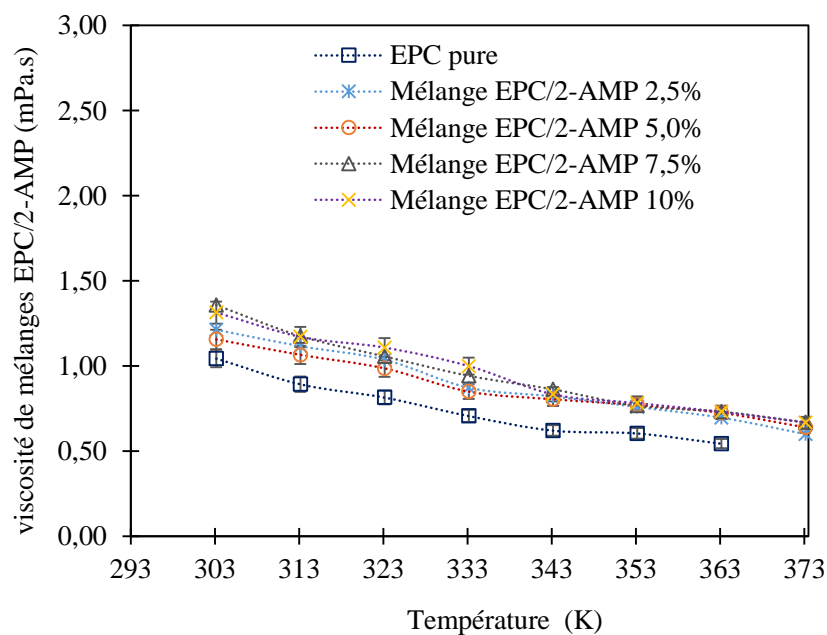
Les viscosités de l'épichlorohydrine, des mélanges épichlorohydrine/2-aminopyridine (concentration en catalyseur 2,5 – 10% mole) et du carbonate d'épichlorohydrine, sont mesurées expérimentalement à différentes températures à partir de la méthode d'Höppler.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

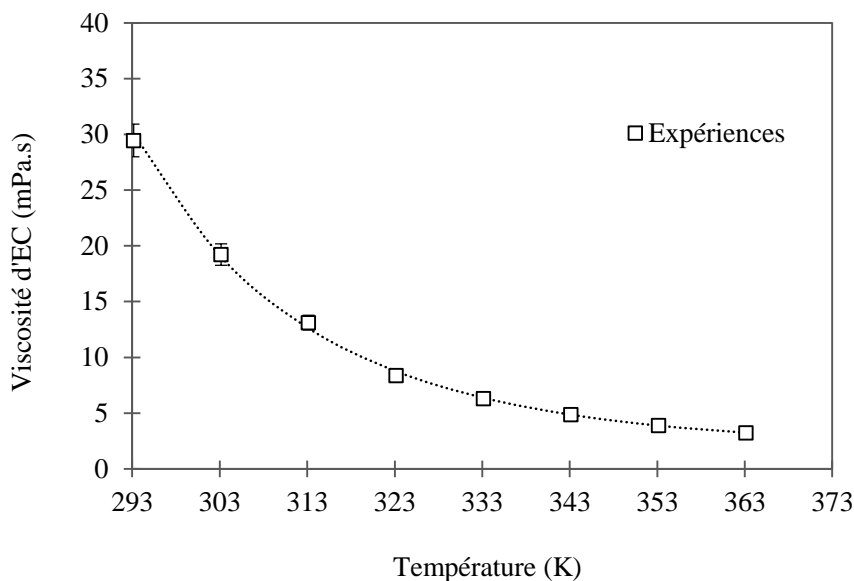
1. Viscosité de l'épichlorohydrine en fonction de la température



2. Viscosité des mélanges épichlorohydrine/2-aminopyridine (EPC/2-AMP)



3. Viscosité du carbonate d'épichlorohydrine (EC)



Dans tous les cas, l'incertitude de la mesure est inférieure à 5%. Nous avons observé un écart inférieur à 15% entre la viscosité de l'épichlorohydrine pur et celle du mélange épichlorohydrine/2-aminopyridine. Pour sa part, la viscosité du carbonate d'épichlorohydrine est au moins trois fois plus élevée (à 363K) par rapport à la viscosité de l'épichlorohydrine pur.

C. Masse volumique

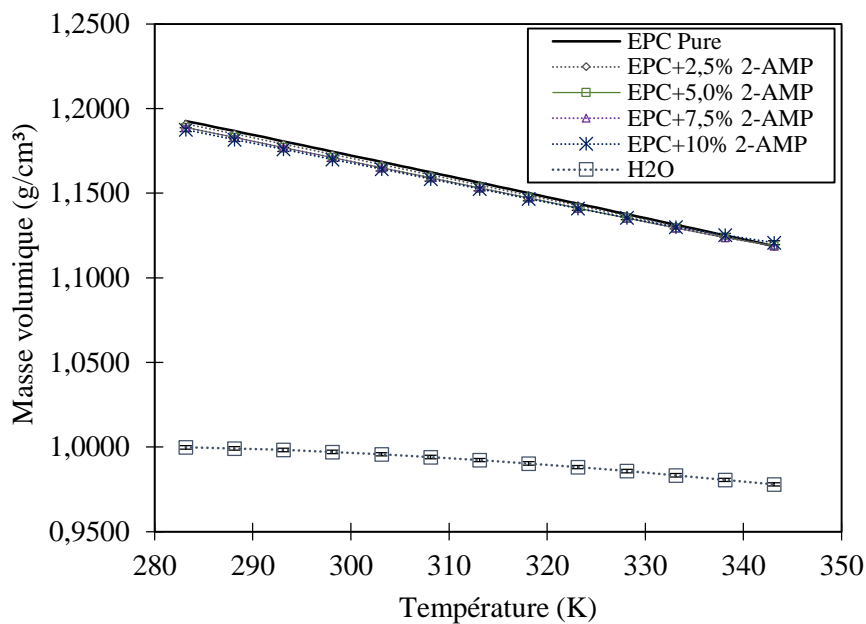
La masse volumique de l'épichlorohydrine, des mélanges d'épichlorohydrine/2-aminopyridine et du carbonate d'épichlorohydrine a été mesurée dans la plage de température [283 – 343] K. L'incertitude des mesures expérimentales est inférieure à 0,1%.

Nous avons observé des masses volumiques similaires pour l'épichlorohydrine et les mélanges épichlorohydrine/2-aminopyridine. Les résultats expérimentaux sont comparés avec la masse volumique de l'eau. La masse volumique de l'épichlorohydrine est seulement 1,18 fois plus élevée que celle de l'eau.

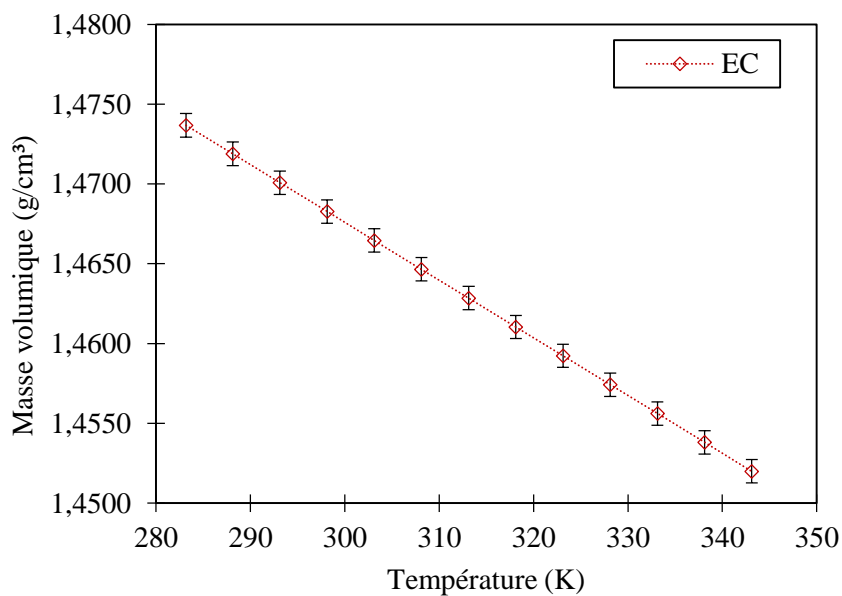
En revanche, le carbonate présente une masse volumique environ 1,3 fois plus élevée que celle de l'épichlorohydrine dans toute la gamme de températures étudiée.

La variation de la masse volumique en fonction de la température pour les réactifs ainsi que pour le produit est présentée ci-après :

1. Masse volumique de l'épichlorohydrine, des mélanges et de l'eau



2. Masse volumique du carbonate d'épichlorohydrine



Annexe 2 : Analyse de la stabilité et décomposition thermique par DSC

Lors de réactions de cycloaddition entre le CO₂, l'épichlorohydrine et le 2-aminopyridine à différentes températures, certains phénomènes de dégradation thermique ont lieu dans le système. Ceci réduit notamment les rendements de la réaction. Nous avons tenté d'observer les phénomènes thermiques liés à ces réactions à l'aide d'une analyse DSC (differential scanning calorimetry). Pour ceci, l'analyse est effectuée sur le 2-aminopyridine pur ainsi que sur les mélanges épichlorohydrine/2-aminopyridine [2,5 – 10]% mole.

Cette méthode, étudie les échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur lors d'une variation de température (Grenet and Legendre, 2010).

Expériences :

Quelques milligrammes (<10 mg) d'échantillon à analyser sont placés dans un creuset en or hermétique. Puis, l'échantillon est soumis à une rampe de chauffe de 10 °C/min de la température ambiante à 300 °C.

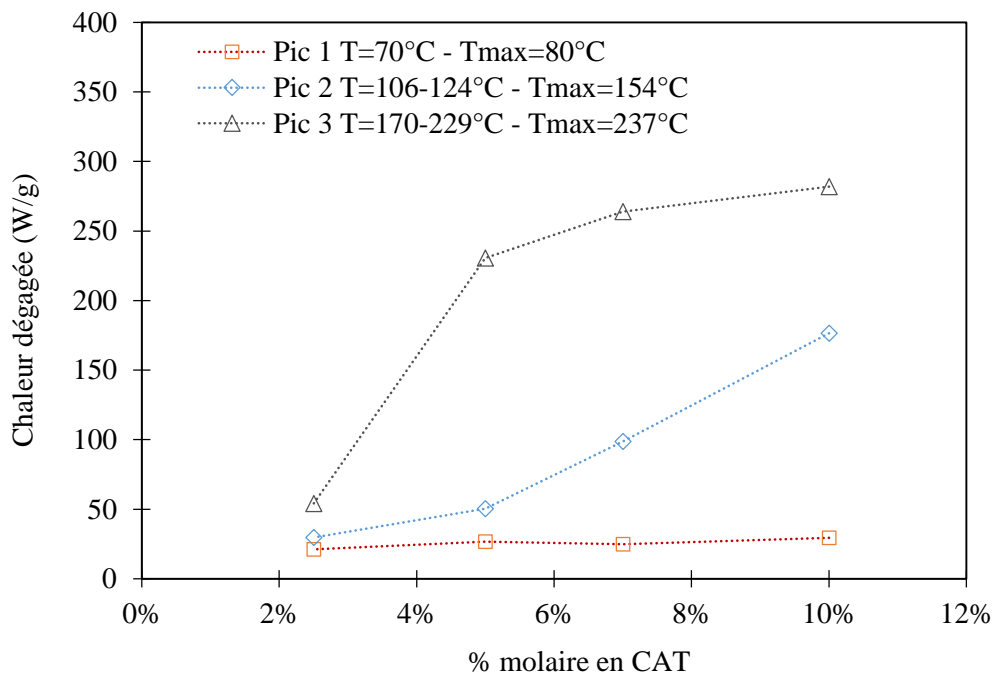
Résultats :

Les figures 1 à 4 présentent les thermogrammes des échantillons analysés en fonction du temps.

Dans le cas du catalyseur (figure 1), nous observons uniquement deux pics correspondants à la fusion et solidification du catalyseur. Aucune dégradation avec la température n'est observée.

En revanche, lorsque le catalyseur est mélangé avec l'épichlorohydrine (figure 2 à 4), trois pics exothermiques bien définis sont observés. Le premier, est obtenu à une température d'environ 70°C, le second entre 106 et 124 °C et enfin, le dernier entre 170 et 229°C. Un quatrième pic est observé dans les échantillons 2,5% à 7,0%, vers la fin de la rampe de montée en température. Cependant dû à la rampe de température (10°C/min), un retard dans la réponse de la DSC est produit avec un échelon d'environ 8 J/g.

D'après les résultats, nous avons observé que la quantité de chaleur libérée par les pics à 106 °C – 124 °C et 170 °C – 229°C, est fortement dépendante de la concentration du catalyseur. Plus la solution épichlorohydrine/2-aminopyridine est concentrée en 2-aminopyridine, plus le dégagement de chaleur est important. Le graphique ci-après, présente la relation entre la chaleur dégagée par les pics 1,2 et 3 et la concentration du catalyseur.



Cette observation permet de conclure sur la présence de réactions non désirés entre le catalyseur et l'époxyde qui expliquent les problèmes de dégradation du milieu réactionnel lorsque le CO₂ est introduit dans le système. Ceci se traduit par une possible difficulté à pouvoir récupérer tout le catalyseur.

Figure 1. Evolution en fonction du temps du flux de chaleur échangé entre l'extérieur et l'échantillon de 2-aminopyridine pur

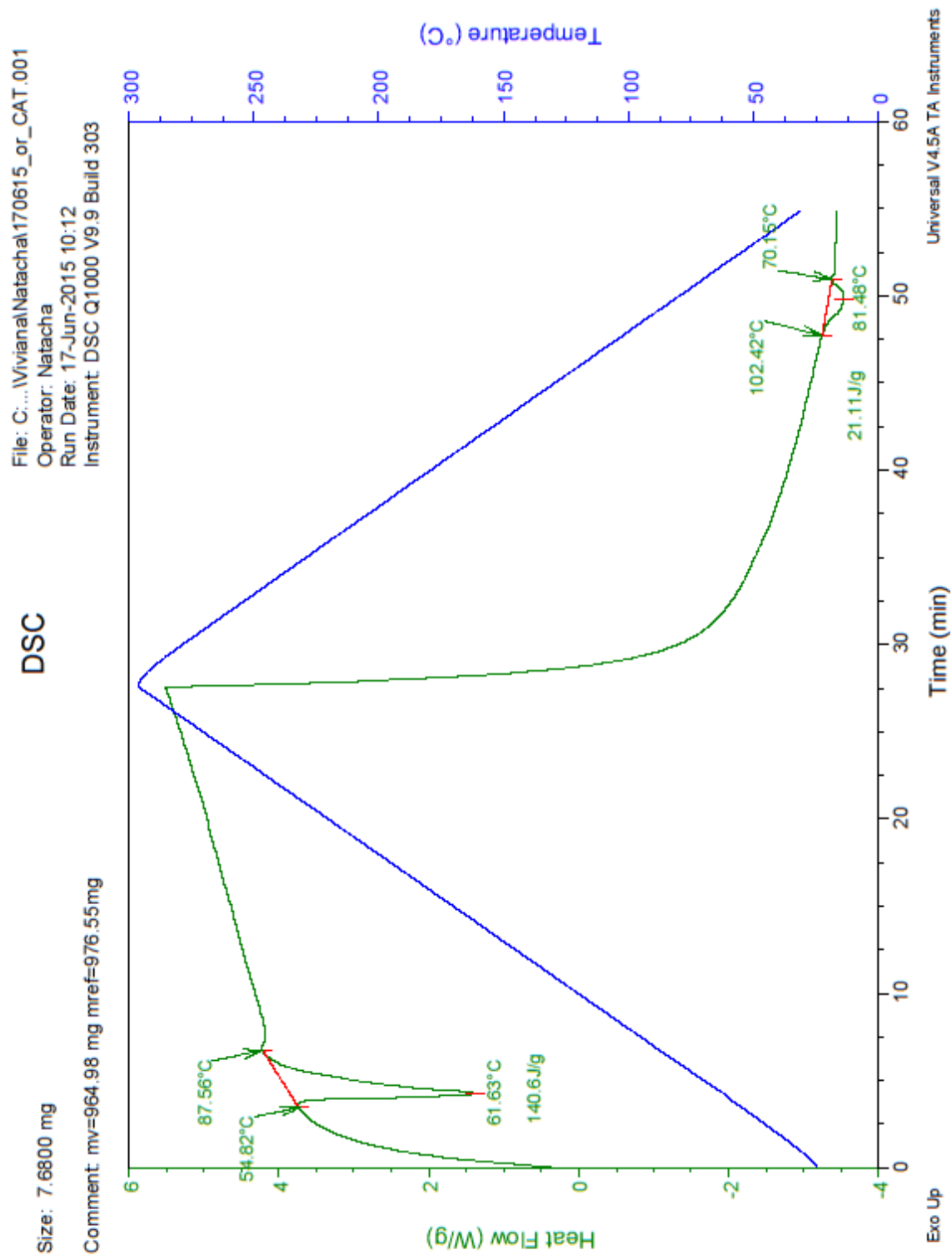


Figure 2. Evolution en fonction du temps du flux de chaleur échangé entre l'extérieur et l'échantillon d'épichlorohydrine/2-aminopyridine 2,5% mole

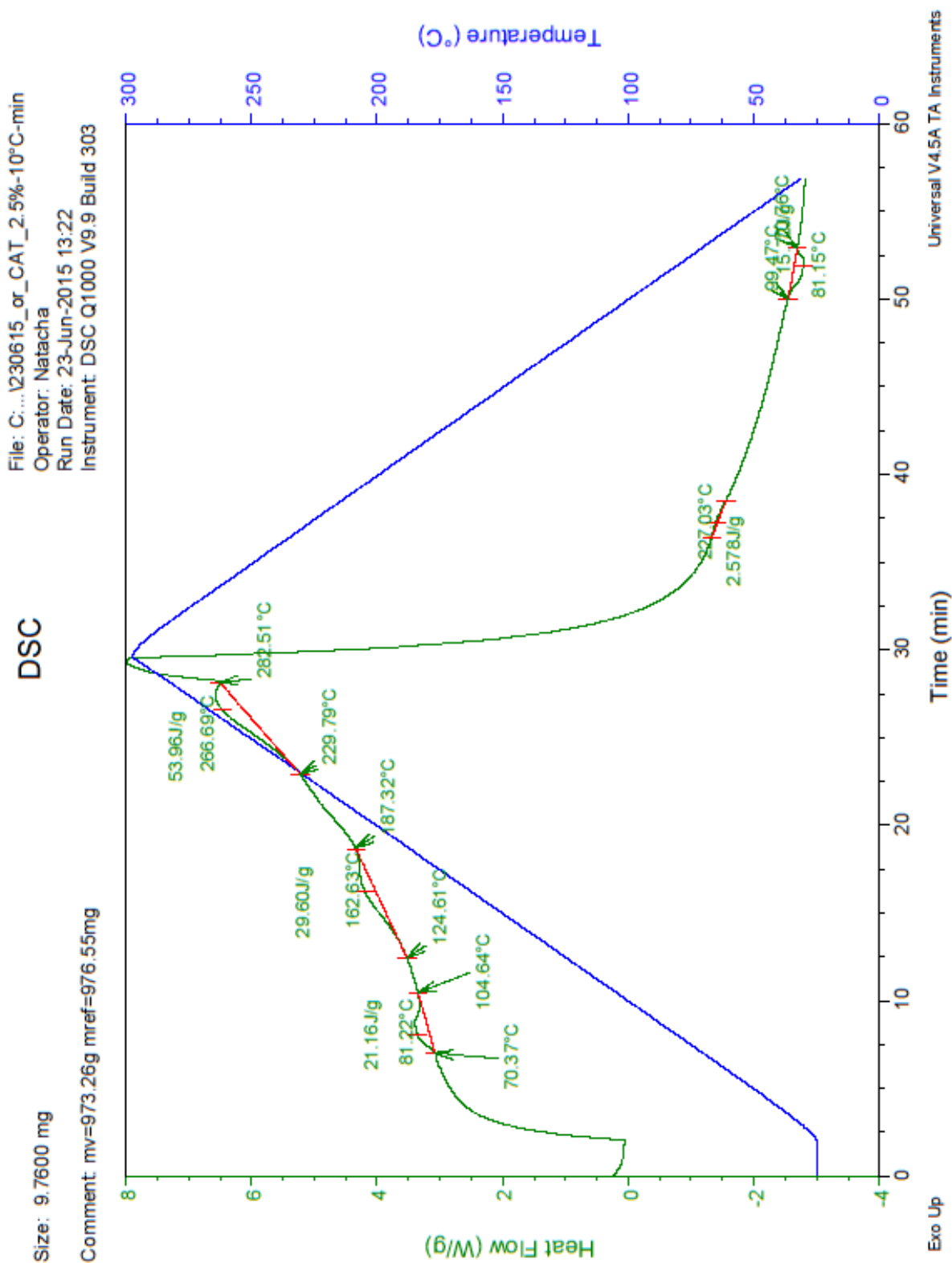


Figure 3. Evolution en fonction du temps du flux de chaleur échangé entre l'extérieur et l'échantillon d'épichlorohydrine/2-aminopyridine 5,0% mole

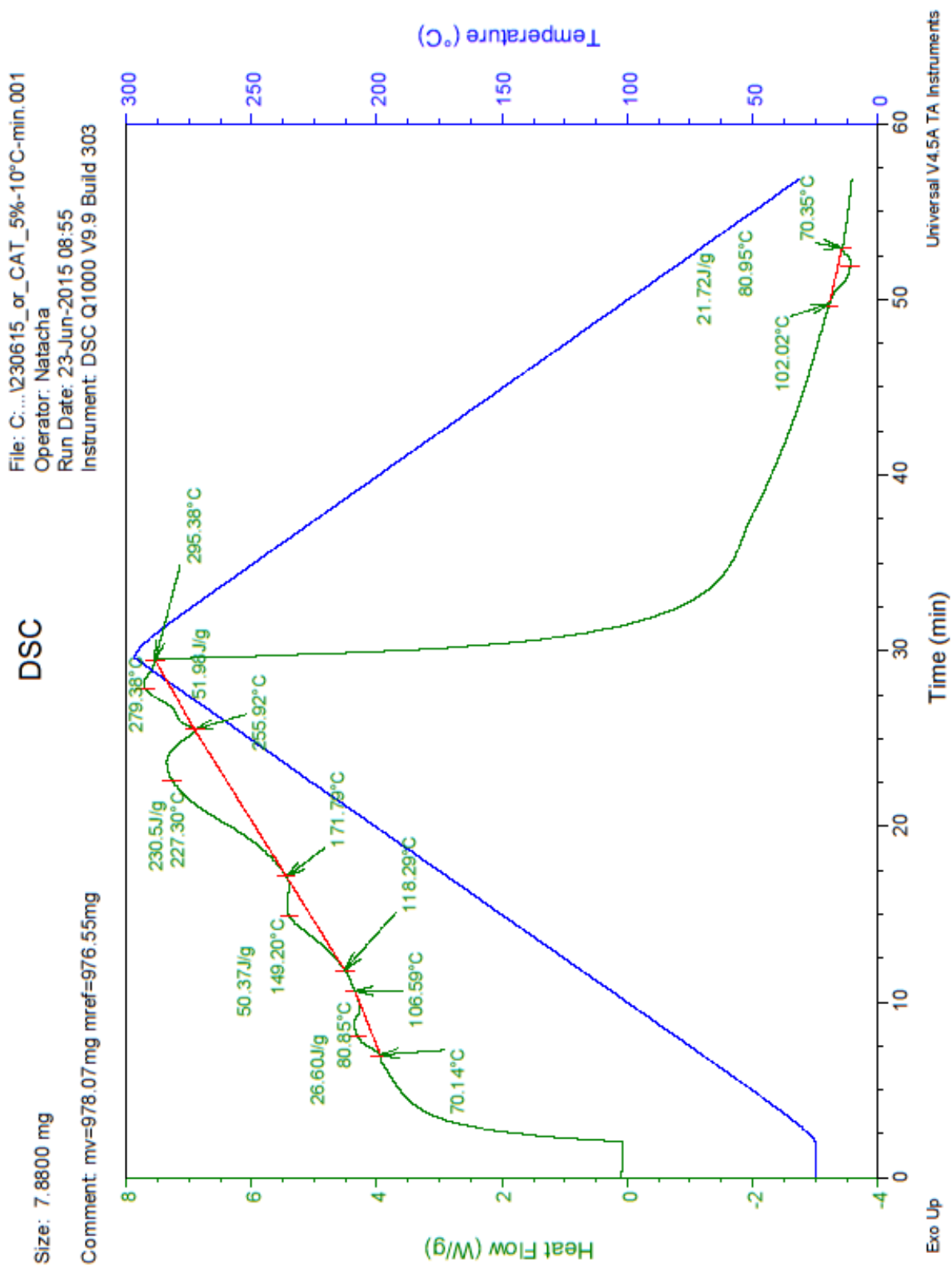


Figure 3. Evolution en fonction du temps du flux de chaleur échangé entre l'extérieur et l'échantillon d'épichlorohydrine/2-aminopyridine 7,0% mole

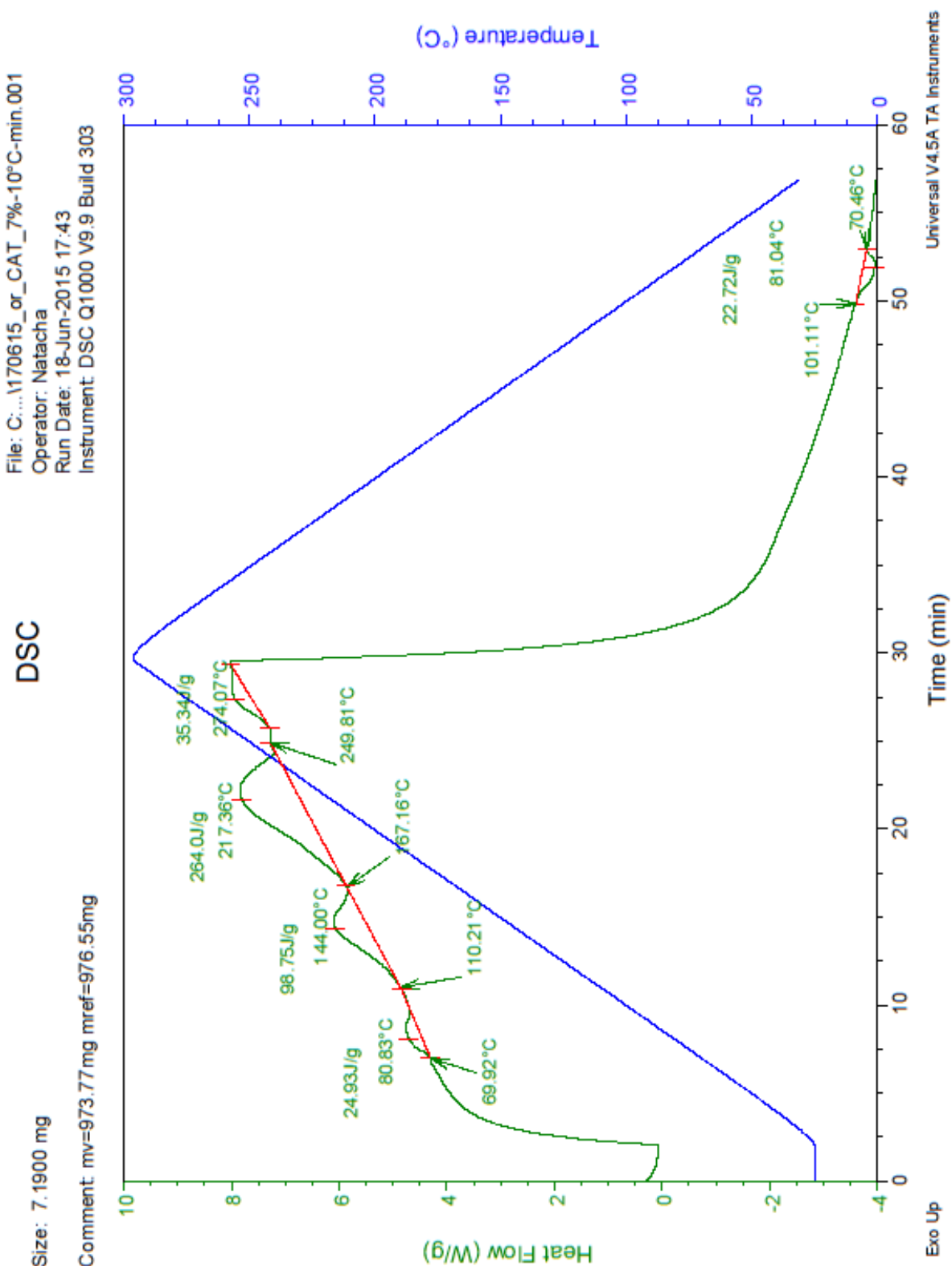
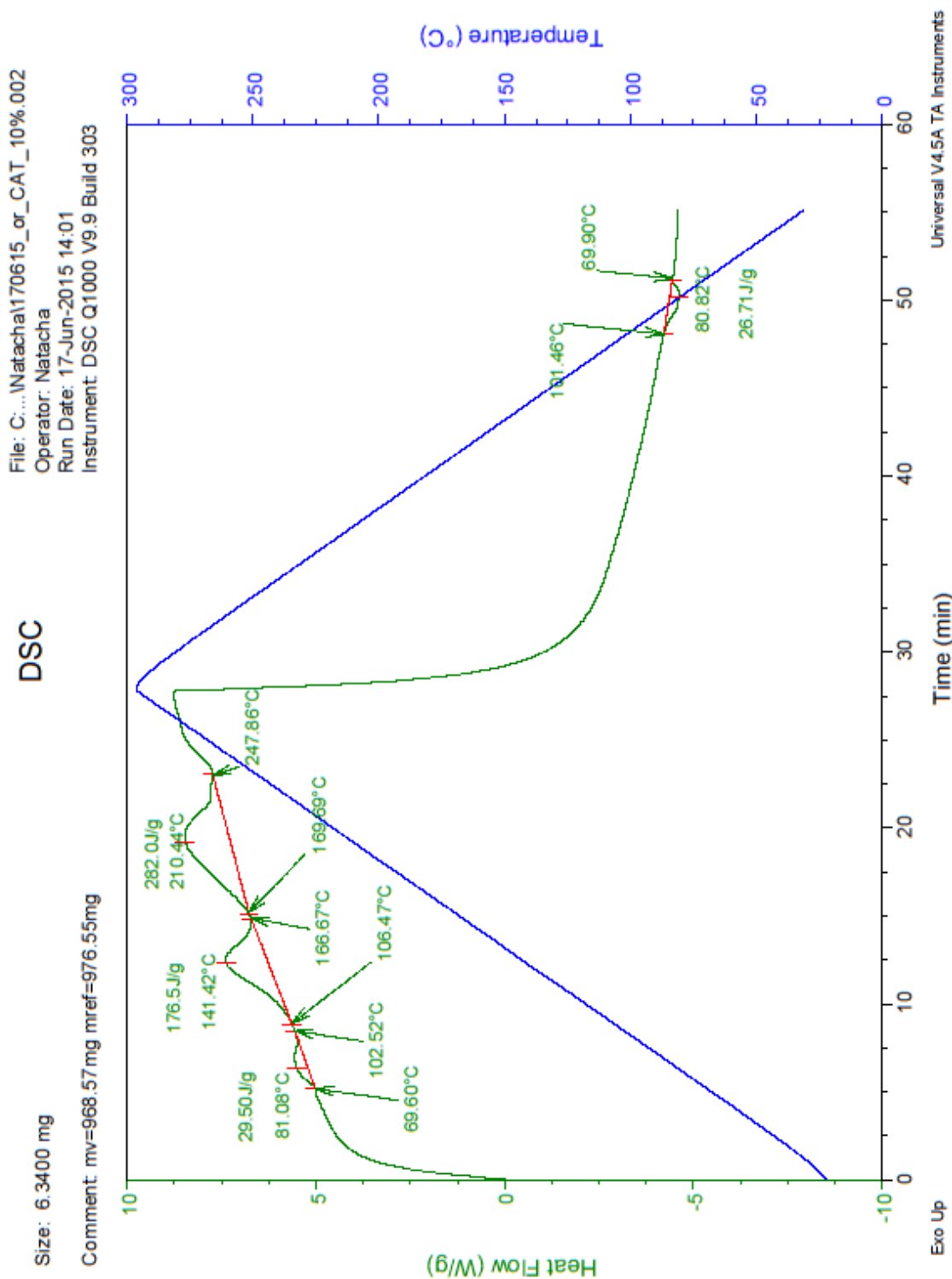


Figure 4. Evolution en fonction du temps du flux de chaleur échangé entre l'extérieur et l'échantillon d'épichlorohydrine/2-aminopyridine 10% mole



Annexe 3 : Méthodes analytiques de quantification

Les analyses sont effectuées dans les laboratoires de chimie analytique de l'INSA de Rouen.

I. Détermination de la concentration en épichlorohydrine et en carbonate d'épichlorohydrine issus de réaction par GC-FID

Information de l'appareil :

- Bruker SCION 456-GC / Détection à ionisation de flamme (FID)
- Colonne ZB-5 (fournisseur Phenomenex – référence : 7HM-G002-11)
- Dimension : 30 m × 0,32 mm / film : 0,25 µm
- Température maximal : 360/370 °C
- Gaz vecteur : Hélium
- Solvant d'élution : méthanol

Préparation des dilutions :

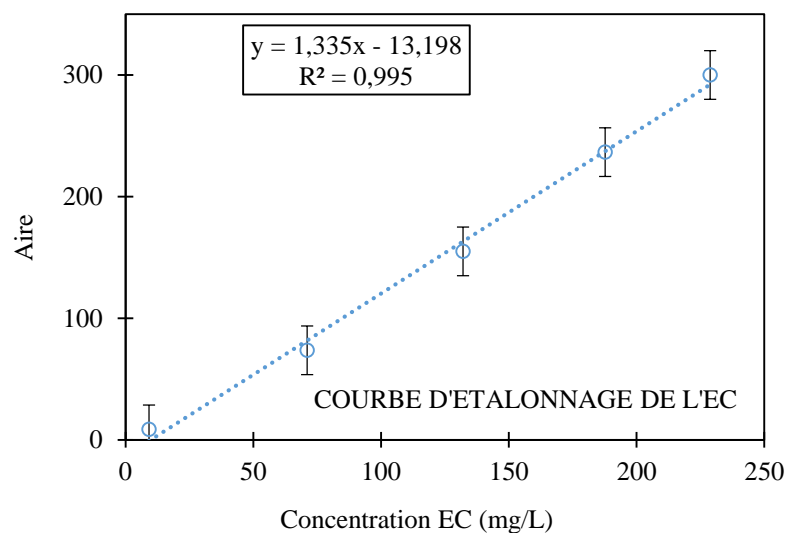
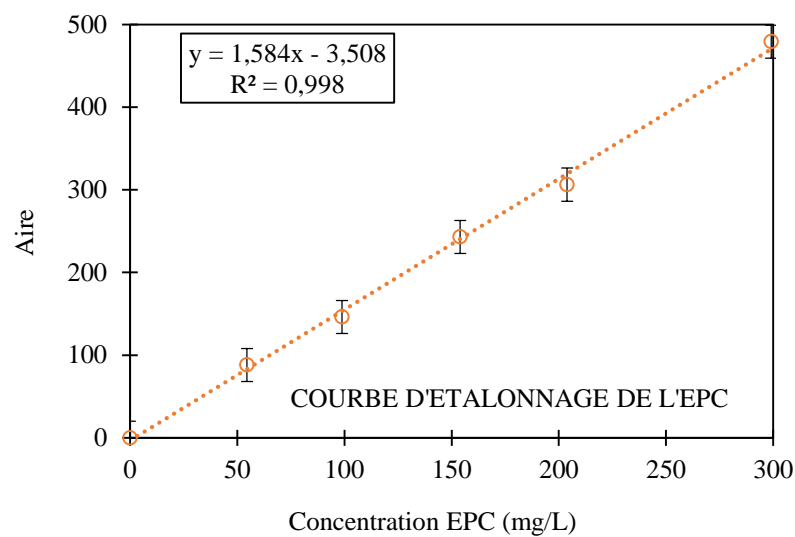
- Rincer les fioles avec l'éluant d'analyse (méthanol).
- Préparer une solution mère de 1 g/L dans une fiole jaugée de 10 mL. Prélever 0,01 g de l'échantillon et compléter avec du méthanol.
- Prélever 1 mL de la solution mère et le placer dans une fiole jaugée de 5 mL. Compléter avec du méthanol pour obtenir une dilution 200 ppm.
- Prélever environ 2 mL de la dilution et la placer dans un vial pour analyse chromatographique.
- Les dilutions doivent être préparées au maximum un jour à l'avance de l'analyse.

Analyse :

- Placer les vials des échantillons et du solvant d'élution dans le passeur.
- Ouvrir les vannes principales d'air reconstitué, d'azote et d'hydrogène.
- Ouvrir les vannes d'air reconstitué, hélium et azote à côté de l'appareil.
- Allumer l'appareil.
- Ouvrir la vanne d'hydrogène à côté de l'appareil.
- Lancer le logiciel de contrôle.
- Sélectionner la méthode d'analyse.

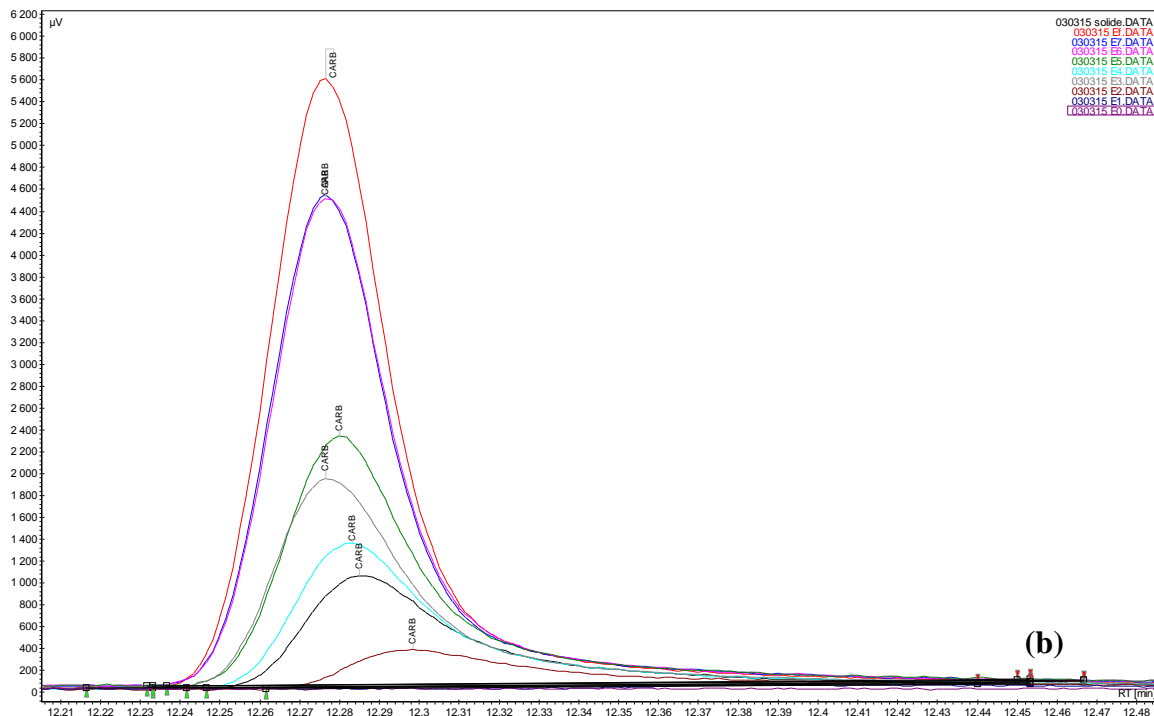
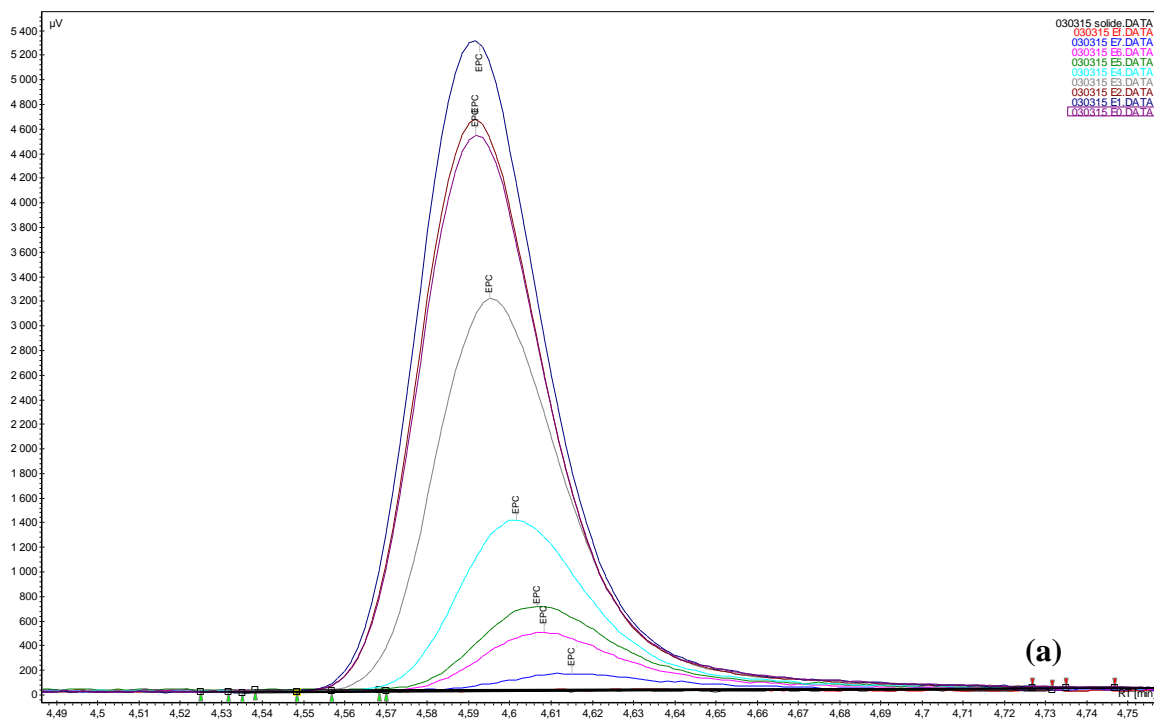
- Créer une séquence d'analyse avec les échantillons.
- Attendre que la température du four s'équilibre à la température d'injection (250 °C).
- Faire tourner la colonne avec l'éluant, afin de nettoyer l'appareil avant de commencer l'analyse des dilutions.
- A partir de courbes d'étalonnage, retrouver les concentrations de l'épichlorohydrine et du carbonate d'épichlorohydrine.

Courbes d'étalonnage de l'épichlorohydrine (EPC) et du carbonate (EC) :



En fonction des résultats, nous avons trouvé une incertitude de mesure de l'aire chromatographique de $\pm 6\%$.

Figure 1. Evolution de la concentration en (a) épichlorohydrine et en (b) carbonate d'épichlorohydrine lors d'une réaction – suivi par GC-FID



II. Détermination de la concentration en carbonate d'épichlorohydrine issus de réaction par FTIR

Information de l'appareil :

- Perkin Elmer 1600 FT-IR
- ATR (Attenuated Total Reflectance) avec diamant comme cristal

Préparation de l'échantillon :

- L'analyse se fait directement sur le prélèvement effectué pendant la réaction.

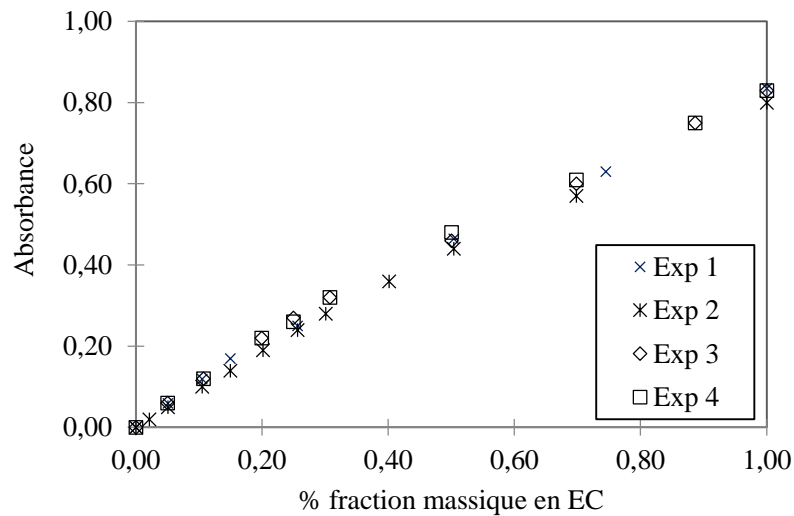
Analyse :

- Nettoyer l'ATR avec un solvant (ex. éthanol ou acétone).
- Ouvrir le logiciel de contrôle et analyse (Spectrum).
- Calibrer l'appareil avec l'air comme échantillon de référence (background). Fixer le nombre de scans à 4, le nombre d'onde entre 4000 et 600 cm^{-1} et le type d'analyse en Absorbance.
- Placer une goutte d'échantillons sur l'ATR.
- Lancer l'analyse sur l'échantillon.
- A partir de la courbe d'étalonnage, calculer la concentration des espèces.

Afin de vérifier l'applicabilité de le FTIR pour la quantification du produit, les analyses sont répétées plusieurs fois.

L'incertitude de l'analyse est inférieure à 2%. Nous avons observé un comportement non-linéaire des points expérimentaux. De ce fait, deux courbes d'étalonnage sont construites pour son utilisation dans des intervalles précis d'absorbance.

Répétabilité de l'étalonnage pour le dosage du carbonate



Quatre expériences d'étalonnage sont effectuées afin de vérifier la répétabilité de la technique FTIR pour la quantification du carbonate. Les écarts entre les mesures sont inférieurs à 3%. La courbe d'étalonnage est construite à partir de deux intervalles d'absorbances, étant donné la non linéarité des données dans toute la gamme de concentrations analysées. Ceci nous permet d'obtenir deux courbes d'étalonnage avec des coefficients de corrélation (R^2) de 0,995 et 0,998.

L'incertitude de la mesure d'absorbance est d'environ 5%.

Courbes d'étalonnage du carbonate d'épichlorohydrine (EC) :

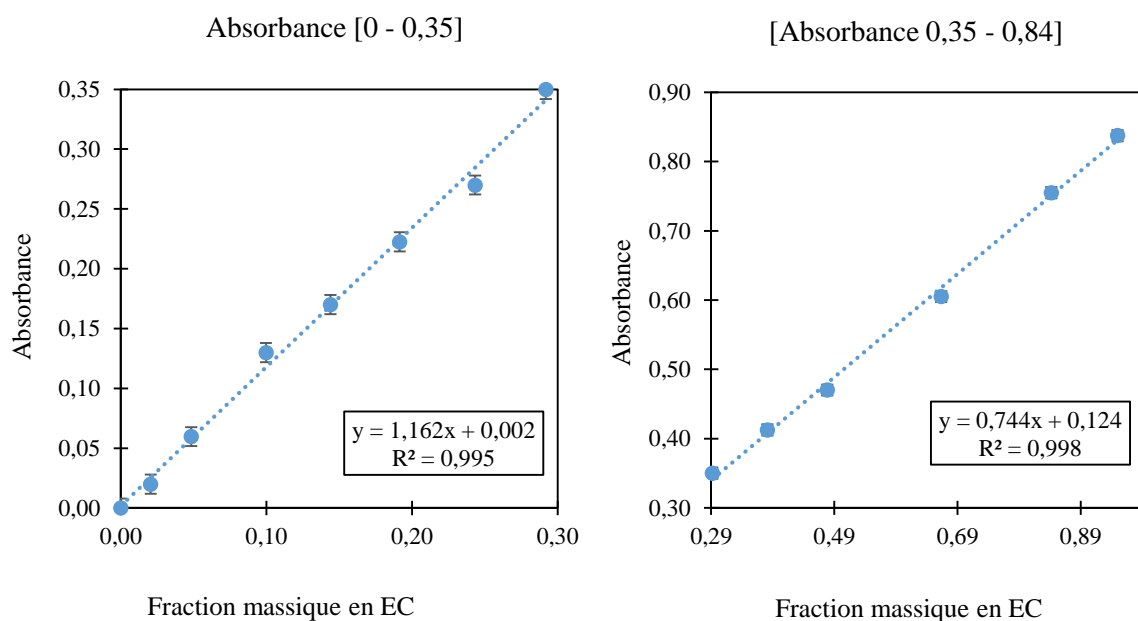
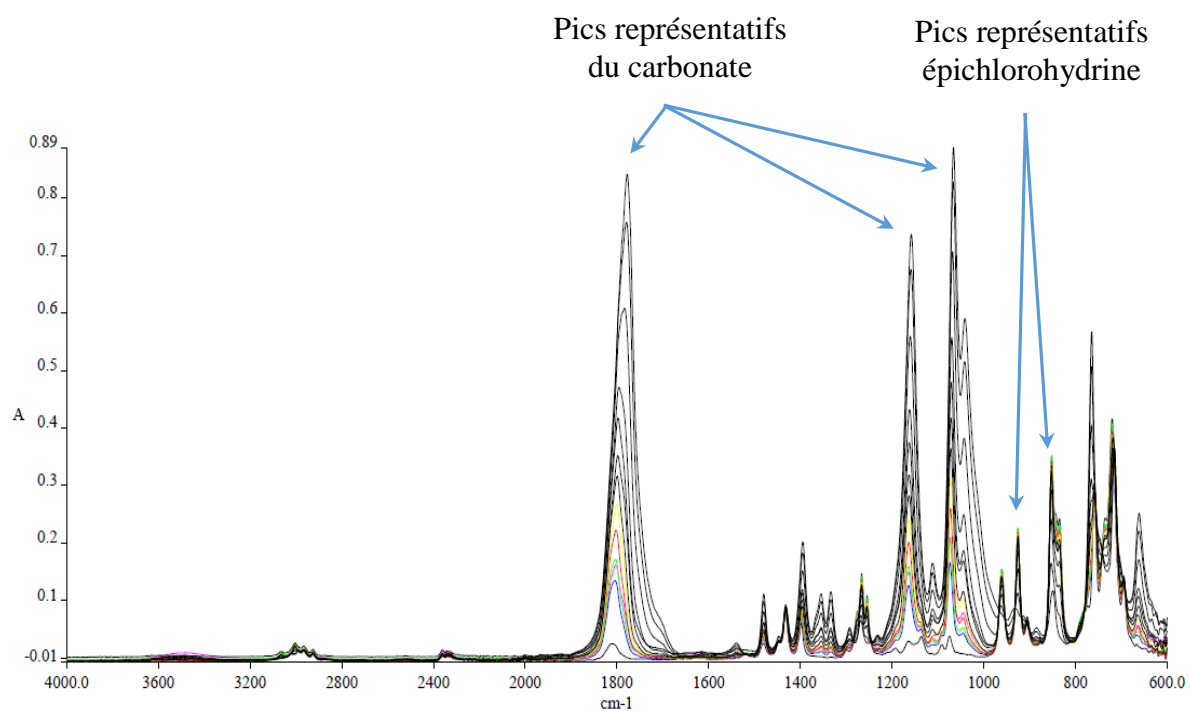


Figure 1. Evolution de la concentration en carbonate d'épichlorohydrine lors d'une réaction – suivi par FT-IR



Nous observons le pics représentatifs du carbonate d'épichlorohydrine à 1800, 1200 et 1120 cm^{-1} . En revanche, pour l'épichlorohydrine, ses pics se trouvent entre 900 et 800 cm^{-1} .

Annexe 4 : Méthodes analytiques de caractérisation

III. Identification des réactifs et produits par GC-MS

Information de l'appareil :

- Varian 3900 – Saturn 2100T GC-MS
- Colonne VF-1701-MS (Fournisseur : Agilent Technologies - référence : CP9154)
- Dimension : 60 m × 0,25 mm / film 0,25 µm
- Température maximale : 280/300 °C
- Gaz vecteur : Hélium
- Solvant d'élution : méthanol

Préparation des dilutions :

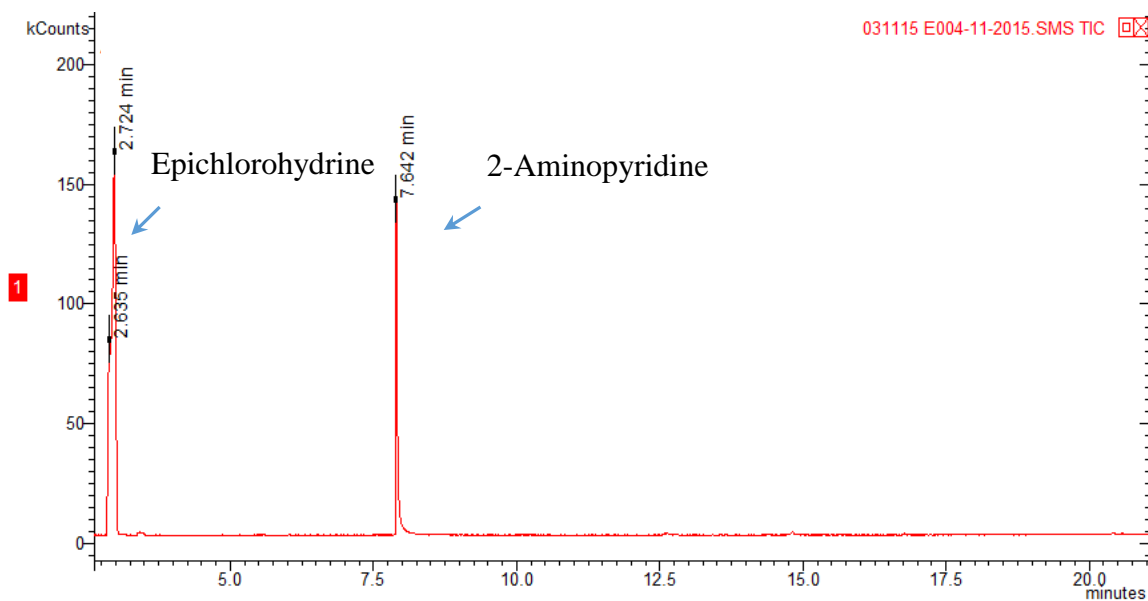
- Rincer les fioles avec l'éluant d'analyse (méthanol).
- Préparer une solution de 1 g/L dans une fiole jaugée de 10 mL. Prélever 0,01 g de l'échantillon et compléter avec du méthanol.
- Prélever environ 2 mL de la dilution et la placer dans un vial pour analyse chromatographique.
- Les dilutions doivent être préparées au maximum un jour à l'avance de l'analyse.

Analyse :

- Placer les vials des échantillons dans le passeur destiné à cet effet.
- Placer le solvant de rinçage dans l'appareil.
- Lancer le logiciel de contrôle.
- Sélectionner la méthode d'analyse.
- Créer une séquence d'analyse avec les échantillons.
- Attendre que la température du four s'équilibre à la température d'injection (250 °C).
- Faire tourner la colonne avec l'éluant, afin de nettoyer l'appareil, avant de commencer l'analyse des dilutions.

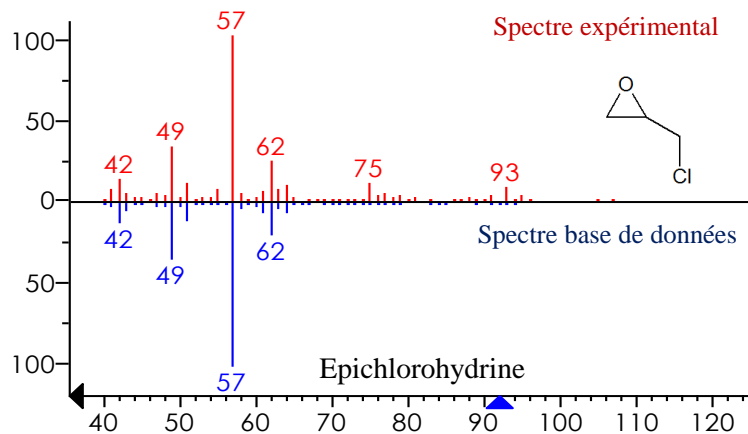
La technique GC-MS est utilisée pour identifier les composés présents dans le mélange réactionnel au cours de la réaction et le produit purifié.

Chromatogramme de caractérisation du mélange EPC/2-AMP

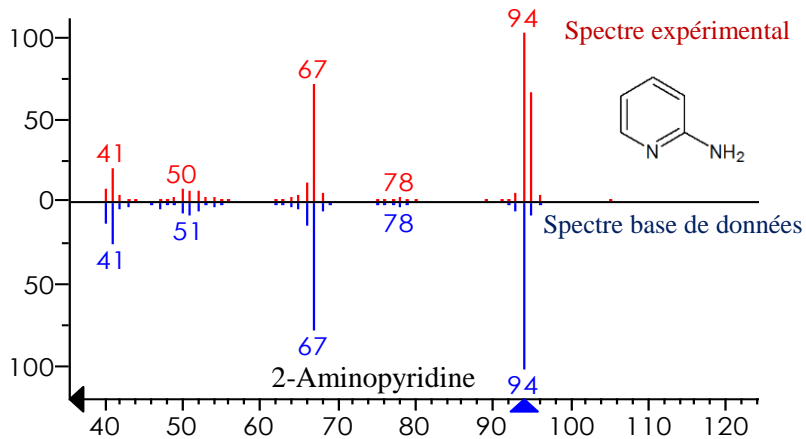


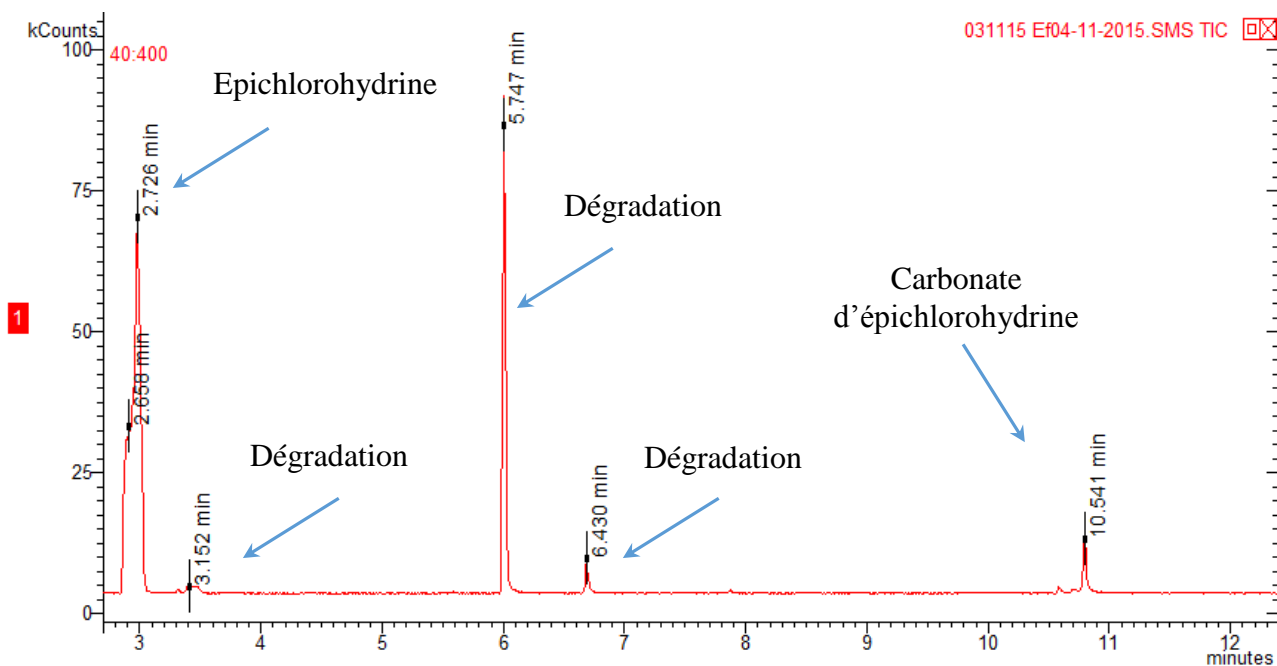
Spectre de masse

Pic à 2,7 min



Pic à 7,6 min



Chromatogramme de caractérisation du mélange issu de réaction

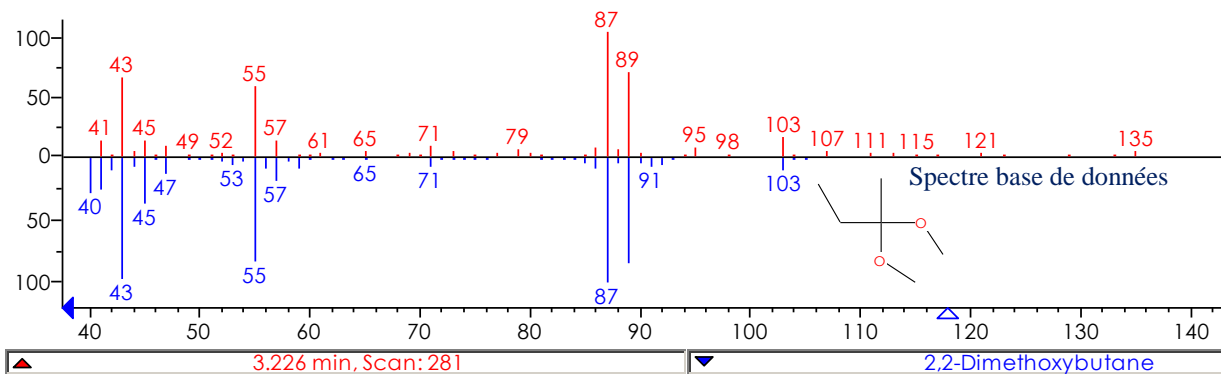
Pendant la réaction, trois pics de dégradation sont confirmés par l'analyse. Nous avons tenté d'identifier les espèces chimiques concernant les temps d'éluion 3,2 min, 5,7 min et 6,43 min à partir des spectres de masse.

Les pics à 2,7 min et 10,5 min correspondent respectivement à l'épichlorohydrine et le carbonate d'épichlorohydrine. Ce dernier est confirmé par le spectre du carbonate commercial et celui du produit purifié dans le laboratoire.

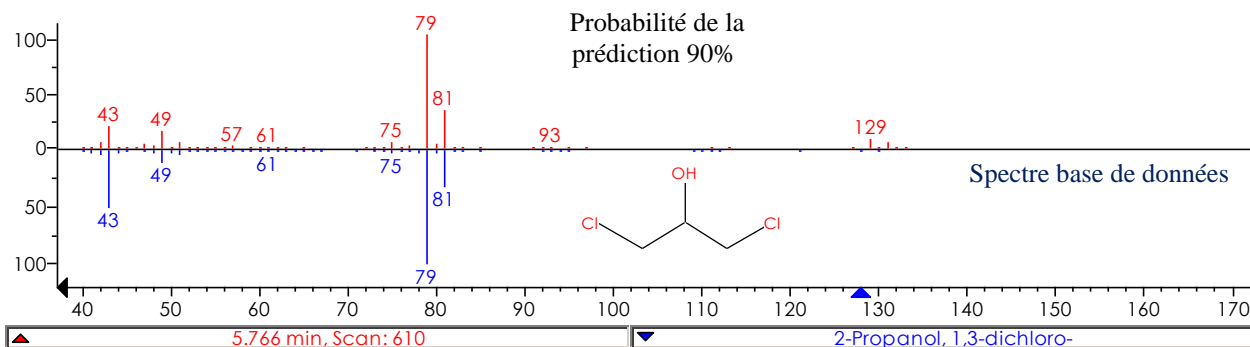
Spectre de masse

Pic à 3,2 minProbabilité de la
prédiction 90%

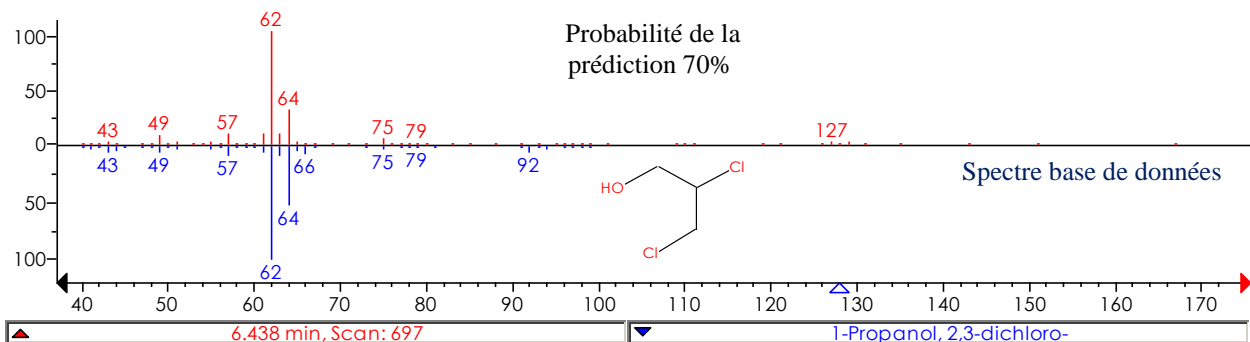
Spectre expérimental

**Pic à 5,7 min**Probabilité de la
prédiction 90%

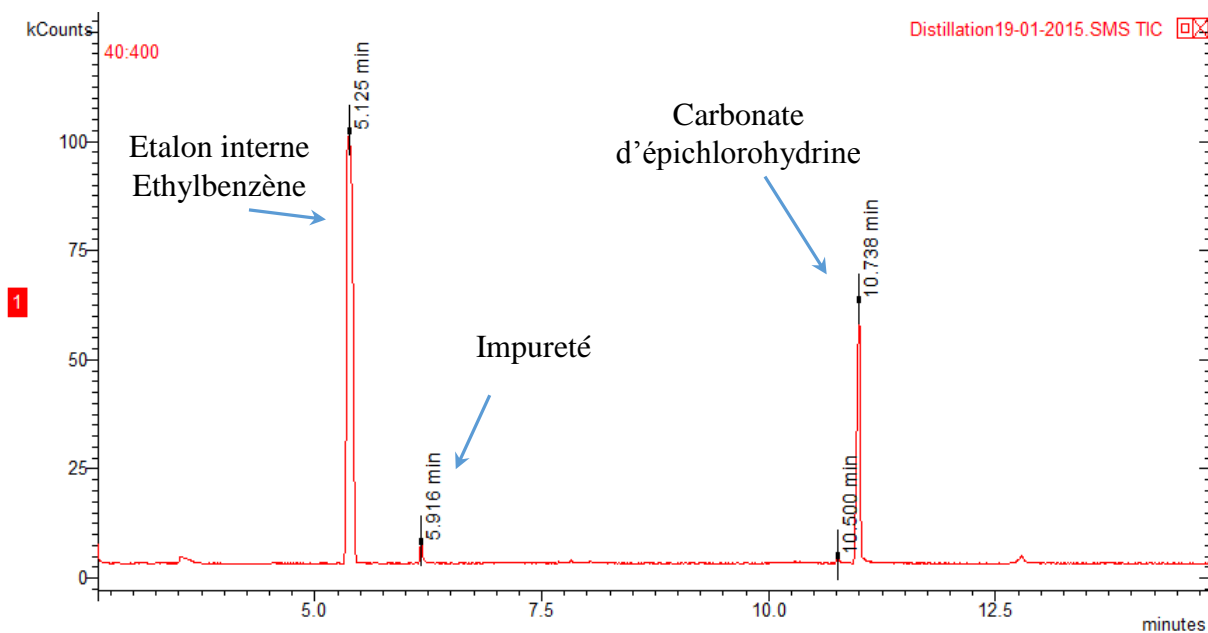
Spectre expérimental

**Pic à 6,4 min**Probabilité de la
prédiction 70%

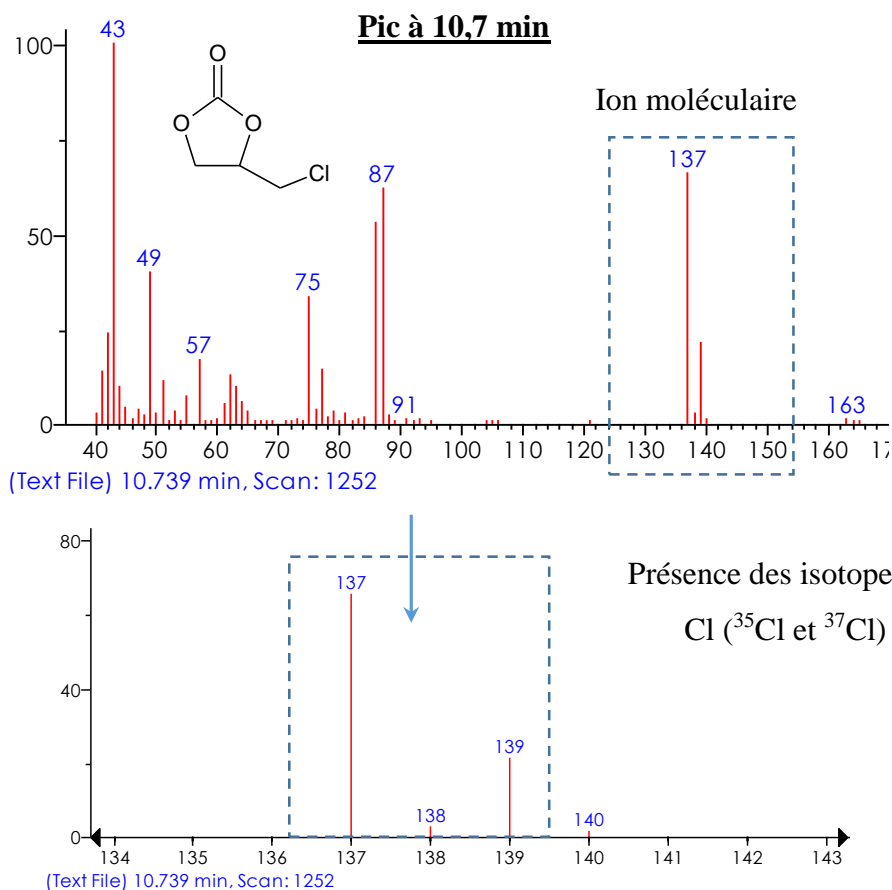
Spectre expérimental

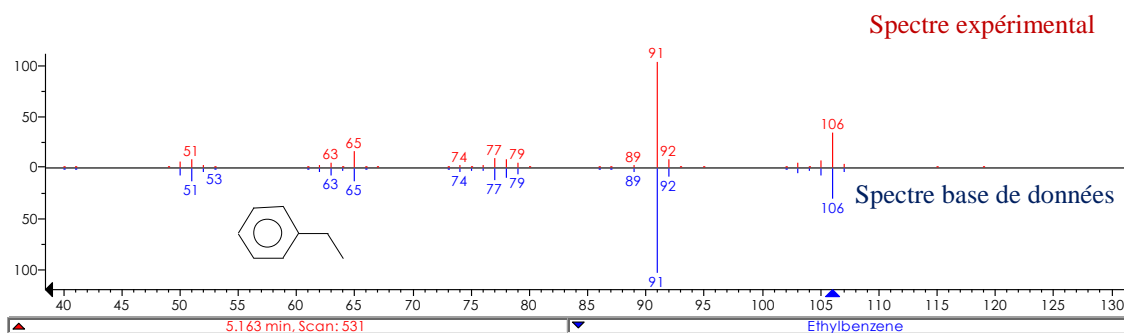


Chromatogramme du produit purifié

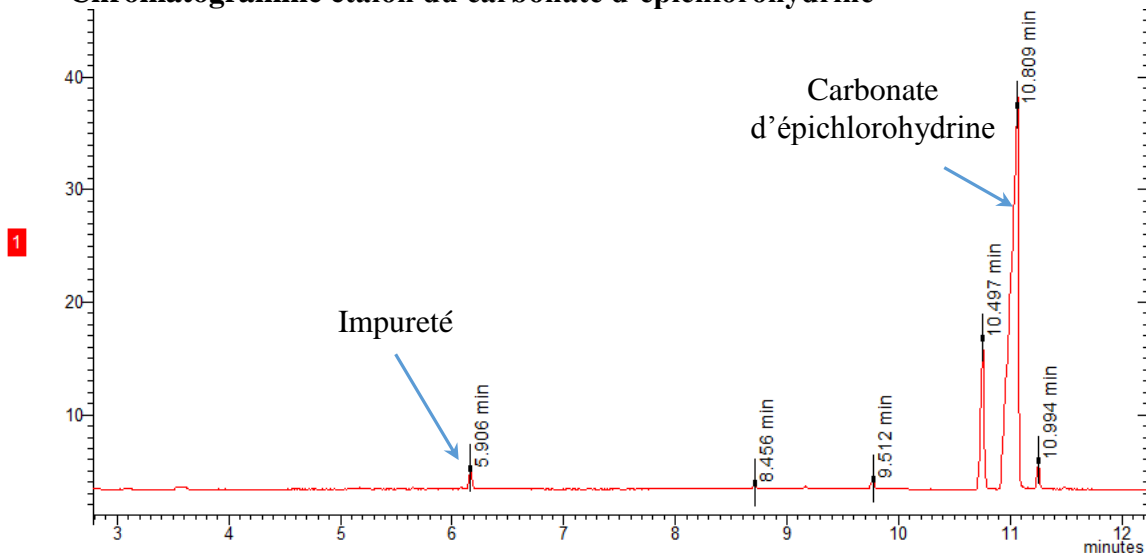
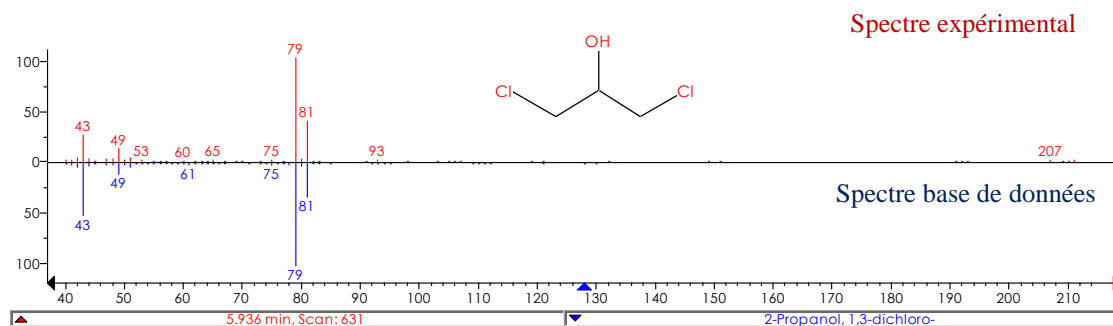


L'identification du carbonate d'épichlorohydrine est effectuée, à partir de la masse molaire de son ion moléculaire (136 ou 137) et la présence des isotopes du chlore 35 et 37 sur le spectre de masse :



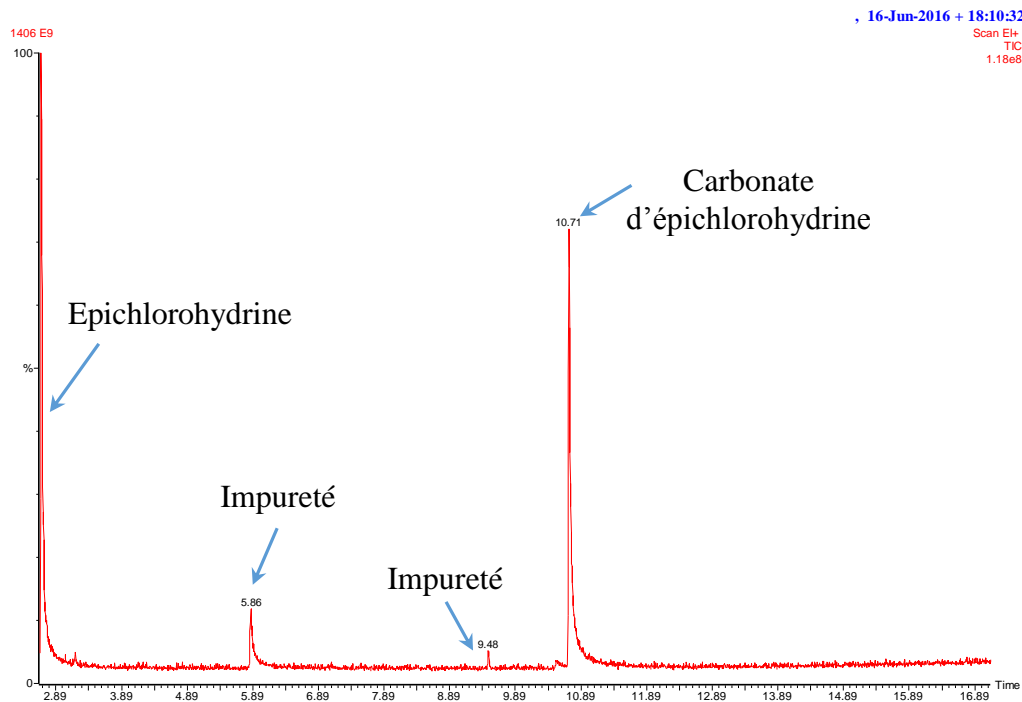
Pic à 5,1 min

L'impureté correspondant au 1,3-dichloro 2-propanol avec un temps d'éluion de 5,9 min, observée pendant la réaction, est également identifiée dans le produit final. Cette espèce est aussi retrouvée dans le carbonate commercial :

Chromatogramme étalon du carbonate d'épichlorohydrine**Pic à 5,9 min**

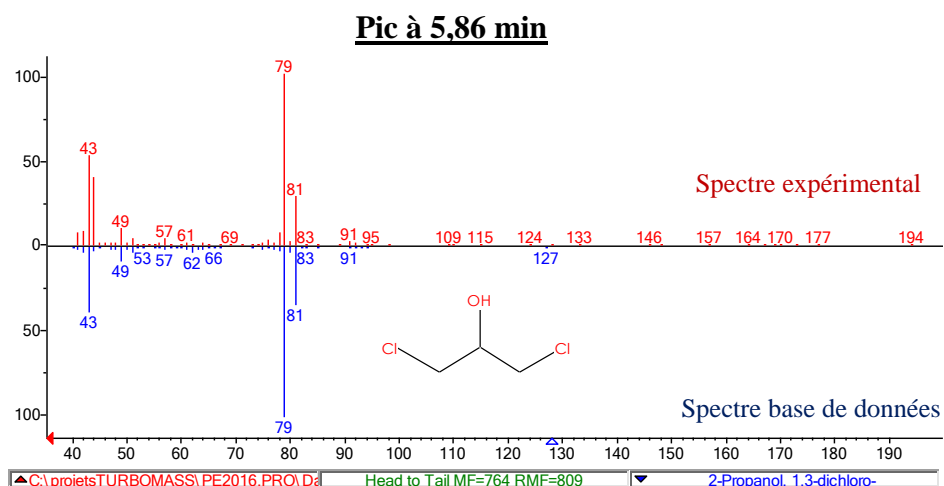
Le pic à 10,5 min correspond à une impureté de la colonne.

Chromatogramme d'un mélange réactionnel avec un mélange issu de méthanisation (50% CH₄, 49% CO₂, 1% O₂)



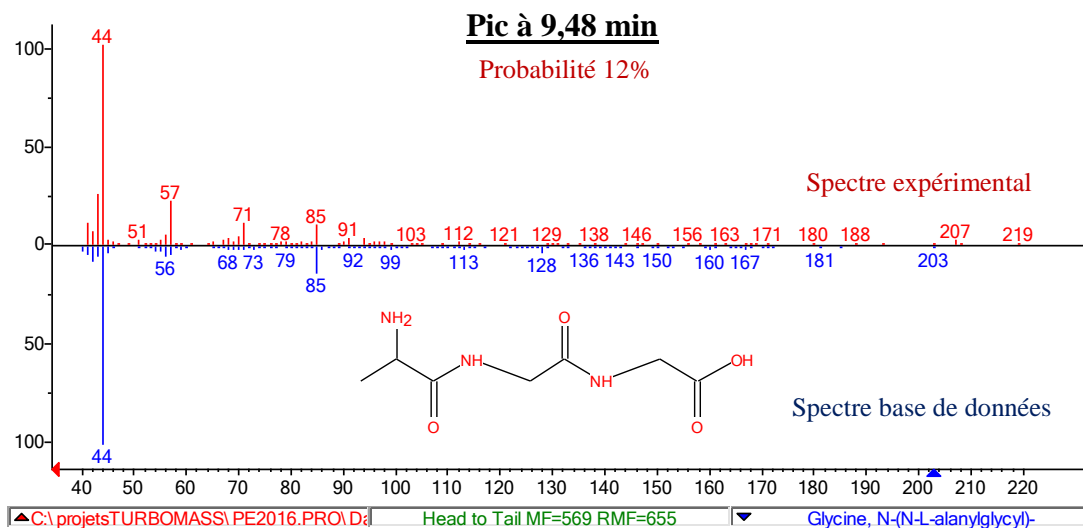
Lorsque la réaction est effectuée en présence d'un mélange de méthanisation, nous observons l'apparition de deux pics à 5,86 min et 9,48 min qui correspondent à des impuretés. A l'aide du spectre de masse nous avons tenté de les identifier.

Spectre de masse



Vers 5,86 min, nous avons retrouvé à nouveau comme dans le cas des réactions avec du CO₂ pur, la présence du 1,3-dichloro 2-propanol.

Dans le cas du pic avec un temps d'éluion de 9,48 min, l'identification n'est pas précise. En revanche, nous supposons la présence d'un composé avec une longue chaîne hydrocarboné, formé à partir de l'épichlorohydrine, le catalyseur et le groupe C=O du carbonate :



IV. Caractérisation des réactifs et produits par RMN du proton

Les analyses RMN ont été réalisées au laboratoire COBRA de l'Institut de Recherche en Chimie organique Fine (IRCOF). Les réactifs et produits issus de réactions (carbonate et sous-produits) sont caractérisés à l'aide de cette technique.

Information de l'appareil :

- Bruker AVII-600 MHz – Cryoprobe 5mm CPTXI (1H, 13C, 15N)

Préparation des échantillons :

- Placer environ 0,1 g d'échantillons dans un tube à RMN.
- Diluer avec 0,4 mL de DMSO-d₆.

Analyse :

- Créer l'analyse à réaliser dans l'une des positions disponibles à cet effet, dans le logiciel de contrôle de la RMN.
- Sélectionner le type d'analyse proton ou carbone.
- Sélectionner le solvant.
- Fixer le nombre de scans à 8.
- Placer le tube RMN dans l'appareil.
- Valider l'analyse.

L'identification du proton ¹H est effectuée sur les réactifs, le produit purifié et le solide cristallin obtenus lors des réactions à basse température (sous-produit de dégradation). Ce dernier est isolé du mélange réactionnel, à partir des étapes suivantes :

- Filtration du mélange réactionnel final
- Lavage avec un solvant peu polaire (heptane)
- Evaporation du solvant
- Préparation de la dilution RMN avec DMSO

Figure 1. Spectre RMN de l'épichlorohydrine

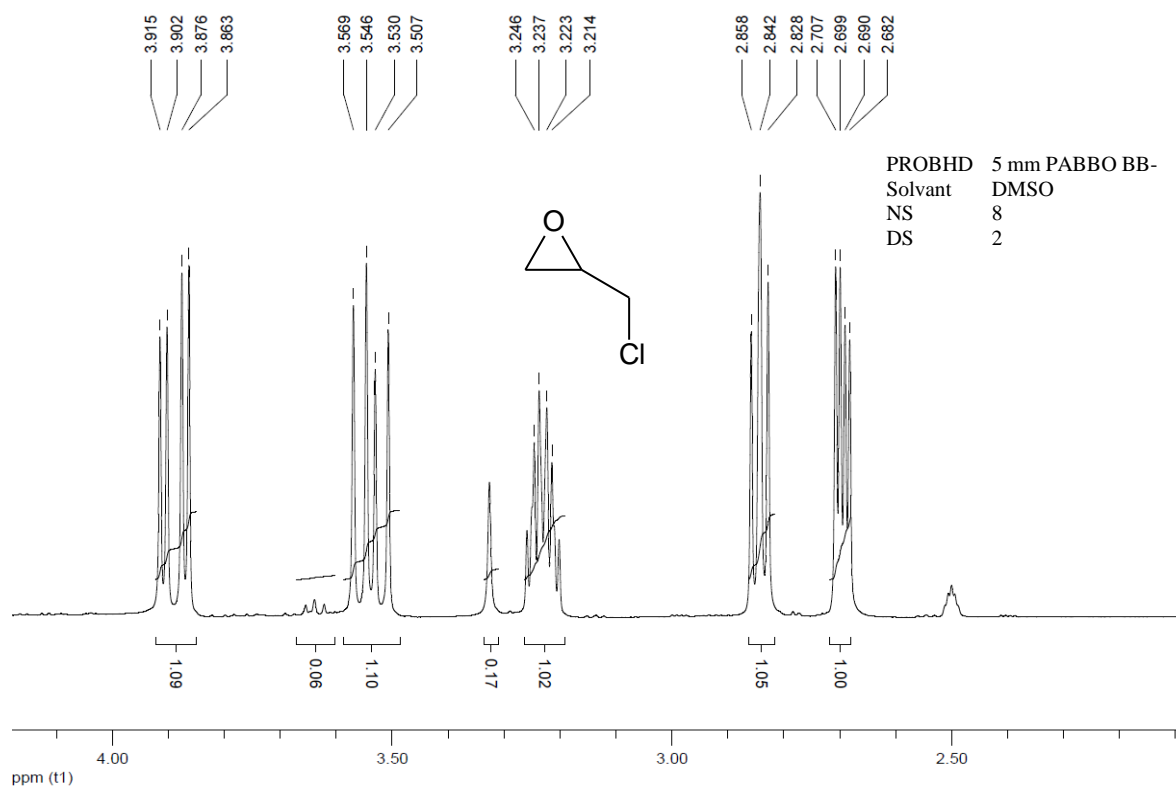


Figure 2. Spectre RMN du 2-aminopyridine

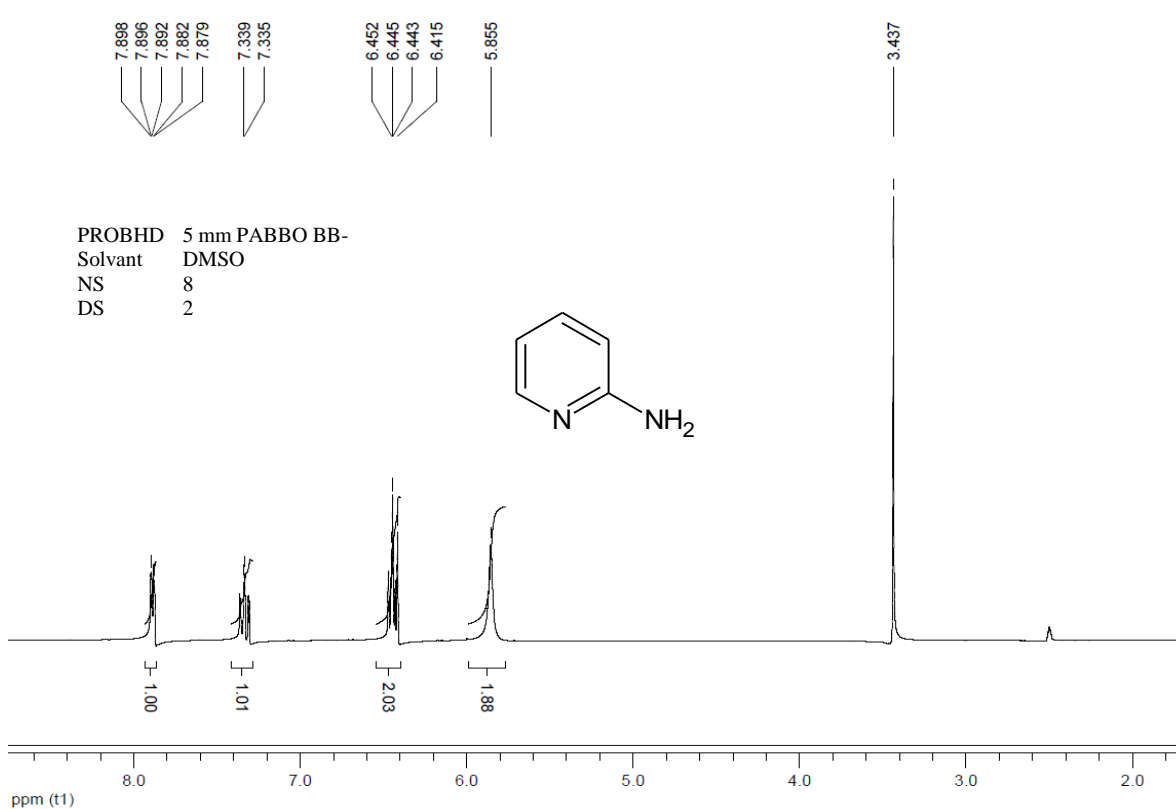
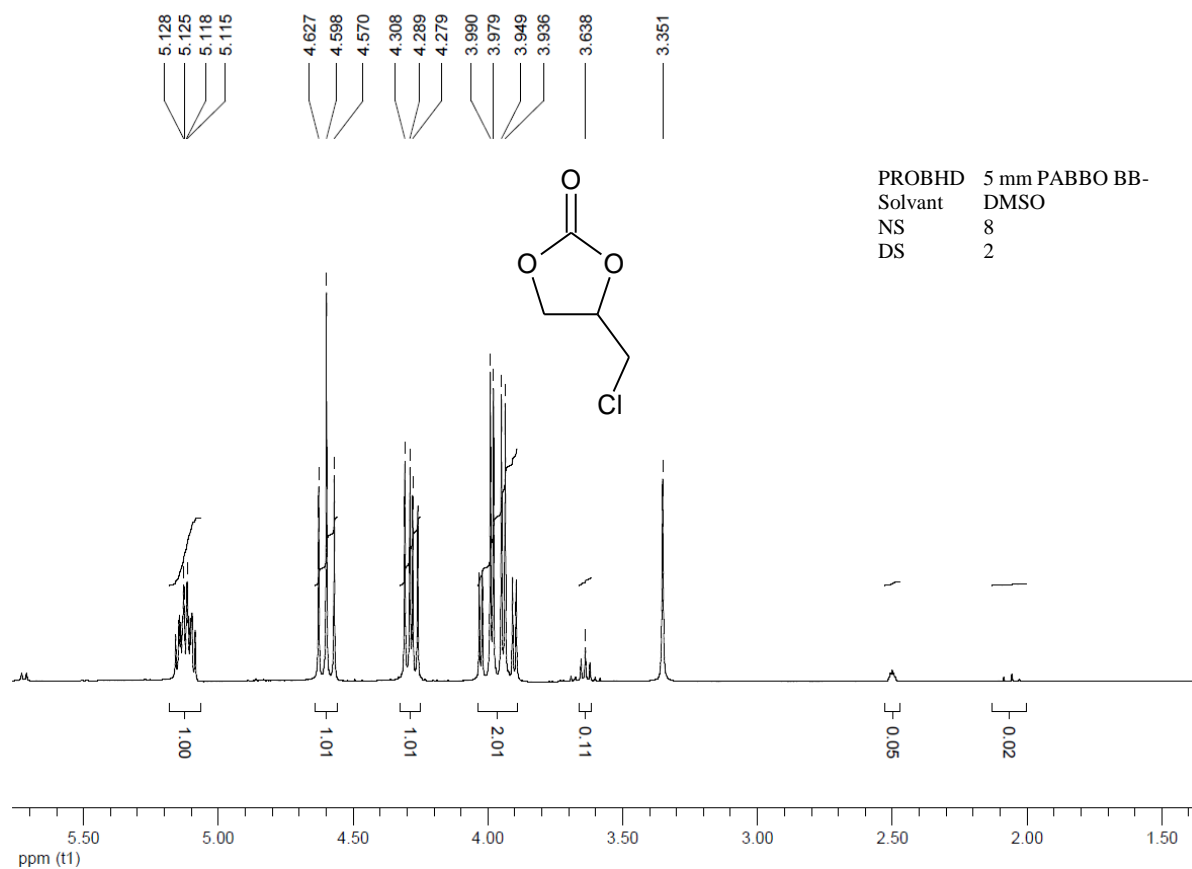
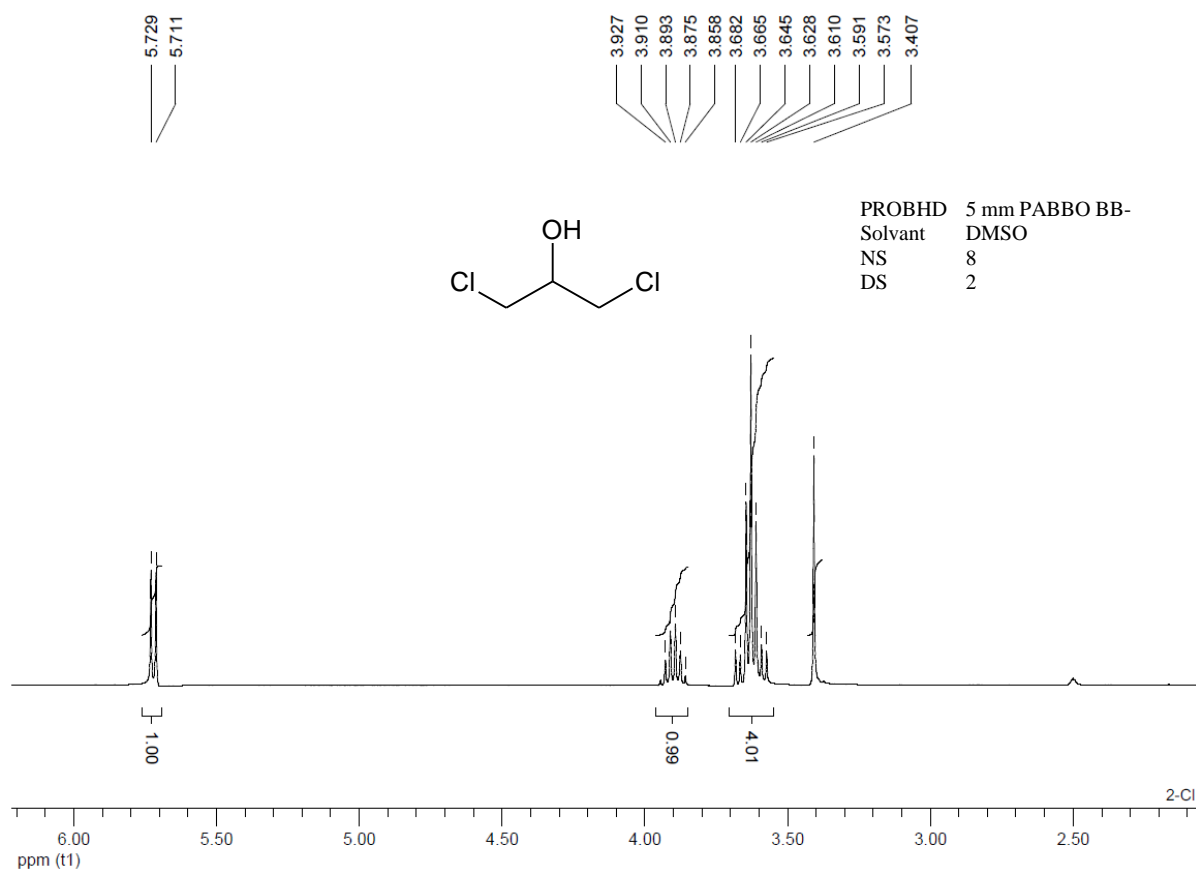


Figure 3. Spectre RMN du produit purifié



D'après les analyses, nous estimons la pureté du produit purifié à environ 90%. Nous observons la présence d'une impureté en très faible quantité vers le signal à 3,6 ppm qui explique les 10% restant. Ceci pourrait correspondre au 1,3-dichloro 2-propanol identifié à l'aide des analyses GC-MS. En fonction de cette hypothèse nous avons analysé par RMN cette espèce afin de vérifier les déplacements chimiques du proton (figure 4).

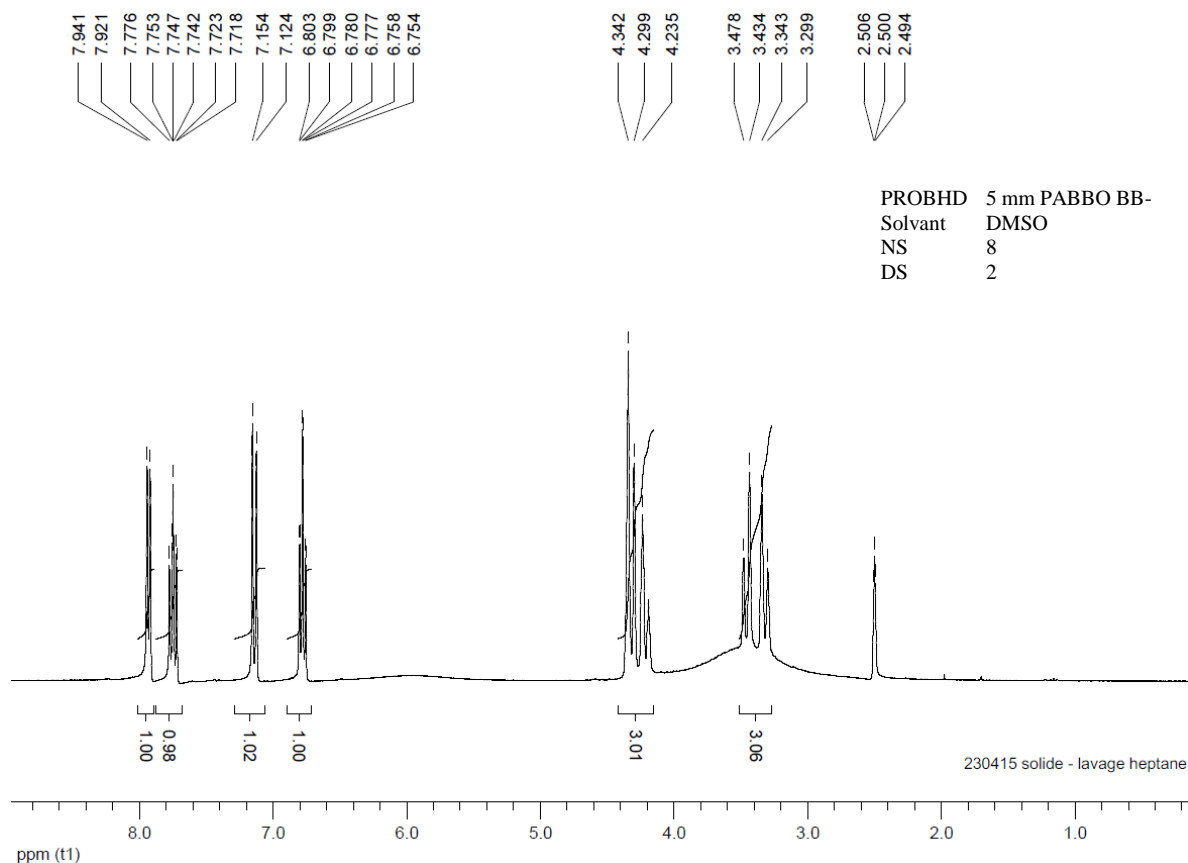
Figure 4. Spectre RMN du 1,3-dichloro 2-propanol



Sur la figure 4, nous retrouvons un pic avec un signal à 3,6 ppm comme observé dans le spectre du carbonate purifié. Deux autres pics sont observés respectivement par ordre décroissant d'intensité avec un signal à 5,7 et à 3,9 ppm. Le signal à 5,7 est aussi repéré dans le spectre RMN du produit mais avec une faible intensité. En revanche, le signal à 3,9 n'est pas facilement identifiable dans le spectre du carbonate, pour deux raisons : premièrement, son intensité est plus faible que dans les cas à 3,6 et 5,7 ppm, deuxièmement le signal du produit est plus intense et situé au même endroit. Ces résultats permettent alors de confirmer la présence du 1,3- dichloro 2-propanol dans le produit.

La figure 5 présente le spectre RMN de l'un de sous-produits observés lors des réactions à basse température. Cette espèce secondaire, correspond à un produit cristallin qui induit l'arrêt de la réaction. Nous avons supposé, que l'apparition de ce composé résulte de la dégradation du catalyseur. A partir de l'analyse RMN, nous avons vérifié la présence d'une structure similaire à celle du catalyseur, mais avec une fonction alkylée.

Figure 5. Spectre RMN du sous-produit de dégradation cristallisé lors de réactions à basse température ($T < 70^{\circ}\text{C}$)



La présence de signaux à 7,9 et 6,7 ppm confirme la présence du catalyseur et le pic distribué dans une large gamme de ppm correspond au proton du NH_2 . En revanche, les signaux à 4,3 et 3,4 ppm confirment la présence des fonctions alkylées.

La Figure 6 et 7 présentent les spectres RMN obtenus dans le cas de réactions effectuées en présence des mélanges gazeux. La présence d'un signal vers 3,6 ppm, dans les deux spectres, met en évidence la dégradation de l'épichlorohydrine. Ce pic est représentatif de l'ouverture du cycle de l'épichlorohydrine. En revanche, la basse concentration du catalyseur dans le mélange réactionnel ne permet pas d'identifier les produits de dégradation et de désactivation qui sont captés par les signaux entre 4,2 ppm et 4,7 ppm.

Figure 6. Spectre RMN du mélange réactionnel en présence de CO₂ (10%), O₂ (10%), N₂ (80%), SO_x (500 ppm), NO_x (1500 ppm)

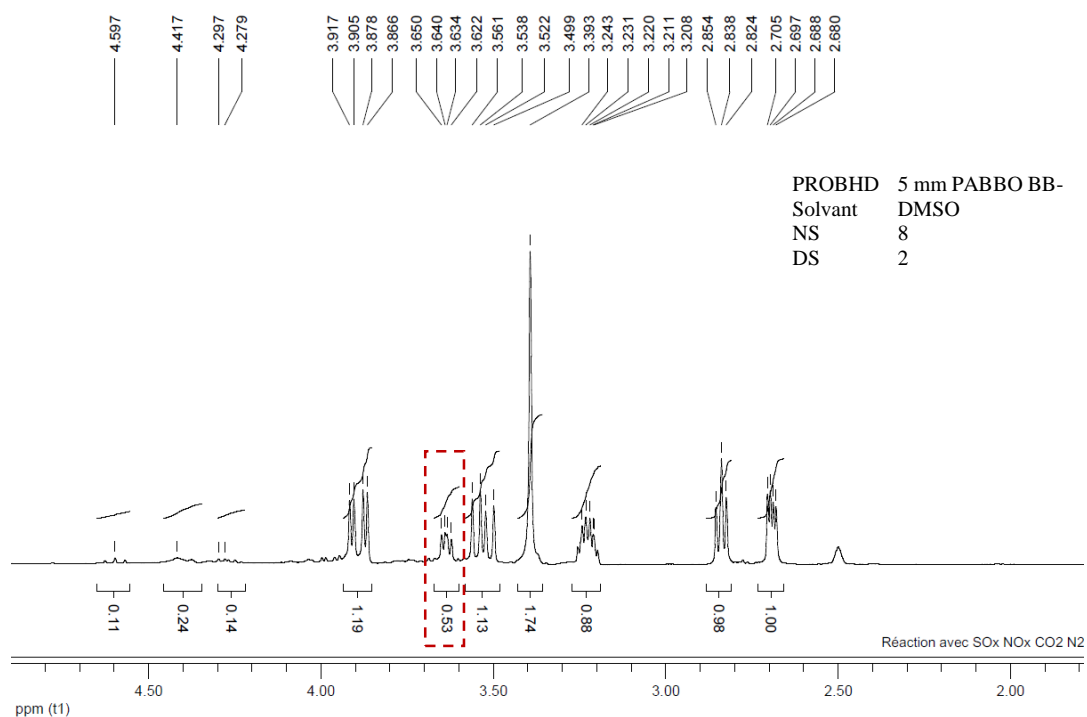
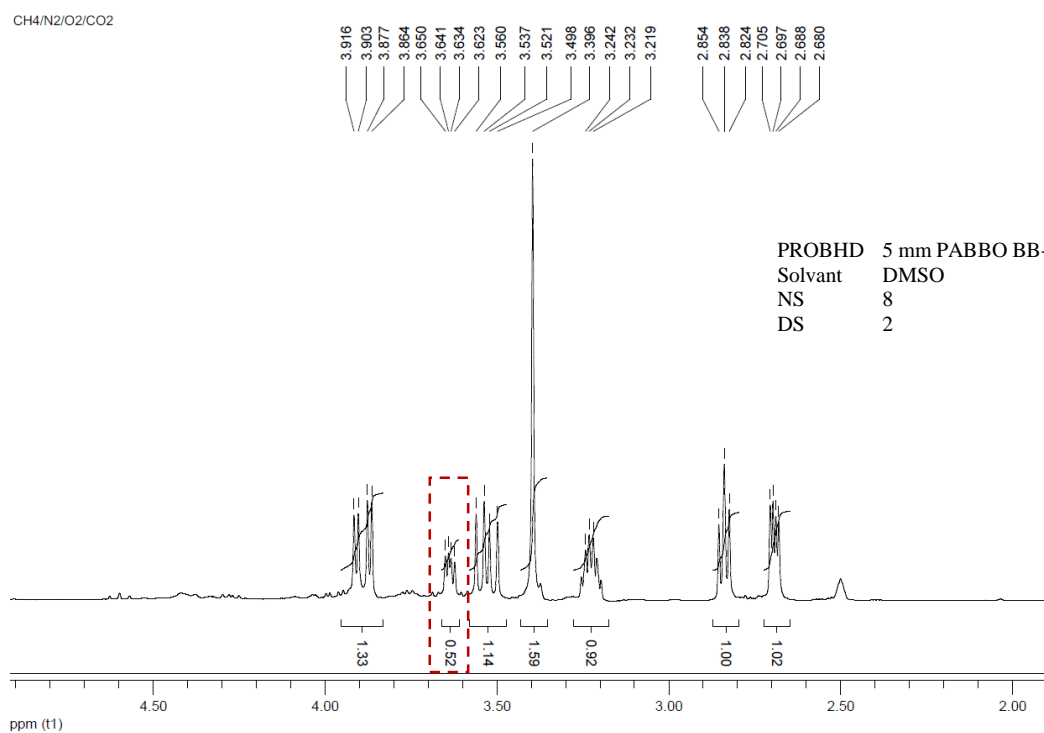


Figure 7. Spectre RMN du mélange réactionnel en présence de CO₂ (5%), CH₄ (5%), O₂ (1%) N₂ (89%)



V. Caractérisation du sous-produit solide par thermo-désorption et pyrolyse couplées à la GC-MS

Les analyses par thermo-désorption et pyrolyse ont été réalisées dans les installations de Veolia VERI de Maisons-Laffitte.

Information de l'appareil :

- Agilent series 5975C
- Détecteur MSD (Mass Selective Detector)
- Gaz vecteur : Hélium
- Température injecteur : 320°C

Préparation des échantillons :

- Préparer une solution de 5 g/L d'échantillon dans du méthanol comme solvant.
- Placer environ 10 µL de la dissolution dans un tube à pyrolyse.
- Evaporer le solvant à 30 °C pendant 30 min afin de concentrer l'échantillon.

Analyse :

- Introduire le tube à pyrolyse dans le four de l'appareil.
- Pour la thermo-désorption chauffer l'échantillon de 50°C à 300°C.
- Pour la pyrolyse chauffer à 800°C pendant 30 secondes.
- Faire l'identification des molécules analysées par GC-MS, à l'aide de la base de données.

A partir de l'analyse en thermo-désorption tous les composés volatiles et semi-volatiles de la dissolution du sous-produit, sont évaporés et analysés par la GC-MS. Les espèces non volatilisés sont ensuite soumises à une pyrolyse et analysés également par GC-MS.

Chromatogramme obtenu après l'analyse en thermo-désorption

La figure 1, présente le chromatogramme obtenu après l'analyse en thermo-désorption. Quatre pics caractéristiques sont observés à 8, 11, 15 et 16 min. Le spectre de masse montre que le premier pic à 8 min, correspond à la structure du catalyseur.

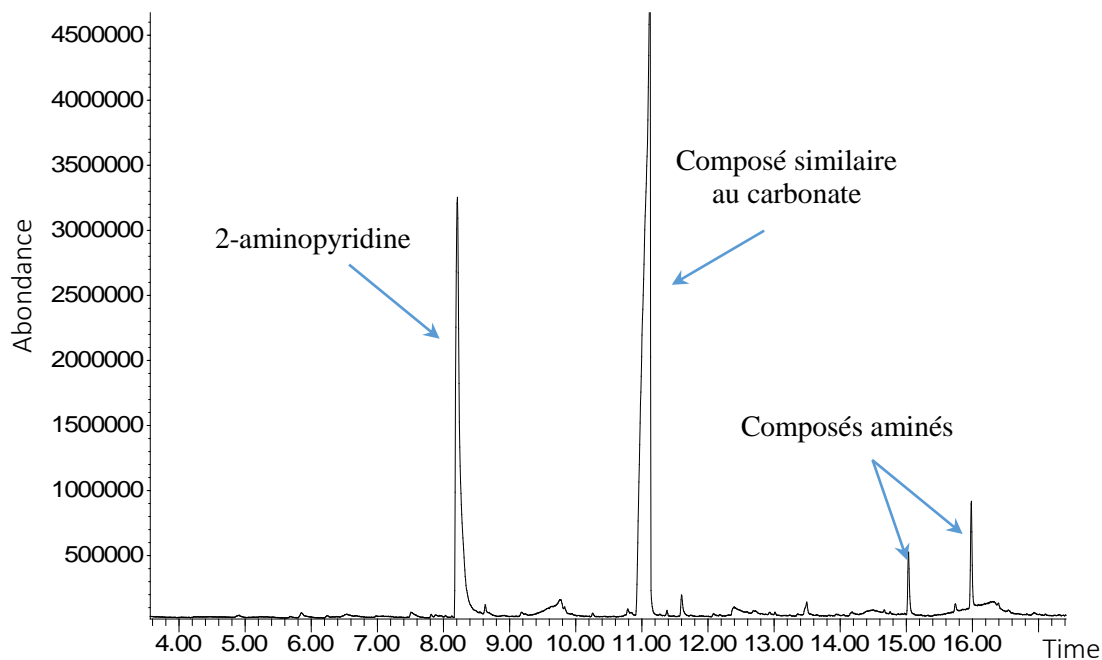
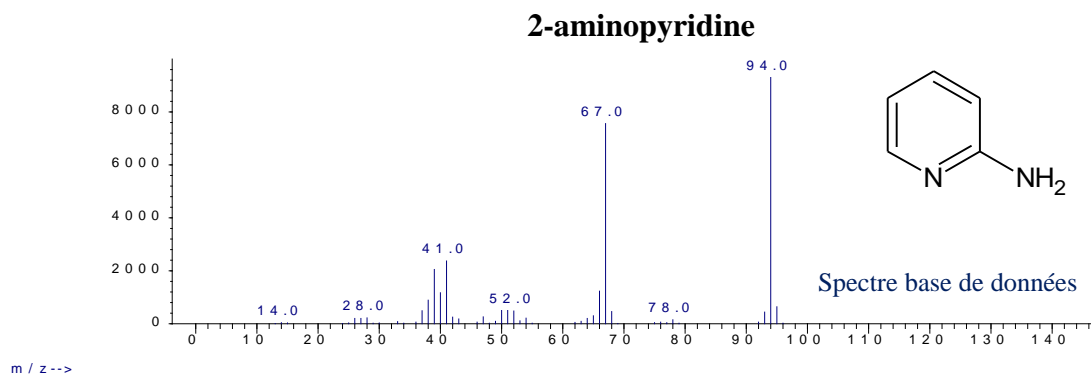
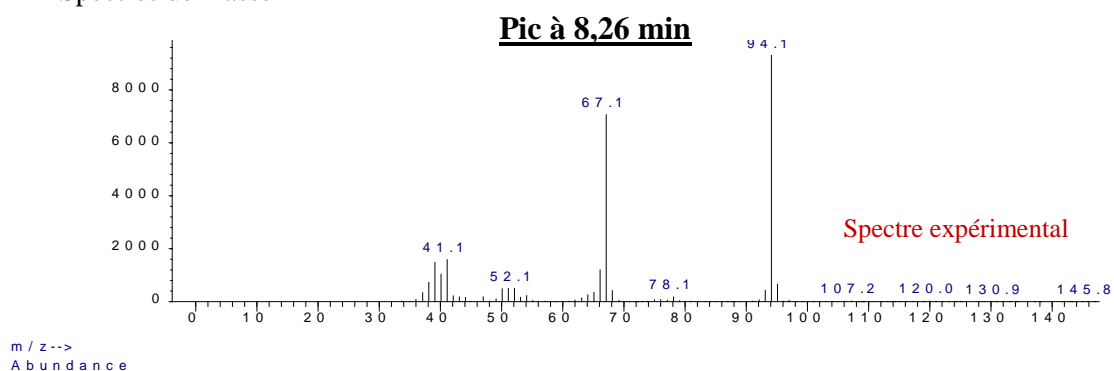


Figure 1. Thermogramme du sous-produit de dégradation

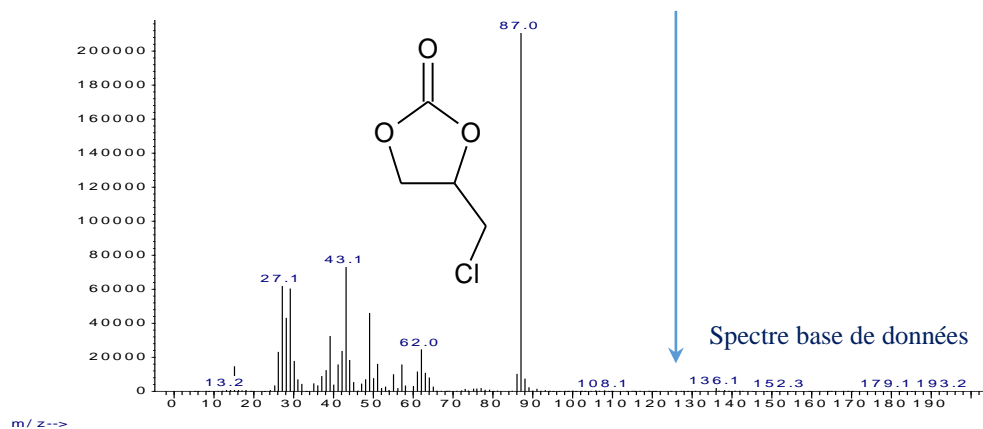
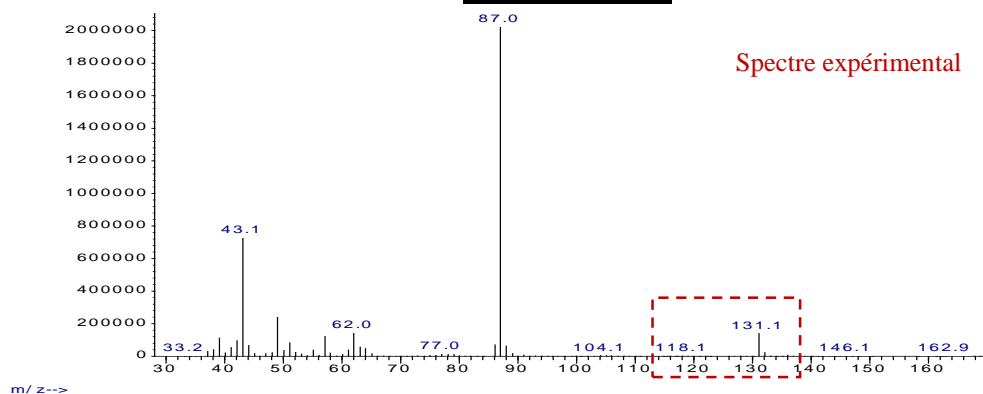
Spectres de masse



Le pic à 11,12 min correspond à une espèce chimique qui contient les principaux ions du carbonate d'épichlorohydrine. Cependant, l'ion 131 n'est pas retrouvé dans le spectre du

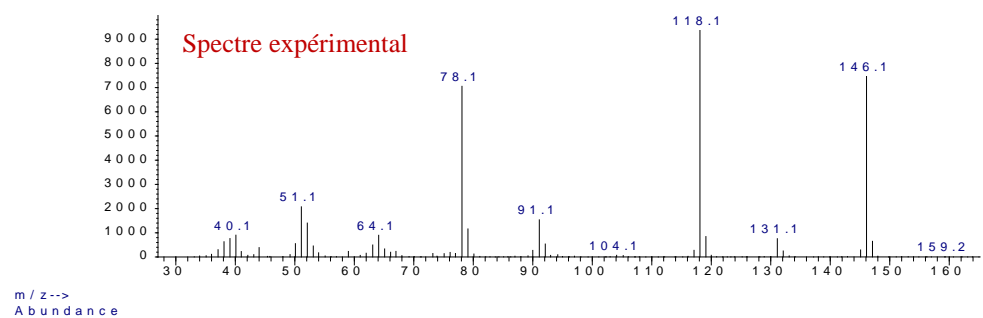
produit. Par conséquent, ce pic représente, un composé avec des caractéristiques similaires à celles du produit, mais avec une légère modification sur sa structure :

Pic à 11,12 min

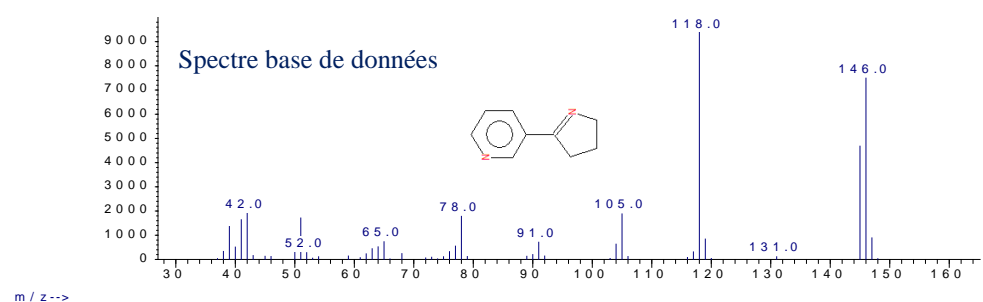


Les pics à 15 et 16 min correspondent tous les deux, à des composés aminés avec des structures de pyridine :

Pic à 15 min



Pyridine, 3-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-6-yl)



Chromatogramme obtenu après la pyrolyse

30% de l'échantillon qui ne se vaporise pas par thermo-désorption est ensuite pyrolysé à 800°C, les composés résultants de cette réaction sont analysés par GC-MS (Figure 2) :

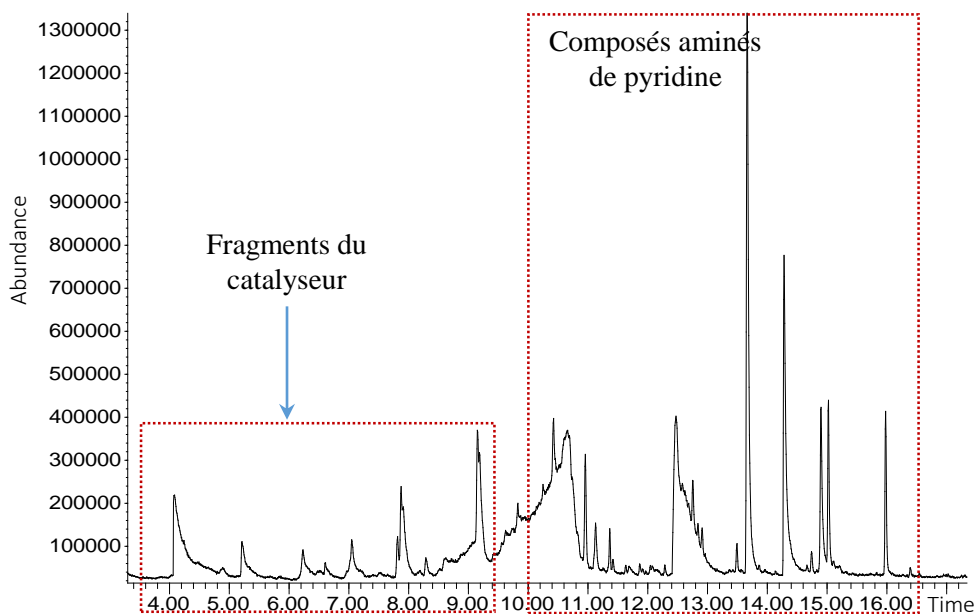
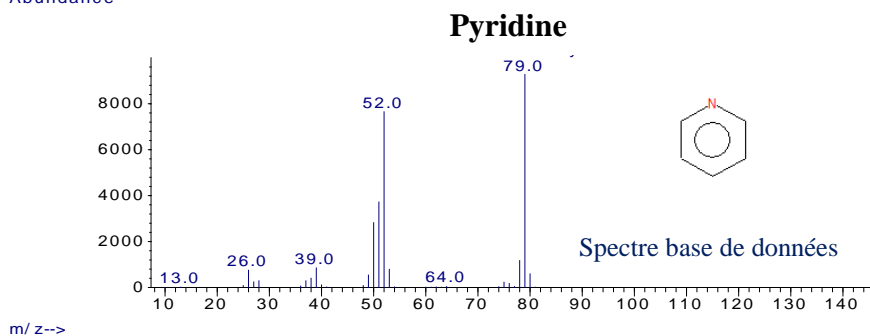
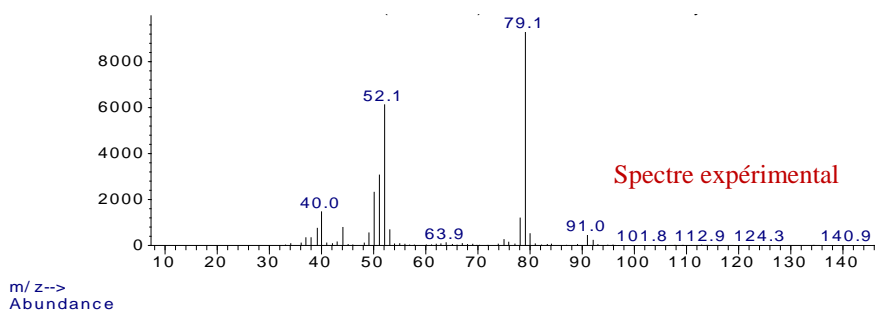


Figure 2. Chromatogramme issu de la pyrolyse du solide cristallin

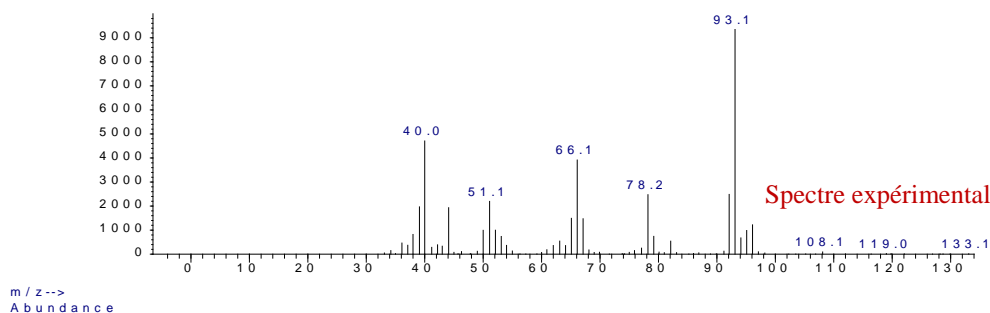
Spectre de masse

Pics entre 4 à 9 min

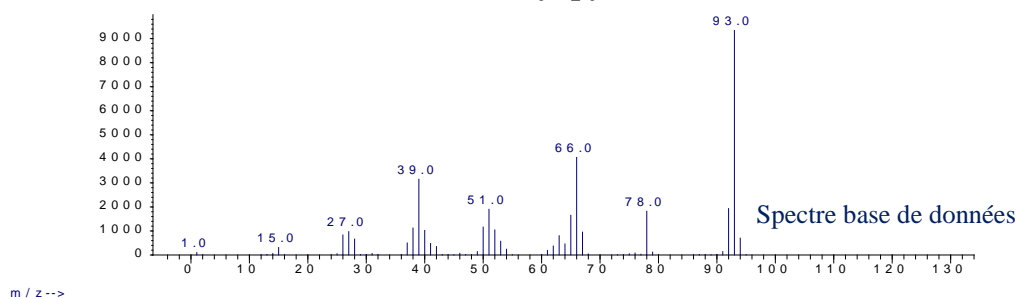


Les pics entre 4 et 9 min correspondent à des fragments du catalyseur tel que la pyridine ou le 2-méthyl pyridine.

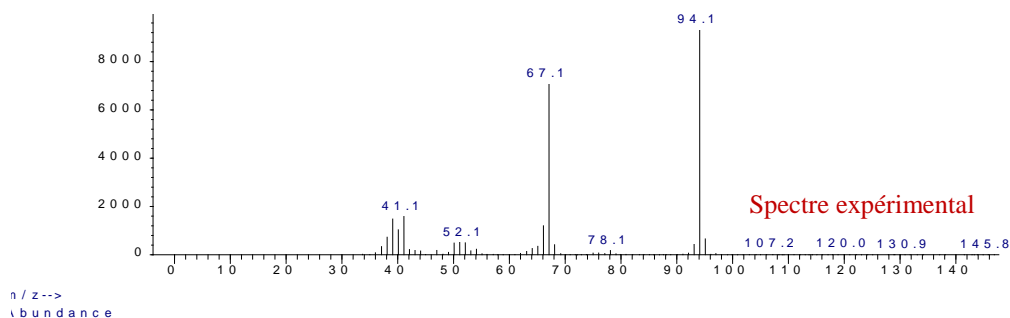
Pics entre 4 à 9 min



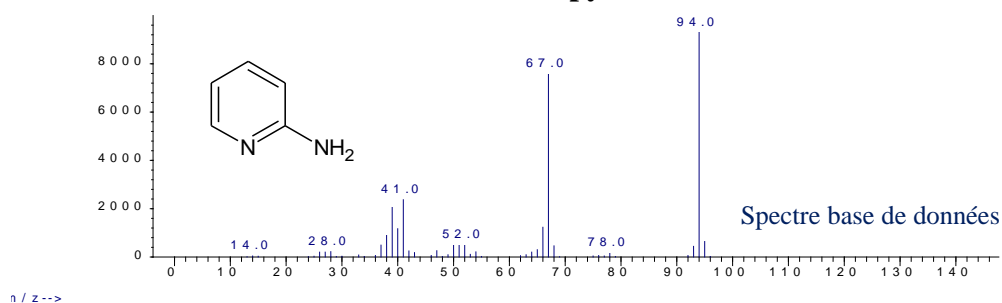
2-méthyl pyridine



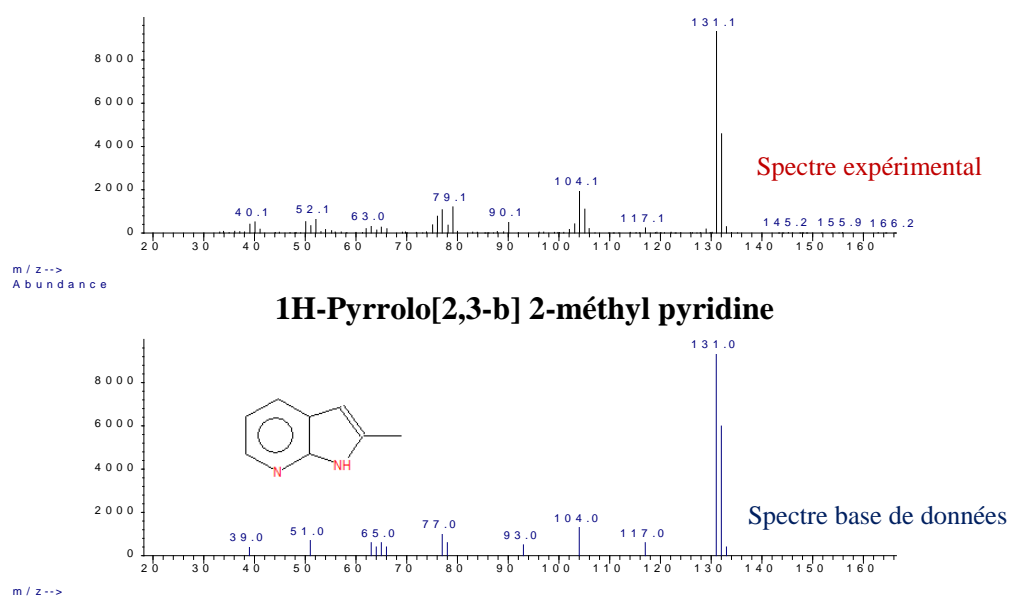
Le pic à 8,2 min correspond au catalyseur :



2-aminopyridine



Les autres pics entre 10 et 16 minutes correspondent à des composés dérivés des amines hétérocycliques (pyridine, pyrrole), tel que le 1H-pyrrolo [2,3-b] 2-méthyl pyridine.



En fonction des résultats, nous vérifions que le sous-produit cristallin est produit à partir d'une réaction de dégradation avec le catalyseur, et que sa formation est favorisée à basse température et à haute pression. Une fois le produit secondaire obtenu, la réaction principale nécessitant la présence du catalyseur, s'arrête.

Annexe 5 : Coefficients obtenus du modèle statistique

Un modèle linéaire de deuxième ordre, s'appuyant sur des outils statistiques est développé pour la représentation préliminaire des données expérimentales. Celui-ci est construit à partir des paramètres influents sur le taux de conversion et le rendement de la réaction. Ces outils, déterminent l'efficacité et l'ajustement du modèle dans la prédiction de la réponse et la construction de la cartographie du système.

Le modèle mathématique ainsi que l'ensemble des paramètres statistiques, sont calculés à l'aide du logiciel Modde 11[®]. Le tableau 1, présente les coefficients régressés du modèle de taux de conversion et du rendement.

Tableau 1. Valeurs des paramètres des modèles statistiques

Paramètre	Paramètres du modèle de conversion		Paramètres du modèle de rendement	
	Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type
Constante	0,88442	0,01164	0,81486	0,01081
Température	0,14230	0,00753	0,12455	0,00652
Pression	0,02369	0,00749	0,02082	0,00657
% Cat	0,05946	0,00773	0,02858	0,00710
Temps	0,29313	0,01097	0,25322	0,00955
Température × Température	-0,09440	0,01195	-0,06794	0,01029
Temps × Temps	-0,30508	0,01891	-0,28022	0,01618
%Cat × % Cat	-	-	-0,04223	0,01056
Température × Pression	0,03242	0,00834	0,03275	0,00736
Température × % Cat	-0,05904	0,00851	-0,06493	0,00736
Température × Temps	-0,09152	0,01196	-0,09922	0,01054
Pression × % Cat	-0,01832	0,00909	-	-
% Cat × temps	-	-	-0,04504	0,01132
Coefficient de corrélation (R ²)	0,92		0,93	

L'interprétation des résultats est basée sur :

- Moyenne :

$$\bar{y} = \frac{\sum x_i}{n}$$

- Ecart-type :

$$s = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

- Coefficient de corrélation :

$$r^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}$$

Où \hat{y}_i correspond à la valeur estimée par le modèle

Annexe 6 : Enthalpie spécifique de la réaction

L'enthalpie spécifique de la réaction de cycloaddition entre le CO₂ et l'épichlorohydrine est obtenue à l'aide du réacteur calorimétrique RC1. L'analyse thermique du réacteur, est basée sur le principe du flux de chaleur entre le milieu réactionnel et la double enveloppe, dans laquelle la mesure et l'enregistrement de la différence de température sont faits en continu.

Le RC1 permet de travailler avec des volumes d'échantillons importants, de l'ordre de quelques kilogrammes, qui se rapprochent donc des conditions des pilotes industriels. La chaleur libérée par une réaction exothermique est alors déterminée de façon précise en calculant le bilan thermique et le bilan de matière du réacteur.

La chaleur dégagée par la réaction est évacuée par le fluide caloporteur circulant au travers de la double enveloppe. La différence de température est alors convertie en termes de puissance calorimétrique à l'aide d'un étalonnage électrique (résistance d'étalonnage plongeante) effectué sur le mélange réactionnel. Le flux de chaleur est alors décrit par l'équation suivante :

$$Q_{flow} = UA(T_R - T_j)$$

Q_{flow} Flux de chaleur (W)

U Coefficient de transfert thermique (W/m².K)

A Aire de la surface d'échange thermique (m²)

T_R Température du milieu réactionnel (K)

T_j Température de la double enveloppe (K)

Lorsque la calibration du milieu réactionnel est effectuée avant réaction, la mesure du flux de chaleur permet de déterminer le terme UA et le Cp du milieu. En fonction de ces résultats et de la mesure du différentiel de température à chaque instant pendant la réaction, la chaleur de la réaction est calculée à partir

$$Q_{flow} = UA(T_R - T_j) + mC_p \frac{dT}{dt}$$

m Masse du milieu réactionnel (g)

C_p Capacité thermique (J/g.K)

Un exemple des flux de chaleur mesurés, lors de réactions est présenté dans la Figure 1 :

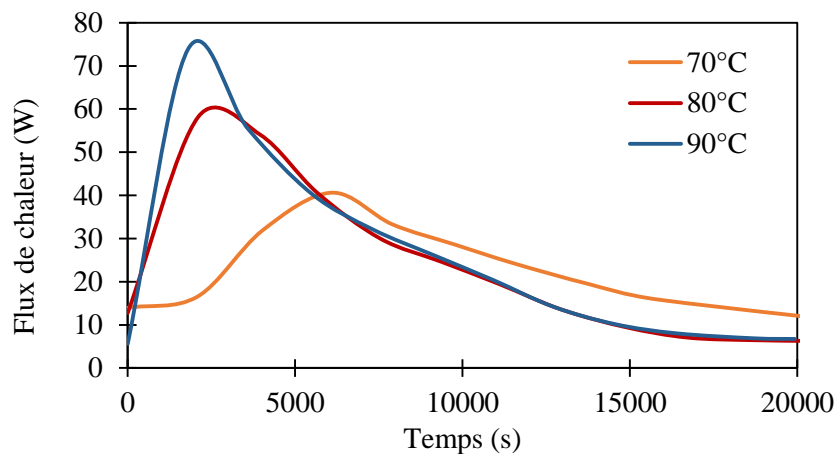


Figure 1. Puissance thermique ou flux de chaleur mesuré pendant la réaction de cycloaddition à trois températures 70, 80 et 90 °C

L'intégration des courbes présentées dans la figure 1, permet de calculer la quantité totale de chaleur libérée par la réaction. L'enthalpie de la réaction correspond au rapport entre la quantité totale d'énergie libérée et le nombre de moles en CO_2 consommé. La figure 2, présente la mesure de l'enthalpie de la réaction effectuée à différentes températures dans la gamme [50 – 90] °C. En dessous de 50 °C, les mesures ne sont pas précises. La répétabilité a été vérifiée en faisant quelques expériences 3 fois. L'incertitude de la mesure est en moyenne de ± 13 kJ/mol CO_2 .

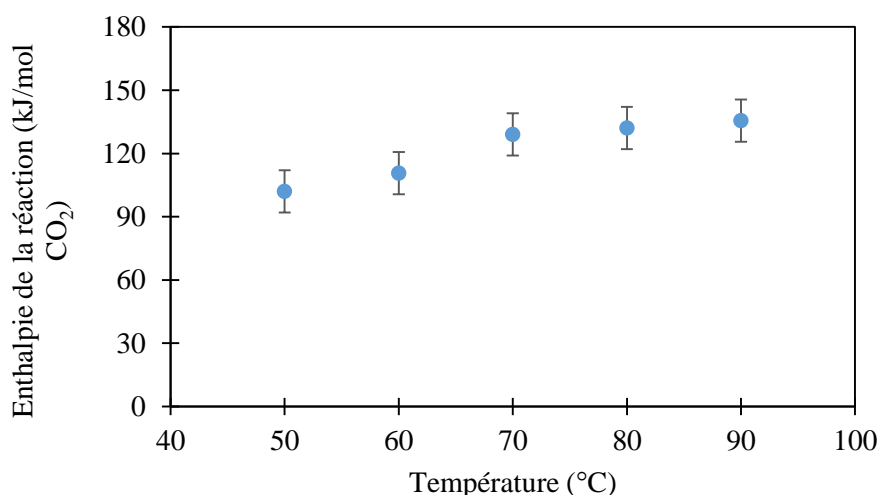


Figure 2. Enthalpie de la réaction en kJ/mol CO_2

Nous avons obtenu une enthalpie de réaction entre 102 à 135 kJ/mol, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature et les études préliminaires effectuées par le LSPC/COBRA.

Annexe 7 : Méthodologie de récupération du catalyseur

Un protocole d'extraction a été proposé afin de récupérer le catalyseur du mélange réactionnel et de le réutiliser. Ce protocole est composé des étapes suivantes :

- Extraction liquide-liquide en milieu acide. Le catalyseur étant une base faible ($pK_a=6.8$), est neutralisée à partir de l'addition d'un acide dans le mélange obtenu en fin réaction. Dans cette étape le catalyseur est protoné, et un sel acide est formé. Les expériences sont effectuées avec une solution d'acide chlorhydrique 3M.
- Régénération du catalyseur en phase aqueuse. Le catalyseur est régénéré dans sa forme initiale à l'aide d'une base. Dans notre cas, nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium 3M.
- La mesure du pH lors de l'addition de l'hydroxyde de sodium permet de contrôler la neutralisation complète de l'acide en excès qui a pu être additionné au milieu.

Les volumes en acide et base, sont calculés en fonction de la concentration du catalyseur dans le milieu réactionnel à l'aide de la relation suivante :

$$C_b \times V_m = C_a \times V_a$$

Où, C_b correspond à la concentration du catalyseur dans le mélange [M], V_m est le volume du mélange [L], C_a est la concentration de la solution acide ou basique [M] et V_a est le volume minimal de solution acide ou base à additionner pour récupérer le catalyseur [L].

Pour une concentration de 5% mole en catalyseur dans le mélange de départ, nous recalculons la concentration dans le mélange réactionnel final à partir de l'expression suivante :

$$C_b[M] = \%molaire \times \frac{n_T}{V_m}$$

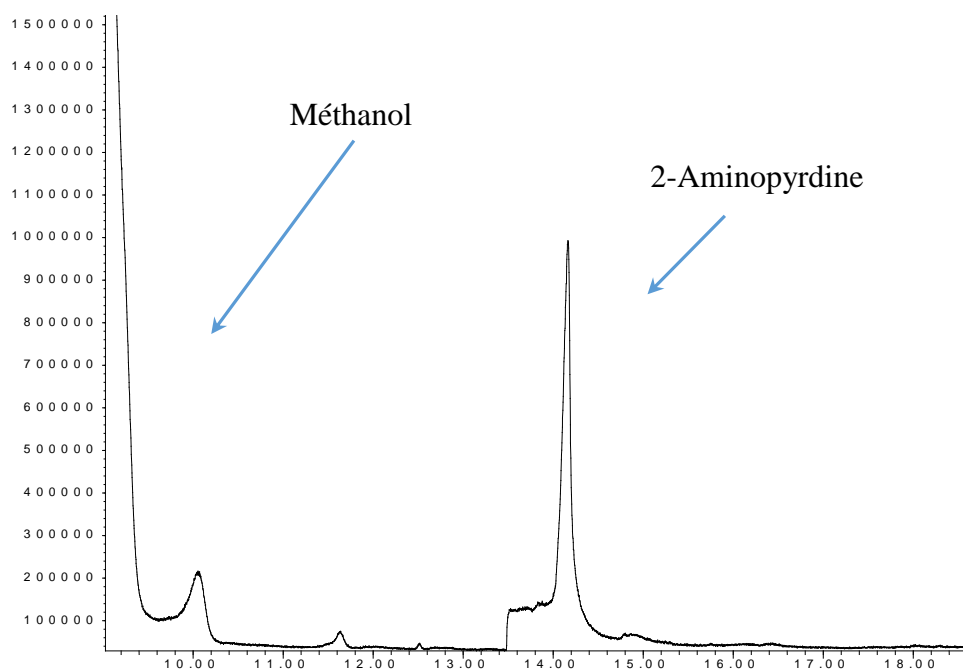
Avec n_T le nombre de moles total.

- Récupération du catalyseur en phase organique. Le 2-aminopyridine est soluble dans des solvants polaires. Plusieurs tests d'extraction ont été effectués pour évaluer la récupération du catalyseur dans la phase organique. Sur cette dernière, des analyses par GC-MS sont réalisées afin de vérifier l'efficacité de l'extraction. Ces analyses sont effectuées dans les laboratoires de Veolia VERI de Maisons-Laffitte.

Parmi les solvants testés, nous avons observé une affinité plus importante entre le catalyseur et le méthanol comparé à celle du catalyseur avec l'eau. Les aminopyridines en général, sont enthalpiquement plus stables dans le méthanol, étant donnée les interactions produites entre le groupe amino et le méthanol (Spencer et al., 1983).

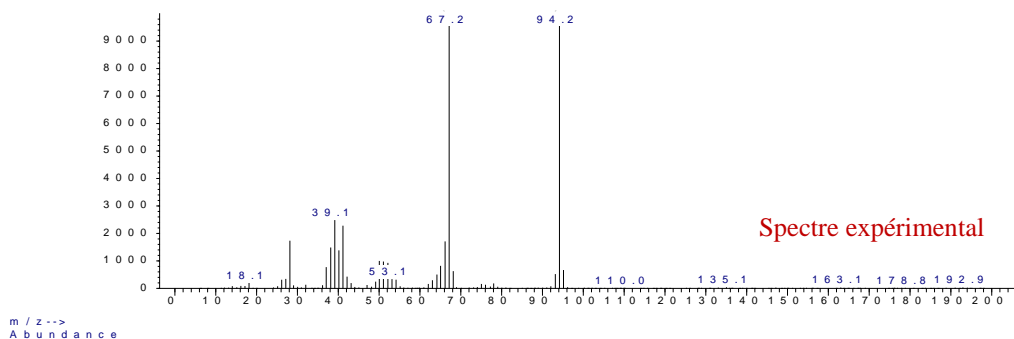
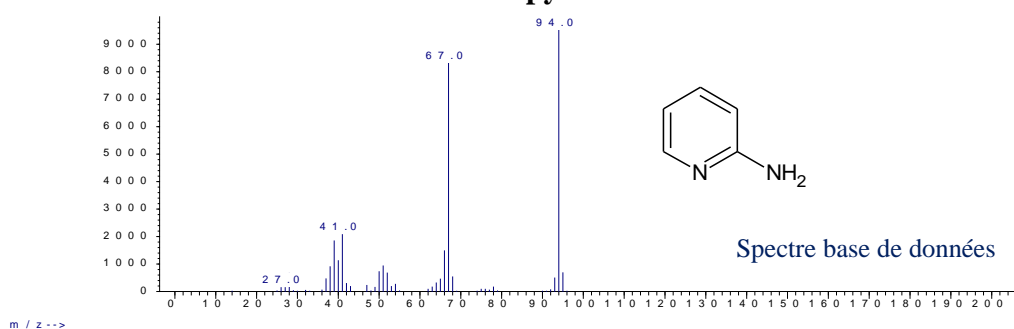
1 μ L d'échantillon sans dilution a été injecté directement dans la GC-MS pour identification. Les résultats du chromatogramme et du spectre de masse pour l'extraction avec le méthanol sont présentés ci-dessous :

Chromatogramme de l'extraction du catalyseur de la phase aqueuse avec du méthanol



Le pic avec un temps d'élution de 14,1 min correspond au catalyseur. Ceci est vérifié par le spectre de masse.

Spectre de masse

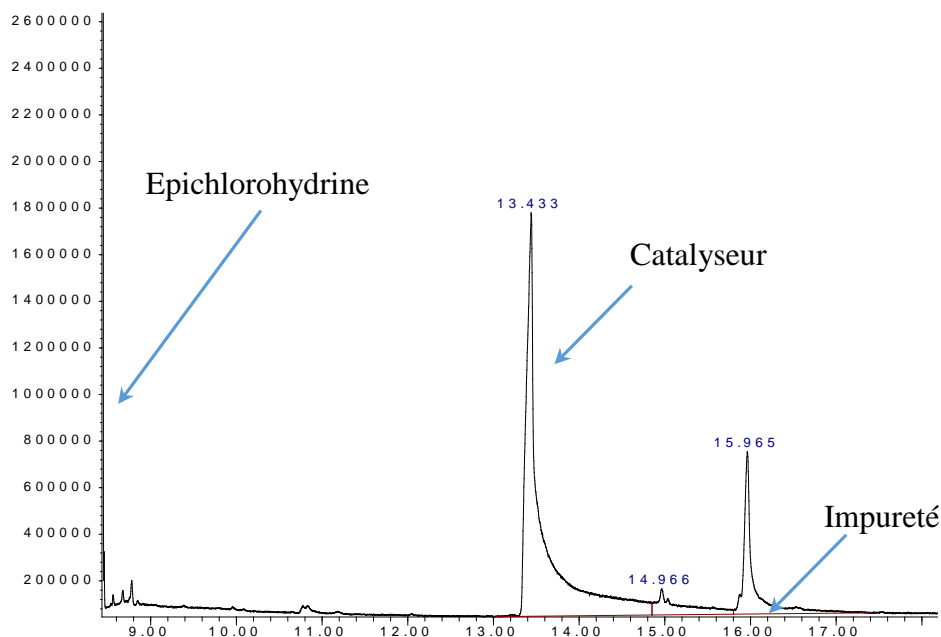
Pic à 14,1 min**2-aminopyridine**

En fonction de ces résultats, nous avons tenté l'extraction du catalyseur avec l'épichlorohydrine comme « solvant ». Ceci s'explique par ses caractéristiques polaires, similaires à celles du méthanol, ainsi que par son affinité avec le catalyseur. Le volume d'épichlorohydrine additionné pour l'extraction, est environ 2 fois plus élevé que le volume de la phase aqueuse.

Une fois l'épichlorohydrine additionné, le mélange est refroidit en dessous de 4°C. Ceci permet à la fois de minimiser les réactions de dégradation épichlorohydrine-eau et de faciliter la migration du catalyseur vers la phase organique.

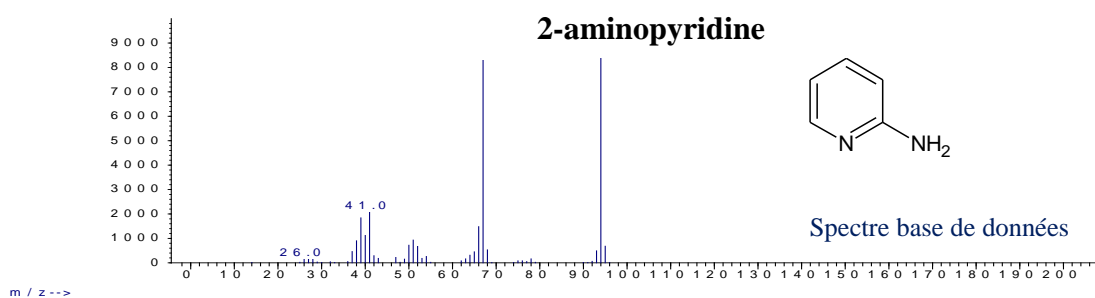
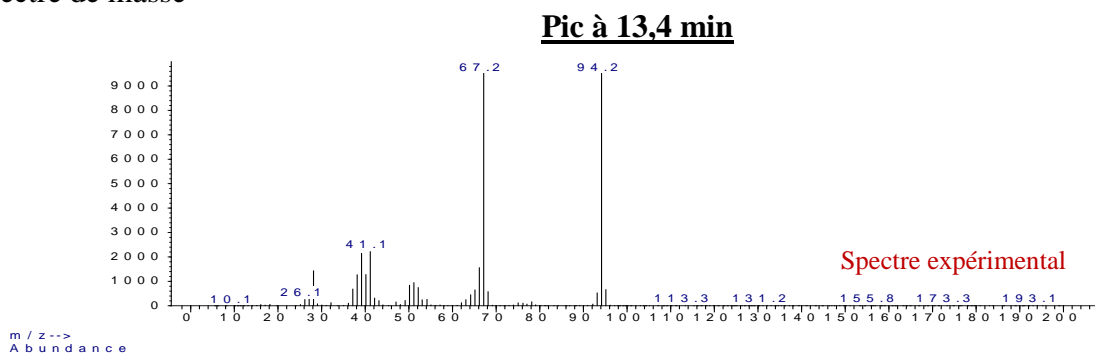
A nouveau, 1 µL de la phase organique est directement injecté dans le chromatographe afin d'effectuer l'analyse par GC-MS. Le chromatogramme ainsi que le spectre de masse est présenté ci-après :

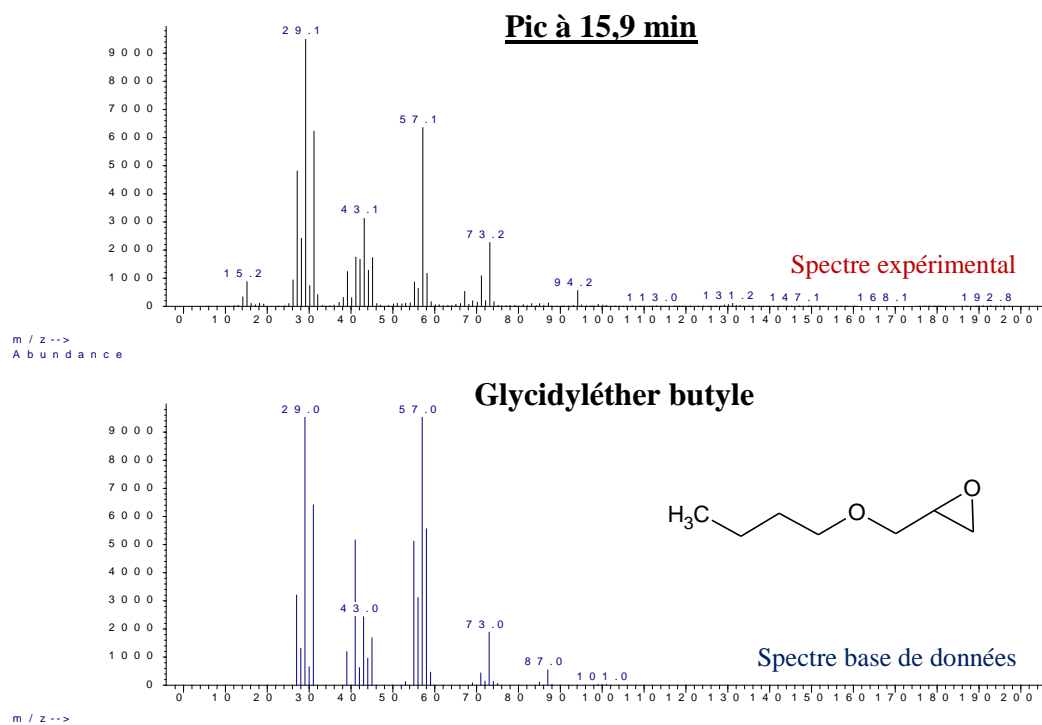
Chromatogramme d'extraction du catalyseur avec l'épichlorohydrine



D'après le chromatogramme, nous observons un pic à 13,4 min représentatif du catalyseur. En revanche, un autre pic apparaît avec un temps d'élution de 15,9 min qui correspond à une impureté produite lors de l'extraction. Le spectre de masse nous a permis d'identifier ce sous-produit comme le glycidyléther butyle.

Spectre de masse





A partir des résultats, nous observons l'efficacité de l'extraction du catalyseur à l'aide de l'épichlorohydrine. La formation de l'impureté vers 15,9 min est certainement, le résultat d'une réaction de dégradation entre l'épichlorohydrine et l'eau.