



HAL
open science

Captage du CO₂ par des amines en milieu aqueux et non aqueux (solvant eutectique profond)

Mohammed Ridha Mahi

► **To cite this version:**

Mohammed Ridha Mahi. Captage du CO₂ par des amines en milieu aqueux et non aqueux (solvant eutectique profond). Chimie analytique. Université de Lyon; Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie), 2019. Français. NNT: 2019LYSE1104 . tel-02955503

HAL Id: tel-02955503

<https://theses.hal.science/tel-02955503>

Submitted on 2 Oct 2020

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.



Université Abou-Bekr BelKaid
Tlemcen



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1104

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Et de

l'Université Abou-Bekr BelKaid de Tlemcen

Spécialité Chimie, N° ED 206

Soutenue publiquement le 9 juillet 2019 par :

Mohammed-Ridha MAHI

Captage du CO₂ par des amines en milieu aqueux et non aqueux (solvant eutectique profond)

Devant le jury composé de :

Jose, Jacques	Professeur émérite	UCB-Lyon1	Examineur
Mutelet, Fabrice	Maître de conférences	Univ de Lorraine	Rapporteur
Khimeche, Kamel	Professeur	EMP,(Alger)	Rapporteur
Ballerat, Karine	Ingénieure de recherche	Univ de Clermont Ferrand	Examinatrice
Mokbel, Ilham	Maître de conférences	Université de Lyon-UJM	Directrice de thèse
Negadi, Latifa	Professeur	Univ de Tlemcen	Directrice de thèse
Lefebvre, Catherine	Ingénieure	IFPEN	Invitée

Remerciements

Mes premiers remerciements vont donc tout naturellement à mes deux directrices de thèse Ilham Mokbel et Latifa Negadi, sans qui, cette aventure n'aurait pas été possible. Merci de m'avoir accueilli, de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de vivre ces 3 années merveilleuses, aussi bien d'un point de vue professionnel que relationnel.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude à monsieur Jacques Jose, tout d'abord pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils. Je le remercie pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, Pr. Kamel Khimeche, Dr. Fabrice Mutelet, Dr. Karine Ballerat et le Pr. Jacques Jose pour m'avoir fait l'honneur et le privilège d'avoir accepté de consacrer du temps à la lecture et l'évaluation de ce mémoire et pour toutes les remarques constructives apportées. Je suis très reconnaissant à Catherine Lefebvre, ingénieure à l'IFPEN d'avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'invitée.

J'aimerais bien entendu adresser un remerciement aux personnes qui ont participé de près comme de loin à la réussite de ce travail. Je pense à Cécile Lindemann et à Fatiha Dergal.

Un grand merci à l'ensemble du laboratoire (LMI-UMR 5615) ainsi qu'à mes amis, le trio Cécile, Angélique et Brian pour les moments agréables passés ensemble.

Pour terminer, je tiens à remercier toute ma famille que j'aime très fort, à commencer par mes parents qui ont fait ce que je suis, mon frère et mes deux petites sœurs pour leur présence dans les moments les plus difficiles comme dans les plus heureux. Merci d'avoir toujours été là, vous êtes unique et exceptionnel. Tous les mots ne suffisent pas pour vous exprimer ma gratitude et la chance que j'ai de vous avoir. Je vous dois tout.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	i
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xiv
Abréviations utilisées & Nomenclature	xix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Etat de l'art_ Captage du CO₂	5
I.1 Contexte	6
I.2 Technologies de captage du CO ₂	10
I.2.1 Captage en précombustion	10
I.2.2 Captage en oxycombustion	10
I.2.3 Captage en postcombustion.....	11
I.2.3.1 Description du procédé	11
I.3 Conditions de transport du CO ₂	13
I.4 Stockage du CO ₂	14
I.4.1 Séquestration géologique du CO ₂	14
I.4.2 Stockage du CO ₂ dans les aquifères salins.....	14
I.4.3 Stockage du CO ₂ dans des réservoirs de gaz et de pétrole inactifs	16
I.4.4 Récupération assistée du pétrole (EOR, Enhanced Oil Recovery)	16
I.4.5 Stockage du CO ₂ dans des gisements de charbon inexploitable.....	17
I.4.6 Les autres alternatives de stockage du CO ₂	17
I.4.7 Conclusion sur le stockage du CO ₂	18
I.5 Captage du CO ₂ par des solvants	19
I.5.1 Les Solvants chimiques utilisés dans les procédés de captage du CO ₂ en postcombustion.....	19
I.5.1.1 Solutions aqueuses d'amines	20
I.5.1.1.1 Réaction entre le CO ₂ et une amine primaire ou secondaire.....	20
I.5.1.1.2 Réaction entre le CO ₂ et une amine tertiaire	20

I.5.1.1.3	Exemple d'amine primaire, la MEA	21
I.5.1.1.4	Exemple d'amine tertiaire	21
I.5.1.1.5	Autres amines étudiées	22
I.5.1.1.6	Solutions de sels d'acides aminés	23
I.5.1.1.7	Ammoniac aqueux.....	23
I.5.1.1.8	Solvants biphasiques	24
I.5.1.1.8.1	Les solvants qui démangent avec l'absorption du CO ₂	24
I.5.1.1.8.2	Les solvants qui démangent avec l'augmentation de température.....	24
I.5.2	Les solvants physiques	25
I.5.2.1	Les liquides ioniques (LIs).....	26
I.5.2.2	Solvants eutectiques profonds (SEP)	27
I.5.2.2.1	Les SEP, des solvants innovants pour le captage du CO ₂	27
I.5.2.2.2	Propriétés physicochimiques des SEP.....	31
I.5.2.2.2.1	Point de fusion.....	31
I.5.2.2.2.2	Densité.....	32
I.5.2.2.2.3	Viscosité	32
I.5.2.2.2.4	Conductivité	33
I.5.2.2.2.5	Pression de vapeur et volatilité des SEP	34
I.5.2.2.2.6	Biodégradabilité	35
I.5.2.2.2.7	Toxicité des SEP	35
I.5.2.2.2.8	Applications des SEP pour le captage du CO ₂	36
I.6	Conclusion sur le captage du CO ₂ en post-combustion	39
I.7	Références Bibliographiques.....	41
Chapitre II	Etude expérimentale.....	54
II.1	Introduction	55
II.2	Les produits étudiés.....	57
II.3	Installation expérimentale utilisée pour l'absorption du CO ₂	58
II.4	Etalonnage des capteurs	61
II.4.1	Etalonnage des capteurs de pression absolue KELLER.....	61
II.4.2	Etalonnage du thermocouple.....	61
II.5	Etudes des équilibres liquide-vapeur sans CO ₂	62

II.5.1	Pression de vapeur de l'eau	63
II.5.2	Pression de vapeur de la MEA	63
II.5.3	Pression de vapeur de la TMEDA.....	64
II.5.4	Mesure des pressions de vapeur des mélanges eau-amine.....	65
II.5.4.1	Etalonnage du GC pour les amines et l'eau	66
II.5.4.2	Pression de vapeur et composition de la phase vapeur du système (eau + MEA).....	69
II.5.4.3	Pression de vapeur et composition de la phase vapeur du système (eau + TMEDA).....	70
II.6	Etudes des équilibres liquide-vapeur avec CO ₂	72
II.6.1	Préparation de l'appareil-Chargement du solvant dans le réacteur.....	73
II.6.2	Introduction du CO ₂ dans le réacteur	73
II.6.3	Echantillonnage de la phase liquide et dosage du CO ₂ absorbé.....	74
II.6.4	Analyse volumétrique du CO ₂ absorbé par le solvant.....	75
II.6.5	Détermination de la pression partielle de CO ₂ dans la phase gazeuse	76
II.6.5.1	Préparation des mélanges étalon en CO ₂	77
II.6.5.2	Conditions chromatographiques pour l'analyse du CO ₂	78
II.6.5.3	Résultats de l'étalonnage du GC pour un split de 5	79
II.6.5.4	Résultats de l'étalonnage du GC pour un split de 20.....	80
II.6.5.5	Détermination de la pression partielle en CO ₂ à l'équilibre d'absorption ..	81
II.6.5.5.1	Cas où la P _{CO2} <1 bar	81
II.6.5.5.2	Cas où la P _{CO2} >1 bar	82
II.6.6	Validation de l'appareil-Etude de l'absorption du CO ₂ par la MEA en solution aqueuse.....	83
II.6.7	Etude de l'absorption du CO ₂ par le solvant MEA 30wt% + EAU avec analyse en ligne de la phase vapeur.....	86
II.6.7.1	Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature	89
II.6.8	Etude de l'absorption du CO ₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA, dans l'eau avec analyse en ligne de la phase vapeur	91
II.6.8.1	Absorption du CO ₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 10wt% dans l'eau.....	92
II.6.8.2	Absorption du CO ₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 30wt% dans l'eau.....	94

II.6.8.3	Absorption du CO ₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 50wt% dans l'eau.....	95
II.6.8.4	Comparaison de la capacité d'absorption du CO ₂ de la TMEDA en fonction de la concentration et de la température.....	98
II.6.8.5	Comparaison de la capacité d'absorption du CO ₂ entre la TMEDA et la MEA.....	99
II.7	Solubilité du CO ₂ dans les solvants non aqueux : amines dans l'éthaline.....	100
II.7.1	Préparation des solvants d'absorption du CO ₂	101
II.7.2	Analyse de la teneur en eau dans les solvants SEP/amines.....	102
II.7.3	Détermination des isothermes d'absorption éthaline/amine.....	102
II.7.4	Effet de la température d'équilibre.....	103
II.7.5	Effet de la concentration de l'amine, MEA dans le SEP.....	104
II.7.6	Comparaison entre la solubilité du CO ₂ dans les amines en milieu aqueux et dans le SEP.....	104
II.7.6.1	Cas de la MEA.....	104
II.7.6.2	Cas de la DEA.....	105
II.7.6.3	Cas de la MDEA.....	106
II.7.7	Solubilité du CO ₂ -Comparaison entre SEP seul et SEP + MEA/DEA ou MDEA.....	107
II.8	Conclusion.....	108
II.9	Références bibliographiques.....	110
 CHAPITRE III : Modélisation Thermodynamique.....		112
III.1	Introduction :.....	112
III.2	Modèles semi-empiriques des isothermes d'absorption du CO ₂	112
III.3	Modélisation des systèmes non aqueux, en milieu SEP.....	113
III.3.1	Espèces ioniques présentes dans l'Ethaline.....	113
III.3.2	Espèces présentes lors du captage du CO ₂ par une amine primaire ou secondaire en solution non aqueuse.....	115
III.3.3	Mécanismes de réaction du CO ₂ dans les solutions (MEA ou DEA) / Ethaline.....	116
III.3.4	Mécanismes de réaction du CO ₂ dans la MDEA (amine tertiaire) /Ethaline... ..	120

III.3.5	Influence de la température et du taux de charge sur la constante d'équilibre, Modèle de Gabrielsen et al. (2005)	121
III.4	Résultats de la modélisation des systèmes MEA (ou TMEDA)-H ₂ O-CO ₂	122
III.4.1	Cas du système la MEA-H ₂ O-CO ₂	122
III.4.2	Cas de la TMEDA-H ₂ O-CO ₂	124
III.5	Résultats de la modélisation des systèmes MEA (ou DEA ou MDEA)-SEP-CO ₂	127
III.5.1	Conclusion :.....	130
III.6	Enthalpie de réaction des systèmes aqueux et non aqueux CO ₂ /amines.....	131
III.6.1	Enthalpie de réaction des systèmes CO ₂ /amines dans l'eau de la littérature ...	132
III.6.2	Calcul des enthalpies de réaction des systèmes CO ₂ /amines en solution aqueuse à partir des données expérimentales	134
III.6.3	Calcul des enthalpies de réaction des systèmes CO ₂ /amines dans l'ethaline à partir des données expérimentales-Comparaison à celles de l'eau	135
III.7	Corrélation de la volatilité de MEA et TMEDA en solution aqueuse en présence du CO ₂	137
III.7.1	Relation empirique d'ajustement	137
III.7.2	Cas de la MEA	138
III.7.3	Cas de la TMEDA	140
III.8	Modélisation des isothermes d'équilibres liquide-vapeur (VLE) des systèmes MEA+Eau et TMEDA+Eau	142
III.8.1	Le modèle de WILSON.....	142
III.8.2	Le modèle NRTL	143
III.8.3	Le modèle UNIQUAC	144
III.8.4	Résultats de la modélisation	146
III.9	Conclusion.....	152
III.10	Références bibliographiques	154
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....		158
ANNEXES		162
Résumé		184

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Augmentation relative de la température moyenne dans le monde, de 1880 à nos jours. Données originales produites par le Goddard Institute for Space Studies de la NASA, (Hansen et al., 2010). https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs/ . -----	6
Figure I-2 : Evolution des concentrations de différents gaz à effet de serre (CO ₂ , N ₂ O, méthane et divers chlorofluorocarbones) dans l’atmosphère de 1980 à 2015, (Prasad et al., 2017).-----	7
Figure I-3 : Diagramme indiquant les technologies clés pour réduire les émissions de CO ₂ selon le BLUE Map scénario. -----	9
Figure I-4 : Les trois processus de captage du CO ₂ (GIEC, 2005).-----	10
Figure I-5 : Schéma conventionnel du processus de captage du CO ₂ en postcombustion (Cuccia et al., 2018).-----	12
Figure I-6 : Diagramme de phases du CO ₂ (Raza et al., 2018). -----	13
Figure I-7 : Premier site mondial de stockage de CO ₂ en aquifère salin profond à Sleipner en mer du Nord en Norvège -----	15
Figure I-8 : Le site pilote de Weyburn (stockage de CO ₂ et récupération assistée du pétrole) (Varet, 2005).-----	17
Figure I-9 : Procédé de captage du CO ₂ avec des solvants démixants (source IFPEN) -----	25
Figure I-10 : Exemple de diagramme de phase d'un mélange binaire à eutectique. -----	28
Figure II-1 : schéma du banc d’essai. -----	60
Figure II-2 : Pressions de vapeur de l’eau, comparaison avec la littérature. -----	63
Figure II-3 : Pressions de vapeur de la MEA, comparaison avec la littérature.-----	64
Figure II-4 : Droite d’étalonnage de l’eau (voie gaz).-----	68
FigureII-5 : Droite d’étalonnage de la MEA (voie gaz).-----	68
Figure II-6 : Droite d’étalonnage de la TMEDA (voie gaz). -----	68
Figure II-7 : Analyse chromatographique de l’eau en phase vapeur à 80°C.-----	68
Figure II-8 : Analyse chromatographique de la MEA en phase vapeur à 80°C.-----	68
Figure II-9 : Analyse chromatographique de la de TMEDA en phase vapeur à 60°C.-----	68
Figure II-10 : Pressions totales du mélange MEA 30wt% + H ₂ O, comparaison avec la littérature. ----	70
Figure II-11 : Comparaison de la pression totale pour le mélange 10wt% TMEDA + H ₂ O avec celle de (Bouzina et al., 2015).-----	72
Figure II-12 : Comparaison de la pression totale pour le mélange 30wt% TMEDA + H ₂ O avec celle de (Bouzina et al., 2015).-----	72
Figure II-13 : Comparaison de la pression totale pour le mélange 50wt% TMEDA + H ₂ O avec celle de (Bouzina et al., 2015).-----	72

Figure II-14: Equipement utilisé pour la détermination du volume de CO ₂ dans le liquide. -----	75
Figure II-15: Montage expérimental permettant la préparation des mélanges de gaz étalon. -----	77
Figure II-16: Montage expérimental permettant l'analyse des étalons. -----	78
Figure II-17: Exemple de chromatogramme obtenu avec l'étalon 5. -----	80
Figure II-18: Droite d'étalonnage avec un split 5. -----	80
Figure II-19: Droite d'étalonnage du GC pour un split de 20. -----	81
Figure II-20 : Circuit d'échantillonnage de la phase vapeur. -----	82
Figure II-21: Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA 30% massique à 25°C (a), 40°C (b) et 60°C (c). Comparaison avec la littérature. -----	85
Figure II-22: Variations de la pression partielle de MEA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures, phase liquide MEA 30wt% + H ₂ O. -----	87
Figure II-23: Variation de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures, solvant MEA 30wt% + H ₂ O. -----	88
Figure II-24: Solubilité du CO ₂ à différentes températures dans la phase liquide MEA 30wt% + H ₂ O. -----	89
Figure II-25: Pression partielle de MEA à 40°C (MEA 30wt% + H ₂ O) - Comparaison avec la littérature. -----	89
Figure II-26: Pression partielle de MEA à 60°C (MEA 30wt% + H ₂ O) - Comparaison avec la littérature. -----	89
Figure II-27: Pression partielle de H ₂ O à 40°C (MEA 30wt% + H ₂ O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008). -----	90
Figure II-28: Pression partielle de H ₂ O à 60°C (MEA 30wt% + H ₂ O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008). -----	90
Figure II-29: Pression partielle du CO ₂ à 40 et 60°C (MEA 30wt% + H ₂ O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008). -----	90
Figure II-30: Comparaison avec la littérature de la solubilité du CO ₂ à 80°C dans la phase liquide MEA 30wt% + H ₂ O. -----	91
Figure II-31: Variations de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 10wt% + H ₂ O). -----	92
Figure II-32: Variations de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 10wt% + H ₂ O). -----	92
Figure II-33: Variations de la pression partielle de TMEDA (10wt% + H ₂ O) en fonction du taux de charge, α , à différentes températures ; (a) : 20°C et (b) : 80°C. -----	93
Figure II-34 : Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de TMEDA 10wt%. -----	93
Figure II-35: Variation de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 30wt% + H ₂ O). -----	94
Figure II-36: Variations de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 30wt% + H ₂ O). -----	94

Figure II-37: Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de TMEDA à 30% massique. -----	95
Figure II-38: Comparaison du taux de charge à 40°C avec El-Hadri(2012) dans le mélange (TMEDA 30wt% + H ₂ O). -----	95
Figure II-39: Variation de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (TMEDA 50wt% + H ₂ O). -----	96
Figure II-40: Variation de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (TMEDA 50wt% + H ₂ O). -----	96
Figure II-41: Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de TMEDA à 50% massique. -----	96
Figure II-42 : Variations de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 50wt% + H ₂ O). -----	97
Figure II-43 : Variations de la pression partielle de l'eau en fonction de α pour les différents mélanges de (TMEDA + eau) étudiés, (a) à 20°C, (b) à 80°C. -----	97
Figure II-44: Solubilité du CO ₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 20°C. -----	98
Figure II-45: Solubilité du CO ₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 40°C. -----	98
Figure II-46: Solubilité du CO ₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 60°C. -----	99
Figure II-47: Solubilité du CO ₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 80°C. -----	99
Figure II-48: Comparaison de la solubilité du CO ₂ entre la TMEDA et la MEA à 40°C. -----	99
Figure II-49: Chauffage et agitation du mélange (1ChCl : 2 EG).-----	101
Figure II-50: Le solvant eutectique profond (1ChCl : 2 EG) homogène. -----	101
Figure II-51: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + 30wt% MEA à différentes températures. -----	103
Figure II-52: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + 30wt% DEA à différentes températures. -----	103
Figure II-53: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + 30wt% MDEA à différentes températures. -----	103
Figure II-54: Isothermes d'absorption du CO ₂ dans le mélange MEA (15 et 30wt%) + Ethaline à 40°C. -----	104
Figure II-55 (a, b): Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 40 et 60°C dans la MEA en milieu aqueux : (×), (Jou et al., 1995); (□), Shen and Li (1992); (Δ), Aronu et al. (2011), et non aqueux (SEP) : (◆), ce travail. -----	105
Figure II-56: Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 25°C dans la DEA en milieu aqueux : (✱), Lee et al. (1972); et non aqueux (SEP) : (◆), ce travail. -----	105
Figure II-57: Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 40°C dans la MDEA en milieu aqueux: (×), (Jou et al., 1994); (□), Shen and Li (1992); et non aqueux (SEP): (◆), ce travail. -----	106
Figure II-58: Solubilité du CO ₂ à 40°C : (◆), dans Ethaline + 30wt% MEA; (×), Ethaline + 30wt% DEA; (✱), Ethaline + 30wt% MDEA; (■), Ethaline seule (Leron and Li, 2013)-----	107
Figure II-59: Solubilité du CO ₂ à 60°C : (◆), dans Ethaline + 30wt% MEA; (×), Ethaline + 30wt% DEA; (✱), Ethaline + 30wt% MDEA ; (■), Ethaline seule (Leron and Li, 2013). -----	107

Figure III-1 : Espèces chargées susceptibles d'être présentes en milieu non aqueux : (a) paires d'ions solvatées; (b) couche de solvant unique entre les ions ; (c) double couche de solvant entre les ions ; (d) ions libres solvatés,(Chipperfield, 1999).-----	114
Figure III-2 : Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 40 et 60°C dans la MEA en milieu aqueux : (×), (Jou et al., 1995) ; (□), Shen and Li (1992) ; (Δ), Aronu et al. (2011), (♦),non aqueux (éthaline) ce travail. -----	117
Figure III-3 : Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 25°C dans la DEA en milieu aqueux : (*), Lee et al. (1972) ; (♦), non aqueux (éthaline) ce travail ; -----	117
Figure III-4 : Comparaison de la solubilité du CO ₂ à 40°C dans la MDEA en milieu aqueux : (×) , (F.-Y. Jou et al., 1994); (□), Shen and Li (1992) ; (♦) non aqueux (éthaline) ce travail.-----	120
Figure III-5 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de MEA 30% massique, à différentes températures. -----	124
Figure III-6 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de TMEDA 10% massique, à différentes températures. -----	126
Figure III-7 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de TMEDA30% massique, à différentes températures. -----	126
Figure III-8 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de TMEDA 50% massique, à différentes températures. -----	127
Figure III-9 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦) pour le mélange MEA15wt% à 40°C dans l'éthaline. -----	128
Figure III-10 (a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲) pour le mélange MEA 30wt%, à différentes températures dans l'éthaline.-	129
Figure III-11(a) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲) pour le mélange DEA 30wt%, à différentes températures dans l'éthaline. -	129
Figure III-12 (a₁, a₂, a₃) et (b) : Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲) pour le mélange MDEA30wt%, à différentes températures dans l'éthaline. -----	130
Figure III-13 : Volatilité de la MEA dans le mélange MEA 30wt% + H ₂ O + CO ₂ :(♦,■,▲), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (IV-38); lignes en pointillé, utilisation des paramètres du modèle obtenus par (Xu, 2011).-----	139
Figure III-14 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 30wt% + H ₂ O + CO ₂ : (♦,■,▲,×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (IV-38).-----	141
Figure III-15 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 50wt% + H ₂ O + CO ₂ : (♦,■,▲,×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (IV-38).-----	141
Figure III-16 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 30wt% + H ₂ O + CO ₂ : (♦,■,▲,×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (IV-38).-----	141

Figure III-17 : Variations des paramètres Δ_{ij} et Δ_{ji} en fonction de la température pour les systèmes ; MEA + Eau (■) et TMEDA + Eau (◆). -----	147
Figure III-18 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA+Eau avec le modèle NRTL (traits gradués). ◆ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$.-----	150
Figure III-19 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA + Eau avec le modèle UNIQUAC (traits gradués). ◆ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$.-----	150
Figure III-20 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA + Eau avec le modèle Wilson (traits gradués). ◆ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$. -----	150
Figure III-21 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle NRTL (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$,◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$. -----	151
Figure III-22 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle UNIQUAC (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$,◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$.-----	151
Figure III-23 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle Wilson (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$,◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$.-----	151
Figure A-1 : Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K1). 1er contrôle. -----	163
Figure A-2 : Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K1). 2ème contrôle. -----	163
Figure A-3 : Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K2).-----	163

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Consommation d'énergie dans le monde de 2005 à 2015, (Letcher, 2019).-----	6
Tableau I-2 : Composition et ratio molaire de quelques SEP.-----	29
Tableau I-3 : Composition et rapport molaire de certains NADES.-----	30
Tableau I-4 : Températures de fusion de certains SEP.-----	31
Tableau I-5 : Viscosité de certains SEP à des températures spécifiques. -----	33
Tableau I-6 : Pressions de vapeur de différents SEP à 70 et 120°C (Shahbaz et al., 2016).-----	35
Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des produits utilisés.-----	57
Tableau II-2 : Pureté des produits utilisés dans ce travail.-----	58
Tableau II-3 : Paramètres d'étalonnage du thermocouple. -----	62
Tableau II-4 : Coefficients de lissage par l'équation de Clapeyron et écart relatif moyen.-----	63
Tableau II-5 : Coefficients de lissage par l'équation de Clapeyron et écart relatif moyen.-----	64
Tableau II-6 : Coefficients de lissage et déviation relative moyenne globale de l'équation d' Antoine pour TMEDA, (Bouzina et al., 2015). -----	64
Tableau II-7 : Conditions analytiques utilisées pour l'analyse de l'eau et de l'amine dans la phase vapeur.-----	66
Tableau II-8 : Résultats de l'étalonnage de la voie gaz du GC pour l'eau, MEA et TMEDA pures.---	67
Tableau II-9 : Composition de la phase vapeur (30% massique de MEA dans l'eau, $x_{\text{MEA}}=0.1121$).-69	69
Tableau II-10 : Composition de la phase vapeur (40% massique de MEA dans l'eau, $x_{\text{MEA}}=0.1642$). 69	69
Tableau II-11 : Composition de la phase vapeur (10% massique de TMEDA dans l'eau, $x_{\text{MEA}}=0.0169$). -----	70
Tableau II-12 : Composition de la phase vapeur (30% massique de TMEDA dans l'eau, $x_{\text{MEA}}=0.0623$). -----	70
Tableau II-13 : Composition de la phase vapeur (50% massique de TMEDA dans l'eau, $x_{\text{MEA}}=0.1341$).-----	71
Tableau II-14 : Conditions analytiques utilisées pour l'analyse du CO ₂ dans la phase vapeur du réacteur. -----	78
Tableau II-15 : Étalonnage du GC pour un split de 5.-----	79
Tableau II-16 : Étalonnage du GC pour un split de 20. -----	80
Tableau II-17 : Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA 30wt%.-----	84
Tableau II-18 : Résultats expérimentaux pour le système MEA 30wt% + Eau + CO ₂ .-----	86
Tableau III-1 : Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24). 123	123
Tableau III-2 : Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24). 123	123

Tableau III-3 : Valeurs des constantes d'équilibres et de l'écart absolu moyen d'ajustement des différents mélanges de TMEDA à différentes températures. -----	125
Tableau III-4: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre de la TMEDA relation (III-24). -	125
Tableau III-5: Valeurs des constantes d'équilibres et de l'écart absolu moyen d'ajustement des différents mélanges à différentes températures. -----	127
Tableau III-6: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24). 128	
Tableau III-7: Travaux publiés relatifs à l'absorption du CO ₂ par des solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA.-----	132
Tableau III-8: Enthalpies d'absorption du CO ₂ calculées pour les mélanges étudiées. -----	135
Tableau III-9: Enthalpies d'absorption du CO ₂ calculées pour les mélanges étudiées. -----	135
Tableau III-10: Enthalpies d'absorption du CO ₂ dans MEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature. -----	136
Tableau III-11: Enthalpies d'absorption du CO ₂ dans DEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature. -----	136
Tableau III-12: Enthalpies d'absorption du CO ₂ dans MDEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature. -----	136
Tableau III-13: Paramètres régressés pour les pressions partielles de MEA, utilisés dans la relation (IV-38) . -----	139
Tableau III-14 : Paramètres régressés pour les pressions partielles de TMEDA, utilisés dans la relation (IV-39). -----	140
Tableau III-15 : pKa des deux fonctions amine de TMEDA et de la pipérazine (El-Hadri, 2012). -	140
Tableau III-16 : Paramètres d'interaction du modèle NRTL des mélanges binaires étudiés. -----	148
Tableau III-17 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC des mélanges binaires étudiés. --	148
Tableau III-18 : Paramètres d'interaction du modèle de Wilson des mélanges binaires étudiés. ----	148
Tableau A-1: Pression de vapeur de l'eau. -----	164
Tableau A-2: Pression de vapeur de MEA. -----	164
Tableau A-3: Coefficients de lissage et déviation relative moyenne globale de l'équation de Clapeyron pour l'eau et la MEA.-----	165
Tableau A-4: Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 10wt% + Eau + CO ₂ . -----	166
Tableau A-5: Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 30wt% + Eau + CO ₂ . -----	167
Tableau A-6: Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 50wt% + Eau + CO ₂ . -----	168
Tableau A-7: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + MEA à 30% massique à trois températures. -----	170
Tableau A-8: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline+ DEA à 30% massique à trois températures. -----	171
Tableau A-9: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + MDEA à 30% massique à trois températures. -----	171

Tableau A-10: Solubilité du CO ₂ dans le mélange Ethaline + MEA à 15% massique à 40°C. -----	172
Tableau A-11: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : MEA (1) + Eau (2) avec le modèle NRTL.-----	173
Tableau A-12: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : MEA (1) + Eau (2) avec le modèle UNIQUAC. -----	174
Tableau A-13: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : MEA (1) + Eau (2) avec le modèle de Wilson. -----	175
Tableau A-14: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle NRTL. -----	176
Tableau A-15: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle UNIQUAC. -----	177
Tableau A-16: Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle de Wilson. -----	178
Tableau A-17: Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle NRTL. -----	179
Tableau A-18 : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle UNIQUAC. -----	179
Tableau A-19: Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle Wilson. -----	180
Tableau A-20: Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle NRTL.-----	181
Tableau A-21: Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle UNIQUAC. -----	182
Tableau A-22: Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle Wilson.-----	183

Abréviations utilisées & Nomenclature

ε_r	Constante diélectrique
AMP	2-amino-2-méthyl-1-propanol
APN	3-Aminopropionitrile
CAM	Capacité d'absorption maximale
CCS	Captage et stockage du CO ₂
ChCl	Chlorure de choline
CP	Centrale au charbon pulvérisé
DEA	Diéthanolamine
DEEA	2-(Diéthylamino) éthanol
DES	Deep eutectic solvent
DLH	Donneur de liaisons hydrogène
DMCA	N, N-diméthylcyclohexylamine
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPA	Dipropylamine
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
EEA	2-éthoxyéthylamine
EG	Ethylène glycol
EOR	Récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery)
Ethaline	Mélange eutectique constitué d'une mole de chlorure de choline et de deux moles d'éthylène glycol
f	Fugacité
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

HEA	N-(2-hydroxyéthyl) acétamide
HEEDA	N- (2-hydroxyéthyl) -éthylènediamine
HEF	N-(2-hydroxyéthyl) formamide
HEI	N-(2-hydroxyéthyl) imidazole
HEIA	N- (2-hydroxyéthyl) imidazolidin-2-one
IEA	Agence Internationale de l'Énergie
IFPEN	Institut Français du Pétrole et des Energies Nouvelles
LCST	Température critique inférieure de la solution (Lower Critical Solution Temperature).
LI	Liquide ionique
MAPA	3-(Méthylamino) propylamine
MDEA	N-méthyl-diéthanolamine
MEA	Monoéthanolamine
NADES	Natural Deep eutectic solvent
NGCC	Natural Gas Combined Cycle
NRTL	Non-Random Two Liquid
OZD	Oxazolidin-2-one
P_{CO_2}	Pression partielle de CO_2
PL	Lysinate de potassium
PZ	Pipérazine
Reline	Mélange eutectique constitué d'une mole de chlorure de choline et de deux moles d'urée
SAA	Sels d'acides aminés
SEP	Solvant eutectique profond
TMEDA	N, N, N', N'-Tétraméthyléthylènediamine
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical
α	Taux de charge (nombres de moles de CO ₂ absorbé/ nombres de moles d'amine)
γ	Coefficient d'activité
ΔH	Enthalpie de réaction

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le contrôle des émissions anthropiques du dioxyde de carbone (CO₂) est l'un des problèmes environnementaux les plus difficiles auxquels les pays industrialisés sont confrontés. Le CO₂, contribuant pour 60% à l'effet de serre, est le principal facteur de réchauffement de la planète. Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) prédit que, d'ici l'an 2100, l'atmosphère pourrait contenir jusqu'à 570 ppm de CO₂, ce qui entraînerait une augmentation de la température moyenne de la planète de l'ordre de 1,9°C et une augmentation du niveau moyen de la mer de 3,8 m. Il est donc très important, tant du point de vue environnemental que du point de vue économique, de trouver un moyen efficace pour capter le CO₂ issu des gaz de combustion afin de réduire le plus possible ses émissions dans l'atmosphère, ainsi que de le convertir en produits à valeur ajoutée.

Parmi les différentes techniques de captage mises au point pour éliminer le CO₂, la technologie du captage en postcombustion est la méthode la plus efficace pour différentes raisons : possibilité de l'adapter ultérieurement à une unité existante, maturité de la technologie, réduction des coûts d'investissement et d'exploitation. La technologie la plus avancée pour le captage du CO₂ en postcombustion est l'absorption à base d'amines en raison de leur forte affinité pour le CO₂ et d'une réaction réversible. Pour le processus d'absorption, la monoéthanolamine (MEA) est considérée comme le solvant de base et est utilisée depuis plus de 70 ans notamment dans le traitement des gaz acides en milieu pétrolier. Plusieurs études ont été rapportées sur l'absorption du CO₂ par des alcanolamines, telles que la (MEA), la diéthanolamine (DEA), la triéthanolamine (TEA), le 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) et le 2-méthylaminoéthanol (MAE) en milieu aqueux. Cependant, les problèmes associés aux amines en milieu aqueux tels que la corrosion des équipements, la dégradation de l'amine et la demande énergétique élevée pour la régénération du solvant, rendent le processus coûteux. En effet, le recyclage du solvant pour sa réutilisation est « énergivore » car la réaction d'absorption du CO₂ par une amine étant assez fortement exothermique, il est nécessaire d'effectuer un apport d'énergie important dans le régénérateur. Par conséquent, il serait avantageux de trouver des solvants alternatifs ayant une affinité pour le CO₂ tout en possédant une énergie de régénération la plus faible possible.

Les liquides ioniques sont apparus comme étant une alternative aux solvants aqueux et ont retenu l'attention des concepteurs de procédés de captage du CO₂.

Les liquides ioniques, sels fondus, liquides à la température ambiante, consistent en une combinaison de cations asymétriques de grande taille avec des anions plus petits et plus

INTRODUCTION GENERALE

symétriques. Néanmoins, même si les liquides ioniques ont un potentiel d'utilisation pour les procédés industriels de captage en tant que solvants «verts», leur utilisation à grande échelle reste difficile en raison de leur synthèse complexe et des produits chimiques coûteux utilisés comme matières premières (Hou et al., 2008).

De nos jours, une attention croissante a été portée sur les Solvants Eutectiques profonds (SEP) pour l'absorption du CO₂. Les SEP, plus écologiques et moins toxiques que les liquides ioniques, ont de nombreuses propriétés communes avec ces derniers : faible pression de vapeur, large plage de température à l'état liquide, grande stabilité thermique et chimique, ininflammabilité et capacité de solvation élevée (Uma Maheswari and Palanivelu, 2015). Contrairement aux liquides ioniques, les SEP sont faciles à préparer à haute pureté avec des matières premières peu onéreuses, biodégradables et de faible toxicité. Ainsi, ils peuvent être synthétisés à un coût considérablement inférieur à celui des liquides ioniques.

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation de ce type de solvants (SEP) comme milieu non aqueux pour l'absorption du CO₂. Un SEP communément appelé éthaline (mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol dans une proportion molaire de 1 : 2 respectivement) a été utilisé comme solvant de différentes alcanolamines (MEA, DEA et MDEA) pour capter le CO₂. Un appareil permettant la détermination des isothermes d'absorption et la volatilité des solvants de captage étudiés a été réalisé, adapté et validé. La volatilité et la capacité d'absorption des mélanges aqueux et en milieu « éthaline » de MEA, DEA et TMEDA ont été étudiées à différentes températures et pour différentes compositions massiques en amine. Deux modèles thermodynamiques simples proposés par Gabrielsen et al. (2005), pour les différentes classes d'amines (primaire/secondaire et tertiaires) en milieu aqueux ont été transposés en milieu « éthaline » afin de restituer les isothermes d'absorption expérimentales. Deux expressions empiriques développées dans la littérature mettant en corrélation la volatilité de MEA et de TMEDA respectivement, normalisée par la fraction molaire initiale en amine, la température et le taux de charge (α) ont été utilisées.

Ce travail a été fait dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Claude Bernard Lyon 1 (France) et l'université Abou Bekr BelKaid de Tlemcen (Algérie). La thèse a été réalisée au sein du groupe de recherche de Thermodynamique des Matériaux et Procédés (TMP) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), UMR 5615 de l'UCB Lyon1

INTRODUCTION GENERALE

et l'équipe de recherche du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) de l'université de Tlemcen.

La présente thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art du captage du CO₂. Nous évoquons les différentes techniques de captage en détaillant celle dite en « postcombustion ». Nous présentons également les propriétés particulières des SEP faisant l'objet de l'étude expérimentale.

L'étude expérimentale proprement dite fait l'objet du second chapitre qui comporte trois parties :

- Réalisation de l'appareil permettant la détermination de la capacité d'absorption du CO₂ par les différents solvants et de la volatilité des mélanges aqueux des amines sélectionnées. Le montage réalisé est original, il permet une analyse en ligne de la phase vapeur par GC.
- Détermination des isothermes d'absorptions du CO₂ des différentes amines en milieu aqueux et non aqueux (éthaline) à différentes températures et concentrations.
- Détermination de la volatilité des solutions aqueuses d'amines sans et avec CO₂.

Le troisième et dernier chapitre de la thèse est réservé à la modélisation thermodynamique des résultats obtenus (isothermes d'absorption et volatilité).

CHAPITRE I

Etat de l'art _ Captage du CO₂

I.1 Contexte

Il est bien admis que la cause principale du changement climatique est due à l'émission de gaz à effet de serre (GES), tels que le dioxyde de carbone (CO₂), l'oxyde nitreux (N₂O), et le méthane (CH₄), dans l'atmosphère. Les GES proviennent d'activités humaines telles que l'utilisation d'énergies fossiles et la déforestation. Les conséquences de cet excès de GES dans l'atmosphère sont les inondations qui menacent certains petits états insulaires de submersion, les sécheresses, les incendies incontrôlables, l'élévation du niveau des mers, etc... Ces changements météorologiques entraînent par la même occasion une perte de la biodiversité végétale et animale sans oublier la disparition de plusieurs espèces d'insectes, (Letcher, 2019, 2016).

Parmi les GES, le CO₂ est le gaz à effet de serre le plus abondant. Il constitue 60% de la totalité des GES et contribue à l'augmentation continue de la température de la terre, Figure I-1.

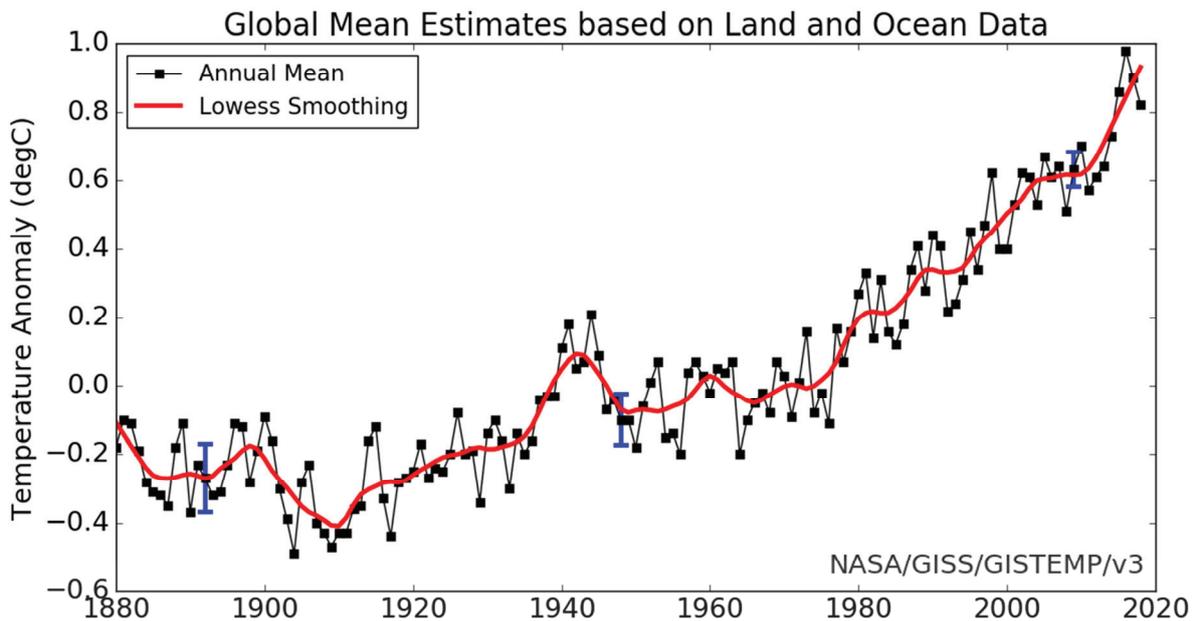


Figure I-1 : Augmentation relative de la température moyenne dans le monde, de 1880 à nos jours. Données originales produites par le Goddard Institute for Space Studies de la NASA, (Hansen et al., 2010). <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs/>.

Comme le montre le Tableau I-1, plus de 80% de la consommation énergétique mondiale actuelle provient de l'utilisation de combustibles fossiles qui contribue aux trois quarts des émissions de CO₂ d'origine humaine.

Cette source d'énergie fossile est utilisée pour le transport, les industries telles que les centrales thermiques, les cimenteries, l'industrie pétrochimique de traitement du pétrole et du gaz naturel, les raffineries, l'industrie sidérurgique ...

Tableau I-1 : Consommation d'énergie dans le monde de 2005 à 2015, (Letcher, 2019).

	Energie (%)		
	2005	2010	2015
Pétrole	36	33.5	32.9
Charbon	28.6	29.8	29.2
Gaz naturel	22.9	23.7	23.9
Nucléaire	5.7	5.1	4.4
Energie hydroélectrique	6.1	6.4	6.8

La tendance est à l'augmentation de la quantité des GES dans l'atmosphère car en plus du CO₂, l'émission d'autres gaz tels que le méthane, l'oxyde nitreux, le CFC est également en hausse (Prasad et al., 2017), Figure I-2.

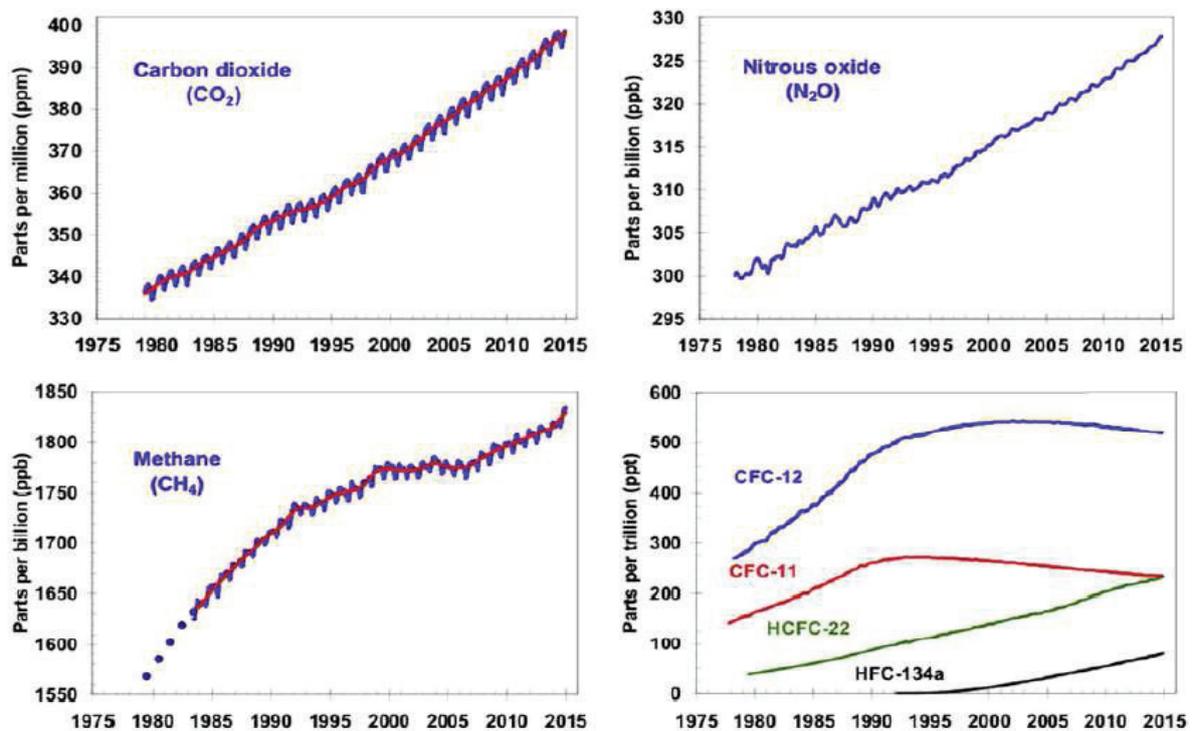


Figure I-2 : Evolution des concentrations de différents gaz à effet de serre (CO₂, N₂O, méthane et divers chlorofluorocarbones) dans l'atmosphère de 1980 à 2015, (Prasad et al., 2017).

Devant ce constat, la communauté internationale a pris conscience de l'urgence à limiter le réchauffement climatique et à préserver l'environnement par la réduction des émissions anthropiques du CO₂.

Différentes actions ont ainsi vu le jour dont les dernières sont la COP21, décembre 2015 à Paris et la COP22 à Marrakech. Celle de Paris est le premier accord universel de lutte contre le réchauffement climatique qui a été ratifié par des pays comme la Chine (responsable de 22,4% des émissions mondiales de gaz à effet de serre), les Etats-Unis (12,2 %, cependant cette nation s'est ensuite retirée de l'accord), l'Inde (6 %) et la Russie (4,7 %) qui sont les plus gros émetteurs de GES. L'objectif commun convenu est de limiter à +2°C le réchauffement climatique d'ici 2100 contre +4°C comme le prévoit la tendance annuelle.

Réduire les émissions des GES est un challenge aussi bien sur le plan technique que commercial vu les grandes quantités d'émission de CO₂ qui doivent être réduites afin que la hausse de la température reste inférieure à 2°C (United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), 2015).

L'Agence internationale de l'énergie (AIE) a mis en place le scénario « BLUE Map » limitant les émissions de CO₂ à 14 GT en 2050 au lieu des 57 GT de CO₂ si aucune action n'est entreprise. Pour atteindre cet objectif, des efforts importants sont nécessaires dont les principaux sont : (Foxell, 2014), Figure I-3 :

- 40% voire 48% des productions d'énergie doivent provenir de sources renouvelables
- une baisse de 50% d'utilisation du pétrole pour le transport
- une diminution de 70% de l'énergie pour le chauffage des bâtiments
- 17% du CO₂ provenant des centrales électriques doit être capté et stocké.
-

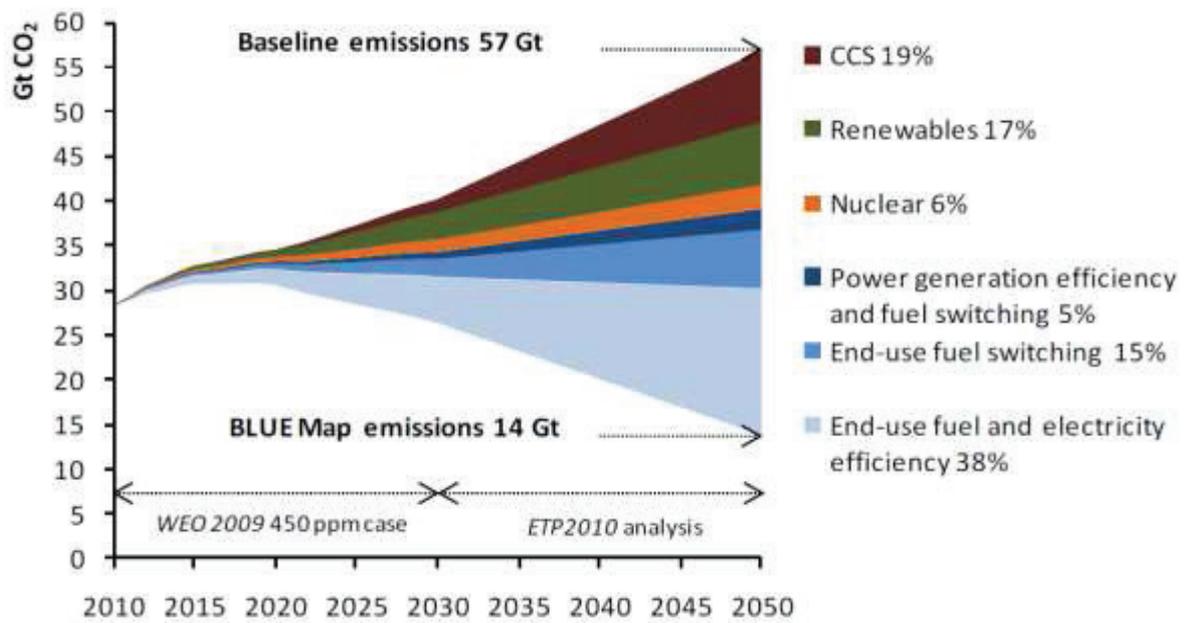


Figure I-3 : Diagramme indiquant les technologies clés pour réduire les émissions de CO₂ selon le BLUE Map scénario.

En effet le charbon est le combustible le plus utilisé pour produire de l'électricité dans le monde. La technologie du captage et stockage du CO₂ (CCS) est actuellement la seule technologie disponible permettant de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre et constitue une option technologique clé pour la décarbonisation du secteur de l'électricité, en particulier dans les pays où la part des combustibles fossiles dans la production d'électricité est élevée.

Le CCS joue un rôle vital dans le cadre d'une voie économiquement durable pour atteindre les objectifs d'atténuation du changement climatique à l'horizon 2050, tout en assurant la sécurité énergétique mondiale. Le dernier rapport du Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC) conclut notamment que sans le CCS, les coûts de l'atténuation du changement climatique augmenteraient de 138% et qu'il serait impossible de limiter le réchauffement climatique à une valeur inférieure à 2°C (IPCC, 2018).

I.2 Technologies de captage du CO₂

Les trois types de procédés de captage du CO₂ sont les suivants :

- Captage du CO₂ en Pré-combustion,
- Captage du CO₂ en Oxy-combustion,
- Captage du CO₂ en Post-combustion (sur lequel porte notre travail).

Les principes de fonctionnement de ces méthodes sont illustrés dans la Figure I-4.

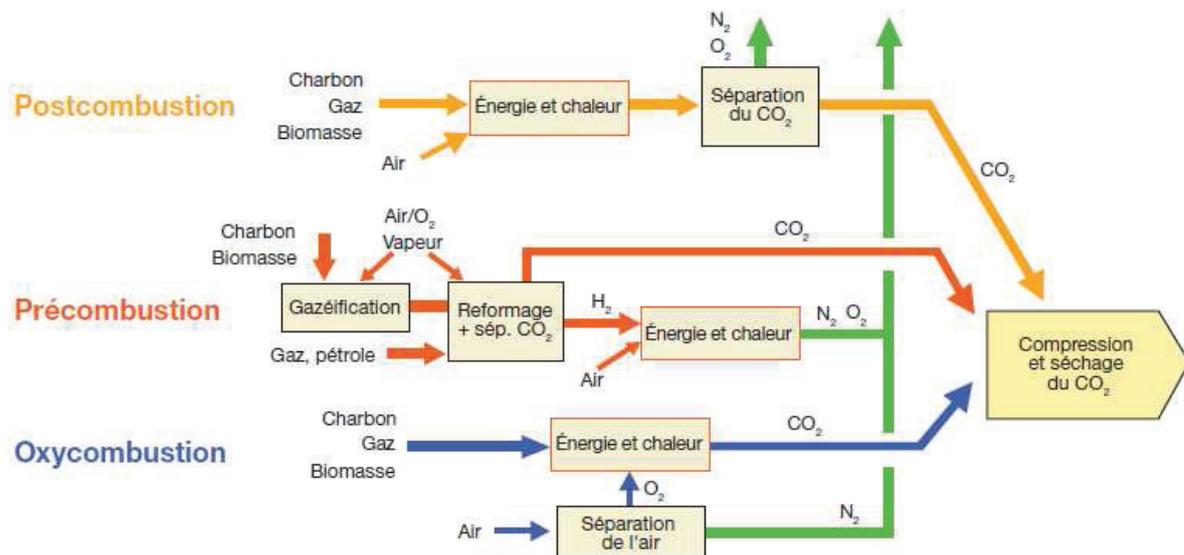


Figure I-4 : Les trois processus de captage du CO₂(GIEC, 2005).

I.2.1 Captage en précombustion

Le principe de ce processus est de convertir d'abord le combustible fossile en gaz de synthèse (CO + H₂). Ce gaz de synthèse est envoyé vers un réacteur de conversion où il réagit avec la vapeur d'eau pour produire un mélange de CO₂ et de H₂. Ensuite, le CO₂ est séparé au moyen d'un solvant chimique ou physique puis H₂ est utilisé comme source d'énergie.

I.2.2 Captage en oxycombustion

Cette technologie utilise l'oxygène comme moyen de combustion à la place de l'air. L'oxygène est obtenu à partir de l'air par des techniques de séparation. Le résultat de cette gazéification est une très faible quantité d'azote dans les gaz de combustion. Le CO₂ est ensuite séparé de la

vapeur d'eau. Ce processus permet de capter jusqu'à 95% du CO₂. Dans les processus d'oxycombustion, l'unité de séparation de l'air est la partie la plus coûteuse.

I.2.3 Captage en postcombustion

À l'heure actuelle, le captage en postcombustion est la technologie la plus mature parmi toutes les voies de captage proposées dans la littérature. La postcombustion consiste à capter le CO₂ directement des fumées issues de la combustion de la ressource fossile. Les fumées de combustion étant émises à pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ est très faible. La teneur en CO₂ dans les fumées à traiter varie entre 4% et 15% en volume selon la nature du combustible utilisé. Dans le cas des centrales au charbon pulvérisé CP, la concentration peut atteindre entre 10 et 15 vol %, alors que pour les centrales thermiques alimentées en gaz naturel NGCC (Natural Gas Combined Cycle), elle est de l'ordre de 3 à 5 % en volume (Amann, 2007).

Les méthodes de séparation envisagées en post-combustion sont l'absorption du CO₂ par des solvants chimiques ou physiques, l'adsorption sur des solides, la séparation cryogénique par distillation ou condensation solide, ou encore la séparation membranaire.

Ce travail de thèse est relatif au captage du CO₂ par des solvants en post-combustion. Nous décrirons donc ce procédé. Les différents solvants étudiés dans la littérature ayant pour vocation le captage du CO₂ en post-combustion ainsi que les réactions chimiques mises en jeu seront indiqués plus loin.

I.2.3.1 Description du procédé

Le procédé du captage en postcombustion est représenté sur la Figure I-5. Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes à garnissage: une colonne d'absorption appelée absorbeur, permettant de séparer le CO₂ des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant chimique et une colonne de régénération appelée strippeur ou régénérateur, permettant à la fois la récupération du CO₂ gazeux et la régénération du solvant.

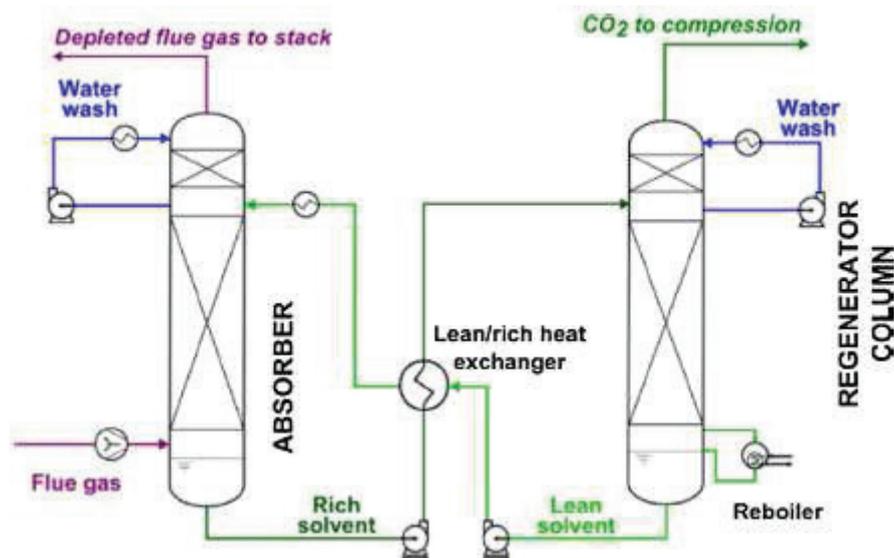


Figure I-5 : Schéma conventionnel du processus de captage du CO₂ en postcombustion (Cuccia et al., 2018).

Avant que les fumées de combustion à traiter n'arrivent à l'absorbeur, elles sont généralement comprimées pour compenser les pertes de charge dans ce dernier. Elles sont souvent purifiées pour réduire les concentrations en oxydes d'azote et de soufre et par conséquent réduire la dégradation du solvant. Le prétraitement des fumées permet de réduire la teneur en SO_x en dessous de 10 ppm (Rao and Rubin, 2002) et à environ 30 ppm celle des NO_x, et d'éliminer d'autres impuretés comme les métaux (tels que Cd, Zn, Hg) et les particules de cendres volantes. Les fumées sont ensuite refroidies à environ 40°C par contact avec de l'eau. Dans la colonne d'absorption, ces fumées sont introduites et mises en contact à contre-courant avec un solvant chimique, habituellement une solution aqueuse de MEA à 30% massique. Les fumées sont alors introduites en pied de colonne d'absorption et le solvant en tête de colonne. Un ventilateur (une soufflante) placé en amont de l'absorbeur favorise la circulation et l'ascension des fumées dans la colonne. La solution d'amine réagit avec le CO₂, tout au long de l'absorbeur. Les fumées décarbonées sont lavées à l'eau pour récupérer l'amine avant d'être évacuées dans l'atmosphère en tête de colonne d'absorption. La solution aqueuse d'amine enrichie en CO₂ est pompée en pied de colonne puis réchauffée dans un échangeur de chaleur pour atteindre une température entre 100°C et 105°C avant d'être envoyée vers le régénérateur dont la température de fonctionnement est de 120°C environ. Le régénérateur est constitué d'un rebouilleur situé en pied de colonne permettant de produire la vapeur d'eau nécessaire pour maintenir la température du régénérateur, et d'un condenseur permettant de condenser la vapeur en tête de colonne. La vapeur d'eau fournit l'énergie nécessaire afin d'inverser la réaction du captage vers le sens de la cession de CO₂.

Le CO₂ récupéré en tête de colonne est déshydraté puis comprimé pour être stocké, alors que la solution aqueuse d'amine est recyclée vers la colonne d'absorption pour être réutilisée.

La sélectivité vis-à-vis du CO₂ des solvants chimiques utilisés dans ce procédé, et en particulier celle de la MEA par rapport aux autres constituants gazeux (N₂, O₂ et Ar) permet de récupérer plus de 90% du CO₂ présent dans les fumées avec une pureté allant jusqu'à 99%.

I.3 Conditions de transport du CO₂

Après sa séparation du reste des gaz de combustion, le dioxyde de carbone est comprimé pour atteindre ses conditions supercritiques (pression et température supérieures à 73,4 bar et à 31°C respectivement) (Raza et al., 2018). Le diagramme de phases du CO₂ est présenté sur la Figure I-6.

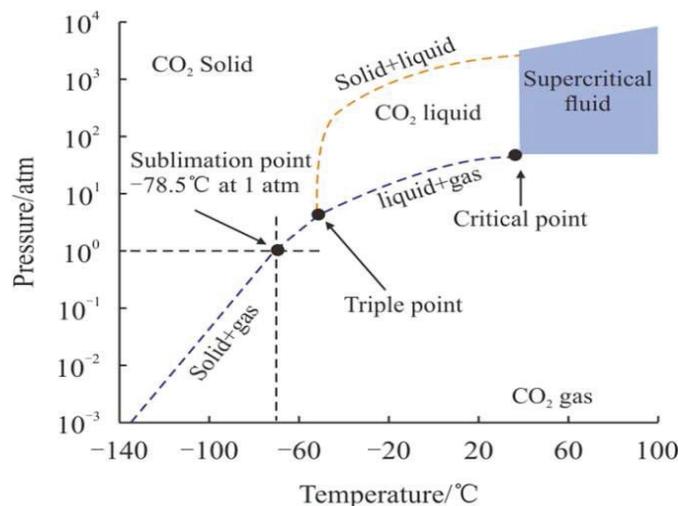


Figure I-6 : Diagramme de phases du CO₂ (Raza et al., 2018).

Le transport de CO₂ de la source émettrice au site de stockage est généralement effectué par pipeline. Aux États-Unis, plus de 2500 km de pipeline transportent le dioxyde de carbone, utilisé principalement pour la récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery), (GIEC, 2005).

Dans le cas du stockage en mer, le transport du dioxyde de carbone par des navires-citernes ou éventuellement par des conduites sous-marines est également employé. Selon le (GIEC, 2005), le coût du transport par pipeline d'une source à un site de stockage distants de 250 km est estimé à environ 1-8 USD/t_{CO₂}. Le rapport publié indique que tant que la distance entre la principale source et le lieu de stockage est inférieure à 300 km, le transport n'engendre pas de coût important (GIEC, 2005).

La pureté du CO₂ a également une grande importance même si aucune réglementation n'est actuellement en vigueur en Europe concernant la composition du flux de CO₂ à transporter. Les recommandations suivantes sont fortement encouragées (Darde, 2011) :

- La concentration en eau doit être limitée à 500 ppm, afin d'éviter les problèmes de corrosion.
- les concentrations de H₂S et de CO doivent être limitées respectivement à 200 et 2000 ppm pour des raisons de sécurité.
- les concentrations de SO_x et de NO_x doivent être limitées à 100 ppm, toujours pour des raisons de sécurité.
- la concentration en oxygène doit être limitée à 1000 ppm et le méthane à 2% en volume si le stockage est réalisé dans des champs de pétrole actifs.

I.4 Stockage du CO₂

I.4.1 Séquestration géologique du CO₂

Le CO₂ émis par les industries est transporté via les pipelines ou par bateaux à un site de stockage. Il est ensuite injecté pour être enfoui dans des réservoirs géologiques poreux et à des profondeurs qui dépassent les 500 m. Dans ces conditions le CO₂ se trouve à l'état supercritique et sa densité est 80% plus faible que celle de l'eau. Il remonte alors à la surface du réservoir mais ne peut pas s'en échapper à cause de la roche de couverture (Pironon et al., 2007).

La capacité de stockage au niveau mondial de ces réservoirs est estimée entre 320 et 10000 milliards de tonnes de CO₂ mais les sites ne sont pas répartis de manière uniforme dans le monde. À titre de comparaison, les émissions mondiales provenant de la combustion du charbon en 2010 sont estimées à 2,3 milliards de tonnes de CO₂ (EIA, 2009). Il est clair que le véritable avantage de la séquestration géologique est sa capacité de stockage. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA, 2001), la quantité de CO₂ estimée émise ces 50 prochaines années pourra largement être stockée dans les réservoirs géologiques.

I.4.2 Stockage du CO₂ dans les aquifères salins

Les aquifères, sont constitués de roches poreuses et perméables gorgées d'eau. En surface, les aquifères sont souvent utilisés pour notre alimentation en eau potable (nappes phréatiques). Cependant, l'eau retenue dans la roche devient de plus en plus salée en profondeur, pour

atteindre des salinités bien supérieures à celles de la mer qui la rendent impropre à la consommation.

Le processus consiste donc à injecter le CO₂ dans un aquifère profond contenant de l'eau salée impropre à la consommation humaine. La technique est bien connue, elle est identique à celle utilisée lors de l'exploitation des réservoirs d'hydrocarbures. Le CO₂ se dissout dans l'eau de l'aquifère. Les capacités de stockage à l'échelle mondiale sont estimées entre 1 000 Gt jusqu'à 10 000 Gt d'après le (GIEC, 2005).

On peut citer les réalisations suivantes :

- la plateforme Sleipner en mer du Nord en Norvège où un million de tonnes de CO₂ sont enfouies chaque année dans un aquifère salin, couche géologique située à 800 m de profondeur. Il constitue le premier site mondial de stockage de CO₂ en aquifère salin profond, Figure I-7.

Le gaz naturel est extrait à 2500 m de profondeur depuis la plateforme de forage et fait l'objet d'une séparation du CO₂ qu'il contient sur la plateforme de traitement du gaz. Le CO₂ est alors injecté dans l'aquifère sableux d'Utsira, situé à 1 000 m de profondeur.

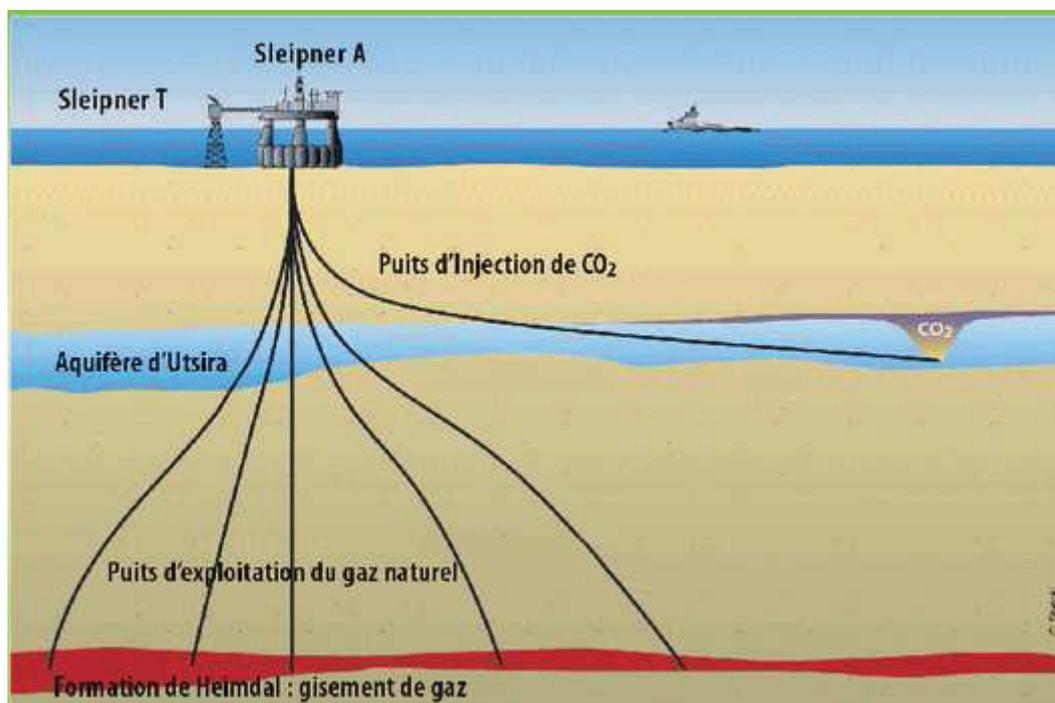


Figure I-7: Premier site mondial de stockage de CO₂ en aquifère salin profond à Sleipner en mer du Nord en Norvège, 2011 Club CO₂.

- Une installation pilote de captage et stockage du CO₂ a été développée dans le cadre du projet européen CO₂SINK, débuté en 2004, à Ketzin près de Potsdam (Allemagne). Fin 2011, près de 60 000 tonnes de CO₂ avaient été injectées dans ce site.
- A l'instar de celui de Sleipner, le champ de gaz de Snøhvit en mer de Barents (Norvège) exploité par Statoil depuis fin 2007 contient des quantités non négligeables de CO₂. Le CO₂ séparé est ensuite acheminé par pipeline jusqu'au lieu de stockage situé à proximité de la plateforme de production. L'injection d'environ 700 000 tonnes de CO₂ par an est prévue dans une formation géologique à environ 2 600 m de profondeur, sous le réservoir de gaz.
- In-Salah en Algérie est un champ de gaz naturel opéré par BP, Sonatrach et Statoil. Le CO₂ est séparé du gaz produit et injecté dans une partie plus profonde de la couche géologique d'où est tiré le gaz. Il s'agit d'un aquifère dont la capacité de stockage serait de 17 Millions de tonnes de CO₂. Depuis août 2004, plus de trois millions de tonnes de CO₂ ont été injectées.

I.4.3 Stockage du CO₂ dans des réservoirs de gaz et de pétrole inactifs

Les réservoirs de gaz et de pétrole inactifs, abandonnés, peuvent également constituer une bonne solution de stockage du CO₂. D'après (Herzog et al., 1997), ils pourraient contenir de 650 Gt à 1 800 Gt de CO₂.

Il s'agit de réservoirs ayant piégé le pétrole ou le gaz naturel pendant plusieurs millions d'années grâce à une couverture imperméable. Ces réservoirs présentent un gros avantage pour la séquestration du CO₂ : la connaissance parfaite du site grâce à son exploitation, d'où aucune dépense pour son exploration. L'inconvénient majeur de ce type de réservoir est le risque de fuite par les puits d'extraction de pétrole abandonnés (Nordbotten et al., 2005)

I.4.4 Récupération assistée du pétrole (EOR, Enhanced Oil Recovery)

Le CO₂ peut être injecté dans les champs pétroliers en cours d'exploitation pour améliorer la récupération du pétrole en augmentant sa mobilité par réduction de sa viscosité.

Le projet EOR-Weyburn (Canada) injecte 1,5 million de tonnes de CO₂ par an dans le champ pétrolifère pour en augmenter la productivité. En 2008, la quantité de CO₂ stockée dépassait 12 millions de tonnes (Preston et al., 2008), Figure I-8.

Le CO₂ injecté dans le gisement de pétrole de Weyburn (Canada) provient de l'usine de gazéification de charbon située à Beulah (Etats-Unis) : chaque jour, 5000 tonnes de CO₂ transitent par un gazoduc transfrontalier long de 330 km.

Cependant, les champs de pétrole ont une capacité limitée (Gabrielsen, 2007) et sont généralement éloignés des grandes sources émettrices de CO₂. Par conséquent, un réseau de pipeline est nécessaire pour assurer le transport.



Figure I-8 : Le site pilote de Weyburn (stockage de CO₂ et récupération assistée du pétrole) (Varet, 2005).

I.4.5 Stockage du CO₂ dans des gisements de charbon inexploitable

Comme pour les gisements d'hydrocarbures, il est possible de stocker le CO₂ dans des mines de charbon non exploitables et dont la profondeur doit être vers les 900 m afin que le CO₂ soit à l'état supercritique (Bachu et al., 2007).

A l'instar de la récupération assistée du pétrole, il existe également la méthode «CO₂- ECBM » pour Enhanced Coal Bed Methane. En effet le charbon possède des propriétés adsorbantes de gaz. L'injection de CO₂ dans les gisements améliore le rendement de l'extraction du méthane naturellement présent car le CO₂ prend en partie (2 pour 3) la place du méthane adsorbé (Gunter et al., 1997).

I.4.6 Les autres alternatives de stockage du CO₂

D'autres techniques plus ou moins viables sont en cours d'étude. On peut citer :

- l'enfouissement océanique. Le CO₂ transporté par pipeline ou par bateau est injecté à une profondeur supérieure à 1000 mètres afin de garantir sa dissolution dans l'eau de mer. Ce procédé fait encore l'objet d'études. Les points à maîtriser sont l'impact sur le milieu marin causé par la diminution du pH de l'eau due à la dissolution du CO₂ (Seibel and Walsh, 2001), savoir si la totalité du CO₂ resterait dissoute ou si une

partie passerait dans l'atmosphère par un phénomène d'équilibre avec CO₂ atmosphérique (Jean-Baptiste et al., 2001).

- La minéralisation est également considérée comme l'une des options de stockage. Les sels de magnésium et de calcium, disponibles en grande quantité dans le sous-sol, réagissent de façon exothermique avec le CO₂ pour former des carbonates. Malheureusement la réaction est très lente dans les conditions ambiantes, (GIEC, 2005).
- La séquestration dans la biomasse peut être une alternative. Il faut une gestion des forêts rigoureuse et développer le reboisement. Une séquestration de 1 à 10 tC/ha/an est possible, (Robert and Saugier, 2003). Mais il existe encore de grandes incertitudes sur les capacités de séquestration et sur la durée (inférieure à 100 ans).
- Le dioxyde de carbone est également utilisé pour la production d'urée, des produits carbonés (tels que le méthanol et l'acide salicylique) (Aresta and Dibenedetto, 2007; Figueroa et al., 2008), et dans l'industrie alimentaire où la pureté doit être très élevée. Aux États-Unis, en 2005, l'utilisation industrielle du dioxyde de carbone représentait 1 à 2% des émissions du CO₂ provenant de la production d'électricité (Jassim and Rochelle, 2006).

I.4.7 Conclusion sur le stockage du CO₂

Les grands projets de CCS actuellement en cours dans le monde ont la capacité de capter 28 millions de tonnes de CO₂ par an. Afin d'atteindre l'objectif de 2°C, d'après l'agence internationale de l'énergie (IEA) le captage devrait augmenter jusqu'à environ 4 000 millions de tonnes en 2040 et à 6 000 millions de tonnes en 2050 (IEA, 2015).

Cependant, alors que le nombre de projets de CCS en exploitation est passé de 7 à 15 au cours des 7 dernières années, son déploiement en Europe est bloqué et toutes les principales propositions de projets ont été ajournées (projet norvégien à grande échelle de Mongstad, Programme britannique de commercialisation du CCS...) ou mises au rebut (projet ROAD néerlandais : «Projet de démonstration de capture et de stockage de Rotterdam»), (Billson and Pourkashanian, 2017).

En effet, il existe actuellement une forte défiance du public à l'égard du processus de stockage géologique du CO₂. Les risques liés aux fuites et le manque d'informations rendent le public réticent à l'égard de la technologie (GIEC, 2005). L'acceptation du public semble être l'un des grands défis à surmonter.

Les risques liés au stockage du CO₂ sont principalement les fuites, provenant soit des puits, soit directement d'une fracture dans la roche. Le dioxyde de carbone n'est pas un gaz toxique, il est naturellement présent dans l'atmosphère. Cependant, si sa concentration dans l'air dépasse 7 à 10%, il y a risque d'asphyxie. C'est pourquoi le choix du site de stockage est essentiel pour minimiser ces risques.

I.5 Captage du CO₂ par des solvants

L'absorption chimique de gaz acides tel que CO₂, NO_x et H₂S par des solutions aqueuses d'amines est un procédé connu dans l'industrie chimique (Majchrowicz et al., 2009). En effet ce dernier est utilisé dans le traitement du gaz naturel qui consiste à le purifier par élimination de gaz acides tels que le CO₂ et H₂S à la sortie du puits de manière à ce qu'il possède les spécifications commerciales.

I.5.1 Les Solvants chimiques utilisés dans les procédés de captage du CO₂ en postcombustion

Un solvant idéal pour le captage du CO₂ par absorption chimique doit répondre aux exigences suivantes (Oexmann et al., 2012):

- Taux d'absorption de CO₂ élevé,
- Prix bas,
- Comportement non corrosif,
- Aucune dégradation dans les conditions de fonctionnement de l'absorbeur et du régénérateur,
- Faible pression de vapeur,
- Faible viscosité,
- Non toxique et non dangereux (non inflammable par exemple).

Un grand nombre de scientifiques travaillant dans le domaine de la réduction du CO₂ anthropogénique, essaie de développer des solvants présentant les caractéristiques citées précédemment. Différents types de molécules et de sels sont ou ont été étudiés.

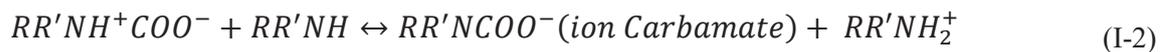
I.5.1.1 Solutions aqueuses d'amines

Les alcanolamines sont largement utilisées comme absorbants pour le captage du CO₂ en postcombustion. On peut citer la monoéthanolamine ou MEA (amine primaire), la diéthanolamine ou DEA (amine secondaire) et la N-méthyl-diéthanolamine (amine tertiaire) ou MDEA.

Les réactions entre le CO₂ et l'amine dépendent de la classe de l'amine.

I.5.1.1.1 Réaction entre le CO₂ et une amine primaire ou secondaire

La réaction entre l'amine primaire ou secondaire (RNH_2 , $RR'NH$) avec le CO₂ conduit d'abord à former un zwitterion, ce dernier réagit ensuite avec une deuxième molécule d'amine pour former un sel appelé « carbamate » d'ammonium qui est une espèce relativement stable :



La réaction globale réversible est la suivante :



Comme indiqué dans l'équation bilan d'absorption, seule une demi-mole de CO₂ est absorbée par mole d'amine. La réaction d'absorption est exothermique.

I.5.1.1.2 Réaction entre le CO₂ et une amine tertiaire

Les amines tertiaires ne peuvent pas réagir directement avec le CO₂ pour former un carbamate, car elles sont dépourvues de proton mobile. Elles se comportent comme une base et catalysent l'hydratation du CO₂, conduisant à la formation du bicarbonate :



La réaction globale est la suivante :



La régénération des amines tertiaires nécessite moins d'énergie thermique que celle des amines primaires ou secondaires.

I.5.1.1.3 Exemple d'amine primaire, la MEA

Incontestablement c'est la monoéthanolamine ou MEA qui a été le plus largement étudiée. La solution aqueuse de cette amine primaire est considérée comme le solvant de référence. Cependant, comme la plupart des amines primaires ou secondaires, la chaleur d'absorption du dioxyde de carbone par le solvant est élevée (Carson et al., 2000). Par conséquent, le carbamate formé lors de l'absorption étant relativement stable, la rupture des liaisons en vue de la régénération du solvant exige une énergie thermique importante : 3,7 GJ/tonne de CO₂ (Knudsen et al., 2011).

La MEA présente de plus un taux de dégradation relativement élevé ce qui engendre des problèmes économiques, opérationnels et environnementaux. Les trois types de dégradation observés sont la dégradation thermique, oxydative et chimique. La dégradation thermique se produit dans le régénérateur à haute température et à haute pression partielle en amine. La dégradation oxydative, due à la présence d'oxygène dans la fumée à traiter, a principalement lieu dans l'absorbeur. Il en est de même pour la dégradation chimique qui résulte de la présence des SO_x et NO_x (Gouedard et al., 2012).

Les produits de dégradation de la MEA les plus cités sont l'ammoniac, les acides carboxyliques, le N-(2-hydroxyéthyl) formamide (HEF), le N-(2-hydroxyéthyl) acétamide (HEA) et le N-(2-hydroxyéthyl) imidazole (HEI) pour la dégradation oxydative, et oxazolidin-2-one (OZD), N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine (HEEDA) et N-(2-hydroxyéthyl) imidazolidin-2-one (HEIA) pour la dégradation thermique (Gouedard et al., 2012).

En raison de ces limitations, des absorbants alternatifs sont recherchés.

I.5.1.1.4 Exemple d'amine tertiaire

Parmi les amines tertiaires étudiées, nous pouvons citer la N-méthyl-diéthanolamine ou MDEA. Les amines tertiaires sont attrayantes en raison de leurs faible enthalpie d'absorption, ce qui permet de réduire le besoin énergétique pour la régénération (Carson et al., 2000). Cependant, le taux d'absorption du dioxyde de carbone par ces amines, pour des pressions

partielles en CO₂ inférieures à 1 bar, est très faible. Par conséquent, elles ne peuvent pas être utilisées pour capter le dioxyde de carbone provenant des centrales au charbon, source importante d'émission de CO₂.

I.5.1.1.5 Autres amines étudiées

De nombreux solvants à base d'alcanolamines ont été étudiés. Les déterminations expérimentales disponibles dans la littérature sont: les données d'équilibre liquide-vapeur, les chaleurs d'absorption ainsi que les taux d'absorption. Toutes ces données permettent de comparer les amines les unes aux autres afin de se rapprocher de la molécule optimale pour le procédé de captage du CO₂. On peut citer :

- La pipérazine (PZ), diamine cyclique utilisée comme promoteur pour le captage du CO₂ en raison de la formation rapide des carbamates (Freeman et al., 2010b). Dans un mémoire de (Freeman et al., 2010a), il est indiqué que la PZ est un agent efficace résistant à la dégradation par l'oxygène et à la dégradation thermique jusqu'à une température de 150°C. Par conséquent, l'utilisation d'une solution aqueuse concentrée de PZ est suggérée par ces auteurs. Or la solubilité de la PZ dans l'eau est limitée : elle est de 14% en masse à 20°C (Yu et al., 2012). Pour l'utiliser seule en tant que solvant pour la capture du CO₂, il est nécessaire d'augmenter sa solubilité dans l'eau en augmentant la température d'absorption. C'est pour cette raison que la pipérazine est souvent utilisée en solution avec d'autres types d'amines.
- Des amines encombrées chimiquement telle que le 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) ont également été proposées. L'effet stérique réduit la stabilité du carbamate formé et par conséquent réduit l'énergie de l'étape de régénération.
- des mélanges qui combinent les avantages de différentes classes d'amines. L'idée est d'accumuler l'avantage d'un solvant ayant une cinétique de réaction rapide (amine primaire) avec un autre solvant présentant une faible chaleur d'absorption (amine tertiaire). A titre d'exemple de ces mélanges on peut citer ; MEA/MDEA, DEA/MDEA, MEA/PZ, MEA/AMP, K₂CO₃/PZ...etc. Plusieurs usines pilotes (Kim et al., 2011; Oashi et al., 2010; Vitse et al., 2010; Yokoyama et al., 2010) ont récemment été exploitées par différentes sociétés privées utilisant des mélanges d'alcanolamines élaborés en interne. Les compositions de ces solvants de nouvelle génération ne sont pas divulguées.

I.5.1.1.6 Solutions de sels d'acides aminés

En raison de leur faible volatilité et de leur résistance à la dégradation oxydative, les sels d'acides aminés (SAA) ont fait l'objet de plusieurs études (He et al., 2017; Masoumi et al., 2016; Rahim et al., 2015; Yan et al., 2015).

Les sels de potassium, sodium et lithium d'acides aminés tels que l'arginine, glycine, lysine, proline, sarcosine...ont été étudiés pour l'absorption de CO₂. Parmi eux le lysinate de potassium (PL) s'est avéré avoir une capacité d'absorption du CO₂ supérieure à celle des solutions de MEA et d'autres SAA (Shen et al., 2017, 2015; Zhao et al., 2017) en raison de la présence d'un groupe amine primaire.

Ces auteurs ont également comparé la chaleur d'absorption des solutions de PL avec celle de la MEA à 30% massique (80-85 kJ. mol⁻¹) et ont trouvé que la solution de PL nécessitait une énergie de régénération moindre (55-75 kJ. mol⁻¹).

Généralement, les SAA sont écologiques avec un taux d'évaporation plus faible et conduisent à moins de problèmes de dégradation que les amines traditionnelles (He et al., 2017; Hu et al., 2017). Cependant, leurs performances d'absorption / désorption du CO₂ sont très variables.

L'utilisation de différents SAA mélangés à des amines pour former de nouveaux absorbants a également fait l'objet de plusieurs recherches au cours des dernières années. Les sels de potassium de lysine ou de proline mélangés avec de la MEA ou de la PZ pour capter le CO₂, ont été étudiés respectivement par (Ramazani et al., 2016) et (Hamzehie and Najibi, 2016). Leurs résultats indiquent un fort potentiel d'application industrielle vu la capacité d'absorption de CO₂ du solvant qui peut dépasser d'un facteur 1.2 à 1.9 celle d'un seul absorbant (MEA).

I.5.1.1.7 Ammoniac aqueux

La réaction globale d'absorption du CO₂ par l'ammoniac aqueux peut être exprimée comme suit (Zhao et al., 2012):



Le NH₃ aqueux est un solvant alternatif prometteur pour le captage du CO₂ des centrales au charbon et de nombreux autres gaz de combustion industriels, (Yang et al., 2014). Il présente de nombreux avantages par rapport aux solvants à base d'amine. C'est le solvant le moins cher et le plus stable. Sa dégradation ne génère pas de produits dangereux. Les effets de NH₃ sur l'environnement et la santé ont été bien étudiés et sont bien moindres que ceux des amines. Il

a une capacité d'absorption du CO₂ importante et une énergie de régénération inférieure à celle des autres solvants à base d'amines.

Le NH₃ aqueux peut réagir avec plusieurs composés (NO_x, SO_x, CO₂ et Hg) et donner des produits à valeur ajoutée tel que le sulfate d'ammonium et le nitrate d'ammonium, qui sont largement utilisés comme engrais (Yu, 2018).

Des recherches intensives à différentes échelles ont été menées pour comprendre les aspects fondamentaux et pratiques des processus du captage en postcombustion par NH₃ aqueux.

I.5.1.1.8 Solvants biphasiques

Plusieurs études sur des solvants à changement de phases ont été rapportées dans la littérature.

Les 2 principaux types de solvants sont :

- les solvants à base de mélange d'amines qui se séparent en deux phases lors de l'absorption du CO₂.
- Les solutions aqueuses d'amines qui forment deux phases non miscibles avec l'augmentation de la température, exemple l'amine breveté par l'IFPEN : DMX™ (Raynal et al., 2011a, 2011b), (Liang et al., 2015).

I.5.1.1.8.1 Les solvants qui démixent avec l'absorption du CO₂

Brøder and Svendsen, 2012 ont étudié des mélanges aqueux d'amines formés de 2-(Diéthylamino) éthanol (DEEA)/3-(Méthylamino) propylamine (MAPA). Ces solvants ont la particularité de démixer lors de l'absorption du CO₂. Les deux phases liquides sont ensuite séparées grâce à leur différence de densité. La phase riche en CO₂ est uniquement envoyée au régénérateur. Il en résulte une consommation d'énergie plus faible, comparée à celle de la MEA, lors de la désorption du CO₂.

Plus récemment (Xu et al., 2014) ont étudié le mélange 1,4-Butanediamine (BDA)/DEEA. Grâce à la BDA, l'absorption du CO₂ est très rapide, avec formation de deux phases. La phase riche en CO₂ plus dense est ensuite régénérée.

Cette technologie a fait l'objet du projet de l'union européenne iCap (2010-2013).

I.5.1.1.8.2 Les solvants qui démixent avec l'augmentation de température

Ces solvants sont également appelés solvants biphasiques thermomorphes. Ils sont constitués d'un mélange aqueux d'amines lipophiles (par exemple mélange de l'amine tertiaire N,N-diméthylcyclohexylamine (DMCA) et de l'amine secondaire dipropylamine (DPA)).

Le solvant DMXTM proposé par l'IFPEN, (Raynal et al., 2011a, 2011b), est caractérisé par une température de solubilité critique inférieure (LCST) au-dessus de laquelle se forment deux phases liquides non miscibles (De Oliveira Aleixo, 2010 ; Dergal, 2013). La séparation de phases liquide-liquide se produit à une température légèrement supérieure à la température maximale possible dans l'absorbeur, de sorte qu'il n'existe qu'une phase liquide lors de l'absorption de CO₂ afin d'éviter toute limitation du transfert de masse liquide / liquide.

Ces solvants démixants ont été évalués dans le projet européen, OCTAVIUS (Raynal et al., 2014). Leur originalité est de former deux phases liquides, une phase organique pauvre en CO₂ et une phase aqueuse riche en CO₂, dans des conditions de température et de taux de charge en CO₂ spécifiques. La consommation d'énergie pour la séparation du CO₂ peut ensuite être réduite en recyclant la phase pauvre en CO₂ dans l'absorbeur sans régénération, Figure I-9.

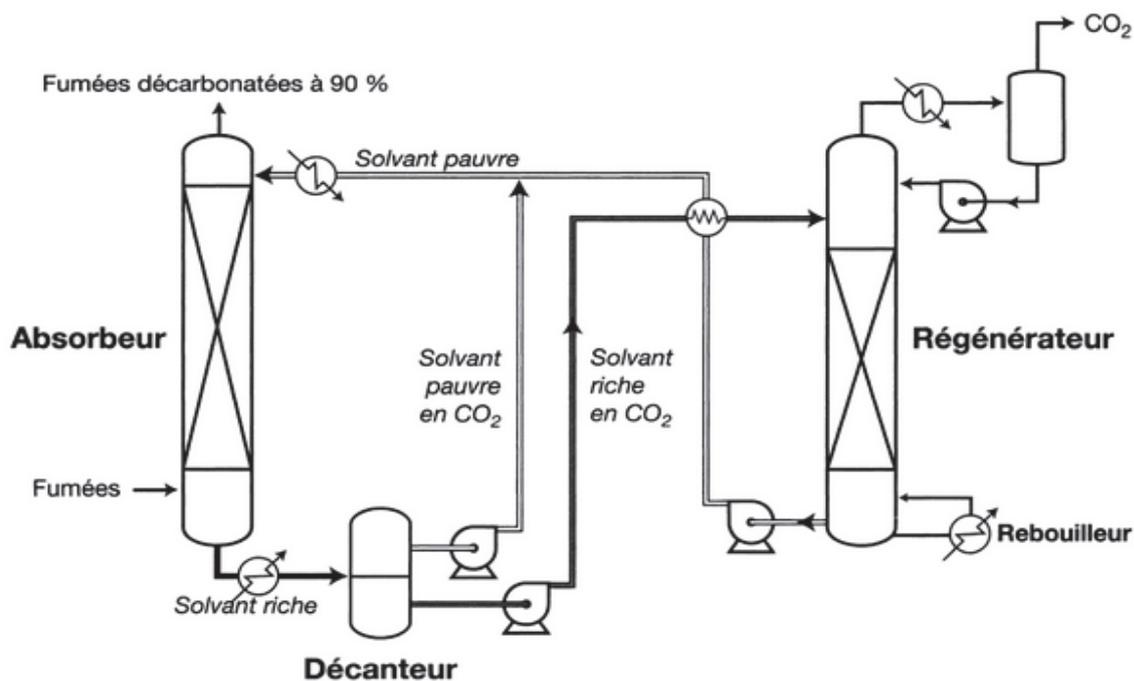


Figure I-9 : Procédé de captage du CO₂ avec des solvants démixants (source IFPEN).

I.5.2 Les solvants physiques

Les solvants dits physiques ne présentent pas de réaction chimique avec le CO₂. Il s'agit d'une dissolution du CO₂ dans le solvant. Le CO₂, séparé des autres gaz acides car plus

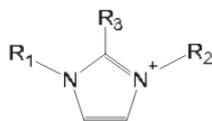
soluble, se retrouve sous forme moléculaire dans le solvant. La quantité de CO₂ dissout à l'équilibre vérifie la loi de Henry.

Parmi ces solvants physiques, nous n'évoquerons dans ce travail que les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds qui ont fait leur apparition ces dernières années.

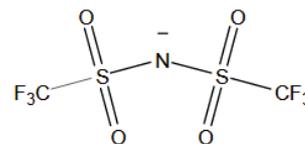
I.5.2.1 Les liquides ioniques (LIs)

Les liquides ioniques (LIs) ont été proposés comme «solvants verts » potentiels pour le captage du CO₂ car considérés (du moins pour une grande partie d'entre eux) comme non toxiques. Ce sont des sels organiques dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Dans le cadre du captage du CO₂, ce sont les LIs appelés Room Temperature Ionic Liquids, c'est-à-dire des sels liquides à température ambiante qui sont les plus intéressants.

A titre d'exemple nous représentons le liquide ionique [hmim][Tf₂N] qui a été utilisé pour le captage du CO₂, (Figueroa et al., 2008b).



Cation ($R_1 = C_6H_{13}$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = H$)



Anion: Tf₂N

Les liquides ioniques possèdent des propriétés physicochimiques compatibles pour le captage du CO₂ (Anthony et al., 2005):

- une excellente sélectivité pour les gaz par le choix de la combinaison cation/anion, (Hallett and Welton, 2011; Wasserscheid et al., 2008). La solubilité est aussi influencée par la teneur en eau (Aparicio and Atilhan, 2012).
- une pression de vapeur négligeable, ce qui limite les pertes de solvant dans les fumées traitées et le CO₂ séparé.
- ils sont globalement stables thermiquement d'où une injection du CO₂ dans l'absorbeur sans refroidissement préalable des fumées.

Cependant, leur viscosité élevée (plusieurs centaines de fois celle de l'eau) est le principal facteur limitant qui entrave une utilisation à l'échelle industrielle (Bernard et al., 2016; Zhu et al., 2012). La limitation des transferts de matière due à la grande viscosité conduit à

augmenter la taille de l'absorbant ce qui induit une augmentation de la quantité de solvant. Or ces solvants sont onéreux.

Au cours de cette dernière décennie, une nouvelle classe de solvants, ayant des caractéristiques similaires aux liquides ioniques mais moins coûteux, a émergé. Il s'agit des solvants eutectiques profonds (SEP), (Abbott et al., 2003, 2001).

I.5.2.2 Solvants à eutectique profond, SEP

Les SEP partagent de nombreuses caractéristiques avec les liquides ioniques telles qu'une pression de vapeur négligeable, une stabilité thermique et chimique élevée, une inflammabilité et une grande capacité de solvation. Cependant, contrairement à ces derniers, les SEP sont faciles à préparer à haute pureté avec un coût considérablement inférieur aux LIs. En outre, ils peuvent être préparés à partir de composés biodégradables et leur toxicité est bien caractérisée.

Les solvants à eutectique profond diffèrent des LIs car certains de leurs constituants sont non chargés.

Actuellement, une attention croissante a été portée à l'utilisation des SEP pour l'absorption de CO₂ (Ali et al., 2016; Cao et al., 2015; Deng et al., 2016; Dietz et al., 2017b, 2017a, Ghaedi et al., 2017a, 2017b; Liu et al., 2017; López-Salas et al., 2014; Lu et al., 2015a; Mirza et al., 2017, 2015; Mjalli et al., 2017; Sarmad et al., 2017; Shahbaz et al., 2016; Sze et al., 2014; Tatar et al., 2017; Ullah et al., 2015; Warrag et al., 2017; Xie et al., 2016, 2013; Zhang et al., 2015; Zubeir et al., 2016, 2014).

Nos travaux portent sur l'utilisation de ce type de solvants pour le captage du CO₂. La définition des SEP, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs applications pour le captage du CO₂ sont détaillées dans la sous-section suivante.

I.5.2.2.1 Les SEP, des solvants innovants pour le captage du CO₂

Le terme "eutectique" est fondamentalement utilisé pour décrire un mélange de deux composés A et B (ou plus) qui, à une composition bien définie, présente un point de fusion unique et minimum dans le diagramme de phases. Ce point de fusion minimum est significativement plus bas que les points de fusion des constituants A et B individuels, et reflète des affinités A/B non-covalentes au niveau moléculaire. Les interactions intermoléculaires non covalentes entre les différents constituants du SEP (essentiellement des liaisons hydrogène) jouent un rôle fondamental. Ces interactions conduisent à une réduction

de l'énergie de cohésion du solide constitué par les espèces A/B juxtaposées caractérisée par une diminution, parfois très importante, du point de fusion du mélange, Figure I-10.

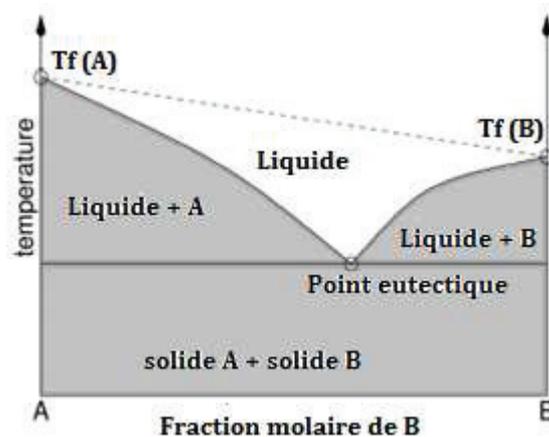


Figure I-10 : Exemple de diagramme de phases d'un mélange binaire à eutectique.

Le terme " Solvant Eutectique profond" (Deep Eutectic Solvent) a été initialement introduit dans la littérature par (Abbott et al., 2003, 2001) pour décrire tout mélange caractérisé par une diminution significative ("profonde") de sa température de transition (liquide-solide) par rapport au point de fusion de chaque constituant.

Les solvants eutectiques profonds sont généralement liquides à des températures inférieures à 150°C, et la plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante ou à température inférieure ou égale à 70°C.

Dans la plupart des cas, un SEP est obtenu en mélangeant un halogénure d'ammonium quaternaire avec des sels métalliques ou avec un donneur de liaison hydrogène (DLH) qui a la capacité de s'associer avec l'anion halogénure.

Selon (Abbott et al., 2007), les SEP ont la formule générale suivante : $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, nY , ($R_1R_2R_3R_4N^+$) représente l'ammonium quaternaire cationique associé à un contre ion (X^-) et le symbole Y représente soit les sels métalliques, soit les DLH. Le terme (n) indique le nombre d'espèces correspondant à la composition eutectique. Les SEP ont été classés initialement en trois types selon la nature de Y :

SEP type 1 : Y est un sel métallique tel que MCl_x avec $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$

SEP type 2 : Y est un sel métallique hydraté : $MCl_x \cdot yH_2O$ avec $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

SEP type 3 : Y est un donneur de liaison Hydrogène comportant les groupements -COOH,-CONH₂, -OH....

SEP type 4 : Un quatrième type de SEP a été par la suite synthétisé en remplaçant le sel d'ammonium par un sel de phosphonium mélangé à différents DLH tels que l'urée, l'éthylène glycol, l'acétamide , l'hexanediol, le glycérol (Kareem et al., 2010)....

En raison de son faible coût, de sa faible toxicité et de sa biodégradabilité, le Chlorure de Choline (ChCl) est largement utilisé comme sel organique pour produire des mélanges eutectiques avec des DLH peu coûteux et respectueux de l'environnement tels que l'urée, le glycérol, les polyols dérivés des hydrates de carbone ou les acides carboxyliques renouvelables, Tableau I-2.

En 2011, (Choi et al., 2011) ont introduit le terme «Solvant eutectique profond naturel ((Natural Deep Eutectic Solvent))» pour décrire une catégorie de SEP obtenue à partir de composés présents en abondance dans le milieu végétal (par exemple les sucres, les acides aminés, les acides organiques...). Ces derniers sont à l'état solide à température ambiante et peuvent devenir liquides lorsqu'ils sont mélangés dans certaines conditions (Paiva et al., 2014), Tableau I-3.

En règle générale, les SEP sont intéressants car ils présentent des propriétés physico-chimiques similaires aux LIs traditionnels à base d'imidazolium et peuvent donc avantageusement les remplacer dans de nombreuses applications. De plus, la synthèse des SEP est facile rendant leur utilisation à grande échelle faisable. Aucune purification n'est nécessaire puisque la pureté du mélange dépend uniquement de la pureté des composés pris individuellement.

Comparés aux solvants organiques traditionnels, les SEP sont non-volatils et non-inflammables, ce qui facilite leur stockage.

Tableau I-2 : Composition et ratio molaire de quelques SEP.

Sel organique	Donneur de liaisons hydrogène (DLH)	Ratio molaire
Chlorure de Choline	Urée	1 : 2
Chlorure de Choline	Ethylène glycol	1 : 2

Chlorure de Choline	Ethanolamine	1 : 6
Chlorure de Choline	Acide oxalique	1 : 1
Chlorure de Choline	Imidazole	3 : 7
Chlorure de Choline	Glycine	1 : 1
Chlorure de Choline	Acide lactique	1 : 2
Chlorure de Choline	Acide glutarique	1 : 1
Chlorure de Choline	Phénol	1 : 3
Chlorure de Choline	ZnBr ₂	1 : 2
Chlorure de Choline	SnCl ₂	1 : 2
Chlorure de 2-acétyloxy-N, N, N-triméthyléthaniminium	ZnBr ₂	1 : 2
Chlorure de 2-acétyloxy-N, N, N-triméthyléthaniminium	SnCl ₂	1 : 2
Chlorure de tétrabutylammonium	Triéthylène glycol	3 : 1
Acétate de choline	Glycérol	1 : 1.5
Acétate de choline	Urée	1 : 2
Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium	ZnCl ₂	1 : 1
Bromure de tétrapropylammonium	Glycol	1 : 3

Tableau I-3 : Composition et rapport molaire de certains NADES.

Composition des NADES		Ratio molaire
Chlorure de Choline	Glucose	1 : 1
Chlorure de Choline	Acide citrique	2 : 1/1 : 1
Chlorure de Choline	Sucrose	4 : 1/1 : 1
Chlorure de Choline	D-fructose	2 : 1

Chlorure de Choline	Acide malique	1 : 1
Acide citrique	Sucrose	1 : 1
Glucose	Sucrose	1 : 1
Glucose	Fructose	1 : 1
Acide citrique	Glucose	2 : 1

I.5.2.2.2 Propriétés physicochimiques des SEP

Dans les sous-sections suivantes, les principales propriétés physico-chimiques des SEP seront décrites et discutées brièvement.

I.5.2.2.2.1 Point de fusion

Comme mentionné ci-dessus, les SEP sont formés en mélangeant deux solides capables de générer une phase liquide par auto-association via des liaisons hydrogène. Cette nouvelle phase est généralement caractérisée par un point de fusion inférieur à celui des constituants individuels. Par exemple, lorsque le ChCl et l'éthylène glycol sont mélangés dans un rapport molaire de 1:2, le point de fusion du mélange eutectique est de -66°C, ce qui est considérablement plus bas que celui de ChCl (302°C) et de l'éthylène glycol (-13°C) pris séparément, Tableau I-4.

Cette diminution du point de fusion est due à l'interaction entre l'anion Cl⁻ et le donneur de liaison hydrogène, l'éthylène glycol qui atténue les interactions moléculaires existant dans chacun des constituants à l'état pur.

De plus, le rapport molaire sel organique/DLH a également un impact significatif sur le point de fusion du mélange. Par exemple, lorsque ChCl est mélangé avec de l'urée dans un rapport molaire de 1 : 1 et 1 : 2, les SEP obtenus présentent un point de fusion supérieur à 50°C et de 12°C, respectivement. D'après (Abbott et al., 2004a) la diminution du point de fusion dépend des énergies réticulaires des SEP, de l'interaction de l'anion et du DLH et des changements d'entropie résultant de la formation d'un liquide.

Tableau I-4 : Températures de fusion de certains SEP.

Sel organique	DLH	Ratio molaire	T _f (°C)	Réf
ChCl	Urée	1 : 2	12	(Abbott et al.,

ChCl	1-méthylurée	1 :2	29	2003)
ChCl	Acétamide	1 :2	51	
ChF	Urée	1 :2	1	
ChNO ₃ ⁻	Urée	1 :2	4	
ChAcO ⁻	Urée	1 :2	18	(Zhao et al., 2011)
ChAcO ⁻	Glycérol	1 :1.5	13	
ChAcO ⁻	Ethylène glycol	1 :2	23	
ChCl	Ethylène glycol	1 :2	-66	(Shahbaz et al., 2010)
Chlorure d'éthylammonium	Urée	1 :1.5	29	(Abbott et al., 2006)
Chlorure de tétrabutylammonium	Glycérol	1 :5	-43	(Mjalli et al., 2014)

I.5.2.2.2 Densité

La densité est l'une des propriétés physiques les plus importantes pour un solvant. En général, les densités des SEP présentent des valeurs plus élevées que celle de l'eau. Elles sont comparables à celles des LI qui varient entre 1,1 g.cm⁻³ et 2,4 g.cm⁻³ (Wasserscheid et al., 2008).

Généralement, les densités diminuent avec l'augmentation de la température et celle de la teneur en eau (Yadav et al., 2014; Yadav and Pandey, 2014).

I.5.2.2.3 Viscosité

La plupart des SEP présentent des valeurs de viscosité élevées, souvent supérieures à 100 cP (Tableau I-5), pour comparaison, la viscosité de l'eau est de 0,89 cP à température ambiante. La raison principale de ces valeurs élevées est liée au réseau de liaisons hydrogène formé entre les constituants du mélange, (Abbott et al., 2006; D'Agostino et al., 2011a; Fukaya et al., 2007; Ruß and König, 2012).

D'autres forces telles que les interactions électrostatiques ou de Van der Waals pourraient contribuer à augmenter la viscosité des SEP.

Dans les mélanges ChCl : glycérol, il a été observé une diminution de la viscosité lorsque des quantités plus élevées de choline étaient ajoutées (Abbott et al., 2011). Alors que la viscosité du glycérol à 20°C est de 1200 cP, le SEP correspondant (ChCl : glycérol avec un ratio molaire de 1 : 2) présente une viscosité de 400 cP. Il semble que ce phénomène soit dû à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires du glycérol et dont la conséquence est l'obtention d'un système moins ordonné (Abbott et al., 2011).

Tableau I-5 : Viscosité de certains SEP à des températures spécifiques.

Sel organique	DLH	Ratio molaire	Viscosité (cP)	Réf
ChCl	Ethylène glycol	1 : 2	37 (25°C)	(D'Agostino et al., 2011b)
ChCl	Urée	1 : 2	750 (25°C)	
ChCl	Acide malonique	1 : 1	1124 (25°C)	
AcétylChCl	Urée	1 : 2	2214 (40°C)	(Abbott et al., 2006)
EtNH ₃ Cl	Urée	1 : 1.5	128 (40°C)	
ChCl	Glycérol	1 : 2	259 (25°C)	(D'Agostino et al., 2011b)
ChCl	Glycérol	1 : 2	376 (20°C)	(Abbott et al., 2011)
ChCl	Glycérol	1 : 3	450 (20°C)	
ChCl	Glycérol	1 : 4	503 (20°C)	

I.5.2.2.2.4 Conductivité

La conductivité dépend des ions disponibles, de leur mobilité et de leur valence. La plupart des SEP présentent de faibles conductivités ioniques (inférieures à 2 mS.cm⁻¹ à température ambiante) (Zhang et al., 2012). Les conductivités modérées peuvent résulter d'une mobilité ionique réduite en raison d'une grande taille d'ions et / ou d'un appariement d'ions ou d'une agrégation d'ions conduisant à une plus petite quantité de porteurs de charge disponibles.

Les conductivités des SEP augmentent généralement de manière significative lorsque la température augmente en raison d'une diminution de la viscosité.

I.5.2.2.2.5 Pression de vapeur et volatilité des SEP

L'un des caractères les plus remarquables des SEP est leur faible pression de vapeur. L'utilisation d'un SEP dans un procédé peut éviter toute émission de polluants ou de vapeurs inflammables dans une large gamme de températures. Ils constituent des solvants alternatifs aux solvants organiques volatils dont la perte par évaporation lors des processus de séparation, de purification et de réaction est non négligeable au niveau coût.

Étant donné que l'un des composants constitutifs des SEP est un composé pratiquement non volatil, on suppose généralement que les SEP ont une pression de vapeur négligeable dans leurs applications. Boisset et al.(2013) ont étudié le SEP à base de N-méthylacétamide et de bis [(trifluorométhyl) sulfonyl] imide de lithium avec un rapport molaire de 4 : 1. La pression de vapeur mesurée est de 20 Pa à 313,15 K. Elle reste tout de même bien inférieure à la plupart des solvants organiques courants.

Shahbaz et al.(2016) ont étudié cinq SEP, composés de trois sels quaternaires différents en combinaison avec du glycérol ou de l'urée, et déterminé leur pression de vapeur par la méthode thermogravimétrique dans une plage de températures allant de 70 à 120°C, Tableau I-6. Les pressions de vapeur des SEP à base de glycérol sont comprises entre 35 et 61 Pa, comparées à la pression de vapeur du glycérol pur qui est de 98 Pa à 393,15 K. Cet abaissement de la pression de vapeur du SEP résulte principalement de la dilution du glycérol par le sel quaternaire.

La comparaison des pressions de vapeur de ces SEP avec celles de quelques LIs montre que les pressions de vapeur des SEP sont supérieures à celles des LIs. L'étude a également révélé que la pression de vapeur des SEP à base d'urée était inférieure à celle des SEP à base de glycérol (Tableau I-6).

Le besoin de données sur les pressions de vapeur au début de la conception de tout processus industriel est important, en particulier dans les processus impliquant un transfert de chaleur et de masse. Il serait utile d'acquérir un large éventail de données sur la pression de vapeur des SEP.

Tableau I-6. Pressions de vapeur de différents SEP à 70 et 120°C (Shahbaz et al., 2016).

Sel organique	DLH	Ratio molaire	P(Pa) à 70°C	P(Pa) à 120°C
ChCl	Glycérol	1 : 2	2.1	64
ChCl	Urée	1 : 2	0.3	2.9
Chlorure de N, N- diéthyléthanolammonium	Glycérol	1 : 2	2.2	60
Chlorure de N, N- diéthyléthanolammonium	Urée	1 : 2	0.14	6.8
Bromure de méthyltriphylnphosphonium	Glycérol	1 : 2	0.8	35

I.5.2.2.6 Biodégradabilité

La biodégradation et l'impact environnemental de nouveaux solvants constituent un point crucial à étudier avant leur utilisation dans un procédé.

Sur la base de la biodégradabilité et de l'impact environnemental faible des constituants des SEP, ces solvants sont vraisemblablement plus biodégradables et présentent un impact environnemental beaucoup plus faible que celui des liquides ioniques classiques.

La biodégradation, en particulier la dégradation anaérobie de plusieurs SEP, a été étudiée par (Hou et al., 2013). Après 21 jours, la plupart des solvants ont subi une dégradation allant jusqu'à 80%, attribuée principalement à la présence du cation cholinium facilement biodégradable.

I.5.2.2.7 Toxicité des SEP

Les SEP sont principalement composés de substances non toxiques (Smith et al., 2014). Par exemple, ChCl, qui est souvent utilisé dans les SEP, est biocompatible, présent dans de nombreux aliments et connu sous le nom de vitamine B₄.

L'urée, une autre molécule importante dans le développement des SEP, n'est pas toxique pour le corps humain. Elle est produite pendant le métabolisme des mammifères (Kalhan, 1994).

Des composés organiques écologiques et biodégradables comme des acides carboxyliques (par exemple l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, etc.), des acides aminés ou des sucres (glucose, sorbitol, fructose, etc.) peuvent également faire partie d'un SEP

(Abbott et al., 2004b; Francisco et al., 2012; Imperato et al., 2005; Rengstl et al., 2014; Schuurink et al., 1992).

I.5.2.2.8 Les applications des SEP pour le captage du CO₂

Les SEP ont reçu une attention croissante en vue d'une utilisation comme absorbant liquide vert pour l'extraction du CO₂ de différents flux gazeux.

En 2008, le captage du CO₂ avec des SEP était présenté pour la première fois par (Li et al., 2008). Dans ce travail, les auteurs ont déterminé la solubilité du CO₂ dans le SEP chlorure de choline (ChCl) / urée (U) à différentes températures et pressions et pour différents rapports molaires ChCl / U. Les résultats ont montré que la solubilité du CO₂ dans ce solvant dépend de trois facteurs : la pression, la température et le ratio molaire (ChCl/U) :

- La solubilité du CO₂ augmente avec sa pression (la solubilité du CO₂ est plus sensible à la pression dans la plage des basses pressions)
- Diminue lorsque la température croît quelle que soit la pression.
- Le rapport molaire ChCl / U a également un effet significatif sur la solubilité (par exemple, à la même température et à la même pression, le mélange eutectique ChCl : U (1: 2) présente une solubilité supérieure à celle du SEP avec un ratio molaire de 1: 1,5 et 1: 2,5.

Comme dans le cas des LIs, on peut supposer que la phase gazeuse est formée de CO₂ pur en raison de la très faible pression de vapeur des SEP à basse température ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Ainsi, les constantes de Henry de CO₂ dans différents SEP peuvent être facilement obtenues. À 333,15 K, le SEP ChCl / U (1: 2,5) possède une constante de Henry de 29MPa.

Les chercheurs (Leron et al., 2013; Leron and Li, 2013a, 2013b) ont étudié la solubilité du CO₂ dans des SEP à base de chlorure de choline avec de l'éthylène glycol, du glycérol et de l'urée (tous dans des rapports molaires de 1: 2, respectivement). Ces études ont porté sur la plage de températures allant de 303.2 à 343.2 K et des pressions allant jusqu'à 6,3 MPa, soit bien au-delà de la pression à laquelle le captage du CO₂ est réalisé à l'échelle industrielle.

La solubilité du CO₂ dans les SEP à base de chlorure de choline en mélange avec des alcools dihydriques (1,4-butanediol, 2,3-butanediol et 1,2-propanediol) dans un rapport molaire de ChCl/alcool de 1: 3 et 1: 4 respectivement, a été étudié par (Chen et al., 2014). Leurs résultats ont montré que les SEP contenant du 2,3-butanediol avec un ratio de 1: 4 ont la plus grande capacité d'absorption du CO₂.

(Li et al., 2014) ont étudié la solubilité du CO₂ dans trois types de solvants eutectiques profonds (chlorure de choline + phénol, ratio = 1 :2, 1 :3 et 1 :4), (chlorure de choline + diéthylène glycol, ratio =1 :3, 1 :4) et (chlorure de choline + triéthylène glycol, ratio = 1 :3, 1 :4) à des températures comprises entre 293,15 K et 323,15 K et sous des pressions allant jusqu'à 600 kPa. Il a été constaté que la solubilité du CO₂ dans ChCl / triéthylène glycol (1: 4) est la plus élevée par rapport aux autres SEP.

Les solubilités du CO₂ dans des SEP contenant de l'acide lévulinique (ou de l'alcool furfurylique) comme DLH et du ChCl ont été déterminées par (Lu et al., 2015b) avec des ratios ChCl/DLH de 1: 3, 1: 4 et 1: 5. Le SEP ChCl/acide lévulinique (1: 5) présente la capacité d'absorption la plus élevée, supérieure à celle de l'alcool furfurylique.

La teneur en eau a également un effet sur la solubilité du CO₂. La plupart des chercheurs ont rapporté que l'eau agissait comme un anti-solvant pour chasser le CO₂ dissous dans le DES. (Su et al., 2009) ont étudié la solubilité de CO₂ dans ChCl / urée / H₂O à différentes températures (303, 308 et 313 K) et à une pression de CO₂ de 0,1 MPa. Les résultats ont montré que la solubilité du CO₂ dans ce mélange (rapport molaire 1: 2), diminuait avec la teneur en eau. La détermination de l'enthalpie d'absorption du CO₂ a montré qu'à une fraction molaire SEP / H₂O supérieure à 0,231, l'absorption du CO₂ est endothermique. En dessous de ce rapport molaire, l'absorption est exothermique. Ces données sont très utiles pour l'évaluation et la mise au point d'un procédé de captage du CO₂.

Plus tard, (Lin et al., 2014) et (Xie et al., 2014) ont étudié l'effet de l'ajout d'eau sur la solubilité de CO₂ dans des SEP à base de chlorure de choline et d'éthylène glycol, du glycérol, de l'acide malonique et de l'urée (1: 2, 1: 2, 1: 1 et 1: 2 ratios molaires respectivement). Ces études ont montré qu'avec l'ajout d'eau, la solubilité de CO₂ diminue de manière significative, indiquant que l'eau peut être utilisée comme anti-solvant pour régénérer les SEP. Cependant, cela implique également que ces solvants absorbent moins de CO₂ lorsqu'ils sont en contact avec des gaz de combustion humides.

(Zubeir et al., 2014) ont étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la solubilité du CO₂ en utilisant trois sels ; le chlorure de tétraméthylammonium, le chlorure de tétraéthylammonium et le chlorure de tétrabutylammonium et l'acide lactique comme donneur de liaisons hydrogène. Leurs résultats ont révélé que, lorsque la longueur de la chaîne alkyle du sel d'ammonium augmente, la solubilité du CO₂ augmente également.

(Hsu et al., 2014) ont ajouté de la MEA à des solutions aqueuses de ChCl : U (1 : 2) et ont découvert que l'addition de MEA a entraîné une augmentation considérable de la solubilité du CO₂, de près de quatre fois par rapport à celle dans les mêmes mélanges aqueux sans MEA. Les auteurs ont ainsi constaté que la faible solubilité du CO₂ dans les SEP peut être grandement améliorée en mélangeant ces derniers avec des alcanolamines. On peut également s'attendre à ce que le mélange de ces solvants donne un mélange de volatilité inférieure à celle d'une solution aqueuse de MEA.

(Ali et al., 2014) ont étudié la solubilité de CO₂ dans différents types de SEP à base de sels de phosphonium et d'ammonium avec plusieurs donneurs de liaisons hydrogène tels que le glycérol, l'éthylène glycol, le triéthylène glycol, le 2,2,2-trifluoroacétamide et le 1,4-butanediol. Plus précisément, 17 SEP ont été préparés et leur affinité pour le CO₂ a été étudiée à 25°C et pour une pression de CO₂ de 10 bars. Les SEP synthétisés ont été choisis en fonction de la structure du sel et du DLH. De plus, une nouvelle classe de SEP utilisant de la MEA et d'autres alcanolamines comme DLH a été synthétisée et examinée. Pour le mélange ChCl : MEA (rapport molaire 1 : 6), la solubilité était de 0,11 mole de CO₂ / mole de solvant. Cette valeur est supérieure à celle dans une solution aqueuse à 30% massique en MEA qui est de 0,0584. De plus, en utilisant le calorimètre à balayage différentiel (DSC), les auteurs ont également constaté que la chaleur spécifique du SEP à base d'amine était environ la moitié de celle en milieu aqueux : 1,91 contre 3,21 kJ mole⁻¹K⁻¹ respectivement. Ces résultats impliquent que l'énergie nécessaire dans l'étape de régénération dans le cas du SEP est inférieure à celle des solutions aqueuses d'amines.

D'autres SEP ont été étudiés pour le captage du CO₂. Parmi ces solvants on peut citer : ChCl/acide lévulinique (Ullah et al., 2015), chlorure d'acetylcholine / guaiacol (Liu et al., 2017), bromure d'allyltriphenyl phosphonium (ATPPB) / diéthylène glycol, triéthylène glycol (Ghaedi et al., 2017b).

Récemment, (Adeyemi et al., 2017a, 2017b) ont examiné la viabilité de l'utilisation des SEP à base d'alcanolamines pour le captage du CO₂. Les SEP étudiés sont ChCl : MEA, ChCl : DEA et ChCl : MDEA à trois différents ratios molaires (1 : 6, 1 : 8 et 1 : 10). Les résultats ont révélé que ces SEP ont une capacité d'absorption bien supérieure à celle des solutions aqueuses d'amines à 30% massique.

I.6 Conclusion sur le captage du CO₂ en post-combustion

Nous avons vu que la monoéthanolamine (MEA) à 30% massique en solution aqueuse est connue comme étant le solvant de référence pour le captage du CO₂ en postcombustion. L'utilisation de cette amine primaire est essentiellement due à sa cinétique réactionnelle rapide facilitant l'absorption. D'autres critères ont été à l'origine du choix de ce solvant : son faible coût de production et sa bonne capacité cyclique d'absorption du CO₂ malgré les faibles pressions partielles de ce gaz dans les fumées à traiter.

L'utilisation de la MEA en solution aqueuse est tout de même source de nombreux inconvénients, plusieurs études ont essayé d'y remédier.

- 1) L'inconvénient majeur est la pénalité énergétique. En effet l'étape de régénération est énergivore, elle représente à elle seule 60% de l'énergie nécessaire au fonctionnement du procédé (Knudsen et al., 2011).

Une des solutions qui pourraient répondre au coût élevé de la régénération est l'utilisation de solvants démixants permettant la régénération que d'une partie du solvant, la phase riche en CO₂.

- 2) Un autre inconvénient de l'utilisation de la MEA est la perte en solvant. En effet, une partie non négligeable de la MEA est perdue à cause de sa vaporisation due à une pression de vapeur non négligeable (Gouedard et al., 2012; Oexmann et al., 2012).

Selon (Yang et al., 2013) pour une tonne de CO₂ captée, la perte du solvant occasionnée par l'évaporation est de l'ordre de 6.5 kg. D'autres sources ont estimé que ces pertes sont comprises entre 0.5 et 3 kg de MEA par tonne de CO₂ évité (Oexmann and Kather, 2009; Rao and Rubin, 2002). Ainsi afin de minimiser les pertes par évaporation (et limiter l'émission d'un produit toxique), les fumées décarbonatées sont soumises à un lavage à l'eau avant d'être évacuées dans l'atmosphère.

- 3) La MEA se dégrade sous l'effet de la température et de la présence d'oxygène dans la fumée traitée pour donner des produits volatils potentiellement dangereux pour l'environnement, comme des aldéhydes, des acides carboxyliques, de l'ammoniac ou des sels organiques (Cuccia et al., 2018; Gouedard et al., 2012). Cette dégradation est responsable d'environ 10% du coût total du captage du CO₂ (Rao and Rubin, 2002).

4) Le problème de corrosion n'est pas non plus mineur. Au sein de l'absorbeur, une corrosion métallique est constatée qui risque de détériorer les équipements. La MEA en elle-même est peu corrosive mais en milieu aqueux et en présence d'oxygène, elle se dégrade et certains produits issus de sa dégradation provoquent la corrosion des équipements.

Des solutions ont été proposées pour réduire les taux de corrosion : utilisation d'inhibiteurs de corrosion, de concentrations plus faibles de MEA (solvants contenant moins de 20% en MEA (Yu et al., 2012)), de matériaux de construction appropriés ...

Une autre solution qui pourrait convenir serait l'utilisation de solvants non aqueux tels que les liquides ioniques ou les SEP.

La bibliographie concernant l'utilisation des liquides ioniques en tant que solvant (avec ou sans amine en solution) pour le captage du CO₂ est déjà très documentée.

Lorsque les travaux de thèse ont débuté, la grande majorité des études publiées concernant l'absorption du CO₂ par les SEP étaient relatives à la dissolution physique du CO₂ dans ces derniers. L'intérêt de l'ajout d'une amine à un SEP en l'absence d'eau n'avait été évoqué que dans une seule publication : (Uma Maheswari and Palanivelu, 2015) ont étudié l'absorption du CO₂ par différentes alcanolamines dissoutes dans différents SEP. L'étude n'a été faite qu'à une seule température (25°C) et une seule pression d'équilibre du CO₂, aucune isotherme d'absorption n'a été déterminée. Les auteurs ont montré que l'absorption du CO₂ par l'amine est meilleure en milieux SEP qu'en milieux aqueux.

Ces résultats intéressants et la quasi absence de données sur les propriétés absorbantes des amines en solution dans les SEP nous ont conduit à étudier l'absorption du CO₂ par différentes classes d'amines (MEA, DEA, MDEA) en solution dans le SEP : ChCl : EG (éthylèneglycol), ratio molaire 1 : 2. La Choline a été choisie en tant qu'accepteur de liaison hydrogène suite à son faible coût et sa totale innocuité. L'éthylène glycol a été sélectionné comme donneur de liaisons hydrogène car de tous les composés de cette catégorie, il possède une des viscosités les plus faibles.

I.7 Références Bibliographiques

- Abbott, A.P., Barron, J.C., Ryder, K.S., Wilson, D., 2007. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. - A Eur. J.* 13, 6495–6501. <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>
- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004a. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004b. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Munro, H.L., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V., 2001. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chem. Commun.* 0, 2010–2011. <https://doi.org/10.1039/b106357j>
- Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V., 2003. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/>. *Chem. Commun.* 0, 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- Abbott, A.P., Capper, G., Gray, S., 2006. Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory. *ChemPhysChem* 7, 803–806. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500489>
- Abbott, A.P., Harris, R.C., Ryder, K.S., D'Agostino, C., Gladden, L.F., Mantle, M.D., 2011. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chem.* 13, 82–90. <https://doi.org/10.1039/C0GC00395F>
- Adeyemi, I., Abu-Zahra, M.R.M., Alnashef, I., 2017a. Experimental Study of the Solubility of CO₂ in Novel Amine Based Deep Eutectic Solvents. *Energy Procedia* 105, 1394–1400. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.519>
- Adeyemi, I., Abu-Zahra, M.R.M., Alnashef, I., 2017b. Novel Green Solvents for CO₂ Capture. *Energy Procedia* 114, 2552–2560. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1413>
- Ali, E., Hadj-Kali, M.K., Mulyono, S., Alnashef, I., 2016. Analysis of operating conditions for CO₂ capturing process using deep eutectic solvents. *Int. J. Greenh. Gas Control* 47, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.02.006>
- Ali, E., Hadj-Kali, M.K., Mulyono, S., Alnashef, I., Fakeeha, A., Mjalli, F., Hayyan, A., 2014. Solubility of CO₂ in deep eutectic solvents: Experiments and modelling using the Peng-Robinson equation of state. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 1898–1906. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.004>

- Amann, J., 2007. Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques. Thèse Dr. Ec. des Mines Paris 21.
- Anthony, J.L., Anderson, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., 2005. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 109, 6366–6374. <https://doi.org/10.1021/jp0464041>
- Aparicio, S., Atilhan, M., 2012. Water effect on CO₂ absorption for hydroxylammonium based ionic liquids: A molecular dynamics study. *Chem. Phys.* 400, 118–125. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2012.03.008>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., 2007. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalt. Trans.* 0, 2975. <https://doi.org/10.1039/b700658f>
- Arshad, M.W., von Solms, N., Thomsen, K., Svendsen, H.F., 2013. Heat of Absorption of CO₂ in Aqueous Solutions of DEEA, MAPA and their Mixture. *Energy Procedia* 37, 1532–1542. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2013.06.029>
- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N.P., Mathiassen, O.M., 2007. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. *Int. J. Greenh. Gas Control* 1, 430–443. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00086-2)
- Bernard, F.L., Dalla Vecchia, F., Rojas, M.F., Ligabue, R., Vieira, M.O., Costa, E.M., Chaban, V. V., Einloft, S., 2016. Anticorrosion Protection by Amine–Ionic Liquid Mixtures: Experiments and Simulations. *J. Chem. Eng. Data* 61, 1803–1810. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00996>
- Billson, M., Pourkashanian, M., 2017. The Evolution of European CCS Policy. *Energy Procedia* 114, 5659–5662. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.03.1704>
- Boisset, A., Jacquemin, J., Anouti, M., 2013. Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors. *Electrochim. Acta* 102, 120–126. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.03.150>
- Brøder, P., Svendsen, H.F., 2012. Capacity and Kinetics of Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture. *Energy Procedia* 23, 45–54. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2012.06.028>
- Cao, L., Huang, J., Zhang, X., Zhang, S., Gao, J., Zeng, S., 2015. Imidazole tailored deep eutectic solvents for CO₂ capture enhanced by hydrogen bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27306–27316. <https://doi.org/10.1039/C5CP04050G>
- Carson, J.K., Marsh, K.N., Mather, A.E., 2000. Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine) at T = 298.15 Ka. *J. Chem. Thermodyn.* 32, 1285–1296. <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0680>

- Chen, Y., Ai, N., Li, G., Shan, H., Cui, Y., Deng, D., 2014. Solubilities of carbon dioxide in eutectic mixtures of choline chloride and dihydric alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 59, 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/je400884v>
- Choi, Y.H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I.W.C.E., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., 2011. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *PLANT Physiol.* 156, 1701–1705. <https://doi.org/10.1104/pp.111.178426>
- Ciftja, A.F., Hartono, A., Svendsen, H.F., 2013. Experimental study on phase change solvents in CO₂ capture by NMR spectroscopy. *Chem. Eng. Sci.* 102, 378–386. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2013.08.036>
- Cuccia, L., Dugay, J., Bontemps, D., Louis-Louisy, M., Vial, J., 2018. Analytical methods for the monitoring of post-combustion CO₂ capture process using amine solvents: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 72, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.014>
- D'Agostino, C., Harris, R.C., Abbott, A.P., Gladden, L.F., Mantle, M.D., 2011a. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21383–21391. <https://doi.org/10.1039/c1cp22554e>
- D'Agostino, C., Harris, R.C., Abbott, A.P., Gladden, L.F., Mantle, M.D., 2011b. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21383–21391. <https://doi.org/10.1039/c1cp22554e>
- Darde, V., 2011. CO₂ capture using aqueous ammonia. Technical University of Denmark.
- De Oliveira, M.A.A., 2010. Etude de la séparation de phase liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂. Université Claude Bernard Lyon 1.
- Deng, D., Jiang, Y., Liu, X., Zhang, Z., Ai, N., 2016. Investigation of solubilities of carbon dioxide in five levulinic acid-based deep eutectic solvents and their thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodyn.* 103, 212–217. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.08.015>
- Dergal, F., 2013. Captage du CO₂ par les amines démixantes. UCB-Lyon 1/ University of Tlemcen.
- Dietz, C.H.J.T., van Osch, D.J.G.P., Kroon, M.C., Sadowski, G., van Sint Annaland, M., Gallucci, F., Zubeir, L.F., Held, C., 2017a. PC-SAFT modeling of CO₂ solubilities in hydrophobic deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* 448, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.028>
- Dietz, C.H.J.T., van Osch, D.J.G.P., Kroon, M.C., Sadowski, G., van Sint Annaland, M., Gallucci, F., Zubeir, L.F., Held, C., 2017b. PC-SAFT modeling of CO₂ solubilities in hydrophobic deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* 448, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.028>

- Figuerola, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D., 2008a. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2, 9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)
- Figuerola, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D., 2008b. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2, 9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)
- Foxell, S., 2014. *A Carbon Primer for the Built Environment*. Book.
- Francisco, M., van den Bruinhorst, A., Kroon, M.C., 2012. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. *Green Chem.* 14, 2153. <https://doi.org/10.1039/c2gc35660k>
- Freeman, S.A., Davis, J., Rochelle, G.T., 2010a. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 756–761. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2010.03.009>
- Freeman, S.A., Dugas, R., Van Wagener, D.H., Nguyen, T., Rochelle, G.T., 2010b. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 119–124. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2009.10.008>
- Fukaya, Y., Iizuka, Y., Sekikawa, K., Ohno, H., 2007. Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials. *Green Chem.* 9, 1155. <https://doi.org/10.1039/b706571j>
- Gabrielsen, J., 2007. CO₂ Capture from Coal Fired Power Plants. PhD Thesis, Technical University of Denmark, 124. http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:85771/datastreams/file_5463087/content.
- Ghaedi, H., Ayoub, M., Sufian, S., Murshid, G., Farrukh, S., Shariff, A.M., 2017a. Investigation of various process parameters on the solubility of carbon dioxide in phosphonium-based deep eutectic solvents and their aqueous mixtures: Experimental and modeling. *Int. J. Greenh. Gas Control* 66, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.09.020>
- Ghaedi, H., Ayoub, M., Sufian, S., Shariff, A.M., Hailegiorgis, S.M., Khan, S.N., 2017b. CO₂ capture with the help of Phosphonium-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.* 243, 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.046>
- GIEC, 2005. Piégeage et stockage du dioxyde de carbone, GIEC - 2005 - Association Évidence.
- Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., Carrette, P.-L., 2012. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 10, 244–270. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2012.06.015>

- Gunter, W., Gentzis, T., Rottenfusser, B., Richardson, R.J., 1997. Deep coalbed methane in Alberta, Canada: A fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions. *Energy Convers. Manag.* 38, S217–S222. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00272-5](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00272-5)
- Hallett, J.P., Welton, T., 2011. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem. Rev.* <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Hamzehie, M.E., Najibi, H., 2016. Carbon dioxide loading capacity in aqueous solution of Potassium salt of Proline blended with Piperazine as new absorbents. *Thermochim. Acta* 639, 66–75. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2016.07.019>
- Hansen, J., Ruedy, R., Sato, M., Lo, K., 2010. Global surface temperature change. *Rev. Geophys.* 48, RG4004. <https://doi.org/10.1029/2010RG000345>
- He, F., Wang, T., Fang, M., Wang, Z., Yu, H., Ma, Q., 2017. Screening Test of Amino Acid Salts for CO₂ Absorption at Flue Gas Temperature in a Membrane Contactor. *Energy & Fuels* 31, 770–777. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02578>
- Herzog, H., Drake, E., Adams, E., 1997. CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change - A White Paper.
- Hou, X.-D., Liu, Q.-P., Smith, T.J., Li, N., Zong, M.-H., 2013. Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids. *PLoS One* 8, e59145. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059145>
- Hsu, Y.-H., Leron, R.B., Li, M.-H., 2014. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of (reline + monoethanolamine) at T = (313.2 to 353.2) K. *J. Chem. Thermodyn.* 72, 94–99. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2014.01.011>
- Hu, G., Smith, K.H., Wu, Y., Kentish, S.E., Stevens, G.W., 2017. Screening Amino Acid Salts as Rate Promoters in Potassium Carbonate Solvent for Carbon Dioxide Absorption. *Energy & Fuels* 31, 4280–4286. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00157>
- IEA, 2015. Energy technology perspectives 2015 - Mobilising innovation to accelerate climate action.
- Imperato, G., Eibler, E., Niedermaier, J., König, B., 2005. Low-melting sugar–urea–salt mixtures as solvents for Diels–Alder reactions. *Chem. Commun.* 0, 1170–1172. <https://doi.org/10.1039/B414515A>
- IPCC, 2018. Global Warming of 1.5 °C. <https://www.ipcc.ch/sr15/>.
- Jassim, M.S., Rochelle, G.T., 2006. Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine, in: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, pp. 2465–2472. <https://doi.org/10.1021/ie050547s>

- Jean-Babtiste, P., Ciais, P., Orr (Cea), J., Ducroux, R. (Cirene), 2001. Séquestration du CO₂ : faisabilité et coût. Rapport CEA-R-5989.
- Kalhan, S.C., 1994. Urea and its bioavailability in newborns. *Arch. Dis. Child. Fetal Neonatal* Ed. 71, F233.
- Kareem, M.A., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., AlNashef, I.M., 2010. Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties. *J. Chem. Eng. Data* 55, 4632–4637. <https://doi.org/10.1021/je100104v>
- Kim, J.-H., Lee, J.-H., Lee, I.-Y., Jang, K.-R., Shim, J.-G., 2011. Performance evaluation of newly developed absorbents for CO₂ capture. *Energy Procedia* 4, 81–84. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.01.026>
- Knudsen, J.N., Andersen, J., Jensen, J.N., Biede, O., 2011. Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale. *Energy Procedia* 4, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.02.025>
- Leron, R.B., Caparanga, A., Li, M.-H., 2013. Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at T = 303.15–343.15 K and moderate pressures. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 879–885. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2013.02.005>
- Leron, R.B., Li, M.H., 2013a. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent. *Thermochim. Acta* 551, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.041>
- Leron, R.B., Li, M.H., 2013b. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. *J. Chem. Thermodyn.* 57, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.025>
- Letcher, T.M., 2019. Why do we have global warming?, in: *Managing Global Warming*. Elsevier, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814104-5.00001-6>
- Letcher, T.M. (Trevor M., 2016. *Climate change: observed impacts on planet Earth*, 2nd Edition. ed. Elsevier.
- Li, G., Deng, D., Chen, Y., Shan, H., Ai, N., 2014. Solubilities and thermodynamic properties of CO₂ in choline-chloride based deep eutectic solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 75, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.04.012>
- Li, X., Hou, M., Han, B., Wang, X., Zou, L., 2008. Solubility of CO₂ in a choline chloride + urea eutectic mixture. *J. Chem. Eng. Data* 53, 548–550. <https://doi.org/10.1021/je700638u>

- Liang, Z. (Henry), Rongwong, W., Liu, H., Fu, K., Gao, H., Cao, F., Zhang, R., Sema, T., Henni, A., Sumon, K., Nath, D., Gelowitz, D., Srisang, W., Saiwan, C., Benamor, A., Al-Marri, M., Shi, H., Supap, T., Chan, C., Zhou, Q., Abu-Zahra, M., Wilson, M., Olson, W., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P. (PT), 2015. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents. *Int. J. Greenh. Gas Control* 40, 26–54. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.06.017>
- Lin, C.M., Leron, R.B., Caparanga, A.R., Li, M.H., 2014. Henry's constant of carbon dioxide-aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/glycerol, choline chloride/malonic acid) systems. *J. Chem. Thermodyn.* 68, 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.029>
- Liu, X., Gao, B., Jiang, Y., Ai, N., Deng, D., 2017. Solubilities and Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide in Guaiacol-Based Deep Eutectic Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 62, 1448–1455. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01013>
- López-Salas, N., Jardim, E.O., Silvestre-Albero, A., Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., Rodríguez-Reinoso, F., Silvestre-Albero, J., Del Monte, F., 2014. Use of eutectic mixtures for preparation of monolithic carbons with CO₂-adsorption and gas-separation capabilities. *Langmuir* 30, 12220–12228. <https://doi.org/10.1021/la5034146>
- Lu, M., Han, G., Jiang, Y., Zhang, X., Deng, D., Ai, N., 2015a. Solubilities of carbon dioxide in the eutectic mixture of levulinic acid (or furfuryl alcohol) and choline chloride. *J. Chem. Thermodyn.* 88, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.021>
- Lu, M., Han, G., Jiang, Y., Zhang, X., Deng, D., Ai, N., 2015b. Solubilities of carbon dioxide in the eutectic mixture of levulinic acid (or furfuryl alcohol) and choline chloride. *J. Chem. Thermodyn.* 88, 72–77. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2015.04.021>
- Majchrowicz, M.E., Brilman, D.W.F. (Wim), Groeneveld, M.J., 2009. Precipitation regime for selected amino acid salts for CO₂ capture from flue gases, in: *Energy Procedia*. Elsevier, pp. 979–984. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.130>
- Masoumi, S., Rahimpour, M.R., Mehdipour, M., 2016. Removal of carbon dioxide by aqueous amino acid salts using hollow fiber membrane contactors. *J. CO₂ Util.* 16, 42–49. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2016.05.008>
- Mirza, N., Mumford, K., Wu, Y., Mazhar, S., Kentish, S., Stevens, G., 2017. Improved Eutectic Based Solvents for Capturing Carbon Dioxide (CO₂). *Energy Procedia* 114, 827–833. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1909>
- Mirza, N.R., Nicholas, N.J., Wu, Y., Mumford, K.A., Kentish, S.E., Stevens, G.W., 2015. Experiments and Thermodynamic Modeling of the Solubility of Carbon Dioxide in Three Different Deep Eutectic Solvents (DESS). *J. Chem. Eng. Data* 60, 3246–3252. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00492>

- Mjalli, F.S., Murshid, G., Al-Zakwani, S., Hayyan, A., 2017. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. *Fluid Phase Equilib.* 448, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.008>
- Mjalli, F.S., Naser, J., Jibril, B., Alizadeh, V., Gano, Z., 2014. Tetrabutylammonium Chloride Based Ionic Liquid Analogues and Their Physical Properties. *J. Chem. Eng. Data* 59, 2242–2251. <https://doi.org/10.1021/je5002126>
- Monteiro, J.G.M.-S., Majeed, H., Knuutila, H., Svendsen, H.F., 2015. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous blends of N,N-diethylethanolamine (DEEA) and N-methyl-1,3-propane-diamine (MAPA). *Chem. Eng. Sci.* 129, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.001>
- Nordbotten, J.M., Celia, M.A., Bachu, S., Dahle, H.K., 2005. Semianalytical solution for CO₂ leakage through an abandoned well. *Environ. Sci. Technol.* 39, 602–611. <https://doi.org/10.1021/es035338i>
- Oashi, Y., Ogawa, T., Egami, N., 2010. Development of Carbon Dioxide Removal System from the Flue Gas of Coal Fired Power Plant. Present. *Greenh. Gas Technol.* 10 (GHGT10), Amsterdam.
- Oexmann, J., Kather, A., 2009. Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants: Comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA. *Energy Procedia* 1, 799–806. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.01.106>
- Oexmann, J., Kather, A., Linnenberg, S., Liebenthal, U., 2012. Post-combustion CO₂ capture: chemical absorption processes in coal-fired steam power plants. *Greenh. Gases Sci. Technol.* 2, 80–98. <https://doi.org/10.1002/ghg.1273>
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., 2014. Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
- Pinto, D.D.D., Knuutila, H., Fytianos, G., Haugen, G., Mejdell, T., Svendsen, H.F., 2014a. CO₂ post combustion capture with a phase change solvent. Pilot plant campaign. *Int. J. Greenh. Gas Control* 31, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.007>
- Pinto, D.D.D., Zaidy, S.A.H., Hartono, A., Svendsen, H.F., 2014b. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests. *Int. J. Greenh. Gas Control* 28, 318–327. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.07.002>
- Pironon, J., Bildstein, O., Broseta, D., Chiquet, P., Delay, J., Hubert, G., Lagneau, V., Lescanne, M., Vinsot, A., 2007. Are “cap rocks” safe seals for CO₂? *Geotechnol. Sci. Rep.* 9, 166–177.

- Prasad, P.V.V., Thomas, J.M.G., Narayanan, S., 2017. Global Warming Effects, in: Encyclopedia of Applied Plant Sciences. Elsevier, pp. 289–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394807-6.00013-7>
- Preston, C., Whittaker, S., Rostron, B., Chalaturnyk, R., White, D., Hawkes, C., Johnson, J.W., Wilkinson, A., Sacuta, N., 2008. Energy Procedia Energy Procedia 00 (2008) 000-000 IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ monitoring and storage project-moving forward with the Final Phase. Energy Procedia 1, 1743–1750. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.228>
- Rahim, N.A., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., 2015. Absorption of CO₂ from natural gas using different amino acid salt solutions and regeneration using hollow fiber membrane contactors. J. Nat. Gas Sci. Eng. 26, 108–117. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2015.06.010>
- Ramazani, R., Samsami, A., Jahanmiri, A., Bruggen, B. Van der, Mazinani, S., 2016. Characterization of monoethanolamine + potassium lysinate blend solution as a new chemical absorbent for CO₂ capture. Int. J. Greenh. Gas Control 51, 29–35. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2016.05.005>
- Rao, A.B., Rubin, E.S., 2002. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. Environ. Sci. Technol. 36, 4467–4475. <https://doi.org/10.1021/es0158861>
- Raynal, L., Alix, P., Bouillon, P.-A., Gomez, A., de Nailly, M. le F., Jacquin, M., Kittel, J., di Lella, A., Mougin, P., Trapy, J., 2011a. The DMXTM process: An original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture. Energy Procedia 4, 779–786. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.01.119>
- Raynal, L., Bouillon, P.-A., Gomez, A., Broutin, P., 2011b. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. Chem. Eng. J. 171, 742–752. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.008>
- Raynal, L., Briot, P., Dreillard, M., Broutin, P., Mangiaracina, A., Drioli, B.S., Politi, M., La Marca, C., Mertens, J., Thielens, M.-L., Laborie, G., Normand, L., 2014. Evaluation of the DMX Process for Industrial Pilot Demonstration – Methodology and Results. Energy Procedia 63, 6298–6309. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.11.662>
- Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., Rabiei, M., 2018. Significant aspects of carbon capture and storage – A review. Petroleum 0–1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>
- Rengstl, D., Fischer, V., Kunz, W., 2014. Low-melting mixtures based on choline ionic liquids. Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys 16, 22815–22822. <https://doi.org/10.1039/c4cp02860k>

- Robert, M., Saugier, B., 2003. Contribution des écosystèmes continentaux à la séquestration du carbone. *Comptes Rendus Geosci.* 335, 577–595. [https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(03\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(03)00094-4)
- Ruß, C., König, B., 2012. Low melting mixtures in organic synthesis – an alternative to ionic liquids? *Green Chem.* 14, 2969. <https://doi.org/10.1039/c2gc36005e>
- Sarmad, S., Xie, Y., Mikkola, J.-P., Ji, X., 2017. Screening of deep eutectic solvents (DESs) as green CO₂ sorbents: from solubility to viscosity. *New J. Chem.* 41, 290–301. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03140D>
- Schuurink, R.C., Sedee, N.J., Wang, M., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I.W.C.E., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., 1992. Dormancy of the barley grain is correlated with gibberellic Acid responsiveness of the isolated aleurone layer. *Plant Physiol.* 100, 1834–9. <https://doi.org/10.1104/pp.100.4.1834>
- Seibel, B., Walsh, P., 2001. Potential impacts of CO₂ injection on deep-sea biota. *Science* (5541). 294, 319–320. <https://doi.org/10.1126/science.1065301>
- Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., ALNashef, I.M., 2010. Using Deep Eutectic Solvents for the Removal of Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel. *J. Appl. Sci.* 10, 3349–3354. <https://doi.org/10.3923/jas.2010.3349.3354>
- Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Vakili-Nezhaad, G., ALNashef, I.M., Asadov, A., Farid, M.M., 2016. Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure. *J. Mol. Liq.* 222, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.106>
- Shen, S., Yang, Y., Wang, Y., Ren, S., Han, J., Chen, A., 2015. CO₂ absorption into aqueous potassium salts of lysine and proline: Density, viscosity and solubility of CO₂. *Fluid Phase Equilib.* 399, 40–49. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2015.04.021>
- Shen, S., Zhao, Y., Bian, Y., Wang, Y., Guo, H., Li, H., 2017. CO₂ absorption using aqueous potassium lysinate solutions: Vapor – liquid equilibrium data and modelling. *J. Chem. Thermodyn.* 115, 209–220. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.07.041>
- Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S., 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 114, 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Su, W.C., Wong, D.S.H., Li, M.H., 2009. Effect of Water on Solubility of Carbon Dioxide in (Aminomethanamide + 2-Hydroxy- *N*, *N*, *N* -trimethylethanaminium Chloride). *J. Chem. Eng. Data* 54, 1951–1955. <https://doi.org/10.1021/je900078k>
- Sze, L.L., Pandey, S., Ravula, S., Pandey, S., Zhao, H., Baker, G.A., Baker, S.N., 2014. Ternary deep eutectic solvents tasked for carbon dioxide capture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 2117–2123. <https://doi.org/10.1021/sc5001594>

- Tatar, A., Barati-Harooni, A., Najafi-Marghmaleki, A., Bahadori, A., 2017. Accurate prediction of CO₂ solubility in eutectic mixture of levulinic acid (or furfuryl alcohol) and choline chloride. *Int. J. Greenh. Gas Control* 58, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.013>
- Ullah, R., Atilhan, M., Anaya, B., Khraisheh, M., García, G., ElKhattat, A., Tariq, M., Aparicio, S., 2015. A detailed study of cholinium chloride and levulinic acid deep eutectic solvent system for CO₂ capture *via* experimental and molecular simulation approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 20941–20960. <https://doi.org/10.1039/C5CP03364K>
- Uma Maheswari, A., Palanivelu, K., 2015. Carbon Dioxide Capture and Utilization by Alkanolamines in Deep Eutectic Solvent Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 11383–11392. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01818>
- United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), 2015. Katowice Climate Package: Implementation guidelines for the Paris Agreement [WWW Document]. URL <https://unfccc.int/> (accessed 2.20.19).
- Varet, J., 2005. La capture et le stockage géologique du CO₂. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/25109_co2.pdf.
- Vitse, F., Czarnecki, L., Schimdt, D., Schubert, C., 2010. Pilot Plant Assessments of UCARSOL FGC 3000 Performance on Advanced Flow Schemes for CO₂ capture from Flue Gas. *Present. Greenh. Gas Technol.* 10 (GHGT10), Amsterdam.
- Warrag, S.E.E., Peters, C.J., Kroon, M.C., 2017. Deep eutectic solvents for highly efficient separations in oil and gas industries. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 5, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.013>
- Wasserscheid, P., Welton, T. (Thomas), Wiley InterScience (Online service), 2008. *Ionic liquids in synthesis*. Wiley-VCH.
- Xie, Y., Dong, H., Zhang, S., Lu, X., Ji, X., 2016. Solubilities of CO₂, CH₄, H₂, CO and N₂ in choline chloride/urea. *Green Energy Environ.* 1, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.09.001>
- Xie, Y., Dong, H., Zhang, S., Lu, X., Ji, X., 2014. Effect of Water on the Density, Viscosity, and CO₂ Solubility in Choline Chloride/Urea. *J. Chem. Eng. Data* 59, 3344–3352. <https://doi.org/10.1021/je500320c>
- Xie, Y., Dong, H., Zhang, S., Lu, X., Ji, X., 2013. Thermophysical properties and gas solubilities in choline chloride/urea for CO₂ separation. *Int. Conf. Appl. energy* 1–8.
- Xu, Z., Wang, S., Qi, G., Trollebø, A.A., Svendsen, H.F., Chen, C., 2014. Vapor liquid equilibria and heat of absorption of CO₂ in aqueous 2-(diethylamino)-ethanol solutions. *Int. J. Greenh. Gas Control* 29, 92–103. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2014.07.014>

- Yadav, A., Pandey, S., 2014. Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 59, 2221–2229. <https://doi.org/10.1021/je5001796>
- Yadav, A., Trivedi, S., Rai, R., Pandey, S., 2014. Densities and dynamic viscosities of (choline chloride + glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15) K. *Fluid Phase Equilib.* 367, 135–142. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2014.01.028>
- Yan, S., He, Q., Zhao, S., Zhai, H., Cao, M., Ai, P., 2015. CO₂ removal from biogas by using green amino acid salts: Performance evaluation. *Fuel Process. Technol.* 129, 203–212. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.09.019>
- Yang, J., Yu, X., Yan, J., Tu, S.-T., Dahlquist, E., 2013. Effects of SO₂ on CO₂ capture using a hollow fiber membrane contactor. *Appl. Energy* 112, 755–764. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2012.11.052>
- Yang, N., Yu, H., Li, L., Xu, D., Han, W., Feron, P., 2014. Aqueous Ammonia (NH₃) Based Post Combustion CO₂ Capture: A Review. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* 69, 931–945. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013160>
- Yokoyama, S., Takamoto, H., Kikkawa, T., Katsube, T., Nakamoto, N., Oda, T., Kawasaki, T., Sugiura, S. Wu, S. Eswaran, W. Schreier, A.H. and B.P., 2010. Hitachi's carbon dioxide scrubbing technology with new absorbent for coal fired power plants. Present. *Greenh. Gas Technol.* 10 (GHGT10), Amsterdam.
- Yu, C.H., Huang, C.H., Tan, C.S., 2012. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Yu, H., 2018. Recent developments in aqueous ammonia-based post-combustion CO₂ capture technologies. *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 2255–2265. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.05.024>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F., 2012. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 41, 7108. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
- Zhang, Y., Ji, X., Lu, X., 2015. Choline-Based Deep Eutectic Solvents for Mitigating Carbon Dioxide Emissions, Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63259-3.00003-3>
- Zhao, B., Su, Y., Tao, W., Li, L., Peng, Y., 2012. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *Int. J. Greenh. Gas Control.* <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.006>

- Zhao, H., Baker, G.A., Holmes, S., 2011. New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel. *Org. Biomol. Chem.* 9, 1908. <https://doi.org/10.1039/c0ob01011a>
- Zhao, Y., Shen, S., Bian, Y., Yang, Y., Ghosh, U., 2017. CO₂ solubility in aqueous potassium lysinate solutions at absorber conditions. *J. Chem. Thermodyn.* 111, 100–105. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.03.024>
- Zhu, J.M., He, K.G., Zhang, H., Xin, F., 2012. Effect of Swelling on Carbon Dioxide Adsorption by Poly(Ionic Liquid)s. *Adsorpt. Sci. Technol.* 30, 35–41. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.1.35>
- Zubeir, L.F., Held, C., Sadowski, G., Kroon, M.C., 2016. PC-SAFT Modeling of CO₂ Solubilities in Deep Eutectic Solvents. *J. Phys. Chem. B* 120, 2300–2310. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07888>
- Zubeir, L.F., Lacroix, M.H.M., Kroon, M.C., 2014. Low transition temperature mixtures as innovative and sustainable CO₂ capture solvents. *J. Phys. Chem. B* 118, 14429–14441. <https://doi.org/10.1021/jp5089004>

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

II.1 Introduction

Nous savons que l'utilisation de solutions aqueuses de MEA, solvant le plus amplement étudié, permet d'obtenir un excellent compromis entre taux de captage (98%) et pureté du CO₂ récupéré (99%vol). Cependant la MEA présente plusieurs inconvénients:

- Volatilité relativement importante qui conduit à une perte de solvant lors de l'étape d'absorption d'où risque de pollution environnementale (1g d'amine / kg d'air traité rejeté à l'atmosphère, (GIEC, 2005))
- forte demande énergétique pour la régénération du solvant (3,7 MJ . kg_{CO2}⁻¹, (Knudsen et al., 2011).
- problèmes de corrosion des équipements et de dégradation du solvant qui voit sa capacité d'absorption diminuer avec le temps ((Knudsen et al., 2009), (Kittel, 2001)).

Malgré ces inconvénients, le procédé d'absorption du CO₂ issu des fumées par les amines reste celui qui est le plus mature.

Afin d'étudier les possibilités d'amélioration des procédés, nous avons décidé d'étudier le captage du CO₂ par différentes amines en solutions aqueuses et dans le Solvant Eutectique Profond (SEP) constitué d'un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol (ratio molaire : 1 : 2).

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord l'appareil de captage du CO₂ réalisé ainsi que l'étalonnage des différents capteurs.

Avant de procéder aux déterminations des isothermes d'absorption, nous avons mesuré les pressions de vapeur des amines pures : la MEA (monoéthanolamine) et la TMEDA (N, N, N', N'-Tétraméthyléthylènediamine) puis leurs mélanges aqueux. Les résultats ont été comparés avec la littérature.

Les solutions aqueuses de MEA forment des solvants de référence pour le captage du CO₂, les isothermes obtenues avec cette amine nous ont permis de valider notre appareil dans son intégralité :

- validation des méthodologies analytiques
- de l'étalonnage du GC avec analyse en ligne par GC de la composition de la phase vapeur.

Après validation de l'appareil, nous avons étudié la capacité d'absorption de l'amine tertiaire, la TMEDA à différentes concentrations dans l'eau. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec la littérature.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats obtenus avec 3 classes d'amine : la MEA (I), la DEA (II) et la MDEA (III) à une composition de 30% massique dans le mélange chlorure de choline + éthylène glycol, communément appelé "Ethaline".

Le chlorure de choline étant hygroscopique, la préparation du mélange constituant le SEP est délicate. Elle a été décrite dans la sous-section II.7.1.

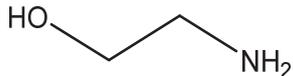
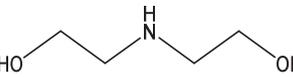
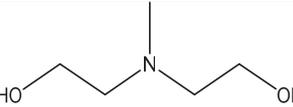
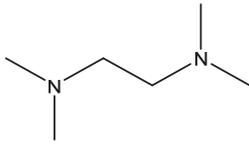
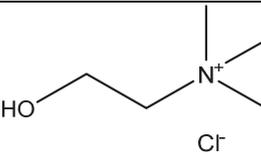
Les isothermes de CO₂ obtenues dans les solutions SEP/amines ont été comparées avec celles obtenues en milieu aqueux.

Des commentaires sur les points forts/faibles de ces solvants sont proposés dans la conclusion.

II.2 Les produits étudiés

Les composés utilisés dans le cadre de ce travail sont des produits commerciaux de grande pureté (> 98%) dont la structure, le numéro de CAS et la provenance sont indiqués dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Tableau récapitulatif des produits utilisés.

Produit	Structure	Abréviation	Numéro de CAS #	Source
Ethanolamine C_2H_7NO		MEA	141-43-5	Sigma-Aldrich
Diéthanolamine $C_4H_{11}NO_2$		DEA	111-42-2	
N-Méthyl-diéthanolamine $C_5H_{13}NO_2$		MDEA	105-59-9	
N, N, N', N'-Tétraméthyléthylènediamine $C_6H_{16}N_2$		TMEDA	110-18-9	
Chlorure de Choline $C_5H_{14}ClNO$		ChCl	67-48-1	Acros organics
Ethylène glycol $C_2H_6O_2$		EG	107-21-1	Reag.PhEur, Reag.USP
Acide chlorhydrique HCl	H—Cl	HCl	7647-01-0	Reag.PhEur

Les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire cependant une vérification de leur pureté par GC a montré qu'elle était comparable à celle indiquée par le fournisseur, Tableau II-2. Les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau ultra pure dé-ionisée (conductivité = 18 MΩ.cm).

Le dioxyde de carbone (CO₂) et l'azote (N₂) ont été fournis par Air Liquide avec une pureté de 0.999 (en fraction molaire) pour chaque gaz.

Tableau II-2: Pureté des produits utilisés dans ce travail.

Produit	Pureté (Source) (%)	Pureté (GC) (%)
Ethanolamine	≥ 99	99
Diéthanolamine	≥ 98	98.1
N-Méthyl-diéthanolamine	≥ 99	99.2
N, N, N', N'-Tétra méthyléthylènediamine	99	99.3
Chlorure de Choline	99	-
Ethylène glycol	≥ 99.5	99
CO ₂	99.9	99.8

II.3 Installation expérimentale utilisée pour l'absorption du CO₂

Grâce à l'appareil réalisé dans le cadre de cette thèse, des mesures d'absorption du CO₂ et de volatilité du solvant ont été déterminées à différentes températures. Ces études sont indispensables pour modéliser et dimensionner le procédé de captage du CO₂.

L'appareil est composé d'une cellule d'équilibre en verre à double enveloppe, d'un volume de 396 cm³, Figure II-1. Ce réacteur supporte une pression pouvant atteindre 10 bars. Afin d'éviter une éventuelle surpression, le couvercle est équipé d'une capsule de sécurité qui sert de soupape. La circulation d'eau thermorégulée entre les deux parois de la cellule assure une température d'étude constante. Un thermocouple, T, plongeant dans un doigt de gant indique la température d'équilibre à ± 0.1K.

Le réacteur est également équipé d'un arbre auto-aspirant, M, qui augmente le contact entre le gaz et la solution favorisant ainsi le transfert gaz-liquide. En effet, grâce à sa rotation rapide (2000 tr/min) l'agitateur injecte dans la solution le CO₂ contenu dans le ciel gazeux du réacteur.

La pression totale est mesurée entre 0 et 10 bars (avec une incertitude de 0.5%) grâce à un capteur de pression de type Keller qui a été adapté au couvercle de la cellule.

La réserve de CO₂ d'un volume de 1 litre est en inox. Elle est reliée à la cellule d'équilibre par les vannes V₂ et V₃. Cette réserve, qui sert à amortir la pression du gaz avant son introduction dans la cellule de mesure, est alimentée en CO₂ au fur et à mesure des incréments de pression par l'intermédiaire de la vanne V₄ connectée à la bouteille commerciale (70 bars, 20 litres).

L'appareil comporte un système de vide constitué d'une pompe primaire à palettes reliée à un piège à azote liquide. Ce système permet de faire le vide dans l'ensemble de l'appareil. Lorsque l'expérience est en cours, le système de vide est isolé du reste du dispositif grâce à la vanne V₉.

La phase gazeuse (le ciel de la cellule) est connectée, via la vanne V₈, à une boucle d'échantillonnage de 2 ml qui équipe le chromatographe. Une pompe péristaltique (débit = 4mL/min) permet la circulation de cette phase assurant ainsi un échantillonnage représentatif avant analyse en ligne par le GC. La vanne d'injection pneumatique du GC est automatisée afin de permettre un temps constant de chargement de la boucle et d'améliorer ainsi la reproductibilité des analyses.

Les canalisations et les vannes servant à acheminer la phase vapeur de l'autoclave à la vanne d'injection pneumatique ont été chauffées à 120°C afin d'éviter tout point froid entre la cellule et le GC. De même le couvercle de l'autoclave a été maintenu à 110°C.

La circulation continue "en recyclage" de la phase gazeuse associée au maintien à température constante de la zone chauffée sont des paramètres essentiels pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'amine et du CO₂ dans le circuit d'échantillonnage. Grâce à la maîtrise de ces deux paramètres, l'échantillon gazeux injecté dans le GC est représentatif de la phase gazeuse contenue dans le ciel du réacteur. Des essais préalables réalisés en l'absence du recyclage de la phase gazeuse (remplissage de la boucle d'échantillonnage préalablement mise sous vide) avaient conduit à des résultats de composition de la phase gazeuse totalement aberrants.

Il est à noter que la pompe péristaltique, ne supportant pas une température élevée, reste à température ambiante ainsi que le circuit de retour de la phase gazeuse. Il en résulte l'apparition de condensations dans cette partie du circuit sans incidence sur l'équilibre phase gazeuse/phase liquide de la cellule à double paroi (débit de circulation minime, masse importante du mélange contenu dans la cellule).

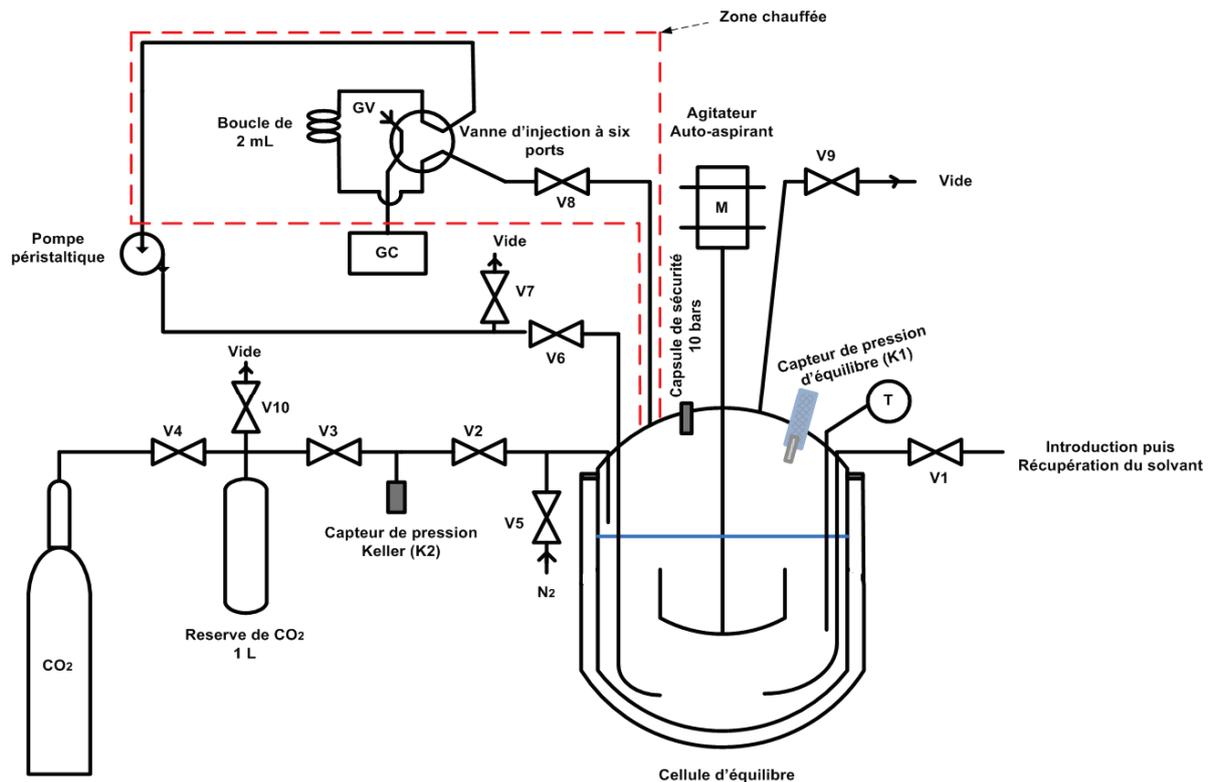


Figure II-1: schéma du banc d'essai.

Légende du dispositif expérimental

V₁ : Vanne d'introduction et de récupération du mélange.

V₂ : Vanne d'injection du CO₂ dans la cellule.

V₃ : Vanne de séparation (Réserve/Cellule)

V₄ : Vanne d'introduction du CO₂ dans la réserve.

V₅ : Vanne pour l'injection du N₂ dans la cellule.

V₆ : Vanne permettant le retour de la phase gazeuse après analyse vers la cellule,

V₇ : Vanne pour faire le vide dans le circuit d'échantillonnage de la phase vapeur avant après analyse.

V₈ : Vanne de prélèvement de la phase vapeur.

V₉ : Vanne permettant de faire le vide dans l'ensemble de l'appareil.

V₁₀ : Vanne pour vider la réserve.

T : Thermocouple.

M : Agitateur auto-aspirant.

GV : Gaz vecteur.

GC : Chromatographe.

La réalisation de l'appareil terminé, il est impératif d'étalonner les capteurs de pression et le thermocouple, de mesurer la pression de vapeur des solvants qui seront utilisés pour le captage du CO₂ et d'effectuer la comparaison de nos valeurs avec la littérature.

II.4 Etalonnage des capteurs

II.4.1 Etalonnage des capteurs de pression absolue KELLER

Les deux capteurs de pression Keller (K1 et K2) 0 - 10 bar ont été étalonnés (à température ambiante et en utilisant du N₂) à l'aide d'un manomètre étalon MKS « Baratron » 0 – 13 bars, précision 0.1% de la lecture. Les résultats de l'étalonnage sont indiqués en "Annexe 1". Le capteur K1a a été contrôlé deux fois durant ce travail de thèse vu son importance dans la détermination de l'équilibre d'absorption du CO₂. Comme nous pouvons l'observer (Annexe 1), le paramètre d'étalonnage n'a pas varié au cours du temps.

II.4.2 Etalonnage du thermocouple

Le thermocouple de type chromel-alumel a été étalonné par un thermomètre de platine étalonné à $\pm 10^{-3}$ K près, relié à un pont de Mueller. Le lissage de la force électromotrice (*fem*) délivrée par le thermocouple et la température (du système d'étalonnage) est un polynôme d'ordre 5 :

$$T(^{\circ}\text{C}) = a_0 + a_1 \cdot fem + a_2 \cdot fem^2 + a_3 \cdot fem^3 + a_4 \cdot fem^4 \quad (\text{II-1})$$

Les valeurs des constantes a_i sont regroupées dans le Tableau II-3 suivant.

Tableau II-3: Paramètres d'étalonnage du thermocouple.

a₀	0.30
a₁	25.58
a₂	-0.63
a₃	0.025
a₄	-0.0005

L'écart moyen de lissage est de l'ordre de $\pm 0.01^\circ\text{C}$, cependant à cause des fluctuations thermiques du bain alimentant la cellule à double paroi, l'incertitude réelle sur la température est d'environ $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

II.5 Etudes des équilibres liquide-vapeur sans CO₂

Nous avons étudié 2 corps purs, l'eau et la MEA et plusieurs mélanges eau + MEA et eau + TMEDA à différentes compositions.

Avant d'effectuer les mesures de pression de vapeur, il est nécessaire de dégazer les liquides afin d'éliminer les gaz dissous.

L'appareil est soumis à un vide primaire pendant la nuit précédant toute étude. Un volume de 250 ml d'échantillon préalablement dégazé par ébullition sous vide est introduit dans l'appareil.

La pression d'équilibre retenue est la moyenne de plusieurs valeurs successives et répétables espacées d'un intervalle de temps $\Delta t = 5$ min (acquisition automatique de la pression grâce au logiciel « Control série 30 »).

Les pressions de vapeur sont ensuite lissées soit par l'équation de Clapeyron (Relation (II-2)) soit par l'équation d'Antoine (Relation (II-3)) et accompagnées de l'écart de lissage moyen (Relation (II-4)).

$$\ln P (\text{mm Hg}) = A - \frac{B}{T (\text{K})} \quad (\text{II-2})$$

$$\log_{10} P (\text{Pa}) = A - \frac{B}{C + T (\text{K})} \quad (\text{II-3})$$

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \sum_N \frac{1}{N} \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II-4})$$

II.5.1 Pression de vapeur de l'eau

Les résultats expérimentaux obtenus entre 20 et 80°C sont reportés dans le Tableau A-1, de l'annexe 2.

Les paramètres de lissage par l'équation de Clapeyron obtenus sont reportés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Coefficients de lissage par l'équation de Clapeyron et écart relatif moyen.

	A	B	σ_A	σ_B	$ \Delta P/P $ moyen (%)
Eau	11.03	2244	0.06	19	1.4

Comme le montre la Figure II-2, nos données expérimentales sont en très bon accord avec celles de la bibliographie y compris avec les mesures de (Belabbaci et al., 2009; Mokbel, 1993) obtenues à l'aide de l'appareil statique existant dans notre laboratoire.

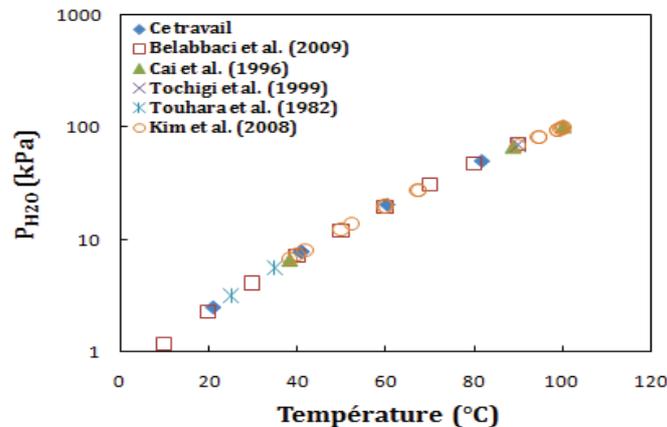


Figure II-2: Pressions de vapeur de l'eau, comparaison avec la littérature.

II.5.2 Pression de vapeur de la MEA

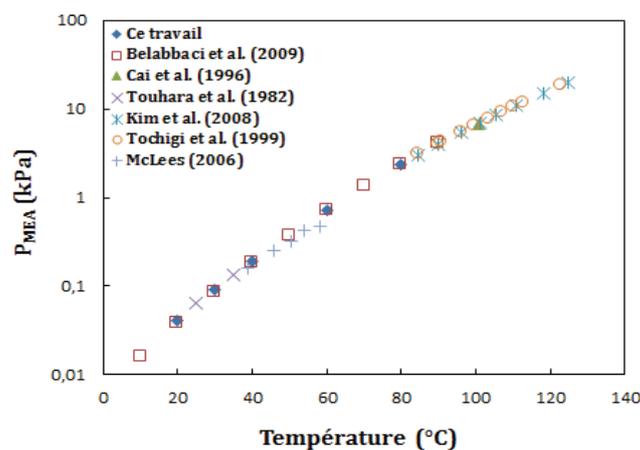
La monoéthanolamine (MEA) a été étudiée selon le même mode opératoire que l'eau pure. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau A-2 de l'annexe 2, seuls les paramètres de lissage de l'équation II.2 sont donnés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5: Coefficients de lissage par l'équation de Clapeyron et écart relatif moyen.

	A	B	σ_A	σ_B	$ \Delta P/P $ moyen (%)
MEA	22.80	7032	0.07	23	0.5

Il est à noter qu'aux températures de 20°C et 30°C, la MEA présente de faibles pressions de vapeur, de 40 Pa et 90 Pa respectivement.

Nos valeurs sont en très bon accord avec celles de la littérature obtenues selon différentes méthodes expérimentales, écart relatif moyen inférieur à 1%, Figure II-3.

**Figure II-3:** Pressions de vapeur de la MEA, comparaison avec la littérature.

II.5.3 Pression de vapeur de la TMEDA

Avec les deux précédents corps purs, nous avons vérifié le bon fonctionnement de l'appareil par conséquent nous n'avons pas étudié la TMEDA pure. Nous avons utilisé les valeurs de (Bouzina et al., 2015) obtenues à l'aide de l'appareil statique du laboratoire, Tableau II-6.

Tableau II-6 : Coefficients de lissage et déviation relative moyenne globale de l'équation d' Antoine pour TMEDA, (Bouzina et al., 2015).

	Température (K)	P_{TMEDA}^0 (Pa)	A	B	C	$ \Delta P/P $ moyen (%)
TMEDA	273.10-363.33	489-40570	8.829	1221	-74.16	0.54

II.5.4 Mesure des pressions de vapeur des mélanges eau-amine

Les équilibres liquide-vapeur des solutions aqueuses de MEA et TMEDA ont été étudiés à différentes températures et pour différentes compositions. Deux fractions massiques en MEA (30 et 40%) et trois fractions en TMEDA (10, 30 et 50%) ont été préparées.

Ces binaires ont déjà été étudiés au laboratoire en utilisant l'appareil statique. Les données obtenues sont (x, P, T). Elles sont dites incomplètes puisque la composition de la phase vapeur est manquante car non accessible par cette méthode. Nous avons profité du montage utilisé dans ce présent travail pour déterminer la composition de la phase vapeur (Y_i).

Dans le domaine de température exploré (20-80°C), la pression totale des mélanges amine-eau est inférieure à la pression du gaz vecteur alimentant le GC (45 kPa). Pour permettre la circulation de la phase vapeur au moyen de la pompe péristaltique, une fois l'équilibre liquide-vapeur du binaire amine-eau atteint, on procède à un ajout d'azote jusqu'à atteindre une pression totale de 1.5 bar. Un délai d'équilibre de 1 h avant analyse GC permet la stabilisation du système.

L'analyse GC de la phase vapeur permet de déduire les pressions partielles P_i à partir des aires chromatographiques A_{Amine} et A_{Eau} selon la relation (II-5) :

$$P_i = a_i * A_i \quad (\text{II-5})$$

Avec, a_i : paramètre d'étalonnage (pente de la droite).

Connaissant P_i et la pression totale P_t (mesurée avant ajout d'azote) nous déterminons la composition de la phase vapeur (fractions molaires en phase vapeur Y_{Amine} et Y_{Eau}) en négligeant la correction due à la non-idéalité de la phase vapeur, relations (II-6).

$$Y_i = \frac{P_i}{P_t} \quad (\text{II-6})$$

Mais auparavant, il faut entreprendre l'étalonnage du GC pour les différents constituants : eau, MEA et TMEDA.

II.5.4.1 Etalonnage du GC pour les amines et l'eau

L'analyse par GC nécessite une double détection chromatographique : le FID pour les amines et le TCD pour l'eau.

Une simple détection TCD du mélange ne permettrait pas la quantification de l'amine suite aux faibles teneurs de ce composé en phase vapeur et à la faible sensibilité du TCD.

De plus, deux colonnes capillaires ont été montées en parallèle en sortie de l'injecteur du GC de marque Agilent «7890B » afin d'obtenir une bonne séparation chromatographique :

- Une colonne capillaire type "PoraPlot Q" reliée au TCD pour la quantification de l'eau
- Une colonne capillaire type "RTX-35 amine" reliée au FID pour la quantification des amines

Les conditions chromatographiques utilisées sont indiquées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7: Conditions analytiques utilisées pour l'analyse de l'eau et de l'amine dans la phase vapeur.

Colonne analytique	Nature	PoraPlot Q pour l'analyse de l'eau	RTX-35 Amine Pour l'analyse de l'amine
	Géométrie (m/ μm / μm)	25/ 320/ 10	30/ 320 /1
	Température max (°C)	250	220
Gaz vecteur	Nature	H ₂	
	Débit (ml. min ⁻¹)	40	
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	120 - 8	
	Rampe (°C. min ⁻¹)	40	
	Température finale (°C) - durée (min)	200 - 5	
Injecteur	Température (°C)	250	
	Mode	Split	
	Pression (psi)	6.5	
	Débit total (ml/min)	23.6	

	Ratio Split	10 : 1	
Détecteur	Type	TCD	FID
	Température (°C)	250	250
	Make-up (ml/min)	3	2

Le Tableau II-8, donne les aires chromatographiques relatives à chaque pression partielle du corps étudié dans le mélange avec l'azote. Pour chaque point d'équilibre, 6 à 12 analyses ont été réalisées de manière à obtenir un coefficient de variation inférieur à 1% sur les surfaces GC.

Tableau II-8: Résultats de l'étalonnage de la voie gaz du GC pour l'eau, MEA et TMEDA pures.

Température (°C)	P (Pa)	Aire (µV. min)
Eau		
40.6	7548	2210
60.3	19970	6034
80.0	47365	14423
Température (°C)	P (Pa)	Aire (pA. min)
MEA		
20.7	43.3	502
40.92	201.4	2386
60.7	757.2	8440
80.2	2427	28244
TMEDA		
21.0	1904	54131
60.3	13153	447413
80.0	28345	1028515

Les droites d'étalonnage sont présentées en Figure II-4, Figure II-5 et Figure II-6. Les coefficients de corrélation des ajustements sont supérieurs à 0.999.

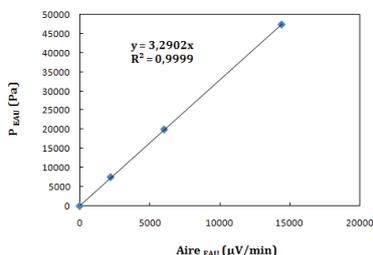


Figure II-4: Droite d'étalonnage de l'eau (voix gaz).

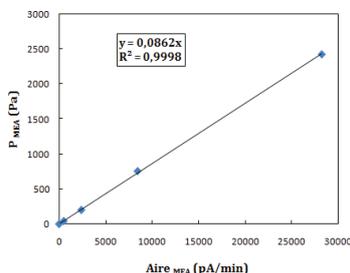


Figure II-5 : Droite d'étalonnage de la MEA (voix gaz).

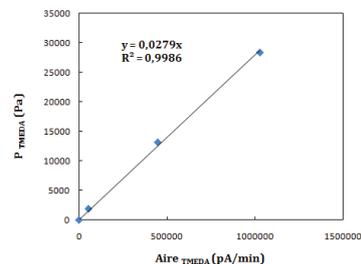


Figure II-6: Droite d'étalonnage de la TMEDA (voix gaz).

Des exemples d'analyse de la phase vapeur sont donnés aux Figures II-7 - II-9.

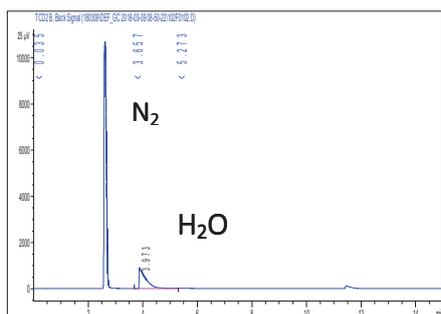


Figure II-7: Analyse chromatographique de l'eau en phase vapeur à 80°C.

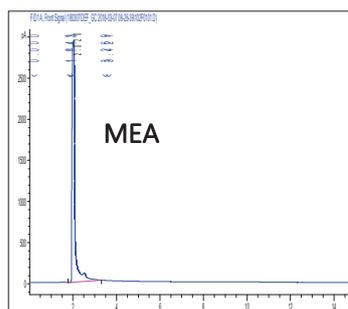


Figure II-8: Analyse chromatographique de la MEA en phase vapeur à 80°C.

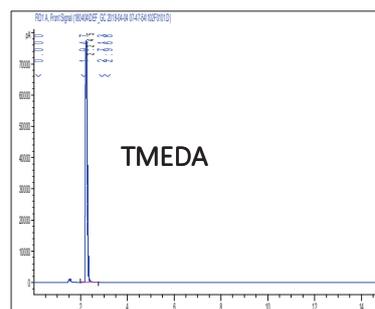


Figure II-9: Analyse chromatographique de la de TMEDA en phase vapeur à 60°C.

Les déterminations des pressions partielles de l'amine et de l'eau dans les différents systèmes étudiés ont été répétées plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un coefficient de variation, CV

avec : $CV = \frac{S}{P_i \text{moyen}} * 100$ inférieur à 1%. Nous estimons que l'incertitude relative

sur les P_i est 2 fois le CV, soit $u_r = \frac{\Delta P_i}{P_i} = 2 \%$. De la même façon, l'incertitude de la phase

vapeur $Y_i = \frac{P_i}{P_t}$, est estimée à $u_r = 3\%$. Néanmoins, les valeurs sont rapportées avec un chiffre

de plus que ne le justifie l'incertitude expérimentale afin d'éviter des erreurs d'arrondi dans les calculs basés sur ces résultats.

II.5.4.2 Pression de vapeur et composition de la phase vapeur du système (eau + MEA)

Un volume d'environ 200 ml du mélange préalablement dégazé est introduit dans la cellule d'équilibre et agité à 800 tr/min. Quelques légères purges à basse température ont été appliquées pour éliminer toute trace d'air résiduel.

Ce système a été étudié à 2 compositions, 30 et 40% massique dans l'eau. Les valeurs (P, T, y) expérimentales sont regroupées dans le Tableau II-9 et Tableau II-10. Nous remarquons que la phase vapeur est évidemment très riche en eau.

Tableau II-9:Composition de la phase vapeur(30% massique de MEA dans l'eau, $x_{\text{MEA}} = 0.1121$).

T (°C)	P _{MEA} (Pa)	P _{Eau} (Pa)	P _{Totale} (Pa)	Y _{MEA}	Y _{EAU}
20.9	0.97	1951	1952	0.00049	0.9995
40.5	10.3	6369	6379	0.00161	0.9984
60.2	42.4	17162	17204	0.00246	0.9975
80.0	210.4	42245	42455	0.00495	0.9950

Incertitude relative : $u_r(P_i) = 2\%$; , $u_r(Y_i) = 3\%$.

Tableau II-10: Composition de la phase vapeur (40% massique de MEA dans l'eau, $x_{\text{MEA}} = 0.1642$).

T(°C)	P _{MEA} (Pa)	P _{Eau} (Pa)	P _{Totale} (Pa)	Y _{MEA}	Y _{EAU}
20.5	1.62	1980	1982	0.00082	0.9992
40.5	11.4	6252	6263	0.00182	0.9982
60.6	66.2	16884	16950	0.00391	0.9961
80.3	267.7	40670	40938	0.00654	0.9935

Incertitude relative : $u_r(P_i) = 2\%$; , $u_r(Y_i) = 3\%$.

La comparaison des données expérimentales, Figure II-10, montre le bon accord avec la littérature : écart relatif moyen de 0.5% par rapport aux données de (Belabbaci et al., 2009) obtenues à l'aide de l'appareil statique, 3 et 10% respectivement par rapport aux résultats de

(Hilliard, 2008) et de (McLees, 2006) qui ont utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour analyser la phase vapeur.

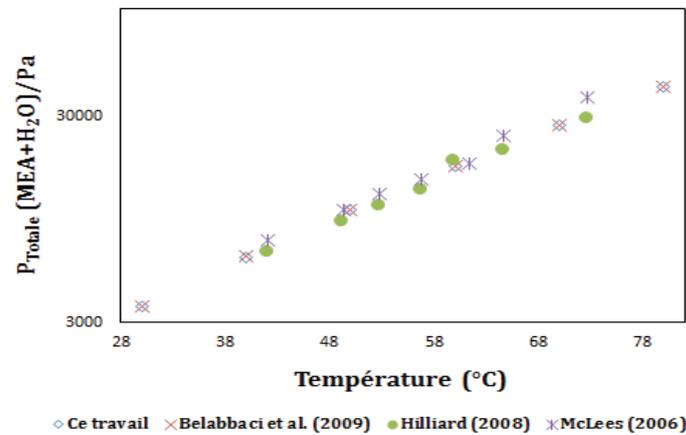


Figure II-10: Pressions totales du mélange MEA 30wt% + H₂O, comparaison avec la littérature.

II.5.4.3 Pression de vapeur et composition de la phase vapeur du système (eau + TMEDA)

Ce système a été étudié à 3 compositions : 10, 30 et 50%. Les Tableaux II-11, II-12 et II-13 donnent les résultats expérimentaux.

Tableau II-11: Composition de la phase vapeur (10% massique de TMEDA dans l'eau, $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$).

Température (°C)	P _{TMEDA} (Pa)	P _{Eau} (Pa)	P _{Totale} (Pa)	Y _{TMEDA}	Y _{EAU}
21.1	11.41	2430	2442	0.0047	0.9953
21.1	12.0	2425	2437	0.0049	0.9951
40.6	101.9	7409	7511	0.0136	0.9864
60.3	605.6	19839	20444	0.0296	0.9704
80.0	2500	47073	49574	0.0504	0.9496

Incertitude relative : $u_r(P_i) = 2\%$; $u_r(Y_i) = 3\%$.

Tableau II-12: Composition de la phase vapeur (30% massique deTMEDA dans l'eau, $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$).

Température (°C)	P_{TMEDA} (Pa)	P_{Eau} (Pa)	P_{Totale} (Pa)	Y_{TMEDA}	Y_{EAU}
21.0	75.79	2099	2175	0.0348	0.9652
40.6	438.8	6679	7118	0.0617	0.9383
60.3	1860	18413	20273	0.0918	0.9082
79.9	6653	47067	53720	0.1238	0.8762

Incertitude relative : $u_r(P_i) = 2\%$; , $u_r(Y_i) = 3\%$.

Tableau II-13: Composition de la phase vapeur (50% massique deTMEDA dans l'eau, $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$).

Température (°C)	P_{TMEDA} (Pa)	P_{Eau} (Pa)	P_{Totale} (Pa)	Y_{TMEDA}	Y_{EAU}
21.1	308.4	2124	2432	0.1268	0.8732
40.5	1154	6382	7536	0.1531	0.8469
60.2	3754	17797	21551	0.1742	0.8258
79.9	11273	44805	56078	0.2010	0.7990

Incertitude relative : $u_r(P_i) = 2\%$; , $u_r(Y_i) = 3\%$.

Les seules données de comparaison trouvées dans la littérature sont celles de (Bouzina et al., 2015) qui a utilisé l'appareil statique qui se trouve au laboratoire, Figure II-11, Figure II-12 et Figure II-13.

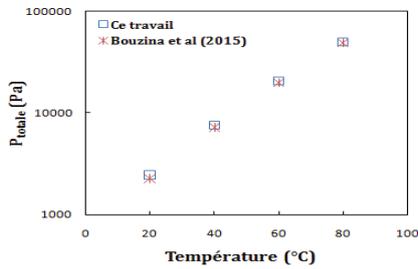


Figure II-11: Comparaison de la pression totale pour le mélange 10wt% TMEDA + H₂O avec celle de (Bouzina et al., 2015).

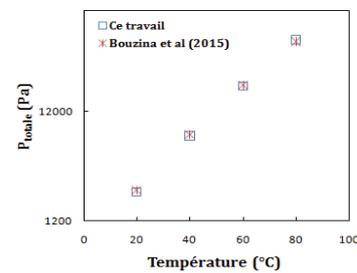


Figure II-12: Comparaison de la pression totale pour le mélange 30wt% TMEDA + H₂O avec celle de (Bouzina et al., 2015).

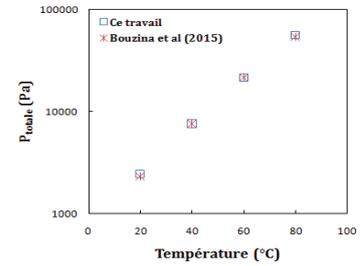


Figure II-13: Comparaison de la pression totale pour le mélange 50wt% TMEDA + H₂O avec celle de (Bouzina et al., 2015).

Un écart relatif de 3% est observé pour les mesures à 20°C et de moins de 2% pour les autres températures étudiées.

Conclusion : l'appareil restitue de façon satisfaisante les pressions de vapeur des corps purs et des mélanges. Des données inédites sur la composition de la phase vapeur ont été obtenues dans le cas des mélanges eau-amine.

II.6 Etudes des équilibres liquide-vapeur avec CO₂

Il est nécessaire de passer par différentes étapes avant de pouvoir déterminer les taux de charge en CO₂ du solvant et d'analyser la phase vapeur :

- Préparer l'appareil avant chargement du solvant
- Introduire le CO₂ et suivre la cinétique d'équilibre d'absorption
- Echantillonner la phase liquide et doser le CO₂ absorbé
- Echantillonner le ciel gazeux et analyser le CO₂ par GC ainsi que les autres constituants de la phase gazeuse.

II.6.1 Préparation de l'appareil-Chargement du solvant dans le réacteur

Cette étape, nécessaire avant toute mesure, permet de vérifier l'étanchéité du système. Le test consiste à injecter dans la cellule d'équilibre une pression d'azote supérieure à la pression atmosphérique. Les vannes étant fermées, on suit les variations de la pression en fonction du temps avec le capteur Keller. Compte tenu de la durée de l'expérimentation une étanchéité "parfaite" est requise. Lors de ce contrôle d'étanchéité on réalise l'acquisition de la pression grâce au logiciel associé au capteur Keller et on vérifie l'absence de dérive. Dans le cas de perte de pression dans l'appareil, la source de la fuite doit être identifiée puis réparée.

Le même test est appliqué pour la réserve de CO₂.

L'appareil est ensuite désorbé pendant quelques heures en tirant sous vide afin d'éliminer toute trace d'humidité. Le solvant initialement préparé, dégazé et maintenu à l'abri de l'humidité de l'air, est introduit dans la cellule d'équilibre par aspiration à travers la vanne V₁(toutes les autres vannes sont fermées). Le ballon de préparation du solvant est pesé avant et après chargement de la cellule afin de déterminer précisément la masse introduite. Quelques purges de la phase gazeuse sont pratiquées avec le solvant au sein de l'autoclave.

II.6.2 Introduction du CO₂ dans le réacteur

Une fois la température d'étude atteinte, du CO₂ est d'abord introduit dans la réserve de 1 litre via la vanne V₄ (V₁₀ et V₂ fermées). Cette pression est lue grâce au capteur Keller K2 (V₃ ouverte). La pression de "remplissage" de la réserve est estimée à partir de la masse d'amine introduite dans la cellule d'équilibre et de la valeur du taux de charge attendu en fin d'absorption du CO₂.

L'ouverture de la vanne V₂ permet ensuite la mise en contact du CO₂ de la réserve avec le solvant contenu dans le réacteur. Le système d'agitation est alors mis en marche (vitesse d'agitation allant jusqu'à 3500 tours/minute) et une acquisition automatique des variations de la pression du capteur Keller K1 en fonction du temps est enregistrée par le logiciel. Il est à noter que les deux vannes V₃ et V₂ restent ouvertes jusqu'à l'obtention de l'équilibre d'absorption indiquée par une pression constante. Lorsque l'équilibre d'absorption du CO₂ est atteint et une fois toutes les analyses réalisées, on passe à la détermination d'un nouveau point d'équilibre à un taux de charge (α) plus élevé. Pour cela on réapprovisionne la réserve de CO₂ si nécessaire et on réalise, ainsi de suite, quatre à cinq incréments de pression sans

changer le solvant initialement introduit dans la cellule. Pour obtenir une isotherme "complète" il est habituel de renouveler en moyenne deux fois le solvant.

Dans le cas des amines en phase aqueuse, l'équilibre d'absorption est atteint en 5 heures pour un taux de charge en $\text{CO}_2 < 0.5$ et 3 heures pour un taux > 0.5 . Par contre l'attente moyenne de l'équilibre pour les mélanges (SEP + amine) est d'environ 12 heures pour les premières injections de CO_2 et de 4 à 6 heures en fin d'expérience (saturation du solvant). La cinétique d'absorption est en effet lente en raison de la viscosité élevée du SEP.

II.6.3 Echantillonnage de la phase liquide et dosage du CO_2 absorbé

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, pression et température stables au niveau du réacteur, on effectue des opérations de prélèvement du liquide afin de déterminer la quantité de CO_2 absorbée.

En début d'étude, la pression dans l'autoclave est inférieure à la pression ambiante. Pour effectuer un échantillonnage, il est nécessaire d'appliquer au-dessus du solvant une pression d'azote légèrement supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 1,4 ou 1,5 bar (vanne V_5 ouverte, V_6 fermée). La pression de N_2 ajoutée est contrôlée grâce au capteur de pression K2 (V_2 ouverte).

Un volume de 2 ml de solvant chargé en CO_2 est alors récupéré dans un vial étanche. La quantité de CO_2 dans le liquide est ensuite rapidement déterminée par volumétrie pour éviter toute perte de CO_2 . Les analyses volumétriques (détaillées plus loin) sont réalisées à chaque nouvelle injection de CO_2 et répétées au moins 3 fois pour chacun des points d'équilibre.

Avant d'effectuer une nouvelle injection de CO_2 dans le réacteur, l'azote introduit est évacué par aspiration sous vide. Il en résulte un dégazage partiel en CO_2 du solvant faisant légèrement "chuter" son taux de charge. Cette évolution est sans incidence sur l'exactitude des données obtenues pour cet incrément de pression.

Dans le cas où la pression d'équilibre du mélange dans la cellule est supérieure à 1 bar, l'échantillon est prélevé sans ajout de N_2 . En revanche le liquide est prélevé dans un flacon contenant au préalable environ 4g de MEA pure exempt de CO_2 . La MEA pure permet d'éviter la perte de CO_2 par dégazage du solvant prélevé.

Si le dégazage de CO_2 apparaît malgré l'utilisation de la MEA pure, le volume de CO_2 dégazé est déterminé à l'aide d'un débit mètre à bulles de savon dont l'extrémité du tuyau est équipée d'une aiguille introduite dans l'atmosphère du vial de prélèvement.

II.6.4 Analyse volumétrique du CO_2 absorbé par le solvant

Le dosage volumétrique est basé sur l'ajout d'un excès d'un acide fort à l'échantillon de solvant prélevé. L'acide fort provoque le dégazage du CO_2 qui déplace un liquide dans une colonne graduée, permettant ainsi de déterminer la quantité de CO_2 absorbée.

Sur la Figure II-14, nous présentons une photo de l'équipement utilisé.

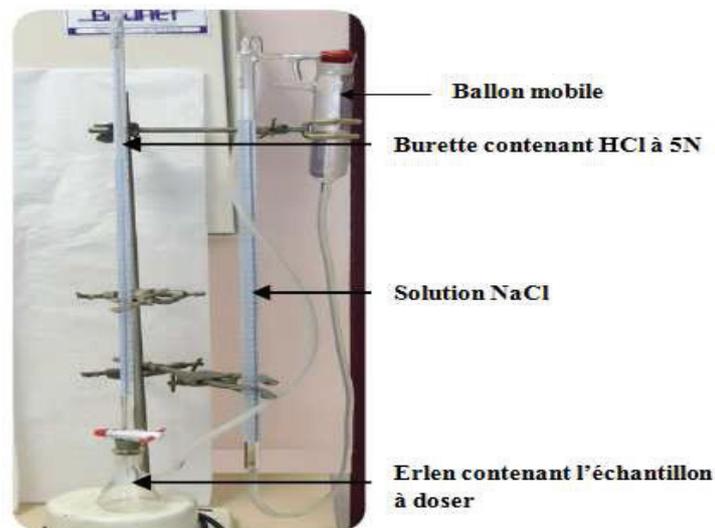
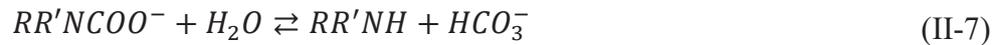


Figure II-14 : Equipement utilisé pour la détermination du volume de CO_2 dans le liquide.

Une burette remplie d'acide chlorhydrique HCl 5N est reliée à l'erenmeyer contenant l'échantillon de solvant. Ce dernier est également connecté à une deuxième burette graduée (25 ml, $\Delta V = \pm 0.05$) remplie de NaCl , le sel diminuant la solubilité du CO_2 lors de son dégazage.

Le CO_2 dégazé, auquel s'ajoute l'effet du volume de HCl 5N ajouté, provoque le déplacement de la solution de NaCl . Le ballon mobile est ensuite ramené au même niveau que la solution de NaCl dans la burette. Le mode opératoire permet de tenir compte du volume de liquide déplacé et de garantir la pression atmosphérique dans le montage par le principe des vases communicants.

Le dégazage de CO_2 est dû à l'hydrolyse du carbamate ($\text{RR}'\text{NCOO}^-$) en milieu acide et aqueux (HCl préparé dans l'eau) selon les réactions suivantes :



Le nombre de mole de CO_2 contenu dans l'échantillon est calculé à partir de la relation des gaz parfaits :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{atm}} (V_{\text{NaCl}} - V_{\text{HCl}})}{RT} \quad (\text{II-10})$$

Avec :

V_{NaCl} : Le volume de NaCl déplacé dans la colonne.

V_{HCl} : Le volume d'acide ajouté.

P_{atm} : La pression atmosphérique (supposée à 101325 Pa),

T : la température du système et égale à la température ambiante,

R : la constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

II.6.5 Détermination de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse

Avant de pouvoir déterminer les pressions partielles de CO_2 en équilibre d'absorption, il est nécessaire d'effectuer l'étalonnage du GC-TCD. Deux droites d'étalonnage ont été utilisées selon le split appliqué : pour les petites surfaces chromatographiques, nous avons appliqué un split réduit de 5 afin d'augmenter la sensibilité de l'appareil. En revanche pour des aires de pic plus importantes, nous avons augmenté le split qui est passé à 20, ceci dans le but de ne pas saturer le détecteur.

Pour effectuer l'étalonnage du CO_2 dans la phase gazeuse, des mélanges étalon de CO_2 dilué dans l'azote ont été préparés.

II.6.5.1 Préparation des mélanges étalon en CO₂

La préparation des mélanges étalon a nécessité un montage dédié, indiqué en Figure II-15. Il comporte 2 réserves (la réserve 1 contient le CO₂ ou le N₂ pur, et le mélange CO₂ + N₂ est réalisé dans la réserve 2) et un système de vannes pour effectuer le vide et pour mesurer la pression du gaz introduit. La préparation du gaz étalon en CO₂ se fait selon la séquence suivante :

- Mise sous vide de la réserve 2 (bouteille en aluminium, volume de 1 litre)
- Fermeture de V-4 puis ouverture de V-3 pour introduire dans la réserve 2 le CO₂ jusqu'à la pression souhaitée,
- Déconnection de la réserve 1 et installation du gaz de dilution, N₂
- Mise sous vide du circuit de connexion en ouvrant V-4 (V-2, V-3 fermées).
- Ouverture de V-3 puis de V-2 et introduction de N₂ dans la réserve 2 jusqu'à la pression finale du mélange souhaitée.

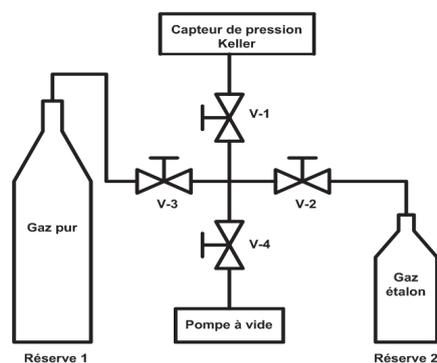


Figure II-15: Montage expérimental permettant la préparation des mélanges de gaz étalon.

Cinq mélanges étalons ont été synthétisés par dilutions successives du premier mélange.

La bouteille de gaz étalon est ensuite connectée à la boucle d'échantillonnage du GC. Le mélange gazeux s'échappe à l'atmosphère grâce à la vanne V₁, Figure II-16, en passant par l'autoclave vide. Un débitmètre à bulles de savon connecté à la vanne V₁ permet de contrôler le débit de sortie du gaz (5 cm³/min).

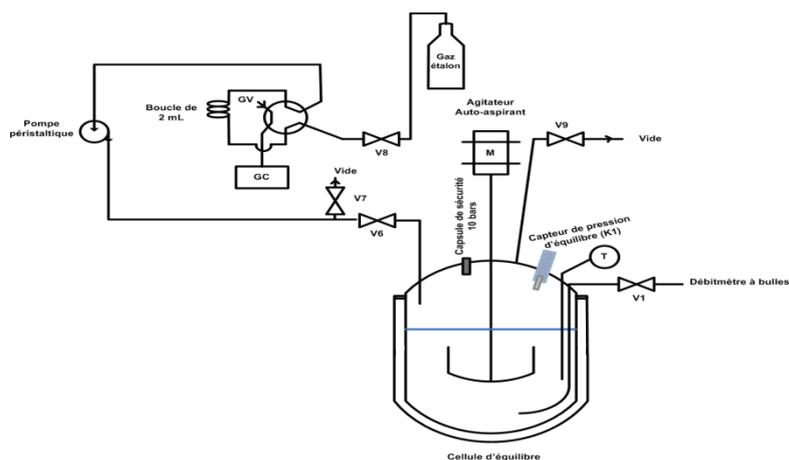


Figure II-16: Montage expérimental permettant l'analyse des étalons.

II.6.5.2 Conditions chromatographiques pour l'analyse du CO₂

L'appareil chromatographique est équipé d'un détecteur TCD et d'une colonne capillaire type "PoraPlot Q" pour la quantification du CO₂ et de l'eau. Le gaz vecteur dihydrogène a été choisi car il permet de travailler à un débit important (donc durée d'analyse réduite) sans perte significative de l'efficacité chromatographique.

Les conditions chromatographiques sont résumées au Tableau II-14.

Tableau II-14: Conditions analytiques utilisées pour l'analyse du CO₂ dans la phase vapeur du réacteur.

	Nature	PoraPlot Q
Colonne analytique	Géométrie (m/ μm / μm)	25/ 320/ 10
	Température max (°C)	250
Gaz vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL. min ⁻¹)	40
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	40 - 4
	Rampe (°C. min ⁻¹)	10
	Température finale (°C) - durée (min)	80 - 0
Injecteur	Température (°C)	200

	Mode	Split
	Pression (psi)	6.5413
	Débit total (mL/min)	19.32
	Ratio Split	1 : 5 / 1 : 20
Détecteur	Type	TCD
	Température (°C)	200
	Make-up (mL/min)	5.7

II.6.5.3 Résultats de l'étalonnage du GC pour un split de 5

A chaque P_{CO_2} injecté correspond une surface chromatographique. Les aires correspondant aux étalons 4 et 5, sont faibles malgré un split réduit de 5 (Tableau II-15). Chaque mesure a été répétée au minimum six fois afin d'obtenir un coefficient de variation $CV < 2\%$.

Tableau II-15 : Étalonage du GC pour un split de 5.

N° étalon	P_{CO_2}/Pa	Surface ($\mu V \cdot min$)
1	99650	91869
2	9929	8819
3	984.3	894
4	103	87.5
5	10.2	9.9

Un exemple de chromatogramme est donné à la Figure II-17. La droite d'étalonnage obtenue est illustrée dans la Figure II-18, le coefficient de corrélation de l'ajustement est de 1.

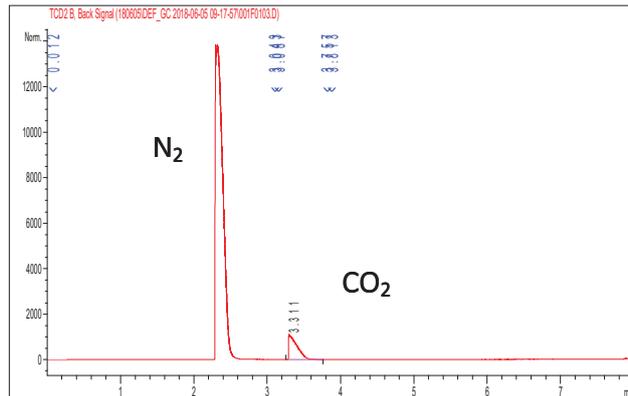


Figure II-17: Exemple de chromatogramme obtenu avec l'étalon 5.

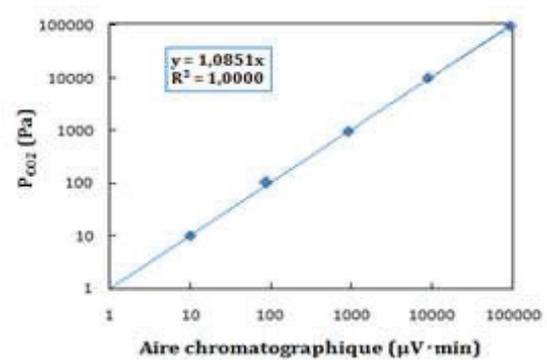


Figure II-18: Droite d'étalonnage avec un split 5.

II.6.5.4 Résultats de l'étalonnage du GC pour un split de 20

Lorsque les aires chromatographiques recherchées pour balayer toute la gamme de pression deviennent importantes, il n'est plus nécessaire de diluer le CO₂ avec du N₂. Du CO₂ pur à des pressions comprises entre 1 et 10 bars sont injectées directement dans la boucle d'échantillonnage. Cette dernière est maintenue à la même pression que la réserve lors de l'échantillonnage du gaz grâce à une vanne à aiguille. Le CO₂ s'échappe ensuite à l'atmosphère sans passer par l'autoclave.

Pour la circonstance, la vanne V₇ est équipée d'une vanne à aiguille afin de mieux contrôler le débit de sortie. Les surfaces analysées étant importantes, un Split de 20 a été appliqué au niveau du GC, Tableau II-16. La droite d'étalonnage obtenue est parfaitement linéaire, Figure II-19, le coefficient de corrélation est de 1.

Tableau II-16 : Étalonnage du GC pour un split de 20.

N° étalon	P _{CO2} (Pa)	Surface (µV.min)
1	100300	32284
2	150300	46177
3	200125	60081
4	400000	122212

5	600000	183318
6	750000	229148

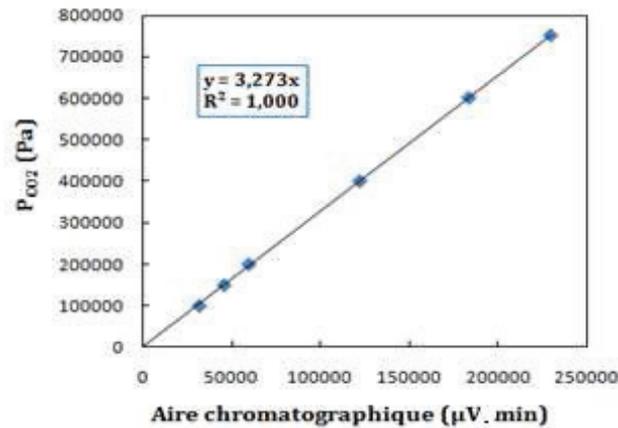


Figure II-19: Droite d'étalonnage du GC pour un split de 20.

Conclusion sur l'étalonnage : nous utiliserons l'une ou l'autre des droites d'étalonnage en fonction des aires chromatographiques qui à leur tour dépendent des pressions partielles en CO₂.

II.6.5.5 Détermination de la pression partielle en CO₂ à l'équilibre d'absorption

Deux modes opératoires ont été utilisés selon la pression totale d'équilibre.

II.6.5.5.1 Cas où la P_{CO₂} < 1 bar

Pour des pressions partielles en CO₂ inférieures à la pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ est déduite de l'analyse chromatographique de la phase gazeuse grâce aux courbes d'étalonnage précédentes.

Pour réaliser l'échantillonnage de la phase vapeur en vue de son analyse par GC, une pression de N₂ est ajoutée dans l'autoclave afin que la pression totale soit supérieure à la pression atmosphérique.

Avant de procéder à l'analyse, le circuit d'échantillonnage qui comprend la boucle d'échantillonnage, la pompe péristaltique et les canalisations (Figure II-20) est mis sous vide pour éliminer l'air ou des condensats éventuellement présents.

Ce circuit est en effet relié au groupe de pompage par l'intermédiaire de la vanne V_7 (V_6 et V_8 fermées).

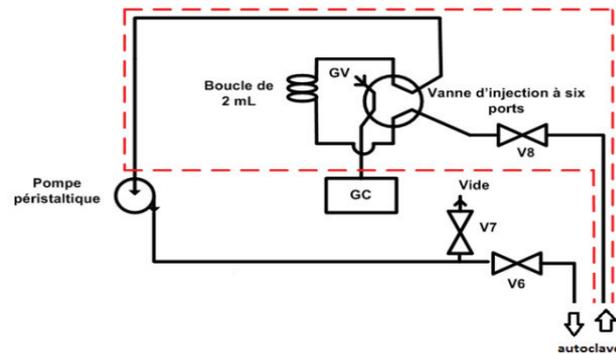


Figure II-20 : Circuit d'échantillonnage de la phase vapeur.

Une fois le vide atteint, la vanne V_7 est fermée et grâce à la pompe péristaltique la phase vapeur, en équilibre avec la solution contenu dans l'autoclave, balaye la boucle d'échantillonnage de 2 ml pendant plusieurs minutes afin de s'assurer de la représentativité de l'échantillon gazeux avant son injection dans le GC.

En utilisant la droite d'étalonnage du TCD déterminée précédemment, il est aisé de déterminer la pression partielle de CO_2 dans la phase vapeur connaissant sa surface chromatographique.

II.6.5.5.2 Cas où la $P_{\text{CO}_2} > 1 \text{ bar}$

Lorsque la pression totale d'équilibre d'absorption est supérieure à la pression atmosphérique, la pression partielle de CO_2 , P_{CO_2} , est déduite de la relation suivante

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{Equilibre}} - P_{\text{Solution}} \quad (\text{II-11})$$

P_{Solution} est la pression de vapeur du solvant exempt de CO_2 prise à la température d'équilibre d'absorption (paragraphe II.5). La relation (II-11) suppose négligeable la variation de la pression de vapeur du solvant sous l'effet de sa charge en CO_2 (par exemple dans le cas de la

MEA, remplacement progressif de l'amine par le carbamate correspondant). Cette hypothèse est communément admise dans la bibliographie dès que α est supérieur à 0.2 ou 0.3 environ.

La pression $P_{Equilibre}$ est directement donnée par le manomètre Keller K1. $P_{solution}$ a été mesurée préalablement.

II.6.6 Validation de l'appareil-Etude de l'absorption du CO₂ par la MEA en solution aqueuse

Dans un premier temps, nous avons étudié les solutions aqueuses de MEA 30% massique pour valider le bon fonctionnement de l'appareil en comparant les valeurs expérimentales à celles de la littérature. En effet, les solutions de MEA sont considérées comme des solvants de référence pour le captage du CO₂ émis par les sites industriels. Ces solutions sont également utilisées pour le traitement du gaz naturel.

Nous avons déterminé les isothermes d'absorption à trois températures (25,40 et 60°C) et pour une large gamme de pression partielle de CO₂, P_{CO_2} allant de 1 Pa à 800 kPa. Le taux de charge, α , a été calculé comme suit :

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{MEA}} \quad (II-12)$$

Nous rappelons que le nombre de moles de CO₂ absorbé (n_{CO_2}) a été déterminé par volumétrie et n_{MEA} est déduit à partir de la solution préparée par pesée et de la masse introduite dans le réacteur. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le Tableau II-17.

Tableau II-17: Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30wt%.

α	P_{CO_2}/kPa		
	T=25°C	T=40°C	T=60°C
0.118	0.0019	0.0028	0.0195
0.233	0.0032	0.0145	0.0816
0.361	0.0158	0.0710	0.580
0.460	0.147	0.558	2.41
0.514	1.66	3.01	13.48
0.633	44.75	80.33	174.8
0.707	132.6	243.2	420.1
0.802	297.2	566.7	795.9

Les comparaisons entre nos données et celles de la littérature, Jou et al. (1995), Shen and Li (1992), Aronu et al. (2011), sont illustrées dans la Figure II-21.

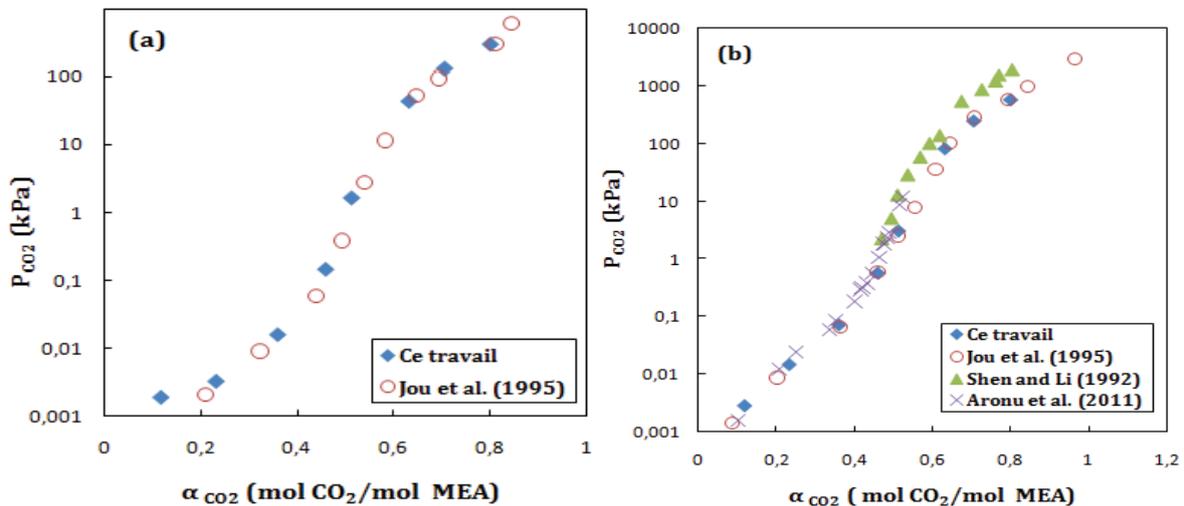


Figure II-21: Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30% massique à 25°C (a), 40°C (b). Comparaison avec la littérature.

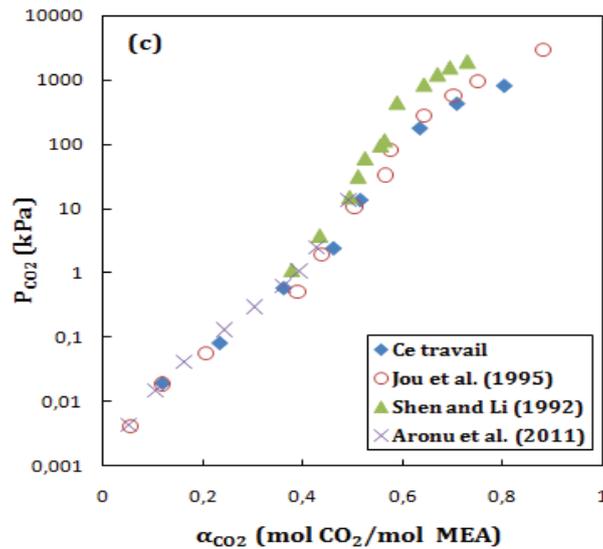


Figure II-22: Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA 30% massique à 60°C (c). Comparaison avec la littérature.

Un excellent accord est observé entre nos mesures et celles de Jou et al. (1995) et Aronu et al. (2011). Les mesures de Shen and Li (1992) présentent un léger écart (inférieur à 10%) vers les fortes pressions partielles en CO₂. L'appareil est donc validé sur l'intervalle de température et de pression qui sera exploré par la suite.

Remarque : Lors de cette étape de validation de l'appareil, nous n'avons pas déterminé la concentration de la MEA dans la phase gazeuse jugeant que cette amine a été largement étudiée. Mais en inspectant la littérature, nous avons constaté qu'un seul auteur (Hilliard, 2008) a analysé la phase vapeur par spectrométrie infrarouge. Nous avons jugé par la suite qu'il serait intéressant de connaître la composition de la phase vapeur. Les résultats seraient ainsi complets pour une future modélisation ou simulation de captage du CO₂. D'autre part, la GC étant la méthode analytique la plus commune, nous avons décidé de relever ce challenge en entreprenant l'analyse de l'eau et de l'amine contenu dans la phase vapeur par GC couplé au réacteur.

II.6.7 Etude de l'absorption du CO₂ par le solvant MEA 30wt% + EAU avec analyse en ligne de la phase vapeur

Nous avons repris l'étude « complète » de l'équilibre liquide vapeur de ce système c'est à dire détermination de la composition du CO₂ dans la phase liquide par volumétrie et des pressions partielles de tous les constituants de la phase vapeur (CO₂, amine et eau) par GC grâce aux étalonnages décrits précédemment. Les expériences ont été menées à différents taux de charge de CO₂ et à trois températures d'équilibre : 40, 60 et 80 °C. Dans le Tableau II-18 sont regroupés les résultats expérimentaux : la température d'étude, le taux de charge α et les pressions partielles de la MEA, du CO₂ et de l'eau.

Tableau II-18 : Résultats expérimentaux pour le système MEA 30wt% + Eau + CO₂.

Température (°C)	α	P _{MEA} (kPa)	P _{Eau} (kPa)	P _{CO2} (kPa)
40.5	0	0.0103	6.368	0
40.6	0.128	0.0068	6.301	0.0028
41.3	0.140	0.0077	6.134	-
41.5	0.237	0.0073	6.362	-
40.7	0.259	0.0049	6.259	0.0145
40.0	0.322	-	6.113	-
41.0	0.399	0.0034	6.330	0.0710
40.9	0.404	-	6.142	0.5580
41.1	0.512	0.0018	6.329	3.005
41.0	0.549	-	6.076	-
60.2	0	0.0424	17.162	0
60.3	0.128	0.0307	17.066	0.0195
61.23	0.140	0.0343	17.196	0.0355
61.16	0.237	0.0283	17.620	0.126
60.4	0.259	0.0216	17.230	-
60.2	0.322	-	16.617	0.581

60.5	0.399	0.0112	17.223	-
60.5	0.404	-	16.368	2.410
60.6	0.512	0.0063	17.169	13.478
60.5	0.549	-	16.629	-
80.0	0	0.210	42.245	0
80.0	0.128	0.144	42.924	-
81.13	0.140	0.179	43.368	0.229
81.15	0.237	0.128	41.457	0.791
80.1	0.259	0.113	43.256	-
80.2	0.399	0.0439	42.321	-
80.1	0.322	0.0801	41.562	3.317
80.2	0.404	0.0415	42.447	15.211
80.3	0.512	0.0240	40.136	-
80.2	0.549	-	-	110.377

Nous avons tracé la pression partielle de MEA en fonction du taux de charge α . Une diminution progressive de la P_{MEA} est observée à chaque injection de CO_2 , Figure II-22.

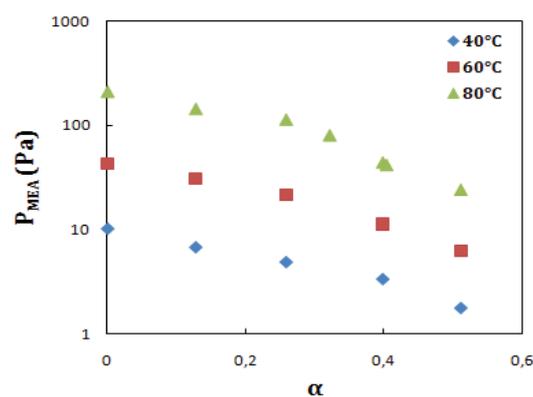


Figure II-23: Variations de la pression partielle de MEA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures, phase liquide MEA 30wt% + H_2O .

Ce comportement est attendu car le CO_2 réagit avec l'amine entraînant une diminution de la concentration de cette dernière dans le liquide par formation de carbamate. Pour un taux de charge égal à 0.5, l'absorption chimique du CO_2 par la MEA est maximale : toutes les molécules de MEA ont été consommées pour former les sels de carbamates pratiquement non volatils et par conséquent P_{MEA} tend vers zéro.

Quant à l'eau, sa concentration dans le liquide ne varie pas avec l'ajout de CO_2 parce que l'eau ne participe pas à la réaction dans l'intervalle de taux de charge étudié ($\alpha \leq 0.5$), Figure II-23.

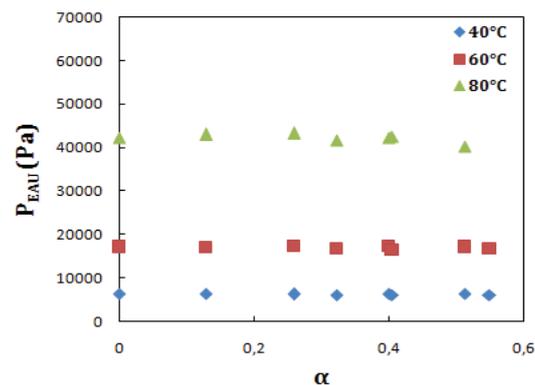


Figure II-24: Variation de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures, solvant MEA 30wt% + H₂O.

L'eau joue un rôle uniquement lorsque $\alpha > 0,5$ lors de l'hydrolyse des carbamates. C'est pour cette raison que la variation de P_{EAU} suit une droite parallèle à l'axe des abscisses, quand $\alpha \leq 0.5$.

La Figure II-25 indique en début d'expérience une forte variation du taux de charge avec l'augmentation de P_{CO_2} . Une fois la totalité de l'amine consommée par réaction avec le CO_2 , (ce qui correspond à un taux de charge de 0.5), α varie peu avec l'augmentation de P_{CO_2} . En effet l'absorption physique du CO_2 , croissante avec P_{CO_2} , n'augmente que très faiblement le taux de charge.

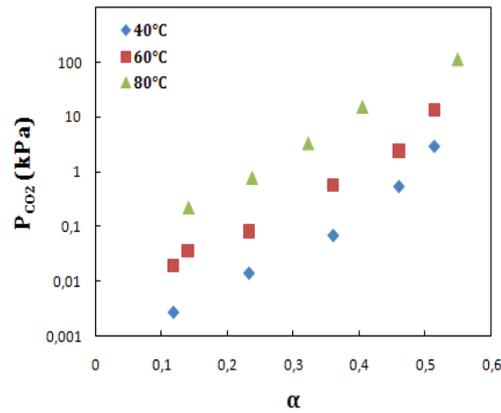


Figure II-25: Solubilité du CO_2 à différentes températures dans la phase liquide MEA 30wt% + H_2O .

II.6.7.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature

Nous avons comparé les pressions partielles expérimentales à celles de la littérature. Comme indiqué précédemment, seul (Hilliard, 2008) a effectué l'analyse de la phase vapeur, par infrarouge à 40°C et 60°C.

Comme le montre la Figure II-26, les pressions partielles expérimentales de MEA à 40°C sont en très bon accord avec celles de l'auteur. En revanche à 60°C, un écart avec les valeurs de (Hilliard, 2008) est observé lorsque le taux de charge α est inférieur à 0,4, Figure II-27.

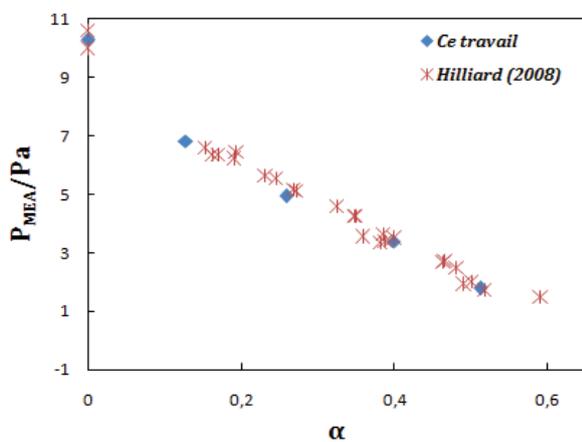


Figure II-26: Pression partielle de MEA à 40°C (MEA 30wt% + H_2O) - Comparaison avec la littérature.

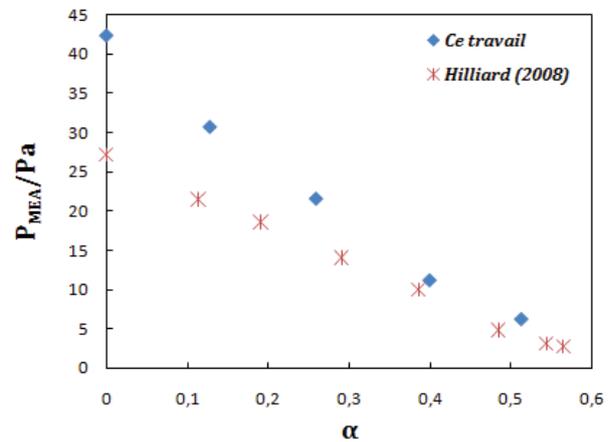


Figure II-27: Pression partielle de MEA à 60°C (MEA 30wt% + H_2O) - Comparaison avec la littérature.

Concernant les pressions partielles de l'eau, nos données sont en parfait accord avec celles de (Hilliard, 2008) pour les deux températures, 40 et 60°C, Figure II-27 et Figure II-28.

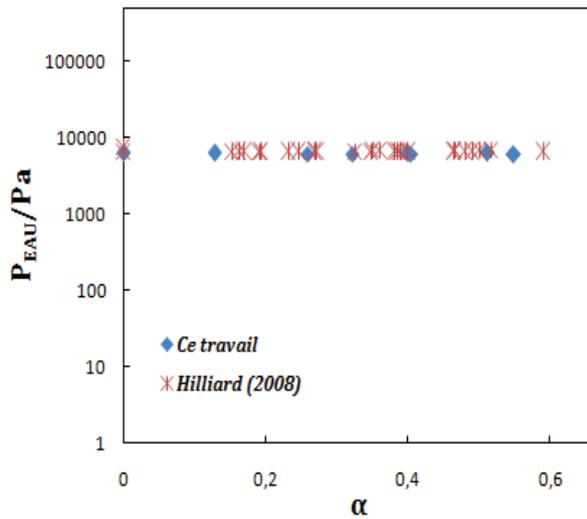


Figure II-28: Pression partielle de H₂O à 40°C (MEA 30wt% + H₂O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008).

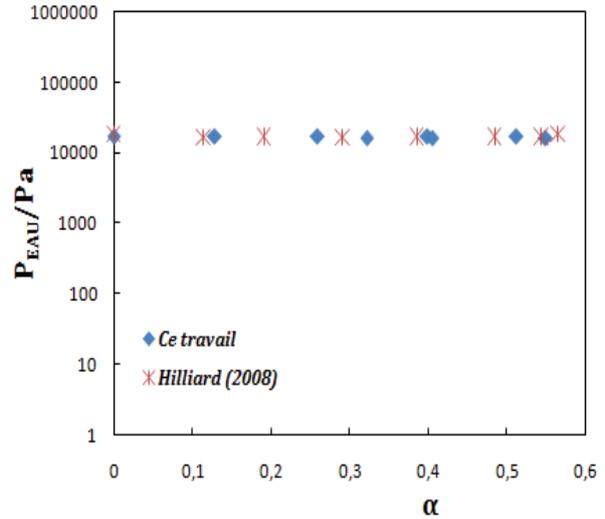


Figure II-29: Pression partielle de H₂O à 60°C (MEA 30wt% + H₂O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008).

Pour la phase liquide, nous rappelons que la solubilité du CO₂ a été déterminée par volumétrie. La comparaison de nos mesures à 40 et 60°C avec celles rapportées par (Hilliard, 2008) montre une bonne concordance entre les 2 séries de mesures, Figure II-29.

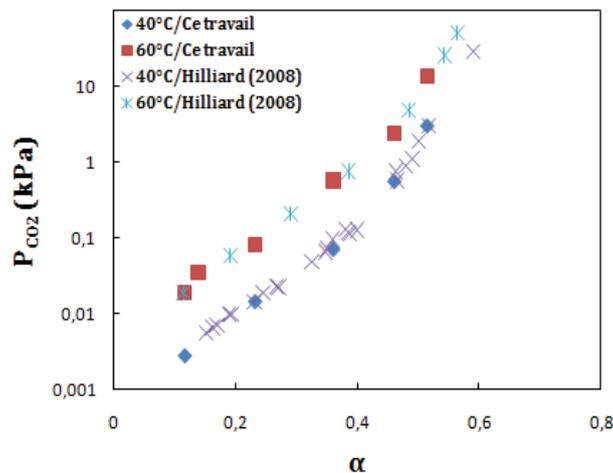


Figure II-30: Pression partielle du CO₂ à 40 et 60°C (MEA 30wt% + H₂O) - Comparaison avec la littérature (Hilliard, 2008).

De nouvelles mesures à 80°C ont été entreprises. Nous les avons comparées avec différents auteurs, Hilliard n'ayant pas exploré cette température, Figure II-30. Dans ce cas également, l'accord est bon avec les 3 auteurs : (Jou et al., 1995), (Shen and Li, 1992) et (Aronu et al., 2011).

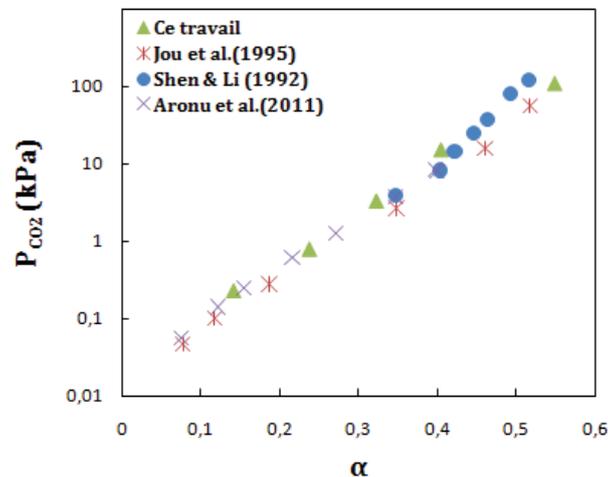


Figure II-31: Comparaison avec la littérature de la solubilité du CO₂ à 80°C dans la phase liquide MEA 30wt% + H₂O.

II.6.8 Etude de l'absorption du CO₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA, dans l'eau avec analyse en ligne de la phase vapeur

Nous avons étudié la solubilité du CO₂ dans la tétraméthyléthylènediamine à 3 compositions dans l'eau : 10, 30 et 50%. La TMEDA est une diamine tertiaire avec un pKa₁ de 8.9 et un pKa₂ de 5.6 (à 25°C).

A l'équilibre liquide-vapeur, les pressions partielles de la TMEDA, du CO₂ et de l'eau ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse selon les conditions analytiques indiquées précédemment.

Les résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures : 20, 40, 60 et 80°C sont reportés dans les Tableaux A-4, A-5 et A-6, Annexe 3.

II.6.8.1 Absorption du CO₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 10wt% dans l'eau

Les variations des pressions partielles de l'amine (TMEDA) et de l'eau en fonction des taux de charges correspondants sont représentées sur la Figure II-32 et la Figure II-33 respectivement.

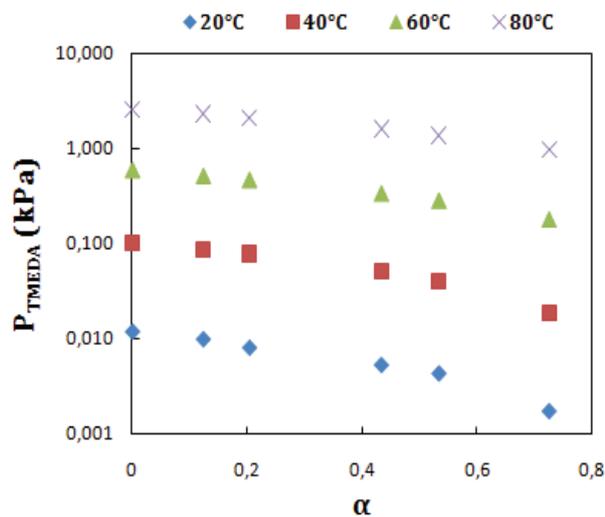


Figure II-32: Variations de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 10wt% + H₂O).

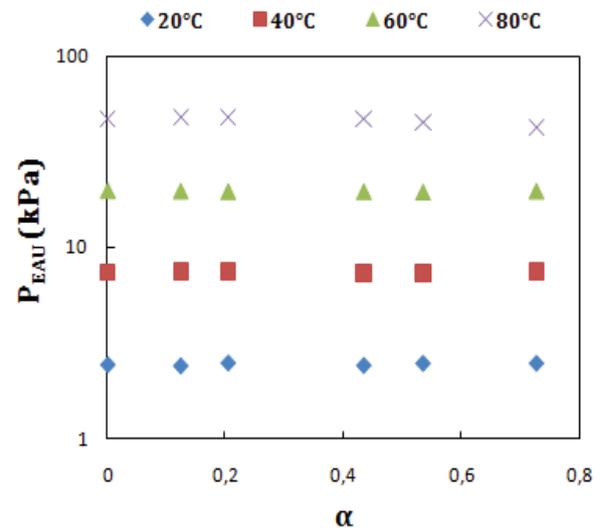


Figure II-33: Variations de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 10wt% + H₂O).

On observe que pour toutes les températures étudiées, la pression partielle de la TMEDA décroît régulièrement avec des taux de charge croissants. La Figure II-33 dessinée à une échelle plus dilatée montre plus nettement cette baisse de pression en fonction de α . Celle-ci est due à la consommation de l'amine par réaction avec le CO₂ et H₂O pour former le sel d'ammonium ($R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^-$).

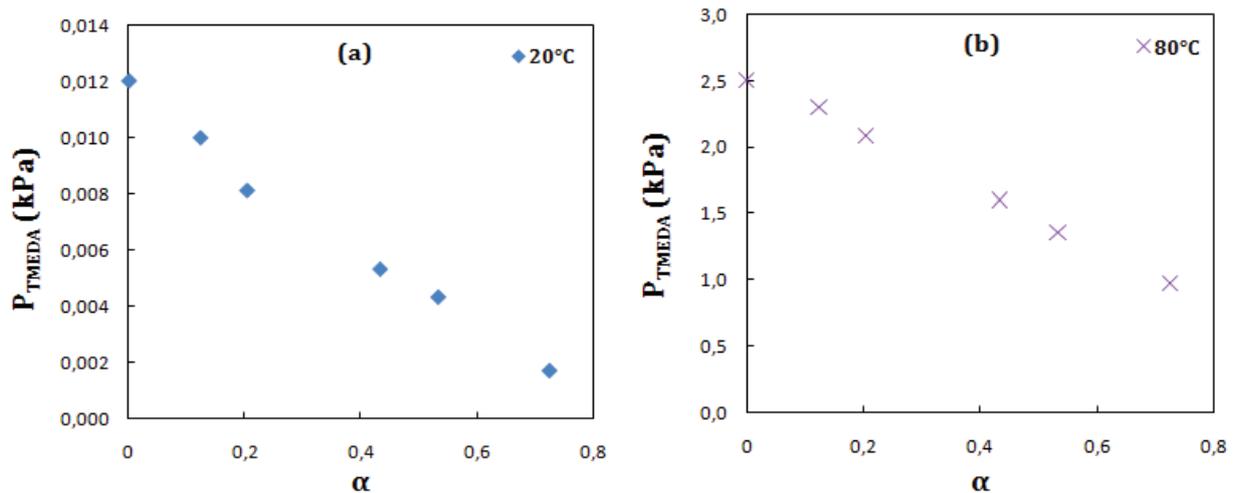


Figure II-34: Variations de la pression partielle de TMEDA (10wt% + H₂O) en fonction du taux de charge, α , à différentes températures ; (a) : 20°C et (b) : 80°C.

En revanche, les pressions partielles de l'eau, comme dans le cas du mélange aqueux de MEA, ont tendance à être stables et varient peu avec les incréments successifs de CO₂.

D'après les isothermes d'absorption obtenues avec la TMEDA à 10% dans l'eau, la capacité d'absorption maximale de l'amine est proche de l'unité, $\alpha \approx 1$, (Figure II-34). La capacité d'absorption maximale, CAM, est définie comme le nombre de mole de CO₂ qui réagit chimiquement avec le nombre de site azoté (fonction amine) présent au sein de la structure de l'amine. Elle correspond au taux de charge ne variant pratiquement plus malgré une forte augmentation de la pression partielle en CO₂; nous avons alors $\alpha = \alpha_{\text{max}}$.

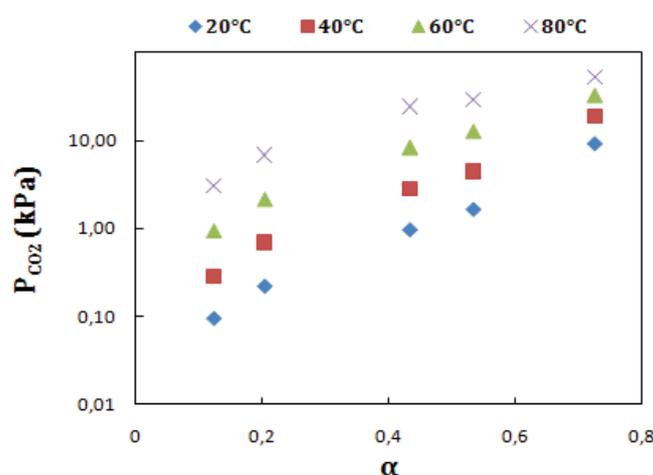


Figure II-35 : Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de TMEDA 10wt%.

Dans le cas de la TMEDA, α_{\max} devrait être proche de 2 puisqu'il s'agit d'une diamine tertiaire. Cette « anomalie » s'explique par le fait que sur les deux fonctions amines de la molécule, une seule est suffisamment basique ($pK_{a1\text{TMEDA}} = 8,9$ à 25°C) pour réagir avec le CO_2 ($pK_{a\text{CO}_2} = 6,4$ à 25°C). La deuxième fonction basique de la TMEDA ($pK_{a2\text{TMEDA}} = 5,6$ à 25°C) a une basicité trop faible. L'explication de cette particularité est développée dans le chapitre III. Une des fonctions amine ne réagissant pas chimiquement avec le CO_2 , il en résulte un CAM d'environ $\alpha = 1$.

La TMEDA a donc un comportement similaire à celui des monoamines tertiaires, résultat en accord avec les observations de (El-Hadri, 2012) dans sa thèse.

II.6.8.2 Absorption du CO_2 par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 30wt% dans l'eau

Les résultats expérimentaux sont reportés en Annexe 3, Tableau A-5. Les variations des pressions partielles de la TMEDA et de l'eau en fonction des taux de charge sont représentées sur la Figure II-35 et la Figure II-36 respectivement. En ce qui concerne la pression partielle de l'eau le même comportement que pour la solution de TMEDA à 10% est observé. Par contre la pression partielle de la TMEDA reste pratiquement constante pour $0 \leq \alpha \leq 0,5$. La décroissance de la pression partielle de la TMEDA n'est observée nettement que pour $\alpha > 0,5$.

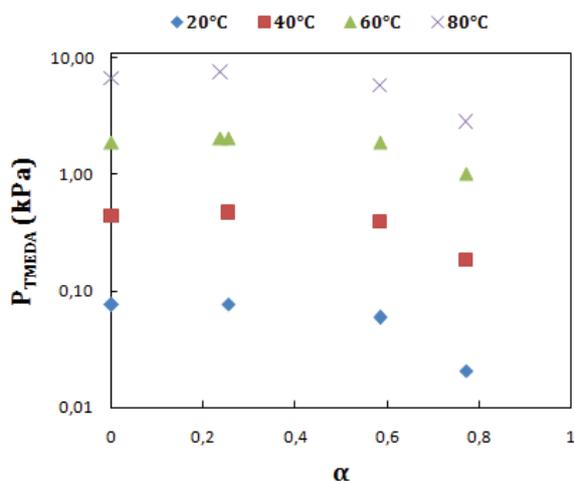


Figure II-36: Variation de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 30wt% + H_2O).

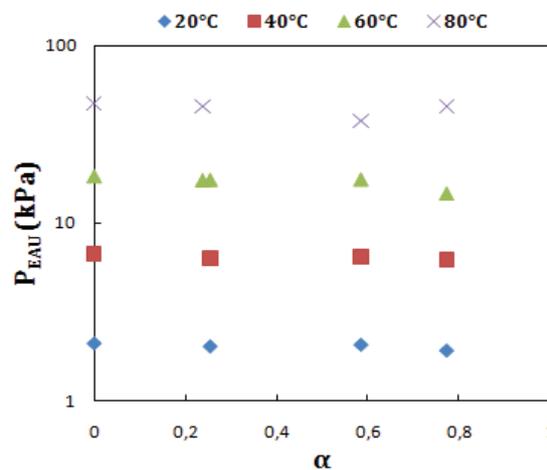


Figure II-37: Variations de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 30wt% + H_2O).

La Figure II-37 représente l'isotherme d'absorption du CO₂ à toutes les températures alors que la Figure II-38 indique la comparaison entre nos valeurs expérimentales et celles obtenues par (El-Hadri, 2012). Un bon accord est observé avec cet auteur.

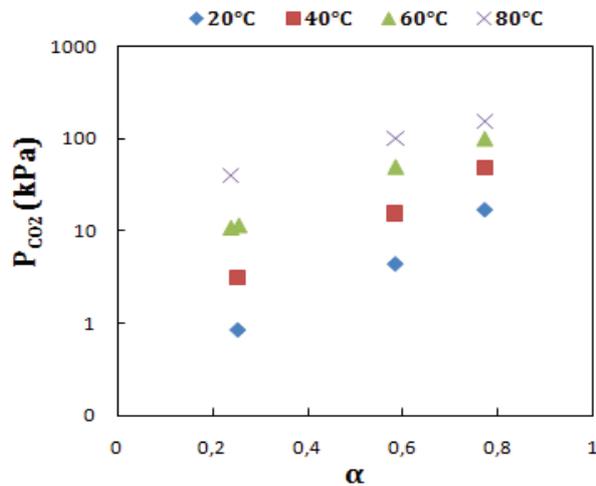


Figure II-38: Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de TMEDA à 30% massique.

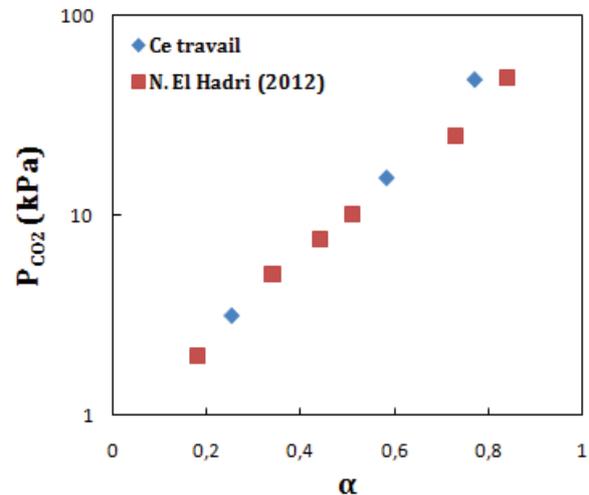


Figure II-39: Comparaison du taux de charge à 40°C avec El-Hadri(2012) dans le mélange (TMEDA 30wt% + H₂O).

II.6.8.3 Absorption du CO₂ par la tétraméthyléthylènediamine, TMEDA à 50wt% dans l'eau

Dans le Tableau A-6, situé en Annexe 3, sont reportés les résultats expérimentaux obtenus pour ce mélange aqueux (TMEDA à 50% dans l'eau) chargé en CO₂ à différentes températures ; 20, 40, 60 et 80°C.

Les Figure II-39, II-40 et II-41, illustrent les variations des pressions partielles de la TMEDA, de l'eau et du CO₂ pour différents taux de charge.

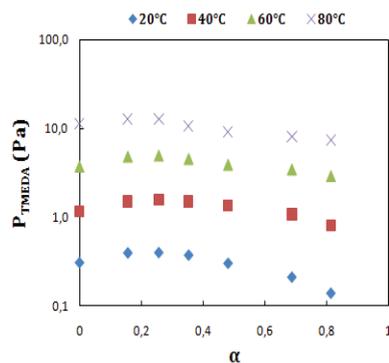


Figure II-40: Variation de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (TMEDA 50wt% + H₂O).

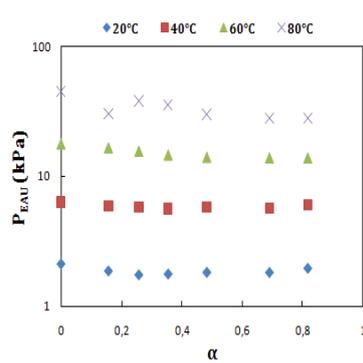


Figure II-41: Variation de la pression partielle de l'eau en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (TMEDA 50wt% + H₂O).

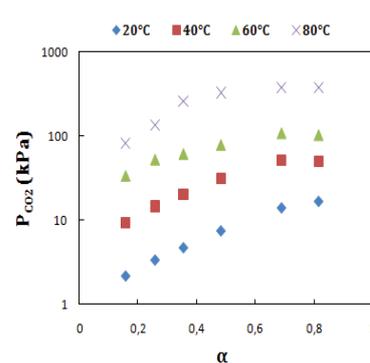


Figure II-42: Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de TMEDA à 50% massique.

Si l'évolution de la pression partielle de l'eau et du CO₂ est similaire à celle obtenue dans le cas de la TMEDA à 10 et 30% dans l'eau, il n'en est pas de même pour la pression partielle de la TMEDA dans le cas de la solution à 50%.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-43, pour les α croissants les pressions partielles de la TMEDA passent d'abord par un maximum pour décroître ensuite. On voit qu'il y'a une évolution régulière de la pression partielle de l'amine en fonction de sa concentration initiale lorsque α croit :

- Diminution progressive pour TMEDA à 10% (Figure II-34).
- Stabilisation jusque vers $\alpha = 0.3$ à 0.4 puis diminution pour TMEDA à 30% (Figure II-36).
- Apparition d'un maximum jusque vers $\alpha = 0.3$ à 0.4 puis diminution pour TMEDA à 50% (Figure II-40).

Il est à noter que la TMEDA est une amine "aprotique", ne pouvant donc établir avec les molécules d'eau que des liaisons hydrogène du type accepteur grâce au doublet libre de l'atome d'azote (contrairement aux amines primaires et secondaires qui donnent des liaisons hydrogène à la fois du type donneur et accepteur). De plus, de par sa surface hydrocarbonée importante, la TMEDA a une hydrophobie marquée caractérisée par l'apparition d'une démixtion des mélanges TMEDA-eau par chauffage à une température suffisante (température critique inférieure (Lower Critical Solution Temperature) ou LCST > 90°C, (De

Oliveira, 2010)). A une température supérieure à 90°C l'énergie thermique est suffisante pour perturber les interactions chimiques entre la TMEDA et l'eau (miscible aux températures plus faibles) et provoquer une démixtion.

Nous expliquons l'apparition progressive du maximum de la pression partielle de la TMEDA par l'existence de deux contributions "antagonistes" sous l'effet des α croissants :

- Tendance "naturelle" à la diminution de la pression partielle suite à la réaction chimique avec le CO₂ qui diminue la concentration en amine restant en solution.
- Tendance à l'augmentation de la pression partielle par phénomène "d'effet de sel" dû à la faible affinité chimique entre la TMEDA et l'eau et à la formation du sel d'ammonium en quantité croissante et ceci d'autant plus que la concentration initiale en amine est importante.

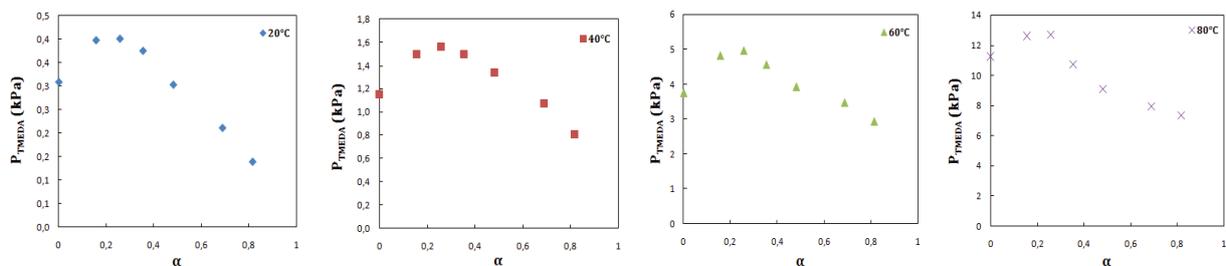


Figure II-43 : Variations de la pression partielle de TMEDA en fonction du taux de charge, α , à différentes températures (phase liquide TMEDA 50wt% + H₂O).

En ce qui concerne les variations de la pression partielle de l'eau en fonction de α et pour les différentes concentrations initiales en amine, la Figure II-43 montre une tendance "normale" à la diminution lorsque la concentration initiale en amine croit.

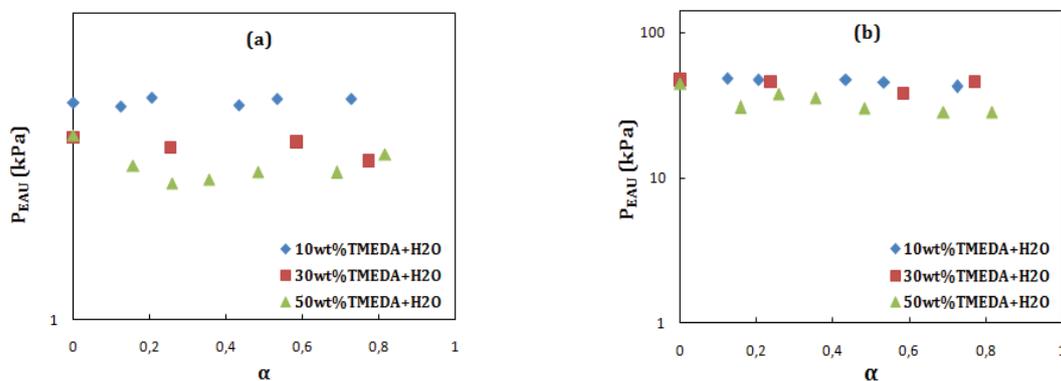


Figure II-44 : Variations de la pression partielle de l'eau en fonction de α pour les différents mélanges de (TMEDA + eau) étudiés, (a) à 20°C, (b) à 80°C.

II.6.8.4 Comparaison de la capacité d'absorption du CO₂ de la TMEDA en fonction de la concentration et de la température

Nous avons comparé la capacité d'absorption de la TMEDA en fonction de sa concentration dans l'eau. Les Figures II-44, II-45, II-46 et II-47 montrent que pour un même taux de charge, la pression partielle en CO₂ varie de façon croissante en fonction de la concentration de l'amine pour finalement se rejoindre au taux de charge de 1. D'autre part, à P_{CO₂} constante α diminue avec la concentration en amine pour atteindre une valeur proche de zéro pour les fortes concentrations, supérieures à 90% (De Oliveira Aleixo, 2010). Ce comportement est dû à l'intervention de l'eau lors de la réaction de captage du CO₂ par une amine tertiaire (réaction(II-13)). La diminution de la quantité d'eau disponible se traduit par une diminution du taux de charge pour atteindre une valeur nulle en absence d'eau.

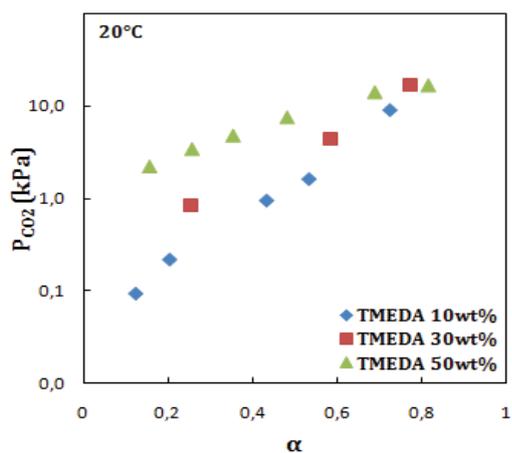
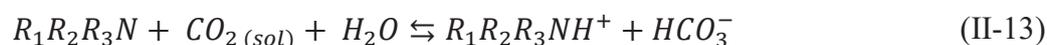


Figure II-45: Solubilité du CO₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 20°C.

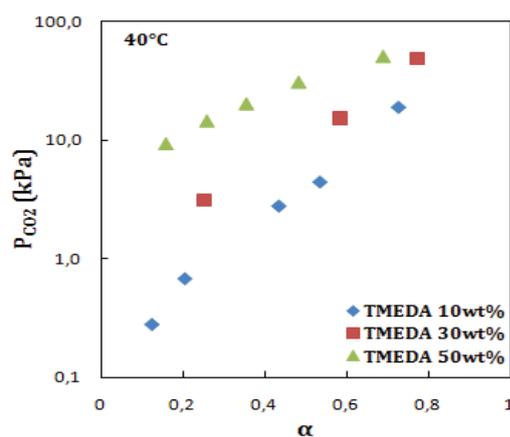


Figure II-46: Solubilité du CO₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 40°C.

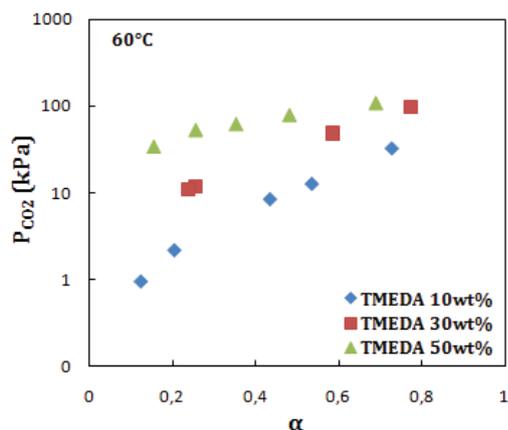


Figure II-47: Solubilité du CO₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 60°C.

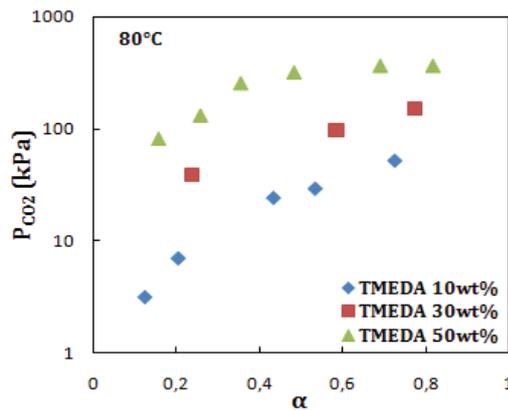


Figure II-48: Solubilité du CO₂ dans les trois mélanges de TMEDA à 80°C.

Comme attendu, la pression partielle du CO₂ en fonction du taux de charge augmente avec la température de la solution. En effet, les réactions de captage du CO₂ par les amines sont exothermiques. L'augmentation de la température déplace l'équilibre réactionnel dans le sens de la libération du CO₂ entraînant un taux de charge plus faible dans le domaine de pression partielle étudié.

II.6.8.5 Comparaison de la capacité d'absorption du CO₂ entre la TMEDA et la MEA

La comparaison entre la TMEDA (diamine tertiaire) et la MEA (amine primaire) montre que cette dernière réagit avec le CO₂ à très faibles pressions (< 1 Pa) alors que la TMEDA ne commence à absorber le CO₂ qu'à partir de 100 Pa pour une température d'équilibre de 40°C, Figure II-48. La solubilité du CO₂ dans la MEA est donc nettement plus importante que celle dans la TMEDA pour des $\alpha \leq 0.5$ et cela pour toutes les concentrations en amine.

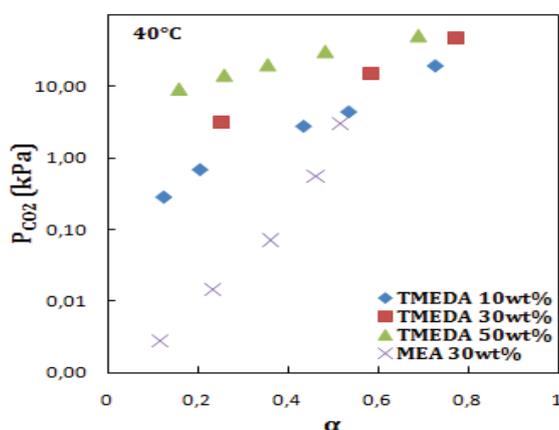


Figure II-49: Comparaison de la solubilité du CO₂ entre la TMEDA et la MEA à 40°C.

Cette forte solubilité est due à la stabilité du carbamate formé avec la MEA qui, pour d'autres amines primaires et secondaires peuvent s'hydrolyser facilement. Cette stabilité est caractérisée par la constante d'équilibre K_c .



$$K_c = \frac{[R_1NHCOO^-]}{[R_1NH_2][HCO_3^-]} \quad (II-15)$$

Dans le cas de la MEA, amine dont la structure ne présente pas d'encombrement stérique, la valeur du K_c est élevée ($K_c = 12.5$ à 40°C , (El-Hadri, 2012)). Les carbamates formés sont stables.

Au-delà de $\alpha > 0.5$ où l'absorption physique prédomine pour la MEA, nous observons que la TMEDA absorbe mieux le CO_2 , Figure II-48.

II.7 Solubilité du CO_2 dans les solvants non aqueux : amines dans l'éthaline

Comme déjà évoqué dans la partie « Etat de l'art », les solvants à eutectique profond (SEP) sont décrits comme étant une alternative sérieuse et économiquement plus réaliste aux liquides ioniques, LI. En effet, les SEP comme les LI peuvent être liquides à température ambiante et non volatils. De plus, contrairement aux LI, les SEP sont facilement préparés donc peu coûteux. Ils présentent une excellente stabilité thermique, et ne sont pas ou peu nocifs pour l'environnement.

Nous avons choisi d'étudier la solubilité du CO_2 dans le solvant à eutectique profond, « éthaline ». Nous rappelons que ce solvant est constitué d'un mélange de choline (chlorure organique avec ion ammonium) et d'éthylène glycol (donneur de liaison hydrogène).

L'absorption du CO_2 par l'éthaline pure ou aqueuse, comme les liquides ioniques, est une absorption physique et donc nettement moins efficace qu'une absorption chimique. Pour cette raison, nous avons décidé d'étudier les mélanges éthaline/amines.

Les différentes amines explorées sont la MEA, la DEA (diéthanolamine) et la MDEA (N-Méthyl-diéthanolamine). Elles ont été étudiées dans l'éthaline à 30% massique et à 3 températures : 25, 40 et 60°C .

Nous allons dans un premier temps décrire la préparation de ces mélanges, en particulier l'éthaline qui nécessite certaines précautions à cause de sa forte hygroscopicité, puis nous décrirons le protocole de dégazage des mélanges et enfin nous contrôlerons qu'ils sont exempts d'eau (par analyse Karl Fischer) avant leur introduction dans la cellule

II.7.1 Préparation des solvants d'absorption du CO_2

Le chlorure de choline (ChCl) présentant une forte hygroscopicité, son mélange avec l'éthylène glycol (EG), à un ratio molaire de 1:2, a été préparé par pesée dans un ballon rodé à l'abri de l'air, dans une boîte à gants.

Le mélange est ensuite chauffé à 100°C pendant deux heures avec agitation jusqu'au passage d'une solution laiteuse à la formation d'un liquide homogène et clair, Figure II-50 et Figure II-51.



Figure II-50: Chauffage et agitation du mélange (1ChCl : 2 EG).



Figure II-51: Le solvant eutectique profond (1ChCl : 2 EG) homogène.

Il est ensuite dégazé en tirant sous vide primaire et en effectuant quelques purges. L'amine est dégazée séparément et de la même façon.

Le mélange amine-SEP est ensuite préparé par pesée dans un nouveau récipient et toujours dans la boîte à gants. Le mélange homogène obtenu est de nouveau soumis à quelques purges avant d'être introduit dans le réacteur par aspiration, l'appareil étant sous vide.

II.7.2 Analyse de la teneur en eau dans les solvants SEP/amines

Su et al. (2009) ont mesuré la solubilité du CO₂ dans un solvant eutectique profond, la « reline » constitué de (Chlorure de Choline : Urée, ratio 1 / 2) à différentes températures (303, 308 et 313 K) en mélange binaire avec l'eau. Les résultats ont montré que la solubilité du CO₂ diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau. D'autre part, la quantité d'eau dans le SEP affecte sa température de fusion. Une absorption de 5,5% en masse d'eau, entraîne une diminution de plus de 15°C de la température de fusion sachant que cette dernière est de 25°C pour un mélange anhydre, (Meng et al., 2016). Ce résultat pourrait expliquer les divergences observées dans la littérature sur les températures de fusion des systèmes eutectiques. Il est donc impératif de maîtriser la teneur en eau de notre solvant.

La teneur en eau de tous les mélanges et leurs constituants individuels a été mesurée avant et après étude du CO₂ à l'aide d'un titreur coulométrique Karl-Fischer (Metrohm 831KF Coulometer) équipé d'une cellule de titrage et électrode génératrice à diaphragme pour la détermination de l'eau jusqu'au niveau de traces (Metrohm, 728 Stirrer). Les teneurs en eau étaient au voisinage de 700 ppm pour les mélanges et systématiquement inférieures à 500 ppm pour les produits purs.

II.7.3 Détermination des isothermes d'absorption éthaline/amine

La méthodologie expérimentale des solutions aqueuses qui a été appliquée aux SEP/amines. Pour des pressions d'équilibre inférieures à la pression atmosphérique, de l'azote est injecté dans la solution afin de pouvoir échantillonner la phase vapeur en vue de l'analyse par GC du CO₂. Par manque de temps, nous n'avons pas analysé la teneur de l'amine dans le ciel gazeux.

L'azote est ensuite évacué via la vanne V₉(les autres vannes sont fermées sauf V₂) et une nouvelle injection de CO₂ (i+1) est pratiquée à la même température. La pression obtenue à l'équilibre (i) devient la pression initiale pour l'équilibre (i+1).

En raison de la cinétique d'absorption lente due à la viscosité élevée des SEP/amine, l'attente de l'équilibre d'absorption est importante environ 12 à 48 heures pour les premières injections, au lieu des 5 heures pour les solutions aqueuses. Le temps d'équilibre diminue avec le nombre d'injection de CO₂, 4 à 6 heures en fin d'expérience (à la saturation du solvant).

La solubilité du CO_2 dans (Ethaline + 30wt% Amine, avec Amine = MEA, DEA ou MDEA) a été étudiée à 3 températures : 25, 40 et 60°C. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les Tableaux A-7, A-8 et A-9 situés en Annexe 4.

II.7.4 Effet de la température d'équilibre

Nous pouvons observer sur l'isotherme de la MEA (Figure II-51) que l'augmentation de la température entraîne une capacité d'absorption plus faible du solvant à P_i constant. Le même constat est valable dans le cas de la DEA et de la MDEA, Figure II-52 et Figure II-53. En effet quelle que soit la classe de l'amine, les réactions de captage du CO_2 sont exothermiques. Ainsi, l'augmentation de la température déplace l'équilibre chimique de captage dans le sens de la libération du CO_2 ce qui explique le plus faible taux de charge à hautes températures.

Dans la plage de la dissolution physique ou domaine de Henry, c'est-à-dire $\alpha > 0,5$ pour l'amine primaire et secondaire et $\alpha > 1$ pour l'amine tertiaire, l'influence de la température sur la solubilité est quasi inexistante dans le domaine de pression explorée. Les courbes isothermes se chevauchent. Ceci est dû à la faible variation des constantes de Henry sous l'effet de la température.

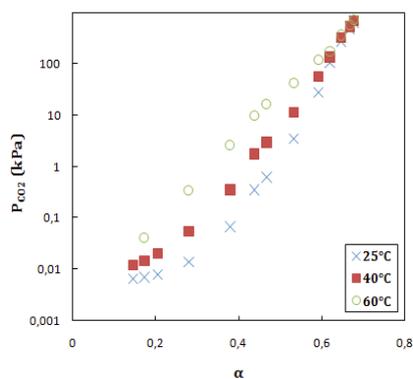


Figure II-52: Solubilité du CO_2 dans le mélange Ethaline + 30wt% MEA à différentes températures.

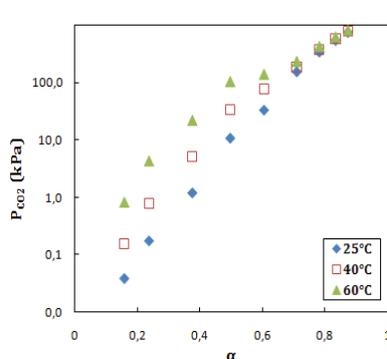


Figure II-53: Solubilité du CO_2 dans le mélange Ethaline + 30wt% DEA à différentes températures.

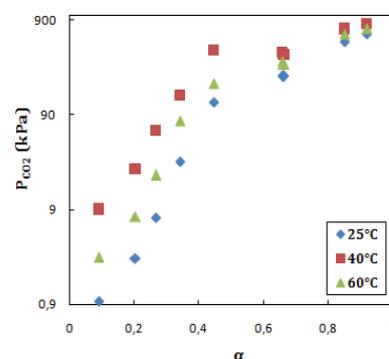


Figure II-54: Solubilité du CO_2 dans le mélange Ethaline + 30wt% MDEA à différentes températures.

II.7.5 Effet de la teneur en amine, MEA dans le SEP

En plus des 30% de MEA dans l'éthaline, nous avons étudié la solution à 15% de MEA afin d'observer l'effet de la concentration sur la solubilité du CO₂, (Tableau A-10), Annexe 4, Figure II-54.

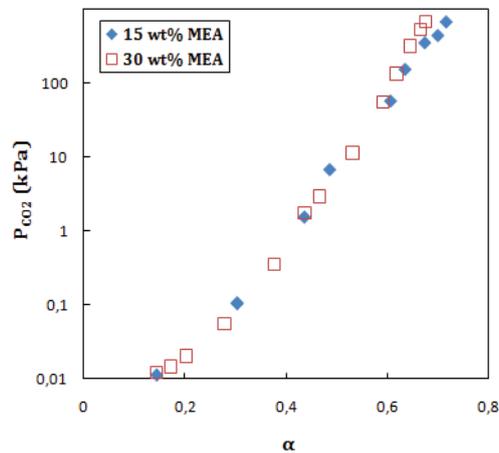


Figure II-55: Isothermes d'absorption du CO₂ dans le mélange MEA (15 et 30wt%) + Ethaline à 40°C.

Quelle que soit la concentration de la MEA, le même taux de charge est obtenu pour une pression partielle en CO₂ donnée (comme en milieu aqueux).

II.7.6 Comparaison entre la solubilité du CO₂ dans les amines en milieu aqueux et dans le SEP

Les Figures II-55, II-56 et II-57 illustrent la comparaison entre les données de la solubilité du CO₂ dans les amines en milieu aqueux et non aqueux (SEP) à différentes températures.

II.7.6.1 Cas de la MEA

Les valeurs de α observées dans la solution aqueuse de MEA ou DEA chevauchent celles obtenues dans le milieu SEP / amine (30% en masse), Figure II-56 (a, b).

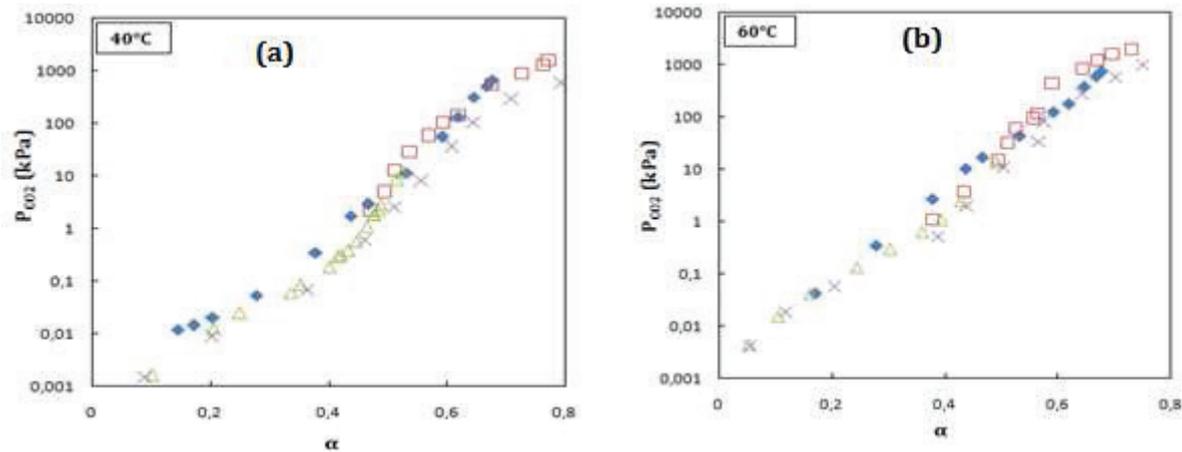


Figure II-56 (a, b): Comparaison de la solubilité du CO_2 à 40 et 60°C dans la MEA en milieu aqueux : (\times), (Jou et al., 1995); (\square), Shen and Li (1992); (\triangle), Aronu et al. (2011), et non aqueux (SEP) : (\diamond), ce travail.

II.7.6.2 Cas de la DEA

Nous rappelons que la DEA est une amine secondaire et son comportement vis-à-vis du CO_2 est identique à celui d'une amine primaire. Une même capacité d'absorption est obtenue en milieu aqueux ou dans le SEP, Figure II-56.

Le comportement très semblable des amines primaires/secondaires en milieu aqueux et non aqueux s'explique par le fait que le solvant n'intervient pas directement dans la réaction de formation des carbamates lors de l'absorption du CO_2 .

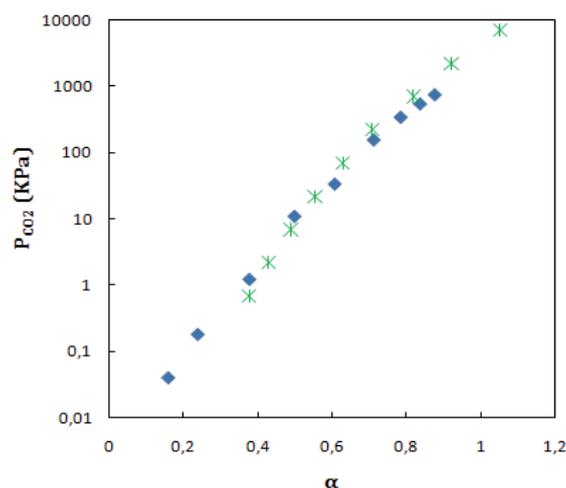


Figure II-57: Comparaison de la solubilité du CO_2 à 25°C dans la DEA en milieu aqueux : ($*$), Lee et al. (1972); et non aqueux (SEP):(\diamond), ce travail.

II.7.6.3 Cas de la MDEA

La capacité d'absorption de la MDEA en milieu aqueux diffère du milieu SEP. Les courbes isothermes montrent une meilleure solubilité du CO₂ en milieu aqueux, Figure II-57.

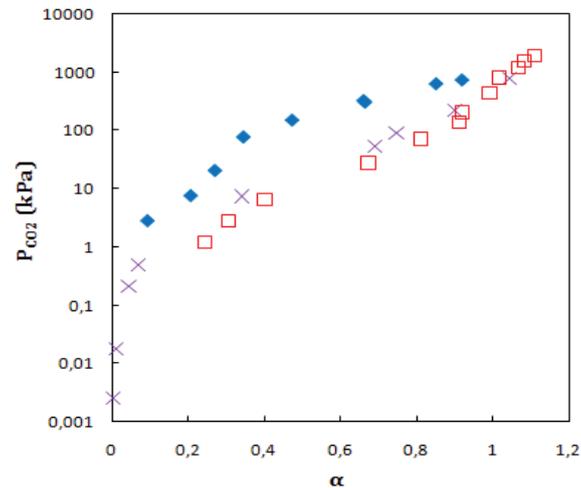
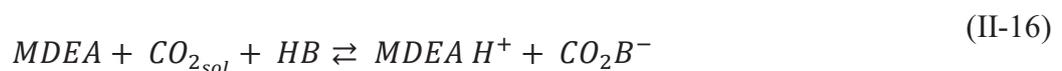


Figure II-58: Comparaison de la solubilité du CO₂ à 40°C dans la MDEA en milieu aqueux:(×), (Jou et al., 1994); (□), Shen and Li (1992); et non aqueux (SEP): (♦), ce travail.

En effet, pour un même taux de charge (soit par exemple $\alpha = 0.4$), la pression partielle du CO₂ à 40°C dans le mélange SEP/MDEA est de $P_{CO_2} = 100$ kPa alors qu'en solution aqueuse, P_{CO_2} est inférieure à 10 kPa. Ce phénomène est certainement dû à la constante d'équilibre K_{CO_2} plus faible en milieu non aqueux. On sait qu'en milieu aqueux, l'absorption du CO₂ par une amine tertiaire fait intervenir explicitement la molécule d'eau dans la réaction chimique.

Dans le cas de la MDEA dans le SEP, c'est l'éthylène glycol, HB, qui remplace l'eau, selon la réaction (II-16).



$$K_{CO_2} = \frac{[MDEAH^+][CO_2B^-]}{[MDEA][CO_2]} \quad (II-17)$$

Pour plus de détails, se reporter au chapitre III.

II.7.7 Solubilité du CO₂-Comparaison entre SEP seul et SEP + MEA/DEA ou MDEA

Pour terminer, nous avons comparé la solubilité du CO₂ dans le mélange amine/SEP et dans le SEP seul en utilisant pour ce dernier cas les données de Leron et Li (2013) à 40 et 60°C, Figure II-58 et Figure II-59.

Comme on pouvait s'y attendre, la capacité d'absorption du SEP seul est beaucoup plus faible puisque dans le cas présent nous sommes en présence uniquement d'une dissolution physique du CO₂.

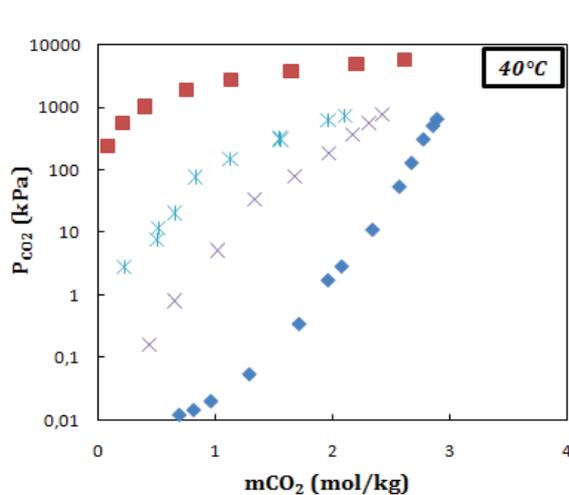


Figure II-59: Solubilité du CO₂ à 40°C : (◆), dans Ethaline + 30wt% MEA; (×), Ethaline + 30wt% DEA; (*), Ethaline + 30wt% MDEA; (■), Ethaline seule (Leron and Li, 2013)

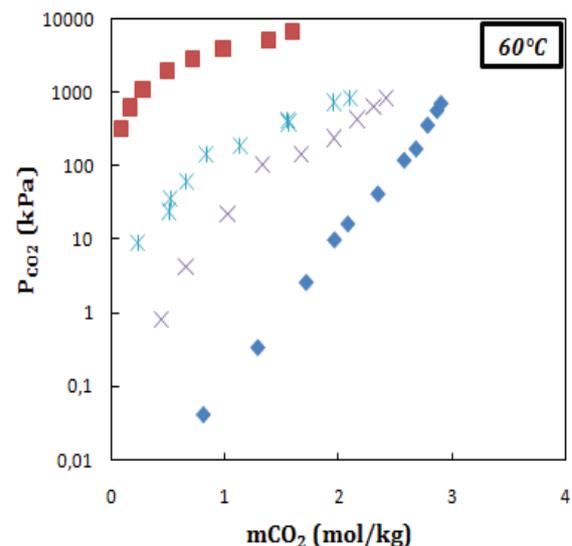


Figure II-60: Solubilité du CO₂ à 60°C : (◆), dans Ethaline + 30wt% MEA; (×), Ethaline + 30wt% DEA; (*), Ethaline + 30wt% MDEA ; (■), Ethaline seule (Leron and Li, 2013).

La MEA et la DEA dans le SEP sont les deux solvants qui peuvent être adaptées au captage du CO₂ issu des effluents de cheminée de centrales thermiques où la concentration en CO₂ est faible : 4%_{vol} à 15%_{vol}.

II.8 Conclusion

Un appareil d'équilibre liquide-vapeur avec analyse en ligne de la phase vapeur par GC a été réalisé et son fonctionnement intégral validé (étalonnage et mesure de pression/température, étalonnage/analyse GC, protocole opératoire de détermination des isothermes...) à travers l'étude de la MEA. Le domaine de pression exploré est particulièrement large : du Pascal à 800 kPa.

L'appareil nous a ainsi permis d'avoir des mesures fiables de détermination de l'équilibre liquide/vapeur des solutions aqueuses d'amines (MEA, TMEDA) avec ou sans CO₂ et des solutions d'amines (MEA, DEA et MDEA) dans le SEP. Pour chaque système, au moins 3 températures ont été étudiées.

Pour les solutions aqueuses, les données obtenues sont dites complètes : détermination de la charge en CO₂ dans le solvant et de la composition de la phase vapeur (P_{CO_2} , P_{amine} , P_{eau}).

Les isothermes de la TMEDA en milieu aqueux à 20, 40, 60 et 80°C et de composition 10, 30 et 50 sont majoritairement originales. Ce solvant a été étudié par (El-Hadri, 2012) uniquement à 40°C et 30% massique. Les valeurs expérimentales obtenues sont en bon accord avec cet auteur.

Pour ces 2 systèmes MEA et TMEDA dans l'eau, les résultats relatifs à la composition de la phase vapeur sont originaux. En effet très souvent dans la littérature, est étudiée uniquement la spéciation du liquide à cause de la difficulté d'analyse de la phase vapeur en particulier son étalonnage. Seul (Hilliard, 2008) a analysé par infrarouge la phase vapeur de solutions aqueuses de MEA. Une bonne concordance avec nos valeurs est observée.

Les amines (MEA, DEA et MDEA) ont été étudiées dans le SEP à 30% massique et à 3 températures : 25, 40 et 60°C. Du fait de l'hygroscopicité du SEP, des précautions de manipulation sont nécessaires. Pour ces solutions, la phase vapeur n'a pas été analysée. Toutes les isothermes obtenues sont originales.

L'étude montre que la substitution de l'eau par le solvant SEP conduit à une capacité d'absorption du CO₂ identique à celle des amines dans l'eau à l'exception de la MDEA. Cette particularité s'explique par le fait que, contrairement aux amines primaires et secondaires, dans le cas d'une amine tertiaire le solvant intervient explicitement dans la réaction du captage.

Ces données permettront l'optimisation des modèles thermodynamiques existants pour le système amine-CO₂-H₂O et le développement de nouveaux modèles pour décrire le comportement thermodynamique du système amine-CO₂-SEP.

II.9 Références bibliographiques

- Aronu, U.E., Gondal, S., Hessen, E.T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K.A., Svendsen, H.F., 2011. Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chemical Engineering Science* 66, 6393–6406. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.042>
- Belabbaci, A., Razzouk, A., Mokbel, I., Jose, J., Negadi, L., 2009. Isothermal vapor-liquid equilibria of (monoethanolamine + water) and (4-methylmorpholine + water) binary systems at several temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, 2312–2316. <https://doi.org/10.1021/je800530u>
- Bouzina, Z., Negadi, A., Dergal, F., Mokbel, I., Jose, J., Negadi, L., 2015. Vapor-liquid equilibria of N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA), tetramethylpropylenediamine (TMPDA) and their aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* 201, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.012>
- De Oliveira, M.A. A., 2010. Etude de la séparation de phase liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂. Université Claude Bernard Lyon 1.
- El-Hadri, N., 2012. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines : Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.). Université Claude Bernard Lyon 1, 277.
- GIEC, 2005. Piégeage et stockage du dioxyde de carbone, GIEC - 2005 - Association Évidence.
- Hilliard, M.D., 2008. A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas. Doctoral thesis at Technical University of Texas at Austin, 1004.
- Jou, F.Y., Otto, F.D., Mather, A.E., 1994. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33, 2002–2005. <https://doi.org/10.1021/ie00032a016>
- Jou, F.Y., Mather, A.E., Otto, F.D., 1995. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 73, 140–147. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450730116>
- Kittel, J., 2001. Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anti-corrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation. <http://www.theses.fr>.
- Knudsen, J.N., Andersen, J., Jensen, J.N., Biede, O., 2011. Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale. *Energy Procedia* 4, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.02.025>

- Knudsen, J.N., Jensen, J.N., Vilhelmsen, P.-J., Biede, O., 2009. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia* 1, 783–790. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.01.104>
- Lee, J. Il, Otto, F.D., Mather, A.E., 1972. Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 17, 465–468. <https://doi.org/10.1021/je60055a015>
- Leron, R.B., Li, M.H., 2013. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent. *Thermochimica Acta* 551, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.041>
- McLees, J.A., 2006. Vapor–liquid equilibrium of monoethanolamine/ piperazine/water at 35–70°C. The University of Texas at Austin, 134.
- Meng, X., Ballerat-Busserolles, K., Husson, P., Andanson, J.M., 2016. Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent. *New Journal of Chemistry* 40, 4492–4499. <https://doi.org/10.1039/c5nj02677f>
- Mokbel, I., 1993. Mesure des tensions de vapeur entre 10-3 et 1400 mmHg par la méthode statique : amélioration d'un appareil de mesure existant : étude de composés purs et de deux systèmes binaires. Université Claude Bernard Lyon 1.
- Shen, K.-P., Li, M.-H., 1992. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* 37, 96–100. <https://doi.org/10.1021/je00005a025>
- Su, W.C., Wong, D.S.H., Li, M.H., 2009. Effect of Water on Solubility of Carbon Dioxide in (Aminomethanamide + 2-Hydroxy- *N*, *N*, *N* -trimethylethanaminium Chloride). *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, 1951–1955. <https://doi.org/10.1021/je900078k>

CHAPITRE III

Modélisation thermodynamique

III.1 Introduction :

L'absorption des gaz acides par les solutions d'alcanolamines produit des espèces ioniques, ce qui rend leur calcul d'équilibre liquide-vapeur "rigoureux" très complexe et nécessite des modèles thermodynamiques sophistiqués. Les modèles proposés dans la littérature pour les systèmes [CO₂-H₂O-amine] peuvent être classés en deux catégories : modèles semi-empiriques et modèles « rigoureux ».

Les modèles semi-empiriques corréleront assez bien les données expérimentales et leur utilisation est simple. Ces modèles supposent des phases liquide et vapeur idéales, c'est-à-dire que les coefficients d'activité de toutes les espèces présentes dans les réactions d'équilibre sont supposés être égaux à l'unité. Les constantes d'équilibre de la réaction entre l'amine et le CO₂ sont généralement traitées comme des paramètres ajustables sur la base des données expérimentales de solubilité.

Les modèles « rigoureux » relatifs à l'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines décrits dans la bibliographie sont généralement basés sur une approche dite « $\gamma - \varphi$ ». Les coefficients d'activité (γ) de la phase liquide sont calculés à partir de la théorie de Debye-Hückel (Hückel, 1924). Les coefficients de fugacité (φ) de la phase vapeur sont calculés par une équation d'état type viriel, cubique... Ces modèles conduisent habituellement à une bonne représentation des données d'équilibre et permettent la spéciation des espèces chimiques présentes à l'équilibre. Cependant un modèle rigoureux (tel que NRTL électrolyte par exemple) est à ce jour impossible à mettre en œuvre en milieu non aqueux suite à l'absence de nombreuses données nécessaires telles que la constante d'autoprotolyse, d'acidité... Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser les modèles semi-empiriques, modèles simples faisant appel à des réactions équilibrées bilan.

III.2 Modèles semi-empiriques des isothermes d'absorption du CO₂

Le modèle le plus connu de cette catégorie est celui de Kent-Eisenberg (Kent and Eisenberg, 1976), qui a d'abord été utilisé pour le captage du CO₂ et du H₂S dans MEA et DEA, puis par d'autres auteurs pour le captage des gaz acides dans la MDEA (Jou et al., 1982). Ces modèles semi-empiriques ont continué à être utilisés : le modèle de (Posey et al., 1996), utilisé pour le captage du CO₂ et du H₂S dans la DEA et la MDEA a été étendu par (Gabrielsen et al., 2005) aux trois classes d'amines en ne considérant que les réactions prépondérantes de formation de carbamates dans le cas des amines primaires et secondaires et celles d'un sel d'ammonium

dans le cas des amines tertiaires. Les autres espèces sont négligées (OH^- , CO_3^{2-} ...). Ce modèle sera décrit plus loin dans le rapport.

Un modèle modifié de Kent-Eisenberg (Jahangiri et al., 2014) a également été utilisé pour la modélisation de la solubilité du CO_2 dans le 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP).

Les principales faiblesses de ces modèles sont les suivantes: l'ajustement n'est bon que dans une plage de taux de charge limitée, l'extrapolation en dehors de la plage d'ajustement n'est pas possible, et son extension aux mélanges de gaz acides est peu fiable.

III.3 Modélisation des systèmes non aqueux, en milieu SEP

Afin d'éviter une modélisation purement empirique qui ne conduirait qu'à des paramètres sans aucune signification physique (pas de possibilité par exemple d'obtenir les constantes d'équilibre ni évidemment les enthalpies de réactions), il est nécessaire en tout premier lieu d'identifier les réactions chimiques mises en jeu. Ces dernières sont évidemment dépendantes des espèces chimiques présentes dans le solvant, elles-mêmes sont dépendantes des propriétés du solvant. Si les paramètres acido-basiques, pouvoir de solvation, propriétés donneur ou accepteur de paires d'électrons, polarité... sont souvent bien connus en solution aqueuse, il n'en est pas de même pour les milieux non aqueux.

En conséquence, avant de passer à la modélisation thermodynamique proprement dite, il est nécessaire ;

1/ d'identifier la nature des espèces chargées présentes en solution dans l'Ethaline ou SEP.

2/ de définir les équilibres chimiques mis en jeu lors de la réaction entre le CO_2 et l'amine dissoute dans le SEP.

III.3.1 Espèces ioniques présentes dans l'Ethaline

Le solvant étudié est constitué de deux entités :

- La Choline, totalement ionisée : $\text{A}^- \text{C}^+$, est un solvant ionique susceptible d'établir des interactions électrostatiques coulombiennes très puissantes avec des solutés chargés.
- L'éthylène glycol (EG), comme tous les alcools, l'eau ..., est un solvant moléculaire ampholyte (BH) dont l'équilibre d'autoprotolyse est :



En assimilant les activités aux concentrations ($\gamma_i = 1$), la constante d'autoprotolyse K_i du solvant est donnée par la relation suivante comme dans le cas de l'eau :

$$K_i = [H_2B^+][B^-] \quad (\text{III-2})$$

$$pK_i = -\log K_i \quad (\text{III-3})$$

Dans le cas de l'éthanol par exemple $pK_i (25^\circ\text{C}) = 19$. Soit une constante d'autoprotolyse 10^5 fois plus faible que celle de l'eau. Le pK_i de l'EG n'est pas connu, mais vraisemblablement plus élevé que celui de l'éthanol.

Les solvants ampholytes peuvent dissoudre les sels $A^- C^+$ (en l'occurrence les carbamates dans le cas de ce travail) sous diverses formes solvatées pouvant coexister (Figure III-1) : paires d'ions solvatées (A^- , C^+) (a), ions libres solvatés (d) et espèces intermédiaires (b, c).

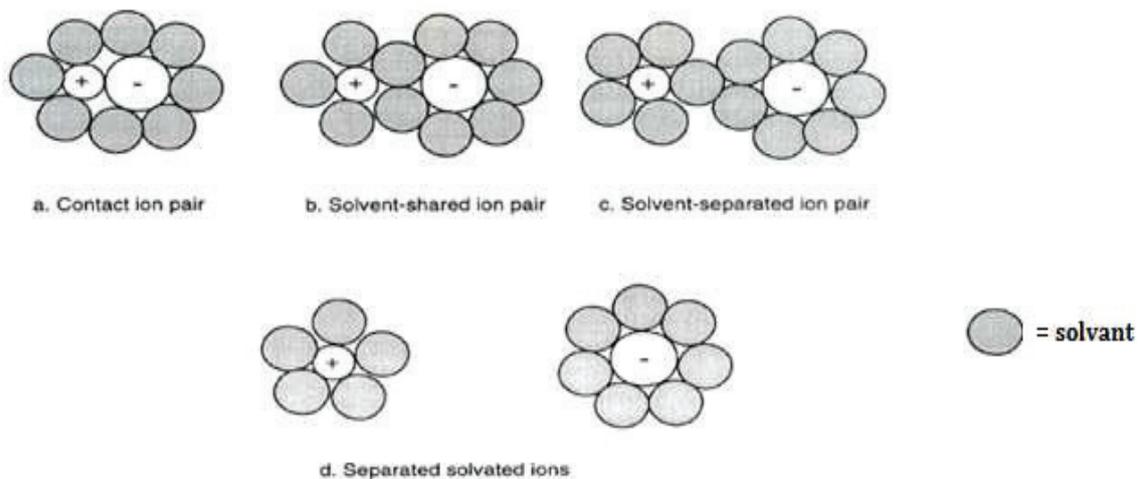


Figure III-1 : Espèces chargées susceptibles d'être présentes en milieu non aqueux : (a) paires d'ions solvatées; (b) couche de solvant unique entre les ions ; (c) double couche de solvant entre les ions ; (d) ions libres solvatés,(Chipperfield, 1999).

Les proportions de ces espèces dépendent de plusieurs paramètres (constante diélectrique du solvant, rayon et charge des ions, température, interactions soluté-solvant...). Cependant la valeur de la constante diélectrique a une influence prépondérante.

En première approximation lorsque le solvant a une constante diélectrique ϵ_r supérieure à 40, les ions solvatés libres prédominent. Inversement si ϵ_r est inférieure à 10 environ, c'est la paire d'ions solvatée (A^- , C^+)_{sol} qui est majoritaire.

Dans notre cas le solvant est un mélange d'éthylène glycol et de chlorure de choline. La constante diélectrique de cette dernière est inconnue, mais probablement très faible comme la plupart des espèces ioniques (exemple ϵ_{rKCl} (température ambiante) = 4.86). Celle du EG à 25°C a comme valeur ($\epsilon_r(25^\circ\text{C}) = 37.7$). La constante diélectrique qui résulte du mélange des deux constituants du solvant est probablement inférieure à 40 et devrait conduire à la coexistence des espèces libres et appariées.

Dans un modèle simplifié nous considérons que les paires d'ions solvatées sont en équilibre avec les ions solvatés libres (on néglige les espèces intermédiaires b, c, Figure III-1) :

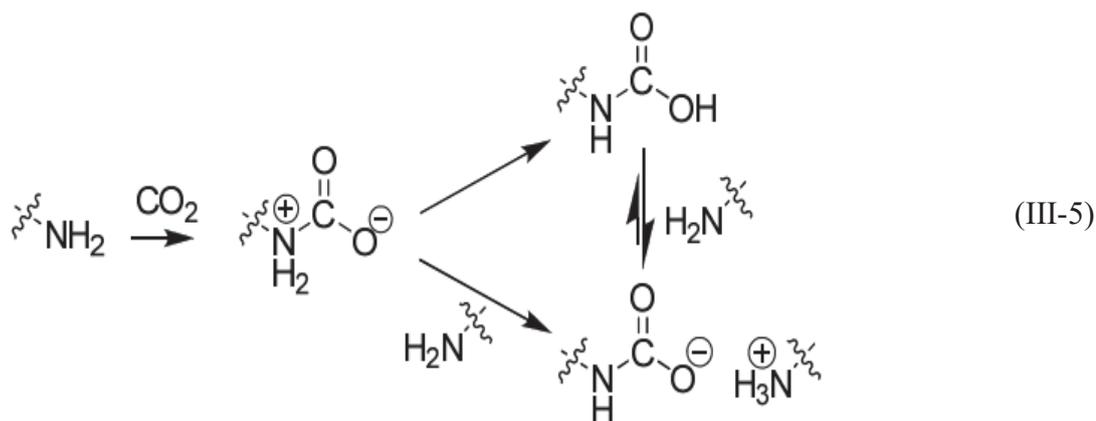


La tendance à la dissociation de la paire d'ion est compensée par l'attraction électrostatique entre les ions solvatés libres.

Il est cependant raisonnable d'admettre que la présence de la choline, établissant des interactions coulombiennes fortes avec les ions solvatés libres (notamment les ions carbamates) déplace l'équilibre (III-4) dans le sens de la dissociation favorisant ainsi la prédominance des ions libres solvatés A_{sol}^- et C_{sol}^+ . C'est ce que nous admettons dans les modèles qui suivent.

III.3.2 Espèces présentes lors du captage du CO₂ par une amine primaire ou secondaire en solution non aqueuse

Kortunov et al.(2015) ont étudié le mécanisme de la réaction en milieu non aqueux des amines primaires et secondaires avec le CO₂ par RMN du ¹H et du C¹³. Les auteurs ont confirmé que le mécanisme communément admis en milieu aqueux, pouvait être appliqué en milieu non aqueux avec cependant une différence au niveau de la stabilité de l'acide carbamique formé intermédiairement (III-5)



La fonction amine nucléophile attaque le carbone du CO_2 pour former la paire d'ion (zwitterion) instable (Robinson et al., 2012), qui se stabilise par transfert de proton en acide carbamique. En milieu aqueux l'acide carbamique $\text{R}_1\text{R}_2\text{-NCOOH}$ est rapidement déprotoné par une seconde molécule d'amine pour former le carbamate d'ammonium $\text{R}_1\text{R}_2\text{-NCOO}^-$, R_1NH_3^+ . Cependant en milieu non aqueux un acide carbamique suffisamment stable peut se former. Acide carbamique et carbamate d'ammonium peuvent alors coexister à l'équilibre chimique, les proportions relatives dépendent de nombreux paramètres (concentration, structure moléculaire de l'amine, nature du solvant, température, pression partielle en CO_2 ...). Par exemple dans le cas du 2-éthoxyéthylamine (EEA) et du 3-Aminopropionitrile (APN) en solvant diméthylsulfoxyde (DMSO), Robinson et al. (2012) ont montré que l'acide carbamique est présent à 75% environ à l'équilibre chimique.

Remarque : En milieu non aqueux dans le cas favorable où l'acide carbamique prédomine le ratio CO_2 /concentration initiale en amine peut atteindre la valeur 1 pour les amines primaires et secondaires contre 0.5 en milieu aqueux, ce qui présente un avantage lors du captage du CO_2 . De plus, suite à la faible stabilité thermodynamique de l'acide carbamique, la régénération du CO_2 par chauffage nécessite moins d'énergie que dans le cas des carbamates entraînant ainsi une économie énergétique.

III.3.3 Mécanismes de réaction du CO_2 dans les solutions (MEA ou DEA)/Ethaline

Suite à l'absence de données spectrales RMN des mélanges CO_2 /amines dans l'éthaline, nous n'avons pas d'information sur les proportions relatives carbamate / acide carbamique.

Cependant la similitude des isothermes d'absorption de la MEA et DEA en milieu aqueux et dans l'éthaline nous conduit à supposer que lors de la réaction d'absorption la forme carbamate d'ammonium est majoritaire devant celle de l'acide carbamique, (Figure III-2 et Figure III-3).

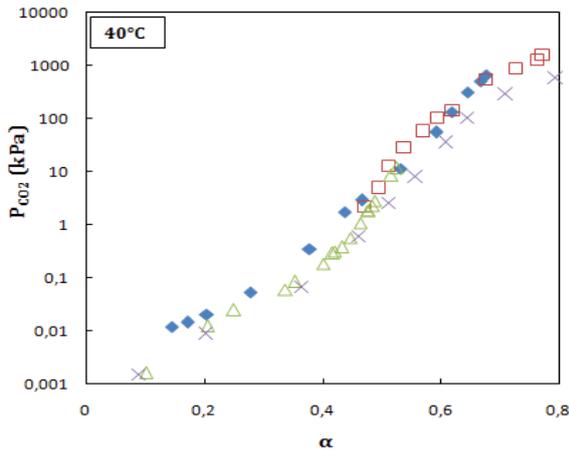


Figure III-2 : Comparaison de la solubilité du CO₂ à 40 et 60°C dans la MEA en milieu aqueux : (×), (Jou et al., 1995) ; (□), Shen and Li (1992) ; (Δ), Aronu et al. (2011), (♦), non aqueux (éthaline) ce travail.

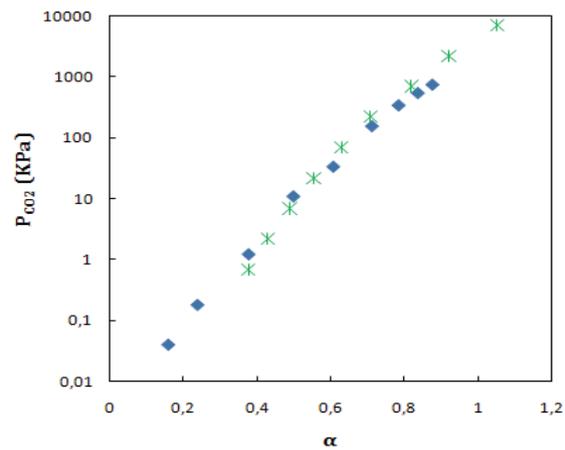
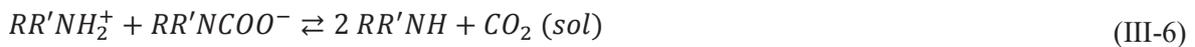


Figure III-3 : Comparaison de la solubilité du CO₂ à 25°C dans la DEA en milieu aqueux : (*), Lee et al. (1972) ; (♦), non aqueux (éthaline) ce travail ;

De plus, suite aux interactions électrostatiques importantes dues à la choline, les ions libres du carbamate d'ammonium sont considérés prépondérants devant la forme appariée. L'équilibre chimique de réaction entre le CO₂ et l'amine (MEA, DEA) en solution dans l'éthaline peut donc s'écrire comme en solution aqueuse selon la réaction bilan suivante (écrite dans le sens de la désorption du CO₂) :



Les modèles semi-empiriques établis dans le cas des solutions aqueuses sont ainsi transposables en milieu éthaline.

En négligeant les coefficients d'activité, la constante d'équilibre K'_{CO_2} de la réaction est :

$$K'_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{sol} [RR'NH]^2}{[RR'NH_2^+][RR'NCOO^-]} \quad (III-7)$$

$[CO_2]_{sol}$ représente la concentration en CO₂ moléculaire à l'équilibre dans la solution.

Le pK_i d'autoprotolyse particulièrement élevé des solvants à fonction alcool (EG dans notre cas) combiné à une faible constante diélectrique entraîne deux conséquences :

- 1) La concentration des ions H_2B^+ et B^- issus de l'équilibre d'autoprotolyse du EG est négligeable devant celle des autres espèces ioniques.
- 2) Le pouvoir ionisant de tels solvants est très faible conduisant ainsi à une quasi absence d'ionisation du CO_2 moléculaire (donc espèce ionique correspondant au bicarbonate des solutions aqueuses négligée).

De plus, la pression partielle de CO_2 lors de nos expérimentations est relativement faible dans le domaine chimique ($1 \text{ Pa} \leq P \leq 50 \text{ kPa}$), ce qui entraîne de faibles concentrations en CO_2 moléculaire dissout. L'utilisation du modèle de (Gabrielsen et al., 2005) se justifie dans le cas de l'éthaline puisque on retrouve les différentes hypothèses et simplifications émises par les auteurs. Ils ont étudié l'amine en solution aqueuse et lors des bilans molaires et électroneutralité, le CO_2 moléculaire, H_2CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_3O^+ et OH^- sont négligeables.

D'où les bilans suivants :

- Bilan matière sur le CO_2

$$[CO_2]_T = [CO_2]_{sol} + [RR'NCOO^-] \quad (\text{III-8})$$

Soit compte tenu des approximations :

$$[CO_2]_T \approx [RR'NCOO^-] \quad (\text{III-9})$$

- Bilan matière en amine (a_0 = concentration initiale en amine) :

$$a_0 = [RR'NH] + [RR'NH_2^+] + [RR'NCOO^-] \quad (\text{III-10})$$

- Electroneutralité en tenant compte des hypothèses simplificatrices :

$$[RR'NH_2^+] = [RR'NCOO^-] \quad (\text{III-11})$$

- Il est habituel de définir le taux de charge α par la relation :

$$\alpha = \frac{[CO_2]_T}{a_0} \approx \frac{[RR'NCOO^-]}{a_0} \quad (\text{III-12})$$

Soit :

$$[RR'NCOO^-] = [RR'NH_2^+] = a_0\alpha \quad (\text{III-13})$$

On en déduit (relation (III-10) et (III-13)) :

$$[RR'NH] = a_0(1 - 2\alpha) \quad (\text{III-14})$$

Les relations (III-13) et (III-14) permettent d'écrire la constante d'équilibre sous la forme :

$$K'_{CO_2} = [CO_2]_{sol} \frac{(1 - 2\alpha)^2}{\alpha^2} \quad (\text{III-15})$$

On en déduit :

$$[CO_2]_{sol} = K'_{CO_2} \frac{\alpha^2}{(1 - 2\alpha)^2} \quad (\text{III-16})$$

On suppose que le CO₂ solvaté obéit à la loi de Henry et on admet comme l'on fait (Sartori and Savage, 1983) puis (Gabrielsen et al., 2005) que la constante de Henry du CO₂ en solution d'amine $K_{H\ CO_2}$ est égale à celle de l'eau pure (indépendante donc de la charge ionique):

$$P_{CO_2} = K_{H\ CO_2} [CO_2]_{sol} \quad (\text{III-17})$$

Les relations (III-16) et (III-17) conduisent à l'expression suivante pour la pression partielle en CO₂ (isotherme d'absorption) :

$$\boxed{P_{CO_2} = K_{CO_2} \frac{\alpha^2}{(1 - 2\alpha)^2}} \quad (\text{III-18})$$

La constante K_{CO_2} combine la constante d'équilibre chimique K'_{CO_2} et la constante de Henry :

$$K_{CO_2} = K'_{CO_2} K_{H\ CO_2} \quad (\text{III-19})$$

Nous remarquons que, comme en milieu aqueux, l'isotherme d'absorption est indépendante de la concentration initiale en amine.

III.3.4 Mécanismes de réaction du CO₂ dans la MDEA (amine tertiaire) /Éthaline

Dans le cas de la MDEA les isothermes d'absorption en milieu aqueux et non aqueux (Figure III-4) ne se superposent pas mais leur "allure" est semblable : en milieu éthaline l'isotherme d'absorption est décalée vers des taux de charge plus faibles qu'en milieu aqueux.

Nous avons fait l'hypothèse que le décalage des isothermes d'absorption en fonction de la nature du solvant est majoritairement dû à des constantes d'équilibre différentes selon le milieu et non à des mécanismes de réaction différents, ceci nous conduit à appliquer pour la MDEA également le modèle établi par (Gabrielsen et al., 2005) pour un milieu aqueux.

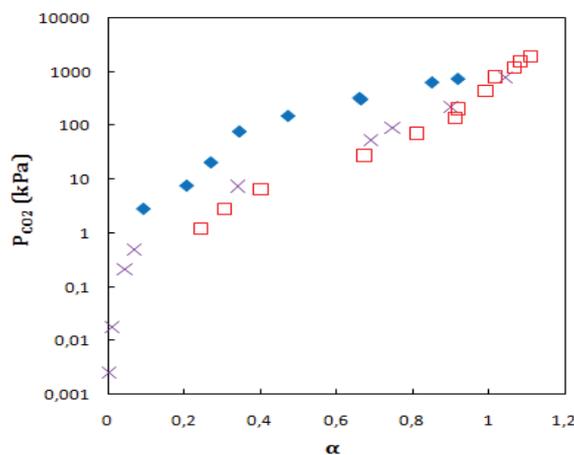
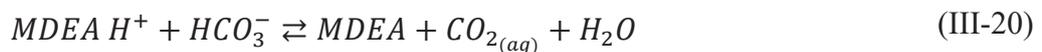


Figure III-4: Comparaison de la solubilité du CO₂ à 40°C dans la MDEA en milieu aqueux : (×), (F.-Y. Jou et al., 1994); (□), Shen and Li (1992); (♦) non aqueux (éthaline) ce travail.

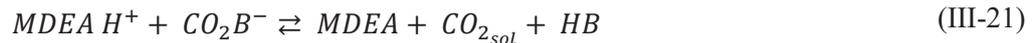
Il est communément admis que l'absorption du CO₂ par la MDEA en milieu aqueux se fait selon la réaction chimique bilan équilibrée suivante (écrite dans le sens de la désorption du CO₂) :



Une mole d'eau participe donc à la réaction chimique. L'absorption du CO₂ par la MDEA en milieu non aqueux (éthanol) a été étudiée par (Kierzkowska-Pawlak and Zarzycki, 2002). En l'absence d'eau les auteurs attendaient une absorption limitée du CO₂ régie par la loi de Henry (physisorption). En fait les auteurs ont observé une solubilité du CO₂ beaucoup plus importante que celle de N₂O dans les mêmes conditions expérimentales. N₂O est soumis sans aucun doute possible à une simple absorption physique. Les auteurs attribuent cette solubilité

élevée du CO_2 à des interactions "additionnelles" dues à des liaisons hydrogène avec le solvant et évoquent également une interaction possible de l'atome d'azote de la fonction amine avec le CO_2 .

N'étant pas convaincu par les explications de ces auteurs, par analogie avec la réaction ayant lieu en milieu aqueux, nous proposons la réaction équilibrée bilan suivante (HB = éthylène glycol, EG) :



L'éthylène glycol est un solvant amphiprotique (comme l'eau) que nous représentons par la formule simplifiée HB. CO_2B^- est l'ion formé en milieu non aqueux correspondant à l'ion bicarbonate des milieux aqueux. Pour les mêmes raisons que dans le cas de la MEA et DEA, nous considérons que les espèces chargées se trouvent majoritairement sous forme libre solvatée. Dans ces conditions la constante d'équilibre K'_{CO_2} de la réaction s'écrit en négligeant les coefficients d'activité :

$$K'_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{MDEA}][\text{CO}_2]_{\text{sol}}}{[\text{MDEAH}^+][\text{CO}_2\text{B}^-]} \quad (\text{III-22})$$

Selon le même cheminement que dans le cas de la MEA/DEA et avec les mêmes hypothèses simplificatrices on obtient la relation suivante:

$$P_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \frac{\alpha^2}{a_0 (1 - \alpha)} \quad (\text{III-23})$$

Comme en milieu aqueux et contrairement au cas des amines primaires et secondaires, l'isotherme d'absorption des amines tertiaires dépend de la concentration initiale en amine, a_0 .

III.3.5 Influence de la température et du taux de charge sur la constante d'équilibre, Modèle de Gabrielsen et al. (2005)

La constante d'équilibre K_{CO_2} pour les trois classes d'amine est représentée selon la relation suivante proposée par Gabrielsen et al.(2005):

$$\ln K_{CO_2} = A + \frac{B}{T} + C a_0 \alpha + D \sqrt{\alpha} a_0 \quad (\text{III-24})$$

K_{CO_2} a été régressée sur nos données expérimentales (P_{CO_2} , T , α).

Les deux premiers paramètres A et B prennent en compte l'influence de la température sur la constante d'équilibre. Le paramètre C introduit par Astarita (1967) permet une correction globale de non-idéalité. Le dernier paramètre D n'est nécessaire que lors de la modélisation des systèmes contenant la MDEA ou TMEDA.

Les résultats expérimentaux relatifs aux isothermes d'absorption ont été ajustés aux relations (III-18) et (III-23) respectivement pour la MEA / DEA et MDEA. La fonction objective suivante a été minimisée au moyen d'un solveur :

$$OBJ = \sum_{i=1}^{NP} \left(\ln \left(\frac{K_{CO_2 cal,i}}{K_{CO_2 exp,i}} \right) \right)^2 \quad (\text{III-25})$$

Avec :

- Pour la MEA et DEA :

$$\ln K_{CO_2 exp} = \ln \frac{P_{CO_2 exp} (1 - 2\alpha)^2}{\alpha^2} \quad (\text{III-26})$$

- Pour la MDEA et la TMEDA :

$$\ln K_{CO_2 exp} = \ln \frac{P_{CO_2 exp} a_0 (1 - \alpha)}{\alpha^2} \quad (\text{III-27})$$

III.4 Résultats de la modélisation des systèmes MEA (ou TMEDA)-H₂O-CO₂

III.4.1 Cas du système la MEA-H₂O-CO₂

L'absorption du CO₂ par MEA 30% massique en solution aqueuse ayant servi à valider le montage expérimental et ayant été utilisée par (Gabrielsen et al., 2005) pour la mise au point de leur modèle, il est intéressant de vérifier la procédure d'ajustement de nos données sur ce système.

L'ajustement des données expérimentales (P_{CO_2} , T , α) pour une concentration en MEA de $0.1121 \text{ mol. L}^{-1}$ (30% massique) conduit aux constantes d'équilibre chimique indiquées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24).

Mélange	Température (°C)	K_{CO_2}	$ \Delta P_{CO_2}/P $ (%)
MEA 30wt % + H ₂ O	25	0.015	20
	40	0.050	15
	60	0.305	27
	80	4.24	8

L'écart absolu moyen d'ajustement de P_{CO_2} :

$$\frac{\Delta P_{CO_2}}{P} (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=0}^n \left| \frac{P_{CO_2 \text{ modèle},i} - P_{CO_2 \text{ expérimentale},i}}{P_{CO_2 \text{ expérimentale},i}} \right| \quad (\text{III-28})$$

n = nombre de données expérimentales.

L'écart moyen d'ajustement de tous les systèmes et températures confondues est de 17.5%. Cet écart est dans l'ordre de grandeur de celui résultant de l'ajustement des données de (Jou et al. (1995) (14%) avec le même modèle. Les données de ces auteurs sont considérées comme fiables.

Les constantes d'ajustement sont données dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24).

	A	B	C	D
MEA 30wt%- H ₂ O -CO ₂	32.4	-10458	-5.98	0

La Figure III-5 montre que le modèle représente correctement les données expérimentales, en accord avec la bibliographie.

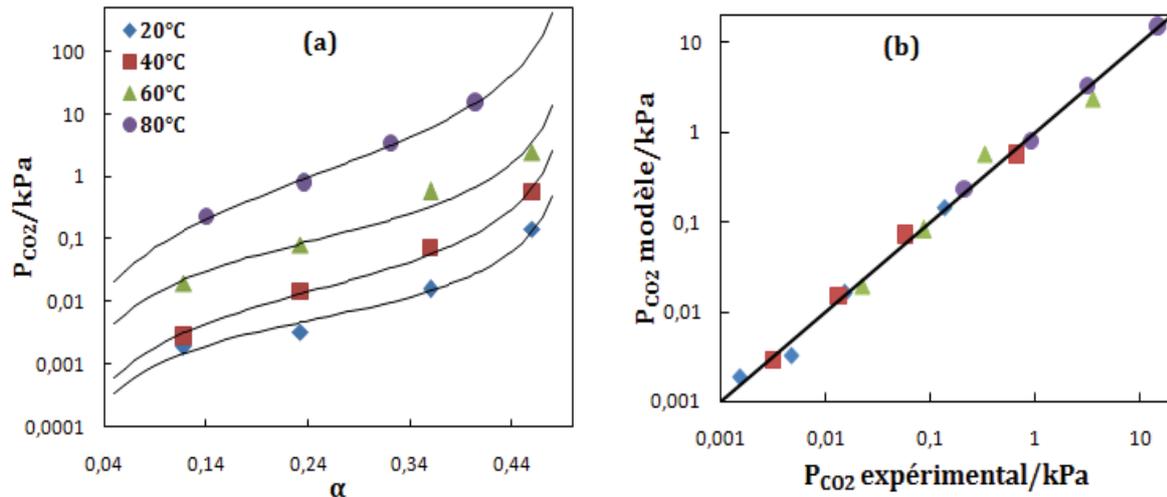


Figure III-5 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦, ■, ▲, ●) pour la solution aqueuse de MEA 30% massique, à différentes températures.

III.4.2 Cas de la TMEDA-H₂O-CO₂

La TMEDA est une diamine tertiaire dont les deux constantes d'acidité sont très différentes ($pK_{a1} = 8.9$, $pK_{a2} = 5.6$) par suite de la proximité des deux fonctions basiques (séparées par seulement 2 groupements CH₂). En effet lorsque le premier site aminé a été protoné, des effets électrostatiques et inductifs importants atténuent la basicité du deuxième site. Ces effets s'atténuent progressivement lorsque le nombre de carbone séparant les deux fonctions aminées augmente, pour disparaître à 6 groupements CH₂. En effet pour la N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,6-hexanediamine on a à 40°C : ($pK_{a1} = pK_{a2} = 9.4$) (El-Hadri, 2012). La conséquence est que la TMEDA se comporte vis-à-vis du CO₂ comme une monoamine car seul son pK_{a1} est supérieur à celui du CO₂ ($pK_a \text{ H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 6.3$).

Il en résulte que le modèle de Gabrielsen et al. (2005) établi pour une monoamine doit être pertinent pour la représentation de l'isotherme d'absorption du CO₂ par la TMEDA en milieu aqueux.

La relation (III-24) ajustée à nos résultats expérimentaux selon la procédure indiquée dans la sous-section III.3.5 conduit aux constantes d'équilibre données dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Valeurs des constantes d'équilibres et de l'écart absolu moyen d'ajustement des différents mélanges de TMEDA à différentes températures.

Mélange	Température (°C)	K_{CO_2}	$ \Delta P_{CO_2}/P $ (%)
TMEDA 10wt% +H ₂ O	20	3.83	8.4
	40	10.5	7.0
	60	28.7	1.2
	80	74.4	3.4
TMEDA 30wt%+H ₂ O	20	6.83	0.04
	40	23.3	0.04
	60	81.2	1.5
	80	153	0.05
TMEDA 50wt%+H ₂ O	20	19.3	9.3
	40	74.6	11
	60	204	7.2
	80	680	9.9

Les paramètres de lissage sont indiqués dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre de la TMEDA relation (III-24).

Mélange	A	B	C	D
TMEDA10wt%- H ₂ O	21.03	-5118	3.30	-5.9
TMEDA 30wt%- H ₂ O	24.47	-5361	4.50	-9.3
TMEDA 50wt%- H ₂ O	25.97	-6052	-4.00	-0.81

Les Figures III-6, III-7, III-8 permettent de comparer les pressions partielles de CO₂ expérimentales et calculées pour l'ensemble des résultats expérimentaux des systèmes CO₂-TMEDA-H₂O. Un bon accord entre le modèle thermodynamique et les points expérimentaux est observé pour la totalité des isothermes d'absorption.

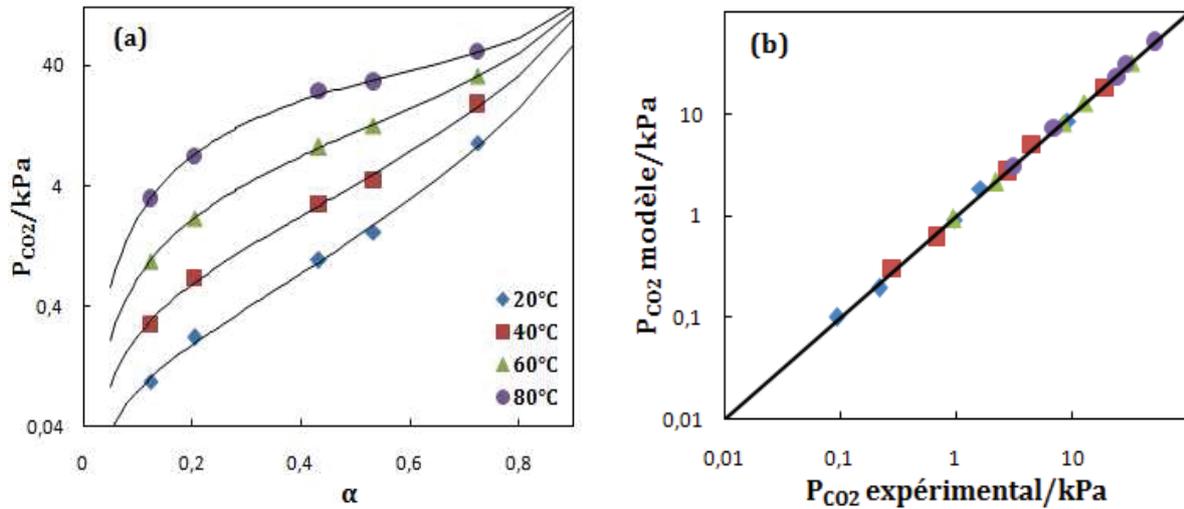


Figure III-6 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de TMEDA 10% massique, à différentes températures.

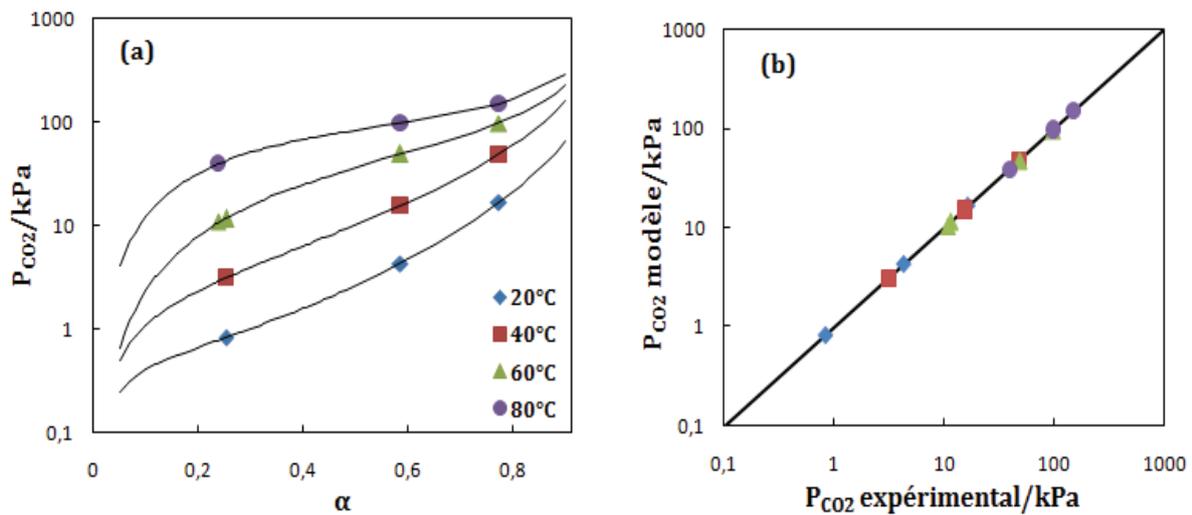


Figure III-7 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦,■,▲,●) pour la solution aqueuse de TMEDA 30% massique, à différentes températures.

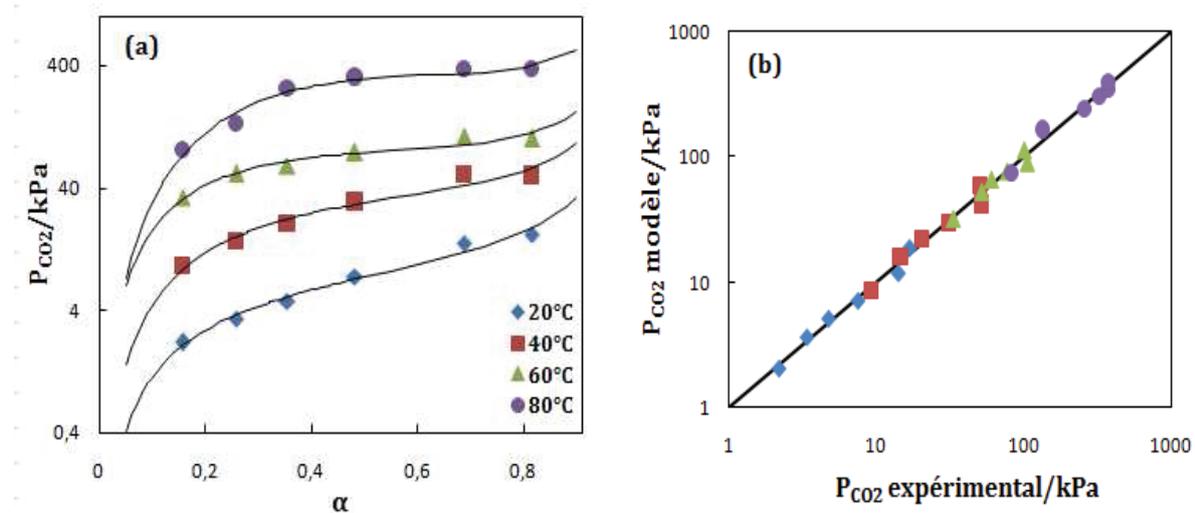


Figure III-8 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (\diamond , \square , \triangle , \bullet) pour la solution aqueuse de TMEDA 50% massique, à différentes températures.

III.5 Résultats de la modélisation des systèmes MEA(ou DEA ou MDEA)-SEP- CO_2

Les résultats d'ajustement des amines dans le SEP (éthaline) sont regroupés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Valeurs des constantes d'équilibres et de l'écart absolu moyen d'ajustement des différents mélanges à différentes températures.

Mélange	Température (°C)	K_{CO_2}	$ \Delta P_{CO_2}/P $ (%)
MEA 15wt%+ Ethaline	40	0.183	1.9
MEA 30wt%+Ethaline	25	0.046	22
	40	0.152	22
DEA 30wt%+ Ethaline	60	0.707	37
	25	0.687	12
MDEA 30wt%+ Ethaline	40	2.93	16
	60	14.5	21
MDEA 30wt%+ Ethaline	25	124	28
	40	252	26
	60	457	13

Les paramètres ajustés A, B, C et D de la relation (III-24) sont reportés dans le Tableau III-6, pour tous les systèmes étudiés dans le SEP.

Tableau III-6: Paramètres régressés pour la constante d'équilibre utilisée dans la relation (III-24).

		A	B	C	D
Dans l'éthaline	MEA30wt%-CO ₂	25.68	-8261	-3.71	0
	MEA15wt%-CO ₂	25.70	-8355	-2.40	0
	DEA 30wt%-CO ₂	29.18	-8655	-1.95	0
	MDEA 30wt%-CO ₂	16.57	-3687	-3.46	3.5

Les Figures III-9, III-10, III-11 et III-12 montrent que les deux modèles de (Gabrielsen et al., 2005) transposés aux solutions non aqueuses de MEA à 30% et 15% massique, DEA et MDEA à 30% massique représentent correctement nos données expérimentales à toutes les températures, justifiant ainsi nos hypothèses sur les espèces majoritaires (carbammates pour les amines primaires et secondaires majoritaires devant les acides carbamiques, ions solvatés libres prépondérants par rapport aux paires d'ions solvatés, ions d'autoprotolyse du solvant éthylène glycol en concentration négligeable).

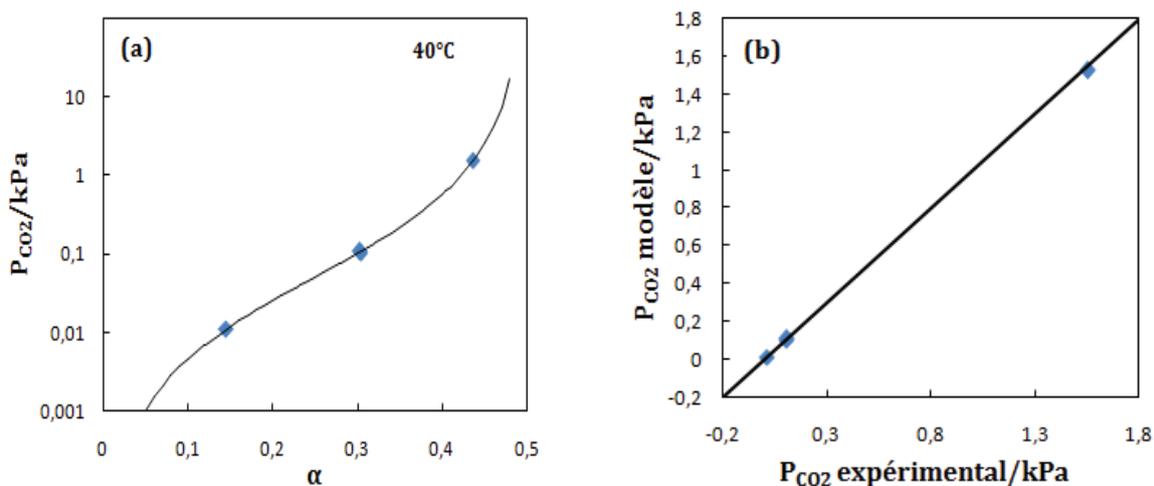


Figure III-9 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦) pour le mélange MEA15wt% à 40°C dans l'éthaline.

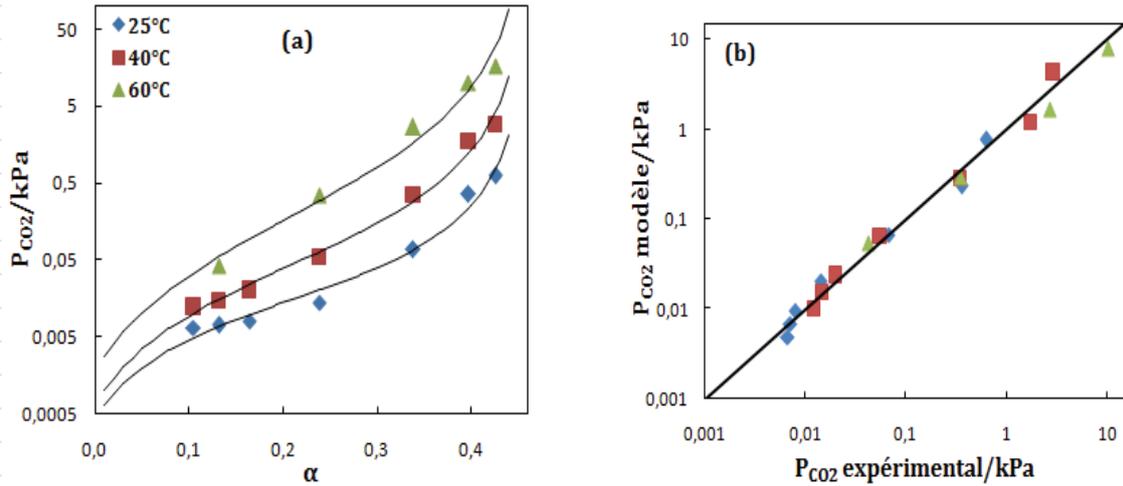


Figure III-10 (a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (\diamond , \square , \triangle) pour le mélange MEA 30wt%, à différentes températures dans l'éthaline.

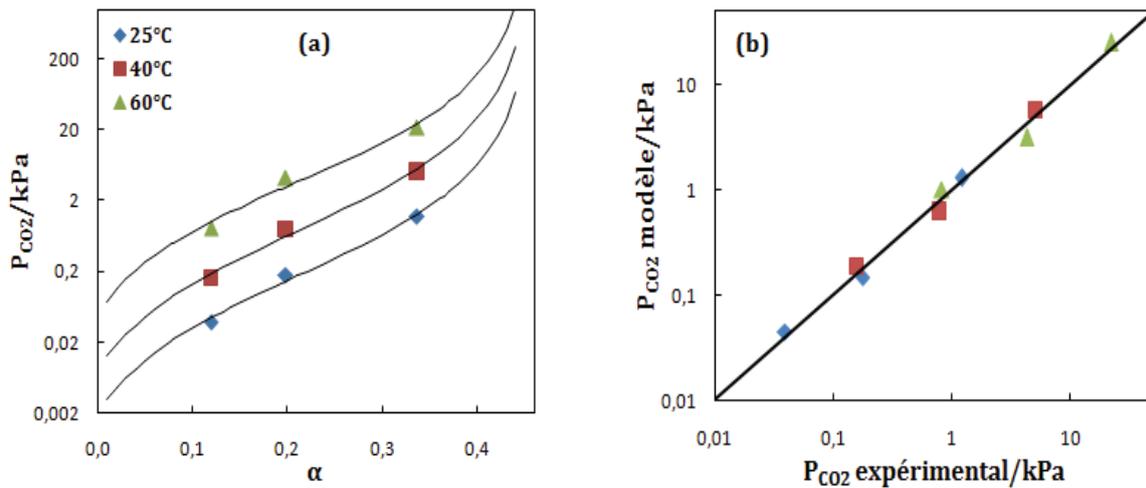


Figure III-11(a) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (\diamond , \square , \triangle) pour le mélange DEA 30wt%, à différentes températures dans l'éthaline.

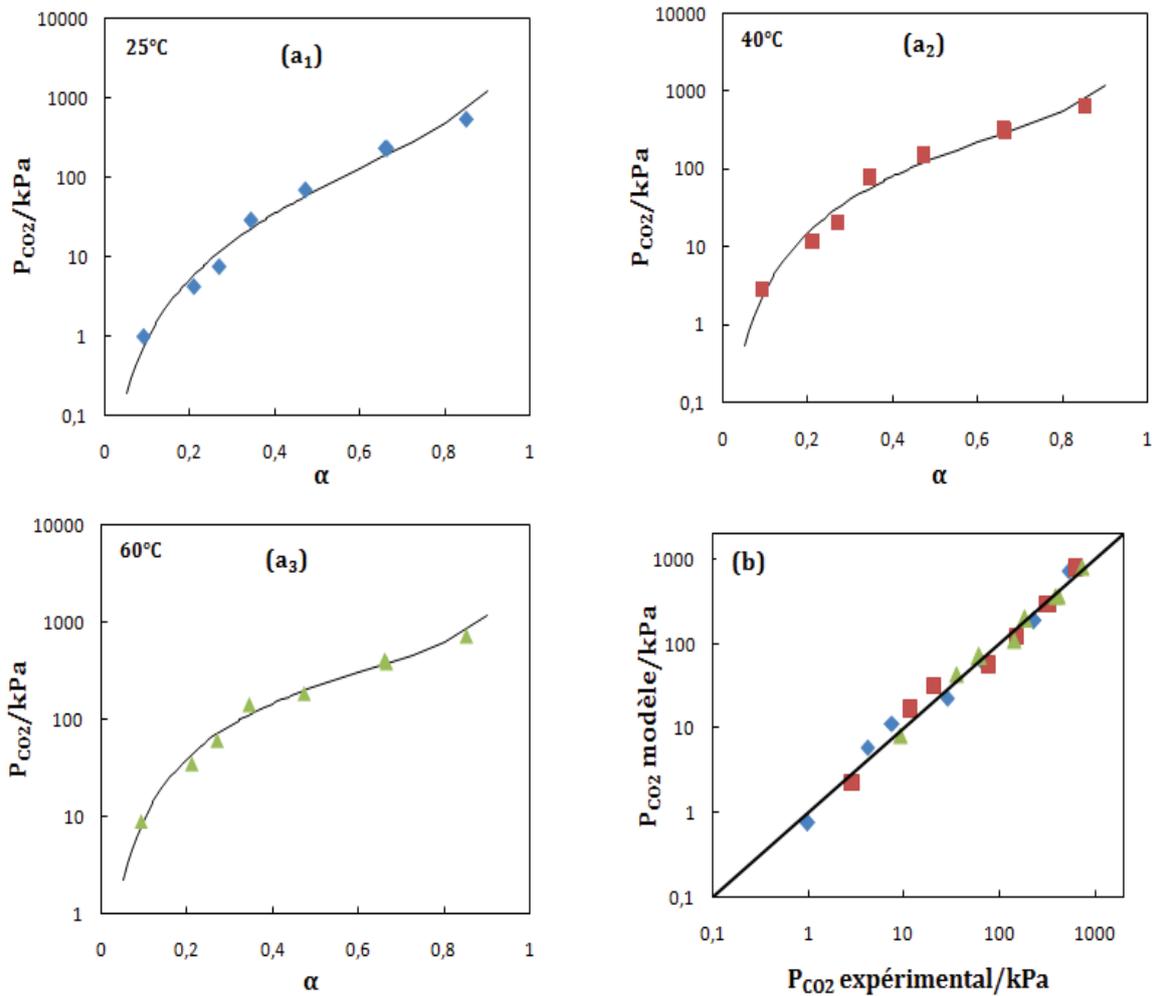


Figure III-12 (a₁, a₂, a₃) et (b): Comparaison des résultats issus du modèle (traits pleins) avec les données expérimentales (♦, ■, ▲) pour le mélange MDEA30wt%, à différentes températures dans l'éthaline.

III.5.1 Conclusion :

Bien que les deux modèles établis par Gabrielsen et al. (2005) ne prennent pas en compte les écarts à l'idéalité au moyen des coefficients d'activité, ils permettent une bonne représentation des équilibres en milieux aqueux et non aqueux au moyen d'une seule réaction chimique bilan.

Appliqué au cas de la MEA et DEA en solution aqueuse, le modèle permet une bonne représentation des données expérimentales dans le domaine $\alpha \in [0.02 - 0.48]$, soit l'essentiel du domaine d'absorption chimique. Cependant, à cause de la non-prise en compte de l'hydrolyse des carbamates aux forts taux de charge, des écarts de représentation apparaissent dans cette partie du domaine.

Comme en phase aqueuse, la pression partielle en CO_2 , P_{CO_2} , est indépendante de la concentration initiale en amine. De même, le modèle n'est valable que dans le domaine d'absorption chimique soit dans l'intervalle $\alpha \in]0 - 0.5[$.

Dans le cas de la MDEA la relation (III-23) conduit à une bonne corrélation des données expérimentales dans le domaine $\alpha \in [0.01 - 0.80]$. On a cependant une légère sous-estimation des pressions partielles en CO_2 aux faibles taux de charge et une surestimation modérée aux taux de charge élevés.

III.6 Enthalpie de réaction des systèmes aqueux et non aqueux CO_2 /amines

Il est important de connaître l'enthalpie de réaction (ΔH) du CO_2 avec les amines car cette grandeur affecte l'apport d'énergie dans l'unité de régénération des procédés industriels de captage du CO_2 et reflète la dépendance en température de la pression partielle de CO_2 . La réaction étant exothermique dans le sens de l'absorption du CO_2 , il en résulte que la température de l'unité d'absorption du CO_2 se stabilise au-dessus de la température ambiante (au voisinage de 40°C pour les procédés utilisant la MEA en milieu aqueux). Par contre dans le régénérateur, la libération du CO_2 étant endothermique, il est nécessaire d'effectuer un apport d'énergie.

Dans le cas particulier de l'utilisation de la MEA 30% massique en solution aqueuse dans un procédé de captage, l'énergie de régénération est de $3.8 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$ capté (De Oliveira, 2010) se répartissant comme suit :

- $1.8 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$ pour l'enthalpie de réaction,
- $1 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$ pour la chaleur sensible,
- $1 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$ pour l'énergie de stripping.

Cette énergie de régénération trop élevée, principalement due à l'enthalpie de réaction, rend le procédé de captage actuellement non rentable.

L'enthalpie de réaction se déduit de la modélisation des isothermes d'absorption par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{III-29})$$

ΔG est la variation d'énergie libre de la réaction, reliée à la constante d'équilibre K_{CO_2} par :

$$\Delta G = -RT \ln K_{CO_2} \quad (\text{III-30})$$

En supposant que K_{CO_2} soit peu affectée par la pression, la relation (III-31) peut être déduite de la dépendance de K_{CO_2} en fonction de la température (loi de Van't Hoff) :

$$\frac{d(\ln K_{CO_2})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (\text{III-31})$$

L'application de la loi de Van't Hoff (III-31) à la relation (III-24) permet de calculer l'enthalpie de réaction :

$$\Delta H = -BR \quad (\text{III-32})$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits.

III.6.1 Enthalpie de réaction des systèmes CO_2 /amines dans l'eau de la littérature

Le Tableau III-7 présente un résumé des précédents travaux permettant le calcul de la chaleur de réaction du CO_2 avec les solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA.

Tableau III-7: Travaux publiés relatifs à l'absorption du CO_2 par des solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA.

Amine	Auteur	Concentration de l'amine	T (°C)	P_{CO_2} (kPa)
MEA	(F. Y. Jou et al., 1994)	30wt%	25, 40, 80, 120	100-20000
	(Mathonat et al., 1998)	30wt%	40, 80, 120	2000, 5000, 10000
	(Carson et al., 2000)	10, 20, 30wt%	25	265
	(Kim and Svendsen, 2007)	30wt%	40, 80, 120	300
	(Arcis et al., 2011)	15, 30wt%	49.4, 99.8	200-5000

	(Gupta et al., 2013)	30wt%	0-100	-
	(Abdulkadir et al., 2014)	2, 3, 5M	40, 60, 80	100
DEA	(Kahrim and Mather, 1980)	2, 3.5, 5 M	25-75	100
	(J.L. Oscarson et al., 1989)	20, 35, 50wt%	26.7-126.7	87-1121
	(Oscarson et al., 2000)	20, 35, 50wt%	26.7, 76.7, 126.7	1380, 3450, 6900
MDEA	(Merkley et al., 1987)	20, 40, 60wt%	15.6, 60, 115.6, 148.9	156, 1121, 1466
	(F. Y. Jou et al., 1994)	30wt%	40, 60, 80, 100	100-20000
	(Mathonat et al., 1997)	30wt%	40, 80, 120	2000, 5000, 10000
	(Carson et al., 2000)	10, 20, 30wt%	25	265
	(Oscarson et al., 2000)	20, 35, 50wt%	26.7, 76.7, 126.7	1380, 3450, 6900
	(Kierzkowska-Pawlak, 2007)	10, 20, 30, 40wt%	20-60	100-300
	(Gupta et al., 2013)	30wt%	0-100	-

Selon les recherches de (Kim and Svendsen, 2007), l'enthalpie de réaction du CO₂ avec MEA 30% massique en solution aqueuse dépend fortement de la température, ΔH augmente en valeur absolue avec la température, passant par exemple de 83.6 à 156.3 kJ/mol_{CO₂} lorsque la température varie de 40°C à 120°C pour un $\alpha = 0.04$. Cependant, une relation inverse entre la chaleur d'absorption et le taux de charge α a été constatée pour des $\alpha \geq 0.5$.

Arcis et al. (2011) ont étudié l'enthalpie de réaction du CO_2 avec MEA en solution aqueuse à 15 et 30% massique. Les résultats ont montré que l'enthalpie est indépendante de la concentration de l'amine, ΔH s'est avérée constante pour les deux solutions (ΔH a été estimée à $-88 \pm 2 \text{ kJ / mol}_{\text{CO}_2}$ et $-89 \pm 4 \text{ kJ / mol}_{\text{CO}_2}$ pour les solutions de MEA à 15 et 30wt% respectivement).

Dans les solutions aqueuses de MEA et DEA l'enthalpie d'absorption du CO_2 est indépendante de la pression mais dépend linéairement de la température (Carson et al., 2000; J.L. Oscarson et al., 1989).

Kierzkowska-Pawlak (2007) a montré que l'enthalpie d'absorption du CO_2 dans l'amine tertiaire MDEA en solution aqueuse s'est révélée indépendante de la pression, mais dépendante linéairement de la température et de la concentration en amine (contrairement à MEA et DEA).

III.6.2 Calcul des enthalpies de réaction des systèmes CO_2 /amines en solution aqueuse à partir des données expérimentales

Les réactions ((III-6), (III-20)) entre le CO_2 et les amines ayant été écrites dans le sens de la désorption du CO_2 , la relation (III-32) conduit à des enthalpies de réaction positives. En raisonnant en enthalpie d'absorption du CO_2 , comme l'ont fait la plupart des auteurs, on obtient des valeurs négatives représentées dans les Tableaux III-8 et III-9, on peut estimer à 5% l'incertitude sur l'enthalpie d'absorption.

Dans les analyses qui suivent nous raisonnons sur la valeur absolue de l'enthalpie d'absorption/désorption.

On observe que l'enthalpie d'absorption de la TMEDA augmente avec la concentration en amine et qu'elle est deux fois plus faible que celle de la MEA (pour la même concentration). Il en résulte que la dissociation du sel d'ammonium formé avec la TMEDA lors de l'absorption du CO_2 nécessite moins d'énergie que celle des carbamates formés avec la MEA (d'où économie d'énergie dans le régénérateur).

Tableau III-8: Enthalpies d'absorption du CO₂ calculées pour les mélanges étudiées.

Système	ΔH_{Abs} (kJ mol ⁻¹)
MEA 30wt% + H ₂ O	-87.0
TMEDA 10wt%+ H ₂ O	-42.6
TMEDA 30wt%+ H ₂ O	-44.6
TMEDA 50wt%+ H ₂ O	-50.4

III.6.3 Calcul des enthalpies de réaction des systèmes CO₂/amines dans l'éthaline à partir des données expérimentales-Comparaison à celles de l'eau

On peut remarquer (Tableau III-9) que l'enthalpie d'absorption du CO₂ par la MEA en milieu éthaline est indépendante de la concentration initiale en amine (comme en milieu aqueux).

Tableau III-9: Enthalpies d'absorption du CO₂ calculées pour les mélanges étudiées.

Système	ΔH (kJ mol ⁻¹)
MEA15wt% + Ethaline	-69.5
MEA 30wt% + Ethaline	-68.7
DEA 30wt% + Ethaline	-72.0
MDEA30wt%+ Ethaline	-30.7

Les Tableaux III-10, III-11 et III-12 permettent une comparaison entre les valeurs de ΔH d'absorption du CO₂ dans MEA30wt%, DEA 30wt% et MDEA 30wt% respectivement, en solution éthaline avec celles des mêmes alcanolamines en solutions aqueuses rapportées par différentes sources bibliographiques dans des conditions (T, P, α).

Tableau III-10: Enthalpies d'absorption du CO₂ dans MEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature.

ΔH (kJ mol ⁻¹)						
MEA + Ethaline	MEA + H ₂ O					
Ce travail	Ce travail	Données de la littérature				
-68.7	-87.0	-81/-90 ^{*a}	-90 ^{*b}	-82 ^{*c}	-84/-93 ^{*d}	-95 ^{*e}

^{*a} (Mathonat et al., 1998), ^{*b}(F. Y. Jou et al., 1994), ^{*c}(Carson et al., 2000), ^{*d}(Kim and Svendsen, 2007)

^{*e}(Gupta et al., 2013).

Tableau III-11: Enthalpies d'absorption du CO₂ dans DEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature.

ΔH (kJ mol ⁻¹)		
DEA + Ethaline	DEA + H ₂ O	
Ce travail	(Carson et al., 2000)	(Kahrim and Mather, 1980)
-72.0	-69.9 / -71.15	-55.1 / -74.6

Tableau III-12: Enthalpies d'absorption du CO₂ dans MDEA 30wt% en mélange aqueux et non aqueux (Ethaline), comparaison avec la littérature.

ΔH (kJ mol ⁻¹)					
MDEA + Ethaline	MDEA + H ₂ O				
Ce travail	Données de la littérature				
-30.7	-49/-55 ^{*a}	-48.8 ^{*b}	-49 ^{*c}	-49.8/ -58.4 ^{*d}	-40.7/-47.22 ^{*e}

^{*a} (Mathonat et al., 1997), ^{*b}(F. Y. Jou et al., 1994), ^{*c}(Carson et al., 2000), ^{*d} (Kierzkowska-Pawlak, 2007), ^{*e} (Gupta et al., 2013).

On peut observer (Tableau III-10) que l'enthalpie d'absorption du CO₂ par la MEA (30wt%) en solution dans l'éthaline est nettement inférieure à celle de la MEA en milieu aqueux. L'utilisation de la MEA en milieu éthaline permettrait une économie énergétique dans le régénérateur de l'ordre de 20% sur l'enthalpie de réaction. En ce qui concerne la DEA (Tableau III-11) la nature du solvant n'a pas un effet significatif sur l'enthalpie d'absorption du CO₂. Par contre dans le cas de la MDEA (Tableau III-12), la nature du solvant joue un rôle important sur l'enthalpie d'absorption du CO₂. En milieu éthaline la valeur est nettement plus faible qu'en milieu aqueux entraînant une économie possible dans le régénérateur de près de 40% sur l'enthalpie de réaction.

III.7 Corrélation de la volatilité de MEA et TMEDA en solution aqueuse en présence du CO₂

III.7.1 Relation empirique d'ajustement

(Xu, 2011) a étudié la volatilité (pression de vapeur) de la MEA et de la pipérazine (PZ) en solution aqueuse lors de l'absorption du CO₂ à l'aide d'une cellule d'équilibre couplée à un analyseur FTIR. Dans le cas de la MEA, l'auteur a développé une expression empirique mettant en corrélation la pression de vapeur de MEA (P_{MEA}), normalisée par la fraction molaire initiale en MEA (x_{MEA}), la température et le taux de charge (α). L'expression empirique est la suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{MEA}}{x_{MEA}}\right) = A + \frac{B}{T} + C * \frac{\alpha^2}{T} \quad (\text{III-33})$$

Avec :

$$A = 30.0,$$

$$B = -8153,$$

$$C = -2594.$$

Et ;

$$\alpha \in [0-0.5],$$

$$T \in [40-140],$$

$$x_{MEA} \in [0.059-0.165].$$

La base de données utilisée par Xu (2011) pour établir la relation (III-33) comporte ses données acquises (MEA étudiée entre 80 et 140°C) et celles publiées par (Hilliard, 2008) (MEA à 40 et 60°C).

Dans le cas de la pipérazine, amine tertiaire comme la TMEDA, l'expression empirique corrélant la volatilité de l'amine normalisée par la concentration initiale en phase aqueuse, la température et le taux de charge est la suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{PZ}}{x_{PZ}}\right) = A + B * \ln T + C * \alpha + D * \frac{\alpha^2}{T} \quad (\text{III-34})$$

Avec ;

$$A = -123,$$

$$B = 21.6,$$

$$C = 20.2,$$

$$D = -18174$$

Et ;

$$\alpha \in [0.25-0.4],$$

$$T \in [40-150],$$

$$x_{PZ} \in [0.078-0.169].$$

La base de données utilisée pour ajuster les paramètres de la relation (III-34) comporte celles acquises par l'auteur pour PZ de 11 molalité à 120 et 150°C et les valeurs publiées par Nguyen et al. (2010) (PZ 2-10m à 40 et 60°C). Dans le cas présent, l'ensemble des données s'est révélé cohérent.

Pour représenter les données expérimentales de la TMEDA, nous avons adopté la relation ((III-34), développée pour les diamines.

III.7.2 Cas de la MEA

L'ajustement des paramètres de la relation (III-33) sur nos données relatives à la MEA conduit aux valeurs indiquées dans le Tableau III-13 comportant également les paramètres publiés par Xu (2011).

Tableau III-13 : Paramètres régressés pour les pressions partielles de MEA, utilisés dans la relation(III-33).

	A	B	C
Xu (2011)	30.0	-8153	-2594
Ce travail	27,8	-7317	-2100

On observe (Figure III-13) que le modèle représente correctement nos données expérimentales. On observe également un bon accord avec les valeurs déduites des paramètres publiés par Xu (2011), Tableau III-13, pour les isothermes à 60 et 80°C (Figure III-13). Par contre à 40°C des écarts importants apparaissent aux taux de charge élevés. On retrouve ainsi le manque de cohérence signalé par l'auteur à cette température par rapport aux données de (Hilliard, 2008) à 40°C.

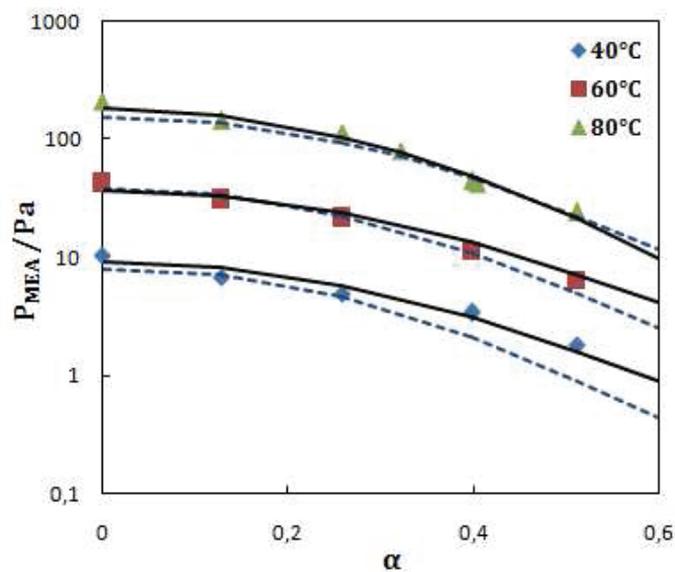


Figure III-13 : Volatilité de la MEA dans le mélange MEA 30wt% + H₂O + CO₂: (♦,■,▲), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (III-33); lignes en pointillé, utilisation des paramètres du modèle obtenus par (Xu, 2011).

III.7.3 Cas de la TMEDA

Nos résultats expérimentaux relatifs à la TMEDA ont été ajustés selon la relation (III-34) proposée par Xu (2011) pour la pipérazine. Les paramètres ainsi ajustés sont donnés dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : Paramètres régressés pour les pressions partielles de TMEDA, utilisés dans la relation (III-34).

	A	B	C	D
TMEDA 10wt%+ H ₂ O	-177.30	32.35	-2.39	-0.88
TMEDA 30wt%+ H ₂ O	-106.70	20.17	-0.90	-0.88
TMEDA 50wt%+ H ₂ O	-143.60	26.54	-1.33	-0.88

Les Figure III-14, III-15 et III-16 permettent de comparer nos données expérimentales aux valeurs issues de la corrélation. On vérifie ainsi leur cohérence. Le fait que la corrélation établie par Xu (2011) pour la pipérazine soit adaptée à la représentation de nos données concernant la TMEDA provient probablement de la similitude des propriétés de ces deux amines. En effet, il s'agit de deux diamines dont les caractéristiques acido-basiques sont très voisines (Tableau III-15).

Tableau III-15 : pKa des deux fonctions amine de TMEDA et de la pipérazine (El-Hadri, 2012).

	pKa ₁	pKa ₂
TMEDA	8.9	5.6
PZ	9.73	5.35

Leur pKa₁ est suffisamment basique pour réagir avec le CO₂ tandis que leur pKa₂, trop faible par rapport à celui du CO₂ (pKa CO₂ (aq) /HCO₃⁻ = 6.33) rend la deuxième fonction basique inactive.

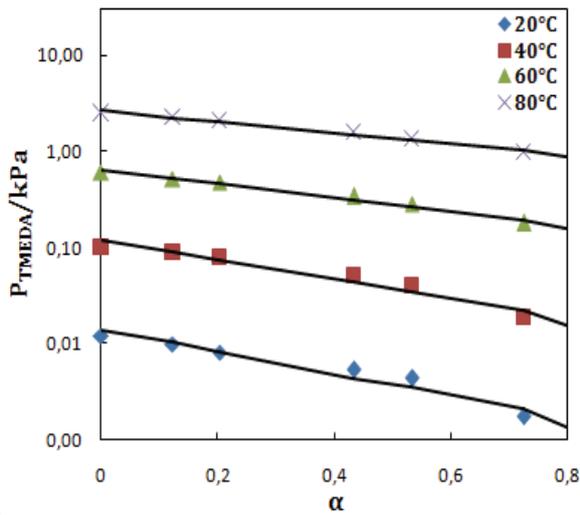


Figure III-14 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 10wt% + H₂O + CO₂: (♦, ■, ▲, ×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (III-34).

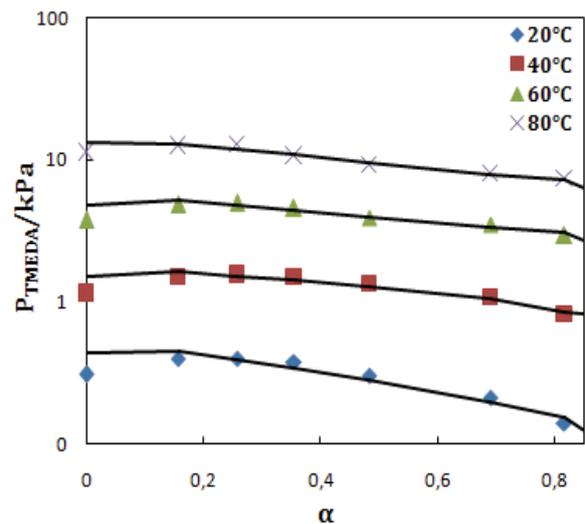


Figure III-15 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 50wt% + H₂O + CO₂: (♦, ■, ▲, ×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (III-34).

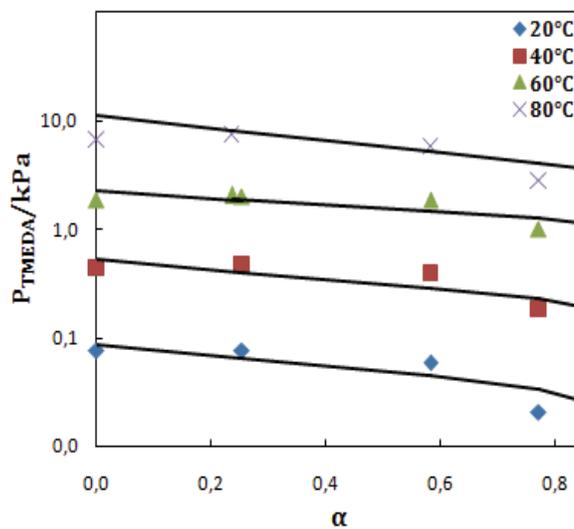


Figure III-16 : Volatilité de la TMEDA dans le mélange TMEDA 30wt% + H₂O + CO₂ : (♦, ■, ▲, ×), ce travail ; traits pleins, modèle ajusté sur nos points expérimentaux relation (III-34).

III.8 Modélisation des isothermes d'équilibres liquide-vapeur (VLE) des systèmes MEA+Eau et TMEDA+Eau

Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur (P, T et x) des systèmes aqueux d'amine MEA et TMEDA (sans CO₂) étudiés ont été modélisées en utilisant trois différents modèles thermodynamiques. Dans ce qui suit, nous rappelons les principales relations pour chacun de ces modèles.

III.8.1 Le modèle de WILSON

Le modèle proposé par Wilson (Wilson, 1964) est un modèle semi-théorique fondé sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory (Flory, 1942) permettant une bonne représentation des propriétés des mélanges, même dans le cas d'écarts importants avec l'idéalité.

La théorie de Flory et Huggins (Huggins, 1942, 1941) prend en compte les écarts à l'idéalité en phase liquide résultant d'un mélange de composés de nature chimique semblable mais n'ayant pas le même volume molaire.

Wilson a établi un modèle comportant quatre paramètres ajustables par système binaire (deux si on ne prend pas en compte leur dépendance en fonction de la température), en admettant que la théorie de Flory reste valable en présence d'interactions moléculaires.

Le modèle de Wilson permet une bonne représentation des énergies de Gibbs d'excès G^E pour les mélanges miscibles, tels que les solutions de composants polaires et de composés associables (alcools) dans des solvants non polaires.

L'expression du coefficient d'activité s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (\text{III-35})$$

Avec :

$$\Lambda = \frac{v_j^{0L}}{v_i^{0L}} \exp - \left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (\text{III-36})$$

$$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1 \quad (\text{III-37})$$

Où v_i^{0L} est le volume molaire liquide du constituant pur i.

λ_{ij} est un terme d'énergie d'interaction déterminé empiriquement, et en première approximation, indépendant de la température. Il caractérise les interactions entre les molécules i et j .

Pour les paramètres d'interaction binaire la formulation de Wilson est la suivante :

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^0 + \Lambda_{ij}^T T \quad (\text{III-38})$$

Λ_{ij}^0 et Λ_{ij}^T étant les paramètres d'interaction binaire.

Généralement, le modèle de Wilson permet de bonnes corrélations pour des systèmes polaires ou non polaires. Il a été utilisé dans un très grand nombre de cas avec succès, en particulier dans le domaine des équilibres liquide-vapeur. Cependant, en raison de sa formulation mathématique, le modèle de Wilson ne permet pas de représenter des équilibres liquide-liquide.

III.8.2 Le modèle NRTL

Le modèle semi-empirique NRTL (Non-RandomTwoLiquid) proposée par Renon et Prausnitz (Renon and Prausnitz, 1968), est basé sur la représentation en composition locale de l'énergie de Gibbs l'excès, G^E , des mélanges liquides. Ce modèle de coefficient d'activité est applicable aux systèmes complètement miscibles ainsi qu'aux systèmes partiellement miscibles. L'expression NRTL pour l'énergie de Gibbs est:

$$G^E = x_i x_j \left(\frac{\tau_{ji} G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right) \quad (\text{III-39})$$

Où :

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad R = 1.98 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{III-40})$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{III-41})$$

Et

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{III-42})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (\text{III-43})$$

Dans les relations (III-39)-(III-43), g_{ii} et g_{ij} sont les énergies des interactions entre les paires de composantes ii ou ij et α_{ij} est le paramètre de dispersion non aléatoire.

Le coefficient d'activité est donné par la relation suivante pour un mélange à n constituants :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_j^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{III-44})$$

Avec

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (\text{III-45})$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{III-46})$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (\text{III-47})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15) \quad (\text{III-48})$$

$C_{ij}^0, C_{ij}^T, \alpha_{ij}^0$ et α_{ij}^T étant les paramètres d'interactions binaires.

Le modèle NRTL de même que le modèle de Wilson décrit les systèmes à composants multiples uniquement à l'aide de paramètres binaires.

Dans le cas général, pour un mélange binaire, six paramètres sont donc à ajuster. Ce nombre peut être réduit à trois si on ne prend pas en compte leur dépendance en température et même à deux si on fixe « a priori » la valeur de α . Par exemple dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, une valeur de α voisine de 0.3 conduit généralement à une bonne représentation des données.

III.8.3 Le modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC, pour UNIVersal QUAsi Chemical, mis au point par Abrams and Prausnitz (1975) et Anderson and Prausnitz (1978) est un autre modèle thermodynamique bien connu. Ce modèle est utilisé principalement pour représenter des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur. Comme les deux modèles décrits précédemment, le modèle UNIQUAC est également basé sur le concept de composition locale.

Le modèle UNIQUAC écrit le coefficient d'activité en deux contributions: une partie combinatoire décrivant la contribution entropique et une partie résiduelle prenant en compte les forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie de mélange.

La partie combinatoire dépend de la composition, de la taille et de la forme des molécules. La partie résiduelle dépend des forces intermoléculaires.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{III-49})$$

La partie combinatoire s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 * q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III-50})$$

Avec

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III-51})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (\text{III-52})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{III-53})$$

x_i la fraction molaire du constituant (i), ϕ_i la fraction de volume du constituant (i), θ_i la fraction de surface du constituant (i), l_i un facteur dépendant du volume (r_i) et de la surface (q_i) de la molécule (i) (sans dimension).

L'expression de la partie résiduelle est la suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j \tau_{ij} / \sum_k \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (\text{III-54})$$

Avec :

$$\tau_{ij} = \exp \left[- \frac{\Delta u_{ij}}{T} \right] \quad (\text{III-55})$$

$$u_{ij} - u_{jj} = A_{ij}^0 + T A_{ij}^T \quad (\text{III-56})$$

Les paramètres d'interaction binaire doivent être déterminés par régression à partir de données expérimentales, comme dans le cas du modèle NRTL. Quatre paramètres par binaire sont à ajuster : $A_{ij}^0, A_{ji}^0, A_{ij}^T$ et A_{ji}^T .

Il est possible de réduire le nombre de paramètres si on ne prend pas en compte leur dépendance en température : deux paramètres suffisent alors pour représenter un mélange binaire (utile dans le cas où le nombre de données expérimentales est réduit).

Les trois modèles, Wilson, NRTL et UNIQUAC ont été retenus afin de corréler les résultats expérimentaux des équilibres liquide-vapeur des binaires eau-amine, $P_{\text{Totale}} = f(x, T)$, étudiés.

III.8.4 Résultats de la modélisation

Les calculs ont été effectués par le logiciel commercial de Simulis thermodynamics développé par Prosim SA avec son complément MS-Excel.

Etant donné que seulement deux compositions différentes de mélanges MEA-Eau ont été étudiés et trois dans le cas du binaire TMEDA-Eau, il est difficile d'ajuster les paramètres des modèles sur ce nombre limité de données. Compte tenu du bon accord que nous avons observé entre nos résultats et les données (T-P-x) obtenues au laboratoire par la méthode statique lors de précédents travaux, il nous a semblé intéressant de comparer la composition expérimentale de la phase vapeur déterminée dans le présent travail à celle prédite par les modèles ajustés sur l'ensemble des données statiques : données de (Belabbaci et al., 2009) pour le système MEA-Eau et de (Bouzina et al., 2015) pour le système TMEDA-Eau, auxquelles ont été ajoutés nos résultats (T-P-x) pour ces deux binaires.

Dans ce but, l'estimation des paramètres d'interaction binaire des trois modèles a été réalisée en minimisant la fonction objective suivante sur les données (T-P-x) :

$$OF = \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (III-57)$$

Compte tenu des faibles pressions mises en jeu, la vapeur a été considérée comme idéale. Nous avons cependant vérifié que la prise en compte de la non-idéalité de la phase vapeur par les coefficients de viriel ne modifie pas les résultats obtenus.

Le modèle de Wilson n'a pu être ajusté aux données expérimentales qu'au moyen de deux paramètres d'interaction binaire seulement. En effet il n'a pas été possible de faire converger les calculs lorsqu'on prend en compte la dépendance en température des paramètres (relation (III-38)). Pour identifier l'origine de cette absence de convergence nous avons représenté dans la Figure III-17 les variations des paramètres Λ_{ij} et Λ_{ji} en fonction de la température obtenus en ajustant les données statiques « isotherme par isotherme ». L'allure parabolique observée n'est pas cohérente avec une variation linéaire supposée par la relation (III-38).

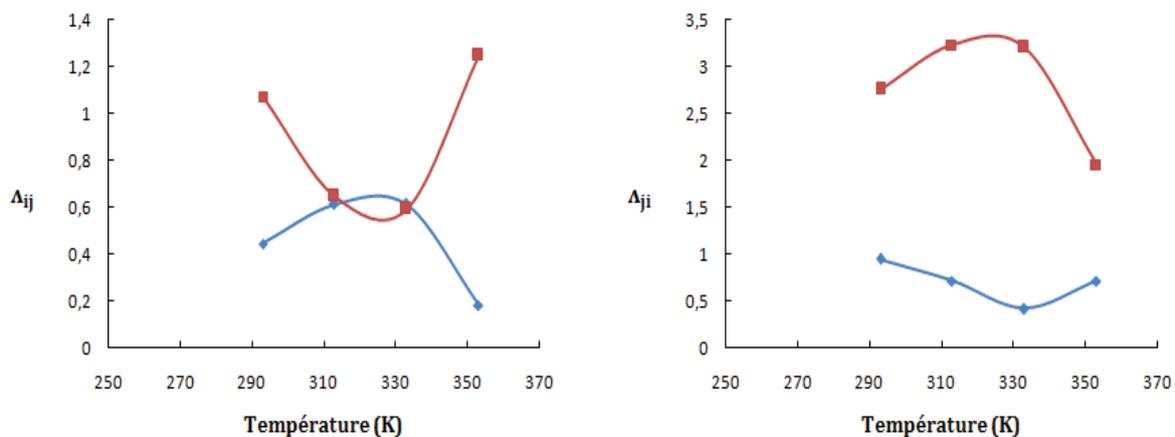


Figure III-17 : Variations des paramètres Λ_{ij} et Λ_{ji} en fonction de la température pour les systèmes ; MEA + Eau (■) et TMEDA + Eau (◆).

Dans le cas du modèle NRTL le paramètre $\alpha_{j,i}^{(0)}$ a été fixé à la valeur 0.2 pour le binaire MEA-Eau et 0.3 dans le cas du binaire TMEDA-Eau et le paramètre $\alpha_{j,i}^{(T)}$ à zéro pour les deux binaires.

Les résultats de la modélisation des deux systèmes étudiés (P_{cal} , x_i , y_i et ΔP_i) sont regroupés dans les Tableaux A-11-A-16 de l'annexe 5.

Les Tableaux III-16, III-17 et III-18 donnent les valeurs des paramètres d'interaction binaires (C_{ij}^0 , C_{ji}^0 , C_{ij}^T , C_{ji}^T , $\alpha_{j,i}^{(0)}$ et $\alpha_{j,i}^{(T)}$) du modèle de NRTL, (A_{ij}^0 , A_{ji}^0 , A_{ij}^T et A_{ji}^T) du modèle UNIQUAC et (Λ_{12} , Λ_{21}) de l'équation de Wilson respectivement, ainsi que l'écart relatif moyen entre les pressions de vapeur expérimentales et calculées.

Tableau III-16 : Paramètres d'interaction du modèle NRTL des mélanges binaires étudiés.

Composé i-j	$C_{i,j}^{(0)}$	$C_{j,i}^{(0)}$	$\alpha_{j,i}^{(0)}$	$C_{i,j}^{(T)}$	$C_{j,i}^{(T)}$	$\alpha_{j,i}^{(T)}$	$\frac{\delta P}{P}$ (%)
<i>MEA (1) + H₂O (2)</i>							
1-2	-838.562	135.682	0.2	-5.205	8.583	0	3.8
<i>TMEDA (1) + H₂O (2)</i>							
1-2	133.864	6.421	0.3	6.194	5.263	0	2.9

Tableau III-17 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC des mélanges binaires étudiés.

Composé i-j	$A_{i,j}^{(0)}$	$A_{j,i}^{(0)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$\frac{\delta P}{P}$ (%)
<i>MEA (1) + H₂O (2)</i>					
1-2	-350.460	352.857	-0.141	-1.623	4.1
<i>TMEDA (1) + H₂O (2)</i>					
1-2	106,750	-606,507	5,616	-0,025	3.3

Tableau III-18 : Paramètres d'interaction du modèle de Wilson des mélanges binaires étudiés.

Composé i-j	Λ_{12}	Λ_{21}	$\frac{\delta P}{P}$ (%)
<i>MEA (1) + H₂O (2)</i>			
1-2	0.892	2.743	4.2
<i>TMEDA (1) + H₂O (2)</i>			
1-2	1.182	0.149	4.2

Avec :

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (\text{III-58})$$

Comme on peut l'observer à travers les tableaux ci-dessus, les trois modèles thermodynamiques utilisés reproduisent bien les points expérimentaux de l'équilibre liquide-vapeur, P-T-x, du système MEA + Eau avec un écart moyen $\frac{\delta P}{P}$ d'environ 4% pour tout le domaine de températures étudié [20-80] °C et pour tous les modèles.

En revanche pour le système TMEDA + Eau les modèles NRTL et UNIQUAC sont ceux qui restituent le mieux les données expérimentales avec un écart moyen $\frac{\delta P}{P}$ de 3% comparé à un écart de 4.2% avec le modèle de Wilson.

Les Tableaux A-17-A-22(Annexe 5) et les Figure III-18-III-23 permettent de comparer les données expérimentales des pressions partielles des systèmes MEA (1) + Eau (2) et TMEDA (1)+Eau (2) avec celles prédites par les trois modèles. On observe que les pressions partielles de l'eau, constituant majoritaire, sont évidemment correctement prédites quel que soit le modèle. Par contre celles des amines sont moins bien prédites.

Dans le cas du binaire MEA-Eau les données relatives à la concentration la plus élevée en amine à 20°C et 40°C sont bien représentées par les trois modèles mais les écarts entre les données expérimentales et les valeurs prédites augmentent lorsque la concentration en amine diminue et que la température augmente. L'écart moyen, quel que soit le modèle, est de l'ordre de 25% ce qui est relativement acceptable compte tenu de la faible volatilité.

Dans le cas du système TMEDA-Eau ce sont les modèles NRTL et UNIQUAC qui conduisent aux meilleures prévisions. Comme dans le cas du binaire précédent, les pressions partielles en amine sont correctement prédites par ces modèles pour la concentration la plus élevée. Les prévisions se dégradent lorsque la concentration en amine et la température diminuent. Le modèle de Wilson, qui ne comporte que deux paramètres ajustés, est moins bien adapté. On observe que ce sont les données relatives aux températures intermédiaires qui sont les mieux représentées.

Pour les deux binaires considérés, la dégradation des prévisions de la pression partielle en amine aux faibles concentrations en ce constituant provient très probablement de la constitution de la base de données utilisée pour les ajustements des paramètres d'interaction binaire des modèles. En effet cette dernière comporte un très grand nombre de données (T-P-x) obtenues avec l'appareil statique relatives à des concentrations en amine élevées (toutes supérieures à celles que nous avons étudié dans le présent travail) : 80 données pour le système MEA + Eau et 50 pour le système TMEDA + Eau.

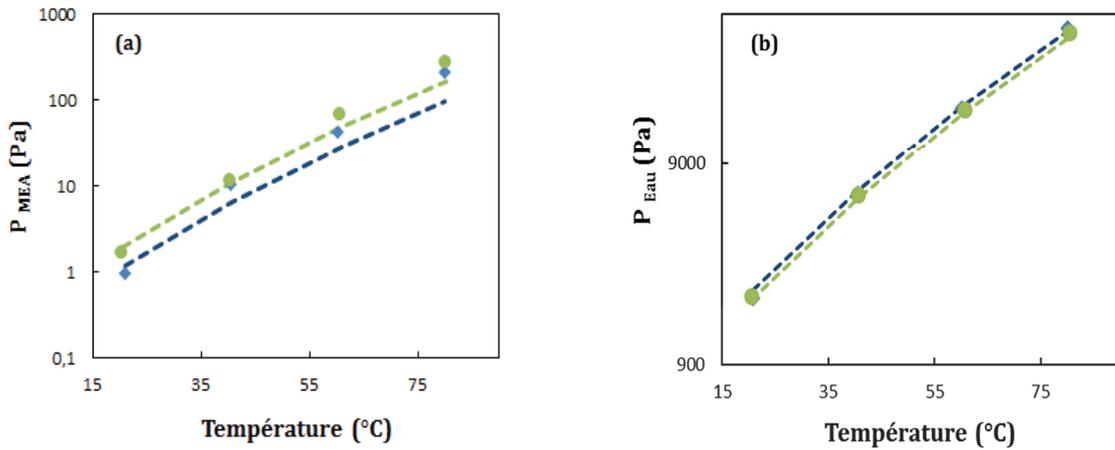


Figure III-18 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA+Eau avec le modèle NRTL (traits gradués). ♦ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$.

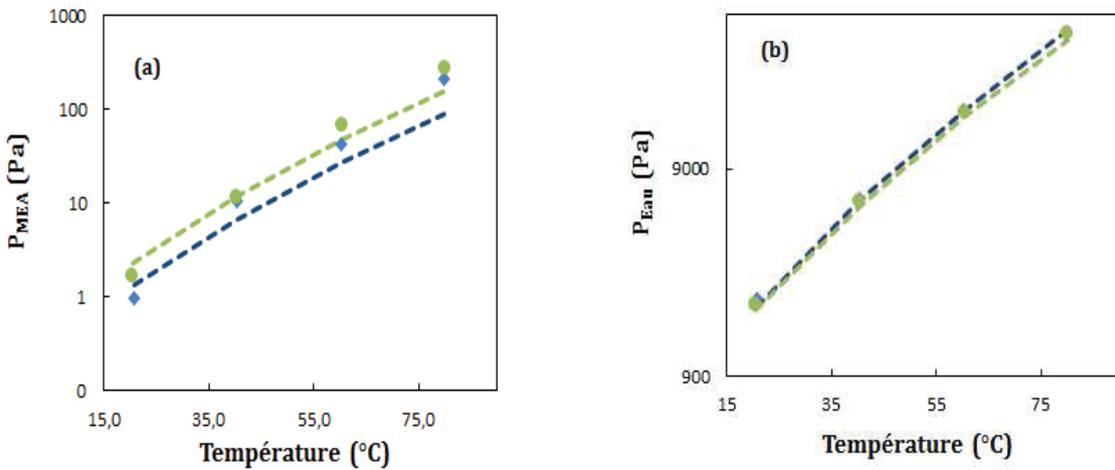


Figure III-19 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA + Eau avec le modèle UNIQUAC (traits gradués). ♦ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$.

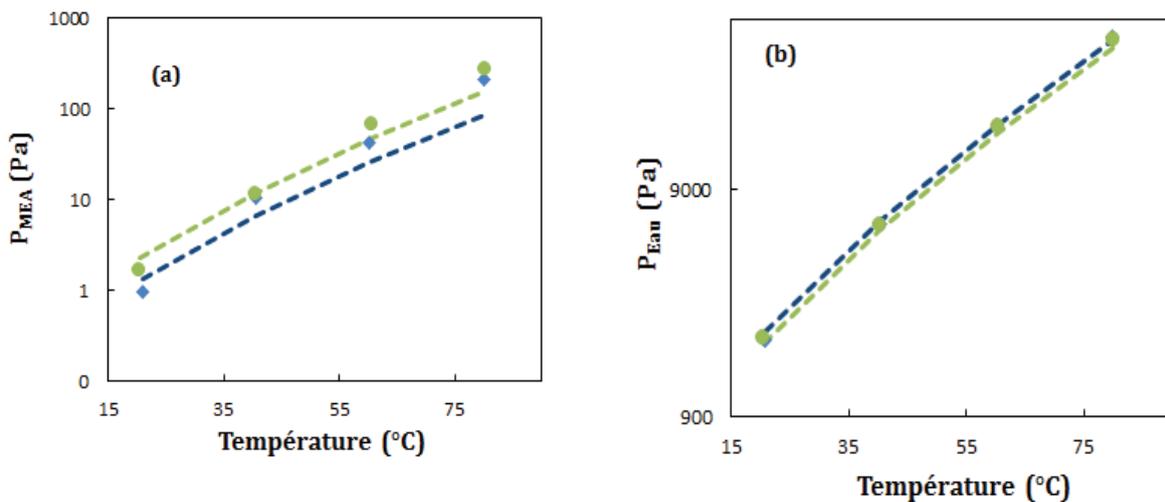


Figure III-20 : Comparaison entre les pressions partielles de MEA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système MEA + Eau avec le modèle Wilson (traits gradués). ♦ : $x_{\text{MEA}}=0.1121$, ● : $x_{\text{MEA}}=0.1642$.

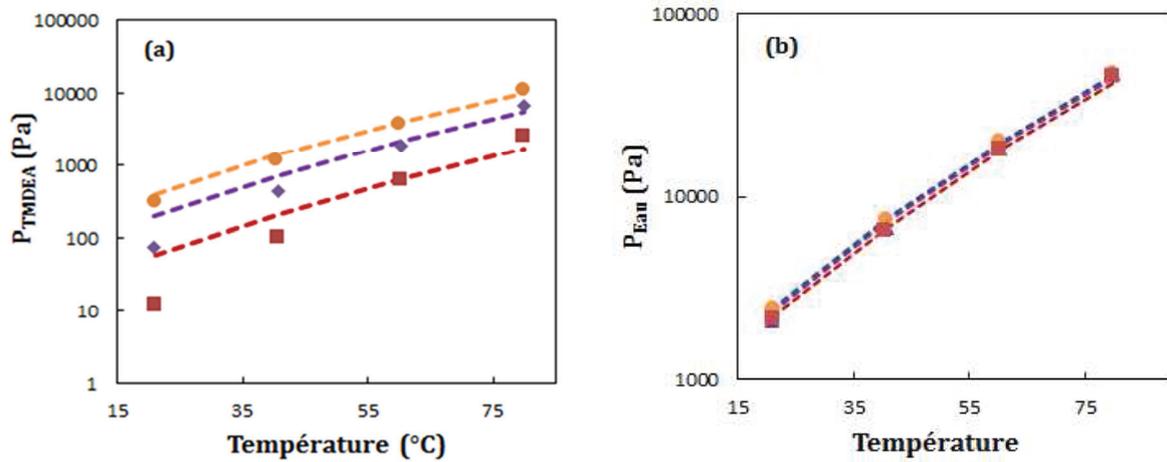


Figure III-21 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle NRTL (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$, ◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$.

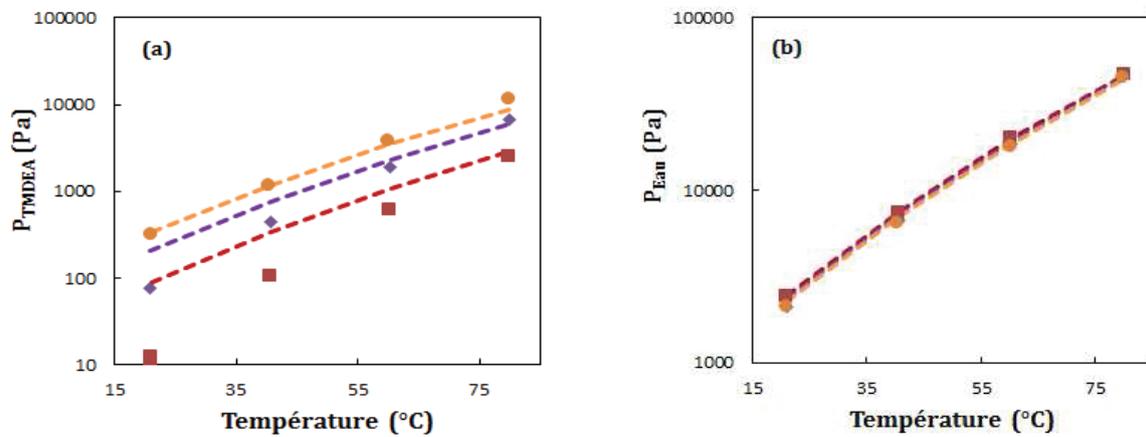


Figure III-22 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle UNIQUAC (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$, ◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$.

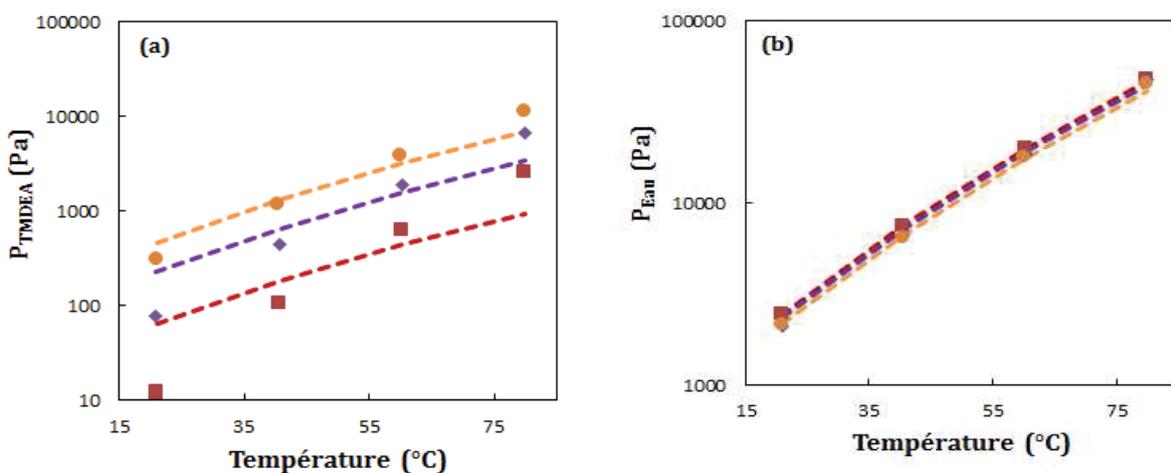


Figure III-23 : Comparaison entre les pressions partielles de TMEDA (a) et de l'eau (b) expérimentales et calculées issues de la modélisation du système TMEDA +Eau avec le modèle Wilson (traits gradués). ■ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0169$, ◆ : $x_{\text{TMEDA}}=0.0623$, ● : $x_{\text{TMEDA}}=0.1341$.

III.9 Conclusion

Dans une première partie de ce chapitre nous avons étudié les propriétés « solvantes » du mélange choline-éthylène glycol et justifié, sous réserve d'un certain nombre d'hypothèses, la transposition en milieu non aqueux de modèles démontrés en milieu aqueux.

Ainsi la représentation des isothermes d'absorption du CO₂ par les différentes amines étudiées dans le cadre de cette thèse selon l'approche semi-empirique proposée par (Posey et al., 1996) puis développée par (Gabrielsen et al., 2005) en milieu aqueux permet une très bonne restitution de la majorité des points expérimentaux pour les différentes compositions massiques en amines, en mélanges aqueux et non aqueux (éthaline), et pour les différentes températures étudiées. Cette bonne représentation justifie les différentes hypothèses relatives aux propriétés du solvant éthaline.

Le modèle, ajusté sur les données expérimentales (pression partielle en CO₂, taux de charge α , concentration en amine, température), permet le calcul des constantes d'équilibre aux différentes températures, et par dérivation au moyen de la loi de Van't Hoff on en déduit l'enthalpie d'absorption/désorption. Comme on l'a vu dans le chapitre I ce paramètre est important au niveau des procédés. On vérifie ainsi que l'augmentation de la température favorise la réaction de désorption du CO₂ pour les trois classes d'amines quelle que soit la nature du solvant (aqueux/non aqueux).

Dans le cas de la MEA (30wt%), la comparaison des constantes de dissociation du carbamate montre que ces derniers sont plus stables en milieu aqueux qu'en milieu éthaline pour les mêmes températures.

La constante de réaction très élevée (dans le sens de la désorption du CO₂) pour la MDEA en milieu "éthaline" suggère que ce système sera mal adapté au captage du CO₂ (pressions partielles en CO₂ à l'équilibre d'absorption trop élevées).

L'influence de la nature du solvant sur l'enthalpie d'absorption des différentes classes d'amines peut être interprétée comme suit :

- dans le cas des amines primaires et secondaires, formant des carbamates par absorption du CO₂, la nature du solvant n'a qu'une influence modérée car ce dernier n'intervient pas explicitement dans la réaction globale d'absorption. Elle joue cependant un rôle dans la stabilité des carbamates formés. Dans le cas de la MEA par

exemple on peut remarquer que le carbamate est légèrement moins stable thermiquement en milieu éthaline qu'en milieu aqueux.

- dans le cas des amines tertiaires, formant un sel d'ammonium lors de l'absorption du CO_2 , le solvant intervient explicitement dans la réaction bilan d'absorption. On comprend ainsi que sa nature peut avoir un important effet sur l'enthalpie d'absorption.

Les valeurs expérimentales des volatilités de MEA et TMEDA dans les différents mélanges MEA (ou TMEDA)- H_2O - CO_2 ont été bien reproduites par les deux modèles développés par (Xu, 2011). Les modèles donnent des résultats satisfaisants pour la majorité des points expérimentaux à différentes températures et pour différents taux de charge.

Trois modèles thermodynamiques de coefficients d'activité : les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour représenter les systèmes binaires aqueux de MEA et TMEDA (sans CO_2). Les paramètres d'interactions binaires de chacun d'eux ont été ajustés par minimisation de la pression totale d'équilibre sur une base de données (T-P-x) constituée de données bibliographiques obtenues avec un appareil statique additionnées de nos données. Les trois modèles représentent très bien la pression totale d'équilibre mais ne conduisent à une prévision correcte des pressions partielles en amine que pour les concentrations en amine les plus élevées des mélanges que nous avons étudiés. Ce fait est probablement dû à la constitution de la base de données comportant une large majorité de données à des concentrations en amine élevées, très supérieures à celles que nous avons étudiées.

III.10 Références bibliographiques

- Abdulkadir, A., Rayer, A. V., Quang, D.V., Hadri, N. El, Dindi, A., Feron, P.H.M., Abu-Zahra, M.R.M., 2014. Heat of Absorption and Specific Heat of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine,3-piperidinemethanol and Their Blends. *Energy Procedia* 63, 2070–2081. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.11.223>
- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21, 116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- Anderson, T.F., Prausnitz, J.M., 1978. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17, 552–561. <https://doi.org/10.1021/i260068a028>
- Arcis, H., Ballerat-Busserolles, K., Rodier, L., Coxam, J.-Y., 2011. Enthalpy of Solution of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine at Temperatures of 322.5 K and 372.9 K and Pressures up to 5 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 56, 3351–3362. <https://doi.org/10.1021/je2002946>
- Belabbaci, A., Razzouk, A., Mokbel, I., Jose, J., Negadi, L., 2009. Isothermal vapor-liquid equilibria of (monoethanolamine + water) and (4-methylmorpholine + water) binary systems at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 54, 2312–2316. <https://doi.org/10.1021/je800530u>
- Bouzina, Z., Negadi, A., Dergal, F., Mokbel, I., Jose, J., Negadi, L., 2015. Vapor-liquid equilibria of N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA), tetramethylpropylenediamine (TMPDA) and their aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 201, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.012>
- Carson, J.K., Marsh, K.N., Mather, A.E., 2000. Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine) at T = 298.15 Ka. *J. Chem. Thermodyn.* 32, 1285–1296. <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0680>
- Chipperfield, J.R., 1999. *Non-aqueous solvents*. Oxford University Press, 86.
- De Oliveira, M.A.A., 2010. Etude de la séparation de phase liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂. Université Claude Bernard Lyon 1.
- El-Hadri, N., 2012. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines : Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.). Université Claude Bernard Lyon 1.
- Flory, P.J., 1942. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* 10, 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>

- Gabrielsen, J., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Kontogeorgis, G.M., 2005. A Model for Estimating CO₂ Solubility in Aqueous Alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3348–3354. <https://doi.org/10.1021/ie048857i>
- Gupta, M., da Silva, E.F., Hartono, A., Svendsen, H.F., 2013. Theoretical Study of Differential Enthalpy of Absorption of CO₂ with MEA and MDEA as a Function of Temperature. *J. Phys. Chem. B* 117, 9457–9468. <https://doi.org/10.1021/jp404356e>
- Hilliard, M.D., 2008. A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas. Doctoral thesis at Technical University of Texas at Austin, 1004.
- Hückel, E., 1924. Zur Theorie der Elektrolyte, in: *Ergebnisse Der Exakten Naturwissenschaften*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 199–276. https://doi.org/10.1007/978-3-642-94260-0_9
- Huggins, M.L., 1942. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF LONG-CHAIN COMPOUNDS. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 43, 1–32. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1942.tb47940.x>
- Huggins, M.L., 1941. Solutions of Long Chain Compounds. *J. Chem. Phys.* 9, 440–440. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>
- Jahangiri, A., Pahlavanzadeh, H., Mohammadi, A., 2014. The modeling of CO₂ removal from a gas mixture by 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) using the modified kent eisenberg model. *Pet. Sci. Technol.* 32, 1104–1113. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.603010>
- Jou, F.-Y., Otto, F.D., Mather, A.E., 1994. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2002–2005. <https://doi.org/10.1021/ie00032a016>
- Jou, F. -Y, Mather, A.E., Otto, F.D., 1995. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *Can. J. Chem. Eng.* 73, 140–147. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450730116>
- Jou, F.Y., Mather, A.E., Otto, F.D., 1982. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, 539–544. <https://doi.org/10.1021/i200019a001>
- Jou, F.Y., Otto, F.D., Mather, A.E., 1994. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2002–2005. <https://doi.org/10.1021/ie00032a016>
- Kahrim, A., Mather, A.E., 1980. Enthalpy of solution of carbon dioxide in diethanolamine solutions. *Can. J. Chem. Eng.* 58, 660–662. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450580518>
- Kent, R.L., Eisenberg, B., 1976. Better Data for Amine Treating. *Hydrocarb. Process* 55, 87–90.

- Kierzkowska-Pawlak, H., Zarzycki, R., 2002. Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Water + Methyldiethanolamine and Ethanol + Methyldiethanolamine Solutions. *J. Chem. Eng. Data* 47, 1506–1509. <https://doi.org/10.1021/je020093v>
- Kierzkowska-Pawlak, H., 2007. Enthalpies of Absorption and Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine. *Sep. Sci. Technol.* 42, 2723–2737. <https://doi.org/10.1080/01496390701513032>
- Kim, I., Svendsen, H.F., 2007. Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5803–5809. <https://doi.org/10.1021/ie0616489>
- Kortunov, P. V., Siskin, M., Baugh, L.S., Calabro, D.C., 2015. In Situ Nuclear Magnetic Resonance Mechanistic Studies of Carbon Dioxide Reactions with Liquid Amines in Non-aqueous Systems: Evidence for the Formation of Carbamic Acids and Zwitterionic Species. *Energy and Fuels* 29, 5940–5966. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00985>
- Lee, J. Il, Otto, F.D., Mather, A.E., 1972. Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 17, 465–468. <https://doi.org/10.1021/je60055a015>
- Mathonat, C., Majer, V., Mather, A.E., Grolier, J.-P.E., 1998. Use of Flow Calorimetry for Determining Enthalpies of Absorption and the Solubility of CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4136–4141. <https://doi.org/10.1021/ie9707679>
- Mathonat, C., Majer, V., Mather, A.E., Grolier, J.-P.E., 1997. Enthalpies of absorption and solubility of CO₂ in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilib.* 140, 171–182. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00182-9)
- Merkley, K.E., Christensen, J.J., Izatt, R.M., 1987. Enthalpies of absorption of carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Thermochim. Acta* 121, 437–446. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)80191-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)80191-0)
- Nguyen, T., Hilliard, M., Rochelle, G.T., 2010. Amine volatility in CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.06.003>
- Oscarson, J.L., Dam, R.H.V.A.N., Christensen, J.J., Izatt, R.M., 1989. Enthalpies of absorption of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions 146, 107–114.
- Oscarson, J.L., Grimsrud, H.K., Gillespie, S.E., 2000. Heats of mixing of gaseous CO₂/CH₄ mixtures with aqueous solutions of methyldiethanolamine and diethanolamine. *Thermochim. Acta* 351, 9–20. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00513-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00513-4)
- Oscarson, J.L., Van Dam, R.H., Christensen, J.J., Izatt, R.M., 1989. Enthalpies of absorption of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions. *Thermochim. Acta* 146, 107–114. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87081-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87081-9)

- Posey, M.L., Tapperson, K.G., Rochelle, G.T., 1996. A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines. *Gas Sep. Purif.* 10, 181–186. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(96\)00019-9](https://doi.org/10.1016/0950-4214(96)00019-9)
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Robinson, K., McCluskey, A., Attalla, M.I., 2012. The Effect Molecular Structural Variations Has on the CO₂ Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines. pp. 1–27. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1097.ch001>
- Sartori, G., Savage, D.W., 1983. Sterically Hindered Amines for carbon dioxideremoval from gases. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22, 239–249.
- Wilson, G.M., 1964. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127–130. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
- Xu, Q., 2011. Thermodynamics of CO₂ loaded aqueous amines. Doctoral thesis at Technical University of Texas at Austin, 195.
- Zarzycki, R., Chacuk, A., 1993. SIMULTANEOUS MASS TRANSFER WITH CHEMICAL REACTION, in: *Absorption. Absorption Fundamentals & Applications*, 205-307. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-040262-8.50011-3>

CONCLUSION GENERALE &
PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Ce travail a été fait dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'UCB Lyon 1 et l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie). Le but de cette thèse était d'étudier la capacité d'absorption du CO₂ par différents types d'amines en milieux aqueux et non aqueux. Ce dernier est un Solvant Eutectique Profond (SEP) constitué par un mélange Chlorure de choline/ Ethylène glycol dans un ratio molaire de 1/ 2 respectivement, communément appelé « éthaline ». Le choix d'utiliser un SEP comme milieux non aqueux est dû à ses avantages par rapport à d'autres solvants potentiels tels que les liquides ioniques par exemple : facilité de préparation, peu couteux, faible toxicité, biodégradabilité plus aisée.

Comme les liquides ioniques les SEP possèdent également une grande stabilité thermique et une grande capacité de solvation associées à une faible volatilité avec cependant l'inconvénient d'une viscosité élevée qui limite la cinétique des transferts de matière et de réaction avec le CO₂.

Par rapport aux amines en solution aqueuse, l'utilisation d'un SEP en tant que solvant lors du captage du CO₂ entrainerait probablement une corrosion moindre des équipements et une dégradation moindre de l'amine.

Les équilibres CO₂-eau-amine / CO₂-éthaline-amine ont été réalisés au moyen d'un appareil original conçu et adapté pour répondre aux exigences de la présente étude. Le montage expérimental a été validé par l'étude de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA à 30% massique en amine et trois températures 25, 40 et 60°C.

La MEA et la TMEDA sont les deux amines qui ont fait l'objet de l'étude en milieu aqueux. Les isothermes d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha)$ et la volatilité des solutions (P_{Amine} , P_{Eau}) chargées et non chargées en CO₂ ont été déterminées à différentes températures et compositions en amines.

Les alcanolamines MEA, DEA et MDEA ont été choisies afin de comparer leurs comportements dans le milieu SEP (Ethaline) à celui dans l'eau. L'étude montre que dans le cas de la MEA et DEA la substitution de l'eau par le solvant SEP ne modifie pas la capacité d'absorption du CO₂. Par contre dans le cas de la MDEA la capacité d'absorption en milieu « éthaline » est moindre qu'en milieu aqueux.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Deux modèles thermodynamiques simples établis par Gabrielsen et al. (2005) ont été utilisés afin de restituer les isothermes d'absorption expérimentales pour les différentes classes d'amine. Ces modèles, initialement établis en milieu aqueux par les auteurs, ont été transposés en milieu « éthaline » sous réserve de plusieurs hypothèses concernant les propriétés du solvant SEP. Les résultats montrent une bonne représentation des points expérimentaux pour les trois classes d'amines, justifiant ainsi les différentes hypothèses relatives aux propriétés solvantes de « l'éthaline ».

Les constantes d'équilibre déduites du modèle aux différentes températures permettent le calcul des enthalpies de la réaction CO_2/amine . Les résultats ont montré que l'enthalpie d'absorption du CO_2 par la MEA (30wt%) en solution dans l'éthaline est nettement inférieure (en valeur absolue) à celle de la MEA en milieu aqueux. L'utilisation de la MEA en milieu éthaline permettrait une économie énergétique dans le régénérateur de l'ordre de 20% sur l'enthalpie de réaction. En ce qui concerne la DEA la nature du solvant n'a pas un effet significatif sur l'enthalpie d'absorption du CO_2 . Par contre dans le cas de la MDEA, la nature du solvant joue un rôle important sur l'enthalpie d'absorption du CO_2 . En milieu éthaline la valeur est nettement plus faible qu'en milieu aqueux entraînant une économie possible dans le régénérateur de près de 40% sur l'enthalpie de réaction.

Le calcul des enthalpies d'absorption pour la MEA et TMEDA en solution aqueuse a montré que l'enthalpie d'absorption de la TMEDA augmente avec la concentration en amine et qu'elle est deux fois plus faible (en valeur absolue) que celle de la MEA (pour la même concentration).

Deux expressions empiriques développées par (Xu, 2011) ont été utilisées afin de corréler la volatilité de MEA et TMEDA en solution aqueuse en présence du CO_2 . Un bon accord a été obtenu entre les points expérimentaux et les modèles.

Trois modèles thermodynamiques de coefficients d'activité : les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour représenter les systèmes binaires aqueux de MEA et TMEDA (sans CO_2). Les paramètres d'interactions binaires de chacun d'eux ont été ajustés sur les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur correspondants. Une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux par les trois modèles a été obtenue.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Cependant la prévision, issue des modèles, de la pression partielle en amine dans la phase vapeur en équilibre avec le liquide n'est qu'approximative tout particulièrement dans le cas du modèle de Wilson.

Il serait intéressant d'améliorer la modélisation de la pression partielle notamment dans le cas de la présence du CO₂. Cette donnée est en effet importante au niveau des procédés de captage du CO₂ puisque la pression partielle en amine conditionne les pertes en ce composé par vaporisation, pertes qu'il est nécessaire de compenser. Dans ce but une base de données tirée de la bibliographie, éventuellement complétée par une étude expérimentale devrait être d'abord établie puis utilisée pour mettre au point un modèle thermodynamique plus « rigoureux » que ceux présentement considérés (NRTL électrolyte par exemple).

ANNEXES

ANNEXE 1 : Etalonnage des capteurs de pression

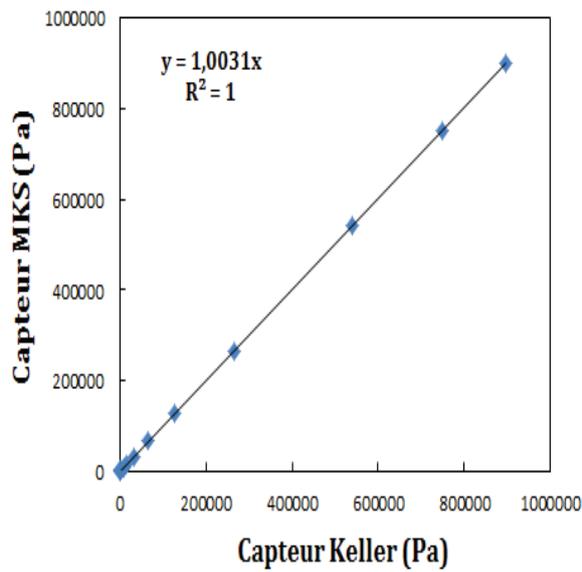


Figure A-1: Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K1). 1er contrôle.

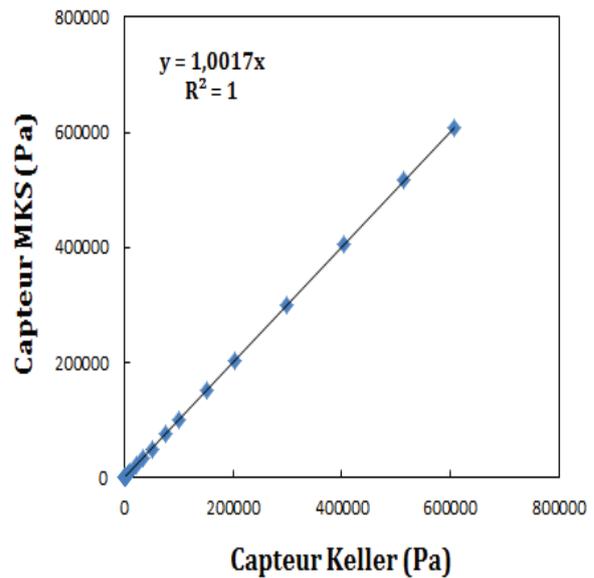


Figure A-2 : Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K1). 2ème contrôle.

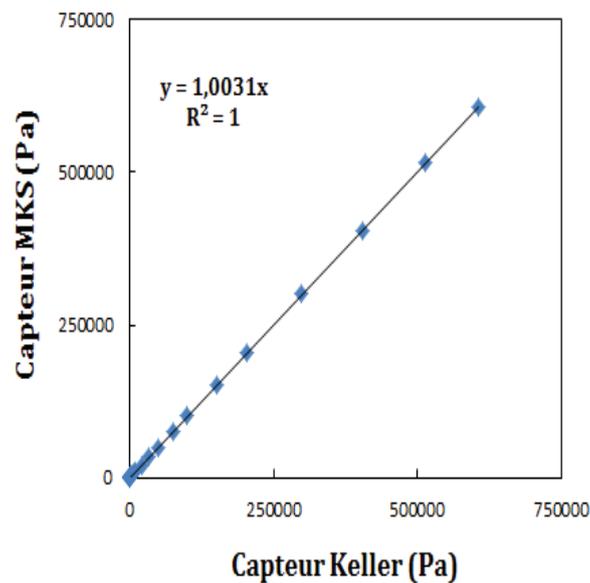


Figure A-3 : Etalonnage du capteur de pression absolu KELLER (K2).

ANNEXE 2 : Volatilité de l'eau et de MEA

Les pressions de vapeur ont été ajustées par l'équation de Clapeyron :

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (\text{G-1})$$

Tableau A-1 : Pression de vapeur de l'eau.

T (°C)	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	ΔP/P %
21	2462	2517	-2.24
40.9	7738	7662	0.99
40.9	7752	7662	1.17
41	7730	7702	0.36
60.4	20363	20048	1.55
81.8	49943	51015	-2.15

Tableau A-2 : Pression de vapeur de MEA.

T (°C)	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	ΔP/P %
20.8	44	44	0.22
60.4	738	743	-0.74
80.3	2453	2440	0.53

Avec:

$$\frac{\Delta P}{P} (\%) = 100 \frac{(P_{exp} - P_{cal})}{P_{exp}} \quad (\text{G-2})$$

Tableau A-3 : Coefficients de lissage et déviation relative moyenne globale de l'équation de Clapeyron pour l'eau et la MEA.

	A	B	σ_A	σ_B	$ \Delta P/P $ moyen (%)
Eau	11.03	2244	0.06	19	1.4
MEA	22.80	7032	0.07	23	0.5

L'écart moyen de lissage obtenu est défini selon :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{moyen} = \sum_N \frac{1}{N} \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \quad (G-3)$$

ANNEXE 3 : Résultats de l'étude du système TMEDA + H₂O + CO₂**Tableau A-4 : Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 10wt% + Eau + CO₂.**

T (°C)	α	P _{TMEDA} (kPa)	P _{Eau} (kPa)	P _{CO2} (KPa)
21.1	0	0.012	2.425	0
21.3	0.123	0.010	2.391	0.093
21.3	0.204	0.008	2.473	0.219
21.5	0.433	0.005	2.401	0.955
22.0	0.534	0.004	2.462	1.632
22.1	0.726	0.002	2.465	9.130
40.6	0	0.102	7.409	0
40.6	0.123	0.088	7.421	0.281
40.7	0.204	0.078	7.490	0.683
41.2	0.433	0.051	7.365	2.797
41.4	0.534	0.040	7.319	4.462
41.7	0.726	0.019	7.427	19.007
60.3	0	0.606	19.839	0
60.4	0.123	0.523	19.729	0.939
60.4	0.204	0.475	19.608	2.157
60.7	0.433	0.341	19.585	8.423
60.8	0.534	0.286	19.483	12.680
61.0	0.726	0.1806	19.729	32.574
80	0	2.500	47.073	0
80.0	0.123	2.299	48.244	3.132
80.2	0.204	2.083	47.732	6.965
80.2	0.433	1.602	47.164	24.166

ANNEXES

80.4	0.534	1.356	45.507	29.206
80.5	0.726	0.979	42.403	51.920

Tableau A-5 : Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 30wt% + Eau + CO₂.

T (°C)	α	P _{TMEDA} (kPa)	P _{Eau} (kPa)	P _{CO2} (KPa)
21.0	0	0.076	2.099	0
21.2	0.254	0.077	2.017	0.833
22.2	0.585	0.059	2.062	4.303
21.8	0.772	0.021	1.909	16.560
40.6	0	0.439	6.679	0.000
40.7	0.254	0.466	6.326	3.148
41.4	0.585	0.392	6.423	15.469
41.1	0.772	0.183	6.223	48.169
60.2	0	1.860	18.413	0
60.2	0.254	2.022	17.547	11.515
60.5	0.238	2.041	17.461	10.866
60.8	0.585	1.874	17.637	48.878
60.6	0.772	1.006	14.608	98.130
79.9	0	6.653	47.067	0
80.1	0.238	7.488	45.411	39.214
80.4	0.585	5.696	37.595	97.562
80.3	0.772	2.797	45.372	150.087

Tableau A-6 : Résultats expérimentaux pour le système TMEDA 50wt% + Eau + CO₂.

T (°C)	α	P _{TMEDA} (kPa)	P _{Eau} (kPa)	P _{CO2} (kPa)
21.1	0	0.308	2.124	2.432
21.3	0.157	0.397	1.873	2.191
21.6	0.257	0.400	1.747	3.395
22.2	0.354	0.375	1.772	4.757
22.6	0.482	0.303	1.826	7.530
22.7	0.689	0.211	1.823	14.132
22.1	0.816	0.139	1.963	16.856
40.5	0	1.154	6.382	7.536
40.7	0.157	1.496	5.923	9.266
41.0	0.257	1.561	5.804	14.476
41.3	0.354	1.500	5.630	20.203
41.6	0.482	1.342	5.804	30.884
41.8	0.689	1.074	5.711	51.253
40.0	0.816	0.811	6.031	50.246
60.2	0	3.754	17.797	21.551
60.3	0.157	4.819	16.626	33.616
60.5	0.257	4.963	15.624	52.279
60.7	0.354	4.559	14.623	60.867
60.8	0.482	3.928	14.050	77.621
61.3	0.689	3.477	13.900	106.455
61.8	0.816	2.935	13.853	101.358
79.9	0	11.273	44.805	56.078
80.0	0.157	12.634	30.462	81.728
80.3	0.257	12.705	38.099	132.553

ANNEXES

80.4	0.354	10.730	35.487	257.883
80.5	0.482	9.109	30.121	323.170
81.0	0.689	7.952	28.224	369.724
82.0	0.816	7.364	28.242	370.495

**ANNEXE 4 : Résultats de l'étude des systèmes MEA/DEA ou MDEA +
Ethaline + CO₂**

Tableau A-7 : Solubilité du CO₂ dans le mélange Ethaline + MEA à 30% massique à trois températures.

α	P _{CO2} / kPa		
	T=25°C	T=40°C	T=60°C
0.145	0.0066	0.0122	-
0.172	0.0071	0.0146	0.0421
0.204	0.0079	0.0202	-
0.279	0.0141	0.0547	0.35
0.378	0.0677	0.35	2.66
0.437	0.35	1.75	10.13
0.466	0.62	2.91	16.69
0.532	3.43	11.25	42.81
0.591	27.60	55.10	122.9
0.619	102.6	132.8	175.9
0.645	274.4	315.8	369.6
0.667	472.9	521.3	583.7
0.676	616.9	669.7	731

(-): non déterminé

ANNEXES

Tableau A-8: Solubilité du CO₂ dans le mélange Ethaline+ DEA à 30% massique à trois températures.

P _{CO2} / kPa			
α	T=25°C	T=40°C	T=60°C
0.159	0.0393	0.16	0.83
0.238	0.18	0.79	4.34
0.376	1.20	5.16	22.20
0.497	10.75	33.96	105.2
0.605	33.01	78.38	141.2
0.710	152.98	184.0	236.0
0.782	337.25	375.8	431
0.834	536.40	575.4	628.95
0.874	736.48	777.5	822.88

Tableau A-9 : Solubilité du CO₂ dans le mélange Ethaline+ MDEA à 30% massique à trois températures.

P _{CO2} / kPa			
α	T=25°C	T=40°C	T=60°C
0.092	0.98	2.85	9.06
0.205	2.75	7.68	24.03
0.210	4.19	11.67	35.26
0.269	7.48	20.72	61.48
0.344	28.77	77.90	143.3
0.472	69.09	151.6	186.0
0.660	230.8	327.4	410.0
0.664	230.0	308.4	385.7
0.851	535.2	638.2	725.3
0.920	643.1	740.2	824.7

Tableau A-10 : Solubilité du CO₂ dans le mélange Ethaline + MEA à 15% massique à 40°C.

α	P _{CO2} (kPa)
0.145	0.0112
0.303	0.107
0.304	0.105
0.436	1.56
0.486	6.84
0.606	58.29
0.635	156.5
0.674	359.2
0.699	450.7
0.716	689.1

ANNEXE 5 : Résultats de la modélisation des isothermes ELV des systèmes : MEA+Eau et TMEDA+Eau avec différents modèles.

Tableau A-11 :Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : *MEA (1) + Eau (2)* avec le modèle NRTL.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
20.7	1.0000	1.0000	43	34	0.21
20.9	0.1121	0.0005	1952	2137	0.09
20.5	0.1642	0.0010	1982	1898	0.04
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.9	1.0000	1.0000	201	176	0.13
40.5	0.1121	0.0010	6379	6576	0.03
40.5	0.1642	0.0018	6263	6016	0.04
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.7	1.0000	1.0000	757	695	0.08
60.2	0.1121	0.0015	17204	17428	0.01
60.6	0.1642	0.0029	16950	16341	0.04
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.00
80.2	1.0000	1.0000	2427	2263	0.07
80.0	0.1121	0.0023	42455	41111	0.03
80.3	0.1642	0.0044	40938	38295	0.06

Tableau A-12 :Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : *MEA* (1) + *Eau* (2) avec le modèle UNIQUAC.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{Cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
20.7	1.0000	1.0000	43	34	0.21
20.9	0.1121	0.0006	1952	2122	0.09
20.5	0.1642	0.0012	1982	1880	0.05
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.9	1.0000	1.0000	201	176	0.13
40.5	0.1121	0.0010	6379	6542	0.03
40.5	0.1642	0.0020	6263	5972	0.05
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.7	1.0000	1.0000	757	695	0.08
60.2	0.1121	0.0015	17204	17358	0.01
60.6	0.1642	0.0030	16950	16237	0.04
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.0001
80.2	1.0000	1.0000	2427	2263	0.07
80.0	0.1121	0.0022	42455	40972	0.03
80.3	0.1642	0.0041	40938	38070	0.07

Tableau A-13 : Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : *MEA* (1) + *Eau* (2) avec le modèle de Wilson.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
20.7	1.0000	1.0000	43	34	0.21
20.9	0.1121	0.0006	1952	2130	0.09
20.5	0.1642	0.0012	1982	1891	0.05
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.9	1.0000	1.0000	201	176	0.13
40.5	0.1121	0.0010	6379	6545	0.03
40.5	0.1642	0.0020	6263	5974	0.05
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.7	1.0000	1.0000	757	695	0.08
60.2	0.1121	0.0015	17204	17320	0.01
60.6	0.1642	0.0030	16950	16173	0.05
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.00
80.2	1.0000	1.0000	2427	2263	0.07
80.0	0.1121	0.0021	42455	40794	0.04
80.3	0.1642	0.0041	40938	37787	0.08

Tableau A-14 : Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle NRTL.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
21.1	0.0169	0.0228	2442	2521	0.03
21.1	0.0169	0.0228	2437	2513	0.03
21.0	0.0623	0.0788	2175	2532	0.16
21.1	0.1341	0.1554	2432	2587	0.06
21.0	1.0000	1.0000	1904	1901	0.001
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.6	0.0169	0.0274	7511	7726	0.03
40.6	0.0623	0.0915	7118	7913	0.11
40.5	0.1341	0.1725	7536	8065	0.07
40.6	1.0000	1.0000	5415	5386	0.005
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.3	0.0169	0.0314	20444	20517	0.00
60.3	0.0623	0.1020	20273	21149	0.04
60.2	0.1341	0.1853	21551	21779	0.01
60.3	1.0000	1.0000	13153	13124	0.002
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.0001
80.0	0.0169	0.0348	49574	48263	0.03
79.9	0.0623	0.1104	53720	49953	0.07
79.9	0.1341	0.1948	56078	51949	0.07
80.0	1.0000	1.0000	28345	28374	0.001

Tableau A-15 : Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle UNIQUAC.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{Cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
21.1	0.0169	0.0352	2442	2559	0.05
21.1	0.0169	0.0352	2437	2551	0.05
21.0	0.0623	0.0791	2175	2580	0.19
21.1	0.1341	0.1294	2432	2605	0.07
21.0	1.0000	1.0000	1904	1901	0.001
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.6	0.0169	0.0430	7511	7871	0.05
40.6	0.0623	0.0932	7118	8078	0.13
40.5	0.1341	0.1445	7536	8112	0.08
40.6	1.0000	1.0000	5415	5386	0.005
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.3	0.0169	0.0507	20444	20983	0.03
60.3	0.0623	0.1058	20273	21650	0.07
60.2	0.1341	0.1568	21551	21917	0.02
60.3	1.0000	1.0000	13153	13124	0.002
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.0001
80.0	0.0169	0.0580	49574	49567	0.0001
79.9	0.0623	0.1171	53720	51323	0.04
79.9	0.1341	0.1667	56078	52375	0.07
80.0	1.0000	1.0000	28345	28374	0.0010

Tableau A-16 : Données expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-vapeur du système : TMEDA (1) + Eau (2) avec le modèle de Wilson.

T (°C)	x ₁	y ₁	P _{exp} /Pa	P _{cal} /Pa	$\left \frac{\Delta P}{P} \right $
21.0	0.0000	0.0000	2462	2488	0.01
21.1	0.0169	0.0250	2442	2526	0.03
21.1	0.0169	0.0251	2437	2519	0.03
21.0	0.0623	0.0877	2175	2555	0.17
21.1	0.1341	0.1749	2432	2639	0.09
21.0	1.0000	1.0000	1904	1901	0.001
40.6	0.0000	0.0000	7548	7630	0.01
40.6	0.0169	0.0233	7511	7692	0.02
40.6	0.0623	0.0817	7118	7814	0.10
40.5	0.1341	0.1642	7536	7921	0.05
40.6	1.0000	1.0000	5415	5386	0.01
60.3	0.0000	0.0000	19970	20237	0.01
60.3	0.0169	0.0215	20444	20305	0.01
60.3	0.0623	0.0758	20273	20495	0.01
60.2	0.1341	0.1533	21551	20702	0.04
60.3	1.0000	1.0000	13153	13124	0.002
80.0	0.0000	0.0000	47365	47368	0.0001
80.0	0.0169	0.0198	49574	47512	0.04
79.9	0.0623	0.0702	53720	47625	0.11
79.9	0.1341	0.1429	56078	48041	0.14
80.0	1.0000	1.0000	28345	28374	0.001

Avec

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right| = \left| \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (G-4)$$

ANNEXES

Tableau A-17 : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle NRTL.

T(°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
20.7	1.0000	34	43	0	0
20.9	0.1121	1	1	2136	1951
20.5	0.1642	2	2	1896	1980
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.9	1.0000	176	202	0	0
40.5	0.1121	6	10	6569	6369
40.5	0.1642	11	11	6006	6252
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.7	1.0000	695	757	0	0
60.2	0.1121	27	42	17401	17162
60.6	0.1642	48	66	16293	16884
80.0	0	0	0	47368	47365
80.2	1	2263	2427	0	0
80.0	0.1121	96	210	41017	42245
80.3	0.1642	167	268	38131	40670

Tableau A-18 : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle UNIQUAC.

T (°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
20.7	1.0000	34	43	0	0
20.9	0.1121	1	1	2121	1951
20.5	0.1642	2	2	1878	1980
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.9	1.0000	175	202	0	0
40.5	0.1121	7	10	6536	6369
40.5	0.1642	12	11	5960	6252
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.7	1.0000	695	757	0	0

ANNEXES

60.2	0.1121	27	42	17331	17162
60.6	0.1642	48	66	16189	16884
80.0	0.0000	0	0	47368	47365
80.2	1.0000	2263	2427	0	0
80.0	0.1121	89	210	40883	42245
80.3	0.1642	158	268	37912	40670

Tableau A-19 : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : MEA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle Wilson.

T (°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
20.7	1.000	34	43	0	0
20.9	0.1121	1	1	2128	1951
20.5	0.1642	2	2	1889	1980
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.9	1.0000	176	202	0	0
40.5	0.1121	7	10	6538	6369
40.5	0.1642	12	11	5962	6252
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.7	1.0000	695	757	0	0
60.2	0.1121	26	42	17294	17162
60.6	0.1642	48	66	16126	16884
80.0	0.0000	0	0	47368	47365
80.2	1.0000	2263	2427	0	0
80.0	0.1121	87	210	40708	42245
80.3	0.1642	157	268	37630	40670

ANNEXES**Tableau A-20** : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle NRTL.

T(°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
21.1	0.0169	58	11	2463	2430
21.1	0.0169	57	12	2456	2425
21.0	0.0623	200	76	2333	2099
21.1	0.1341	402	308	2185	2124
21.0	1.0000	1901	1904	0	0
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.6	0.0169	211	102	7515	7409
40.6	0.0623	724	439	7189	6679
40.5	0.1341	1391	1154	6674	6382
40.6	1.0000	5386	5415	0	0
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.3	0.0169	643	606	19873	19839
60.3	0.0623	2157	1860	18993	18413
60.2	0.1341	4036	3754	17743	17797
60.3	1.0000	13124	13153	0	0
80.0	0.0000	0	0	47368	47365
80.0	0.0169	1680	2500	46584	47073
79.9	0.0623	5517	6653	44435	47067
79.9	0.1341	10119	11273	41830	44805
80.0	1.0000	28374	28345	0	0

ANNEXES**Tableau A-21** : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle UNIQUAC.

T (°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
21.1	0.0169	90	11	2469	2430
21.1	0.0169	90	12	2461	2425
21.0	0.0623	204	76	2376	2099
21.1	0.1341	337	308	2268	2124
21.0	1.0000	1901	1904	0	0
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.6	0.0169	339	102	7532	7409
40.6	0.0623	753	439	7325	6679
40.5	0.1341	1172	1154	6939	6382
40.6	1.0000	5386	5415	0	0
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.3	0.0169	1063	606	19920	19839
60.3	0.0623	2291	1860	19359	18413
60.2	0.1341	3437	3754	18480	17797
60.3	1.0000	13124	13153	0	0
80.0	0.0000	0	0	47368	47365
80.0	0.0169	2873	2500	46694	47073
79.9	0.0623	6012	6653	45310	47067
79.9	0.1341	8733	11273	43641	44805
80.0	1.0000	28374	28345	0	0

ANNEXES**Tableau A-22** : Comparaison entre les valeurs des pressions partielles du système : TMEDA (1) + Eau (2) expérimentales et calculées avec le modèle Wilson.

T(°C)	x_1	$P_{1.cal}$	$P_{1.exp}$	$P_{2.cal}$	$P_{2.exp}$
21.0	0.0000	0	0	2488	2462
21.1	0.0169	63	11	2463	2430
21.1	0.0169	63	12	2455	2425
21.0	0.0623	224	76	2331	2099
21.1	0.1341	462	308	2177	2124
21.0	1.0000	1901	1904	0	0
40.6	0.0000	0	0	7630	7548
40.6	0.0169	179	102	7513	7409
40.6	0.0623	639	439	7176	6679
40.5	0.1341	1301	1154	6620	6382
40.6	1.0000	5386	5415	0	0
60.3	0.0000	0	0	20237	19970
60.3	0.0169	436	606	19869	19839
60.3	0.0623	1553	1860	18941	18413
60.2	0.1341	3173	3754	17529	17797
60.3	1.0000	13124	13153	0	0
80.0	0.0000	0	0	47368	47365
80.0	0.0169	940	2500	46571	47073
79.9	0.0623	3345	6653	44281	47067
79.9	0.1341	6863	11273	41178	44805
80.0	1.0000	28374	28345	0	0

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la capacité d'absorption du CO₂ par différents types d'amines dissoutes en milieux aqueux et non aqueux. Ce dernier est constitué d'un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol dans une proportion molaire respectivement de 1 pour 2. Ce solvant, communément appelé "Ethaline", appartient à la catégorie dite des « Solvants à Eutectique Profond » ainsi désignés car leur composition eutectique permet d'obtenir des mélanges généralement liquides à température ambiante. Pour ce faire un appareil d'équilibre liquide-vapeur avec analyse en ligne de la phase vapeur par GC a été réalisé et son fonctionnement validé. Les isothermes d'absorption du CO₂ ainsi que la volatilité (composition de la phase vapeur) des mélanges étudiés, avec et sans CO₂, ont été déterminées à différentes températures et pour différentes compositions en amines. Le domaine de pression exploré est particulièrement large : du Pascal à 800 kPa.

L'étude a montré que la substitution de l'eau par "l'Ethaline" conduit à une capacité d'absorption du CO₂ presque identique à celle de la MEA et DEA en solution aqueuse. Par contre dans le cas de la MDEA on observe une capacité d'absorption plus faible en milieu « Ethaline » qu'en milieu aqueux.

Les isothermes d'absorption du CO₂ des trois classes d'amines en milieu aqueux et non aqueux ont été corrélés par les modèles semi empiriques de (Gabrielsen et al., 2005) initialement établis par ces auteurs pour les solutions aqueuses (un modèle pour les amines primaires et secondaires conduisant à la formation de carbamates en présence de CO₂, un modèle pour les amines tertiaires donnant des sels d'ammonium avec le CO₂). Nous avons montré que ces deux modèles représentent avec succès les isothermes d'absorption en milieu non aqueux. Les constantes d'équilibre et les enthalpies de réaction qui s'en déduisent montrent que ces dernières sont plus faibles (en valeur absolue) pour la MEA et TMDEA en solution éthaline qu'en solution aqueuse. Dans le cas de la MDEA la nature du solvant n'a qu'une influence minime sur l'enthalpie de réaction.

Les valeurs expérimentales des volatilités des amines dans les différents mélanges Amine- CO₂ en milieu aqueux ont été corrélées par différents modèles semi-empiriques.

Trois modèles thermodynamiques de coefficients d'activité ; le modèle de Wilson, NRTL et UNIQUAC ont été utilisés afin de restituer les données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes aqueux d'amines (sans CO₂). Une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux par les trois modèles a été obtenue.

Mots clés : Captage du CO₂, MEA, DEA, MDEA, TMEDA, Solvant à eutectique profond, Ethaline, Modélisation thermodynamique.

Abstract

This work focuses on the study of the absorption capacity of CO₂ by different types of amines in aqueous and non-aqueous media. The latter consists of a mixture of choline chloride and ethylene glycol in a molar proportion of 1 to 2 respectively. This solvent, commonly called "Ethaline", belongs to the category "Deep Eutectic Solvents" so designated because their eutectic composition is generally liquid at room temperature. With this aim, a liquid-vapor equilibrium apparatus with on-line analysis of the vapor phase by GC was performed and its operation validated. The CO₂ absorption isotherms and the volatility (composition of the vapor phase) of the studied mixtures, with and without CO₂, were determined at different temperatures and for different amine compositions. The explored pressure range is particularly large: from 1 Pa to 800 kPa.

The study showed that the substitution of water by "Ethaline" leads to a CO₂ absorption capacity almost identical to that of MEA and DEA in aqueous solution. On the other hand, in the case of MDEA, a lower absorption capacity is observed in Ethaline than in aqueous medium.

The CO₂ absorption isotherms of the three classes of amines in aqueous and non-aqueous media were correlated by the semi empirical models of (Gabrielsen et al., 2005) initially established by these authors for aqueous solutions (a model for primary and secondary amines leading to the formation of carbamates, a model for tertiary amines giving ammonium salts with CO₂). The two models successfully represent the absorption isotherms. Enthalpies of reaction were deduced from the model.

The experimental values of the volatilities of the amines in the different Amine-CO₂ mixtures in aqueous medium have been correlated by a semi-empirical model.

Three thermodynamic models of activity coefficients; the Wilson model, NRTL and UNIQUAC were used to reconstitute experimental data for the liquid-vapor equilibrium of aqueous amine systems (without CO₂). A satisfactory representation of the experimental results by the three models was obtained.

Key words: CO₂ capture, MEA, DEA, MDEA, TMEDA, Deep eutectic solvent, Ethaline, Thermodynamic modeling.